

Raport anual -2012 la contractul PCE-IDEI 35/2011

Titlul proiectului

Procese de conversie cuantica a excitatiei in surse fotonice cu prospect pentru producerea de energie sustenabila (Investigation of new laser materials and quantum electronics processes of interest for sustainable energy production).

Etapa decembrie 2012-11-28

I. Caracterizarea proceselor de sensibilizare in sisteme cu emisie de banda ingusta (Characterization of sensitization processes in systems with narrow-band emission).

1.1. Realizarea de probe ceramice translucide de YAG nedopat (Preparation of undoped YAG translucent ceramic samples) (

A fost investigat procesul de formare a granulelor cristaline in ceramicile translucide de granat de itriu si aluminiu $Y_3Al_5O_{12}$ nedopat, in tehnica bazata pe sinteza in stare solida. Pulberile de Al_2O_3 si Y_2O_3 cu puritate 4N, dozate pentru compozitia stoichiometrica a YAG au fost amestecate cu agitator magnetic sau moara cu bile impreuna cu (0.5% masic) ajutor de sinterizare TEOS (TetraEtilOrtoSilicat), iar in faza finala a amestecarii s-a adaugat polietilen glicol in calitate de anticoagulant. Amestecul a fost uscat prin pulverizare, presat sub forma de pastile, apoi tratat termic la 700 C pentru formarea compusului YAG si indepartarea rezidurilor volatile. Pastilele au fost apoi supuse comprimarii isostatice (2450 bari, 30 minute) si in final au fost sinterizate in atmosfera ambianta. Studiul prin microscopie electronica de suprafata al morfologiei granulelor ceramice la suprafetele de fractura ale ceramicilor sinterizate la 1700 C timp de 16 ore evidentiaza ca tehnologia utilizata permite formarea unor granule cristalizate, cu dimensiuni medii de 10 micrometri (Fig. 1) si cu fete (100), (110) si (111) clar definite, iar difractia de raze X confirma structura de YAG a granulelor. Aceste studii au evidentiat existenta, dependenta de conditiile de lucru, a porilor remanenti de dimensiuni micrometrice (Fig. 2), cauzate de atmosfera de sinterizare. Acesti pori conduc la difuzia luminii si fac ca, in ciuda cristalizarii perfecte a granulelor, ceramicile sa nu fie complet transparente.

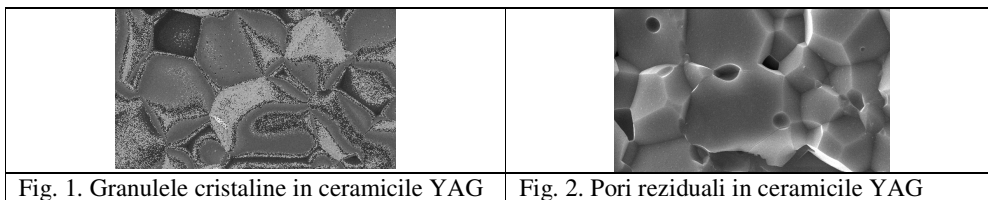


Fig. 1. Granulele cristaline in ceramicile YAG

Fig. 2. Pori reziduali in ceramicile YAG

1.2. Sensibilizarea emisiei in infrarosu la excitarea in vizibil-infrarosu apropiat (Sensitization of infrared emission under visible - near IR excitation).

Definirea problematicii si selectionarea directiilor concrete de cercetare

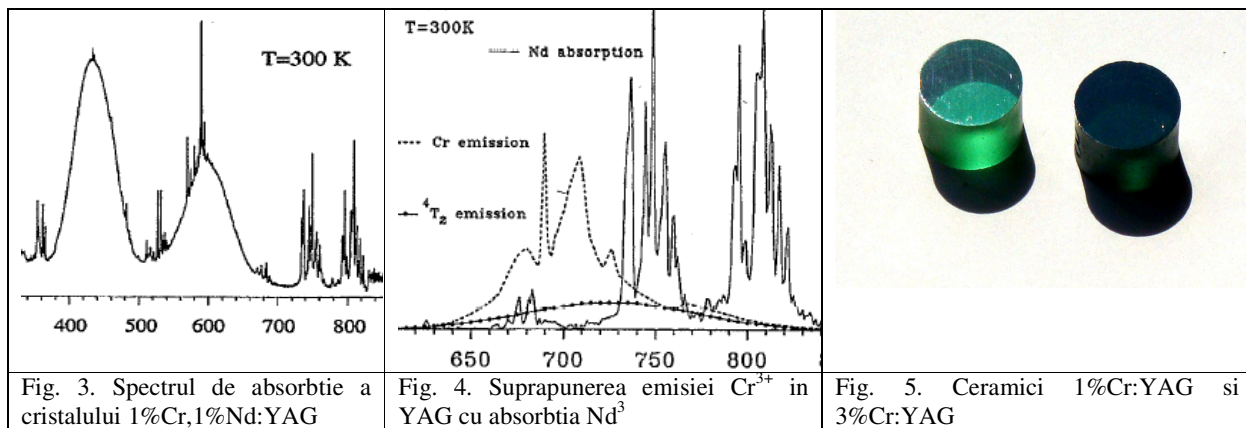
Pompajul optic al laserilor cu solid cu radiatie solara sau lampi cu descarcare in gaze, cu spectre de emisie largi, din ultraviolet pana in infrarosu apropiat, impune asupra mediilor active laser o serie de conditii sau restrictii: (i) absorbtia cat mai completa a radiatiei de pompaj; (ii) utilizarea cat mai completa a radiatiei absorbite pentru emisie laser si reducerea efectelor parazite, a generarii de caldura prin procese de dezexcitare neradiativa; (iii) limitarea efectului de solarizare datorit componenteii de lungimi de unda mici a pompajului; (iv) limitarea efectelor parazite la pompaj de mare putere, in particular a amplificarii emisiei spontane; cu exceptia conditiei (iii) acestea sunt valabile si la pompajul cu diode laser in infrarosu. Laserii cu solid cei mai eficienti se bazeaza pe medii activate cu ioni de pamanturi rare RE^{3+} , in special Nd^{3+} sau Yb^{3+} , cu emisie in infrarosu. Cercetarile efectuate in cadrul prezentei etape vizeaza medii ceramice din familia granatilor (YAG) si sesquioxizilor cubici (Y_2O_3), dopate cu Nd^{3+} sau Yb^{3+} , selectia cazurilor concrete facandu-se conform solutiilor intrevazute.

Rezultate experimentale si interpretarea lor.

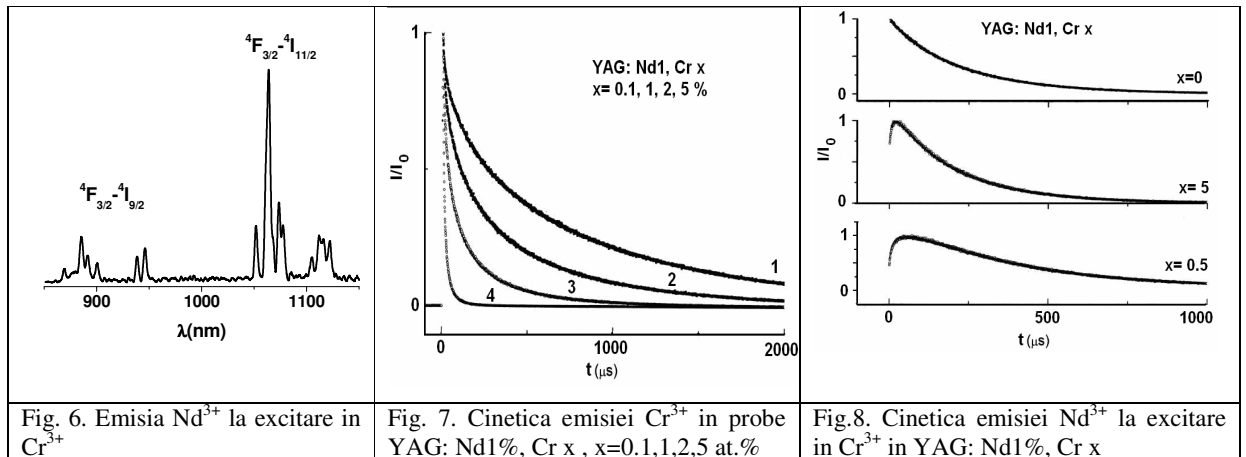
(i) *Problema absorbtiei radiatiei de pompaj.*

Ionul Nd^{3+} are un singur nivel metastabil, $^4F_{3/2}$, in regiunea 11500 cm^{-1} , de pe care poate avea loc emisie laser in domeniile 940 nm, 1060 nm si 1320 nm, pe nivelele inferioare $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ si $^4I_{13/2}$. Deasupra nivelului $^4F_{3/2}$ exista un numar foarte mare de nivele, care acopera intregul domeniu al radiatiei solare si lampilor, pana in ultraviolet. Liniile de absorbtie inguste si putin intense ale Nd^{3+} in cristale cu structura ordonata conduc la absorbtie redusa a pompajului de banda larga. Ionul Yb^{3+} contine un singur nivel excitat, in infrarosul apropiat, deci fara absorbtie in vizibil. Pentru ameliorarea eficientei de pompaj s-au avut in vedere doua solutii:

A) Co-dopare cu ioni cu absorbtie puternica a radiatiei de pompaj, capabili sa transfere eficient excitatia ionului activ laser (proces de sensibilizare a emisiei). A fost investigata sensibilizarea emisiei Nd^{3+} cu Cr^{3+} in YAG, pentru care studiile anterioare au oferit date incomplete, cu multe aspecte eronate. Spectrul de absorbtie al Cr^{3+} in YAG este dominat de benzile vibronice intense si largi $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (in regiunea galben-orange) si $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (in albastru), in timp ce absorbtia $^4A_2 \rightarrow ^2E$ (in rosu) este foarte slaba (fig. 3). La temperaturi scazute spectrul de emisie al Cr^{3+} in YAG este dominat de tranzitia $^2E \rightarrow ^4A_2$, de intensitate mica - linia R_1 (687.3 nm), acompaniata de sateliti fononici si timpul de viata al emisiei la concentratii mici este de ~ 1.8 ms. Spectrul de emisie $\sigma_e^{Cr}(\lambda)$ al Cr^{3+} la temperaturi scazute are suprapunere slaba cu spectrul de absorbtie $\sigma_a^{Nd}(\lambda)$ al Nd^{3+} , conducand la valori mici ale microparametrilor transferului de energie $Cr \rightarrow Nd$, $C_{DA} \propto \int \sigma_e^{Cr}(\lambda) \sigma_a^{Nd}(\lambda) d\lambda$. La 300 K nivele 2E si 4T_2 (plasat la 616 cm^{-1}) sunt termalizate, emisia are loc de pe ambele nivele 2E , $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, emisia $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ se extinde pana in la 800 nm datorita cresterii suprapunerii cu spectrul de absorbtie al Nd^{3+} , conform Fig. 4, si deci parametrul de transfer C_{DA} creste, dar ramane modest; aceasta face ca transferul $Cr \rightarrow Nd$ la concentratii mici din cristale (pana la $\sim 1\%$) sa fie inefficient.



In ceramicile transparente aceste concentratii pot fi mult crescute si primele cercetari au aratat ca aceasta poate creste eficienta transferului de energie dar aceste studii au fost marcate de modele, interpretari si concluzii contradictorii. In cadrul prezentei etape s-a studiat sensibilizarea emisiei Nd^{3+} (pana la 3%) de catre Cr^{3+} (pana la 5%) in ceramici YAG (Fig.5) produse prin metoda sintezei in stare solida, prin colaborare cu firma japoneza World Lab Co Nagoya.



Prezenta transferului $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$ este demonstrata de emisia Nd^{3+} la pompajul in vizibil (445 nm) in Cr^{3+} (Fig. 6). Parametrii caracteristici ai transferului de energie au fost determinati din studiul efectului concentratiilor de Cr si Nd asupra cineticii emisiei celor doi ioni la pompaj in impuls foarte scurt (10ns) in Cr^{3+} . Declinul emisiei ionului de Cr^{3+} la 300 K in ceramicile ($x\% \text{Cr}, 1\% \text{Nd}$):YAG este ne-exponential si poate fi descris prin efectul transferului direct $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$ prin interactie dipol-dipol, cu microparametrul de transfer $C_{DA} \approx 4.5 \times 10^{40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Cu cresterea concentratiei de Cr declinul emisiei se accelereaza puternic (Fig.7), indicand efectul suplimentar al transferului de energie asistat de migratia prealabila a excitatiei in sistemul de ioni de Cr. Caracteristicile transferului de energie determina evolutia temporala a emisiei ionului Nd^{3+} la excitare in impuls scurt in Cr la diferite concentratii de Cr si Nd. Conform Fig. 7, aceasta evolutie este in concordanta cu modelarea exacta a efectului transferului de energie si are o portiune crescatoare, determinata de cea mai mare dintre rata de dezexcitare a Cr^{3+} in prezenta transferului si rata de dezexcitare a Nd^{3+} , atinge un maxim, determinat de raportul acestor rate, apoi are un declin corespunzator celei mai mici dintre rate. Intrucat in seria de ceramici ($x\% \text{Cr}, 1\% \text{Nd}$):YAG rata efectiva de dezexcitare a Cr^{3+} depinde de valoarea lui x , crescand de la $\sim 550 \text{ s}^{-1}$ la $x \approx 0$ pana la peste 10^4 s^{-1} pentru $x=5$ in timp ce rata de dezexcitare a Nd^{3+} ramane fixa ($\sim 4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$), raportul lor si deci caracteristicile cineticii emisiei Nd^{3+} se schimba functie de x : la valori mari ale acestuia cinetica emisiei Nd se apropie de cea intrinseca. Dependenta valorii maxime a emisiei Nd^{3+} de raportul ratelor de dezexcitare si de absorbtia pompajului, arata ca la concentratii mari de Cr, emisia Nd poate fi mult mai eficienta decat in absenta sensibilizarii.

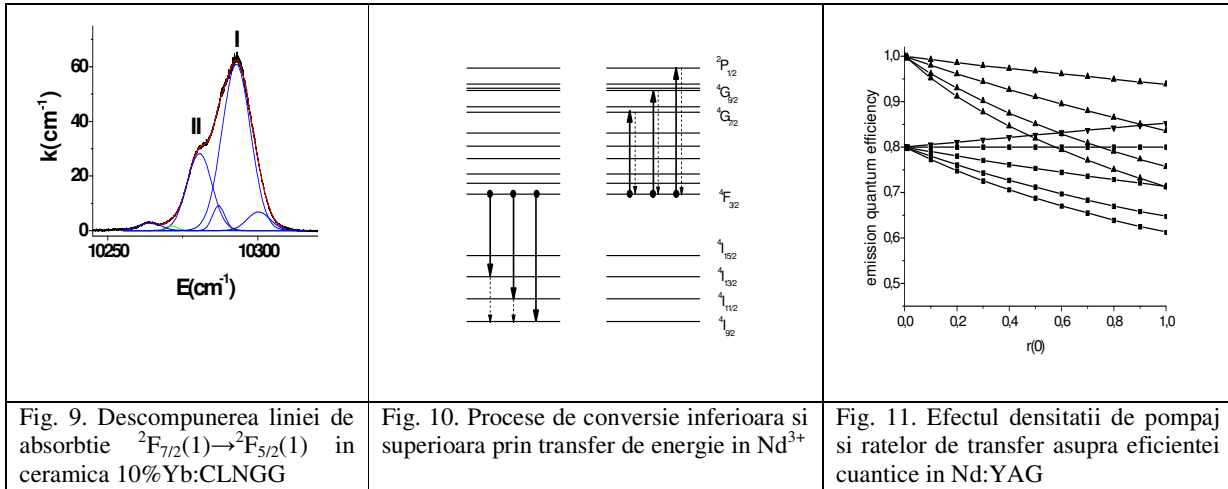
Cresterea concentratiei de Nd pastrand concentratia de Cr constanta conduce la cresterea eficientei transferului direct $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$; totusi, aceasta poate favoriza dezexcitarea neradiativa a nivelului emitor al Nd, contribuind la scaderea parametrilor laser si la generarea de caldura. Emisia ionului Yb^{3+} nu poate fi sensibilizata direct de catre Cr^{3+} , dar sensibilizarea eficienta a acestuia de catre Nd^{3+} sugereaza lantul complex de sensibilizare $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

B. Sisteme cu benzi largi de absorbtie: au fost investigate procesele de largire neomogena a liniilor de absorbtie in sisteme cu dezordine compozitionala, in care pozitii cristalografice bine definite pot fi ocupate de catre ioni de specii si valente diferite, in particular in granatul de calciu-litiu-niobiu-galiu CLNGG. In aceste sisteme ionii Ga^{3+} intra cu precadere in pozitii tetraedrice, iar Li^+ si Nb^{5+} in cele octaedrice, iar compensarea de sarcina la substituirea Ca^{2+} cu RE^{3+} face prin modificarea proportiei de Nb si Ga: pentru concentratia de RE de peste 3.3% este necesar un exces de Ga, ce intra in pozitii octaedrice. Dezordinea compozitionala determina o varietate de compozitii ale sferelor de coordinatie cationica in jurul ionului dopant producand modificari discrete ale campului cristalin: sferile de coordinatie cele mai apropiate pot determina diferente rezolvabile (structura de multicentre) in spectrele optice, in timp ce efectul ionilor din sferile mai indepartate se reflecta in largirea neomogena a liniilor. Aceste efecte, practic independente de temperatura, pot fi investigate la temperaturi joase unde largirea omogena prin interactie electron-fonon este slaba si structura de multicentre este partial rezolvata. Aceste benzi pot fi descompuse intr-o serie de componente (Fig. 9): pentru cristalul 4.3 % Yb:CLNGG si ceramica 10%Yb:CLNGG investigate in aceasta etapa intensitatile relative ale componentelor corespund probabilitatilor de aparitie a diferitelor compozitii ale primei sfere de coordinatie octaedrice, presupunand ocupare aleatorie a pozitiiilor de catre ionii Li^+ , Nb^{5+} si Ga^{3+} si in ambele cazuri compozitia majoritara a primei sfere de coordinatie octaedrica este 4Nb (centrul I), urmata de 1Li3Nb (centrul II) si de 1Li1Ga2Nb. La temperatura camerei largirea omogena devine destul de puternica, rezolutia se pierde si tranzitiile optice se manifesta ca benzi largi, care sunt envelope ale liniilor corespunzatoare diferitelor centri. Largimea acestor benzi este de cca 3-4 ori mai mare decat in cazul granatilor cu structura ordonata; totusi, spre deosebire de acestia, in cazul sistemelor cu dezordine compozitionala aceste benzi raman largi si la temperaturi joase.

(ii) Evaluarea efectului concentratiei de Nd asupra eficientei cuantice a emisiei.

Emisia in infrarosu la pompaj in domeniu vizibil se caracterizeaza prin defect cuantic mare, care determina generare de caldura prin procese neradiative. In cazul ionului Nd^{3+} o contributie suplimentara la generarea de caldura este introdusa de transferul de energie intre ionii dopanti, care conduce la reducerea eficientei cuantice de emisie prin conversia inferioara sau superioara a excitatiei (Fig. 11), insotita de dezexcitari suplimentare neradiative. In literatura cele doua tipuri de conversie a excitatiei sunt tratate separat, dar modelarea efectului comun arata ca aceasta abordare este eronata: Fig. 12 arata eficienta cuantica a emisiei in sistemul 1%Nd:YAG, functie de fractiunea de ioni excitati prin pompaj ($r(0)$), pentru cazul numai cu conversie inferioara (triunghiuri cu varful in jos), numai cu conversie superioara (triunghiuri in sus) sau sub actiunea comuna (patrate). Ultimele doua cazuri sunt influentate de raportul intre parametrii de transfer prin conversie superioara si cei pentru conversie inferioara (in ordine descrescatoare in Fig. 11). Compararea cu datele experimentale arata ca singurul model realist este cel al actiunii comune si ca reducerea eficientei

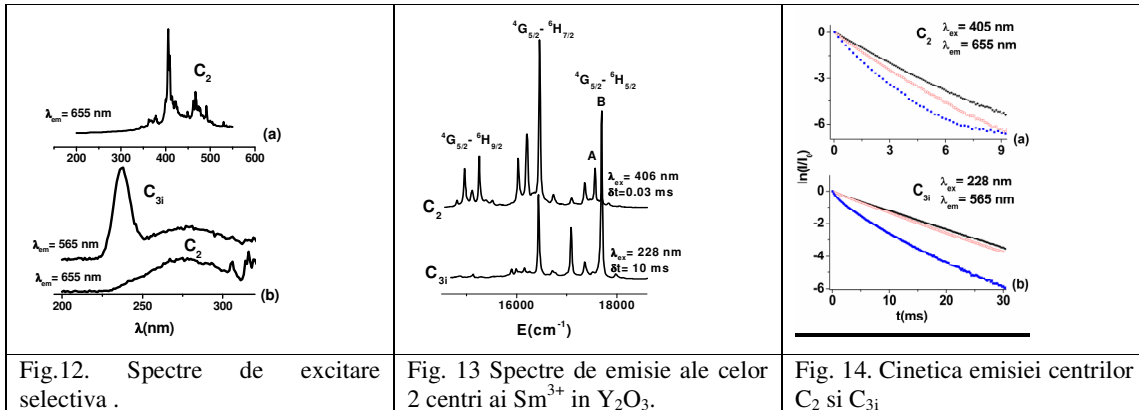
cuantice a emisiei se accentueaza cu cresterea concentratiei Nd. Desi cresterea concentratiei Nd conduce la cresterea eficientei transferului direct Cr→Nd, efectul advers asupra eficientei cuantice a emisiei Nd recomanda cresterea eficientei transferului prin stimularea migratiei in sistemul de ioni Cr³⁺, deci utilizarea de concentratii mari de Cr.



(iii) Reducerea efectelor solarizarii.

In cazul pompajului cu lampi cu descarcare o metoda eficienta de reducere a solarizarii si crestere a eficientei s-a dovedit utilizarea de anvelope dopate cu Sm³⁺, ion capabil sa absoarba radiatia cu lungimi de unda mici si sa re-emita la lungimi de unda in vizibil. In cazul pompajului solar, efectul de solarizare s-ar putea limita prin utilizarea de componente active laser compozite ceramice. In acest scop, in cadrul acestei faze s-au studiat proprietatile spectroscopice ale Sm³⁺ (0.065 – 2 at. %) in ceramici translucide de Y₂O₃ produse prin metoda reactiei in stare solida. Structura Y₂O₃ la 300 K este cubica, cu doua pozitii cationice cu simetrie C₂ si C_{3i} in raport 3/1. Aceste studii au evidentiat pentru prima data spectrele corespunzatoare ionilor Sm³⁺ in ambele pozitii in sesquioxizi cubici si au permis determinarea parametrilor spectroscopici esentiali.

Spectrele de absorbtie prezinta linii intense in IR, dar relativ slabe in vizibil cu exceptia domeniului ~ 405 nm, si benzi intense in UV (~200- 350) nm, cu componenta puternica de transfer de sarcina. Pompajul in banda de ~405 nm sau in banda larga si intensa din UV cu maximum la 275 nm poate excita eficient emisia centrilor Sm³⁺ de simetrie C₂, in timp ce pompajul in banda intensa de la ~228 nm sau in linia de la 457 nm excita emisia centrilor cu simetrie de inversie C_{3i}. Ambele tipuri de centri pot avea emisie in vizibil pe tranzitii din nivelul excitat ${}^4G_{5/2}$ pe nivelele 6H_J , spectrele fiind diferite atat ca pozitii ale liniilor, cat si ca intensitati relative. Cinetica emisiei nivelului metastabil ${}^4G_{5/2}$ al Sm³⁺ in Y₂O₃ la 300 K este exponentiala la concentratii mici (0.065 at.% Sm) cu timpi de viata de ~1.5 ms pentru C₂ si ~8.4 ms pentru C_{3i}, si devine neexponentiala pentru concentratii mai mari de 0.65 %. (Fig.14), datorita conversiei inferioare prin transfer de energie intre ionii Sm³⁺.



Benzile intense in regiunea 200-400 nm ale ambilor centrii structurali ai Sm³⁺ in Y₂O₃ pot fi utilizate pentru absorbtia componentei de energie inalta (violet, ultraviolet) a radiatiei solare. Inconjurarea

componentei active laser cu un strat dopat cu Sm poate preveni solarizarea acesteia; o concluzie similara poate fi trasa in cazul mediilor active bazate pe YAG.

(iv). *Suprimarea amplificarii emisiei spontane (ASE).*

Amplificarea emisiei spontane in directii diferite de cea a fasciculului laser este un factor limitativ major in cazul utilizarii mediilor active de dimensiuni mari. O solutie pentru reducerea sau eliminarea acestui efect poate fi plasarea in jurul mediului activ a unui material capabil sa absoarba emisia spontana; in cazul pompajului transversal acest mediu trebuie sa fie transparent la radiatia de pompaj. In cazul ionului Nd^{3+} studiile preliminare au demonstrat posibilitatea reducerii ASE in ceramici YAG prin inconjurarea mediului activ cu YAG dopat cu Sm^{3+} , dar fara o investigare in detaliu a procesului. In cadrul acestei etape s-a investigat in detaliu potentialul de suprimare a ASE pentru Nd^{3+} in ceramici de YAG si Y_2O_3 si s-au extins aceste studii pentru mediile activate cu Yb^{3+} . S-a demonstrat ca in cazul Nd:YAG emisia cea mai intensa la 1064 nm la temperatura camerei este absorbita intr-o aripa a liniei de absorbtie ${}^6\text{H}_{5/2}(1) \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}(1)$ a Sm^{3+} , care este inflentata si de perechile de ioni Sm^{3+} in pozitii vecine si suprimarea eficienta a ASE necesita concentratii mari de Sm. Cu scaderea temperaturii suprapunerea emisiei Nd^{3+} cu absorbtia Sm^{3+} devine mai slaba si eficienta suprimarii ASE scade. In cazul Y_2O_3 la 77K ambele linii principale de emisie (1074 nm si 1078 nm) sunt bine absorbite, dar la 300K numai prima dintre ele. In cazul Yb^{3+} ionul Sm^{3+} poate suprima eficient ASE pentru tranzitia ${}^2\text{F}_{5/2}(1) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(4)$ favoriznd emisia laser pe tranzitia mai intensa, dar in regim de quasi-trei nivele ${}^2\text{F}_{5/2}(1) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(3)$.

In **concluzie**, obiectivele actualei etape au fost indeplinite, obtinandu-se atat rezultate noi cu caracter fundamental, cat si cu potential aplicativ:

- au fost stabilite conditiile tehnologice care permit obtinerea de granule bine cristalizate, cu distributie uniforma, in ceramicile translucide de YAG,

- a fost modelata matematic si demonstrata experimental posibilitatea sensibilizarii emisiei de banda ingusta a ionului Nd^{3+} in ceramici de YAG, prin co-dopare cu Cr^{3+} , ca material activ pentru laserii pompati cu radiatie solara sau cu lampa. Aceste studii arata ca eficienta sensibilizarii poate fi crescuta prin asigurarea conditiilor de transfer de energie asistat de migratie la concentratii mari de Cr.

- cercetarile privind conversia superioara si inferioara prin transfer de energie in Nd:YAG au aratat ca desi cresterea concentratiei de Nd conduce la cresterea eficientei transferului direct de energie $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$, ea stimuleaza dezexcitarea neradiativa a ionului Nd^{3+} si reducerea eficientei cuantice a emisiei, contribuind la generarea de caldura si reducerea parametrilor de emisie laser

- cercetarile privind Sm^{3+} in ceramici de Y_2O_3 si YAG, pe langa rezultate fundamentale noi, au evidentiat ca aceste materiale pot fi utilizate atat pentru prevenirea solarizarii componentelor active laser in cazul pompajului de banda larga, cat si pentru prevenirea amplificarii emisiei spontane.

Lucrari publicate in reviste ISI, cu acknowledgements pentru finantare UEFISCU

1. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, A. Ikesue, "Crystal field disorder effects in the optical spectra of Nd^{3+} and Yb^{3+} -doped CLNGG laser crystals and ceramics",

J. Appl. Phys. **112**, 063110 (2012).

2. V. Lupei, "Pump intensity dependence of emission quantum efficiency in Nd-doped materials", **Rom. Rept. Phys.** **64**, 1291-1306 (2012)

3. A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, F. Voicu, "Optical Spectroscopy of Sm^{3+} in C_2 and C_{3i} sites in Y_2O_3 ", **Appl. Phys. B.** **108**, 909-918 (2012)

Lucrari prezentate la Conferinte Internationale.

1. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, A. Ikesue, "Nd³⁺ and Yb³⁺ In disordered garnet crystals and ceramics", ICFE8, 26-31 Aug. 2012, Udine, Italy – OPT 26P

2. A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, F. Voicu, Spectroscopic analysis of Sm^{3+} in C_2 and C_{3i} sites of Y_2O_3 ", ICFE8, Aug. 26-31, 2012, Udine (Italy), OPT 23P

3. A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, "Electronic structure and energy transfer processes of Sm in sesquioxides", ICOM 2012, 3-6 sept, 2012, Belgrad, Serbia

Datele nepublicate inca vor fi utilizate pentru redactarea unor noi lucrari.

5 dec. 2012

Director Proiect
Dr. Voicu Lupei