

Raport sintetic 2012-2013 la contractul PCE-IDEI 35/2011

Titlul proiectului

Procese de conversie cuantica a excitatiei in surse fotonice cu prospect pentru producerea de energie sustenabila

Obiectiv general: Investigarea de noi materiale laser si procese de electronica cuantica de interes pentru productia sustenabila de energie.

Scopul principal al acestui proiect este investigarea unor aspecte noi cu caracter fundamental si aplicativ ale materialelor laser si proceselor de electronica cuantica de interes pentru productia de energie sustenabila. Materialele laser active propuse pentru investigatii in acest proiect sunt *ceramici cubice oxidice simple si complexe* (materiale ordonate: granati ca granatul de itriu si aluminiu (YAG- $Y_3Al_5O_{12}$) sau sesquioxizi R_2O_3 , granati dezordonati intrinsec, sau solutii mixte) dopate cu ioni activi RE^{3+} , in principal Nd^{3+} sau Yb^{3+} . Pentru a imbunatati absorbtia de pompaj s-a avut in vedere co-doparea cu ioni sensibilizatori capabili sa absoarba efficient radiatia surselor de pompaj (diode laser, lampi flash, radiatie solara) si sa o transfere la ionii activi.

O atentie speciala se acorda investigarii posibilitatilor de control a proprietatilor spectroscopice care determina performantele emisiei laser, in diverse regimuri de functionare, prin selectia adecvata a compozitiei materialului gazda si a dopantilor. Se vor studia si modalitati pentru prevenirea manifestarii pierderilor parasite cum ar efectele termice, amplificarea emisiei spontane (ASE) in cazul unor componente laser mari sau aparitia de efecte de colorare transiente sau permanente.

Experimentele cuprind prepararea diverselor probe de ceramici translucide (in laborator in cadrul contractului) si transparente (in cooperare cu Prof. A. Ikesue, World Lab Nagoya, Japonia), masuratori spectroscopice de inalta rezolutie spectrala statica si dinamica la diverse temperaturi pentru a obtine date noi privind structura de nivele energetice, probabilitati de emisie, efecte termice, procese de transfer de energie, etc. Pe baza analizei datelor experimentale se efectueaza modelari fizico-matematice ale proceselor statice si dinamice, optimizarea absorbtiei si eficientei de emisie, modelarea proceselor de emisie laser.

Selectia materialelor de studiu precum si a aspectelor noi ce se investigheza in fiecare etapa s-au adaptat la rezultatele obtinute in cadrul proiectului si tendintele si rezultatele noi in domeniu, publicate in literatura.

Obiective specifice:

- I. Caracterizarea proceselor de sensibilizare in sisteme cu benzi inguste de emisie
- II. Caracterizarea proceselor de emisie si sensibilizare in sisteme cu banda larga de emisie
- III. Modelarea emisiei laser sensibilizate si evaluarea potentialului pentru emisie de energie inalta sau emisie laser pompata solar sau convertori ai radiatiei solare

Etapa I, 2012

1. Prepararea de probe ceramice traslucide de YAG nedopate
2. Sensibilizarea emisiei in infrarosu prin excitare in vizibil –infrarosu apropiat.

Etapa II, 2013

1. Sensibilizarea emisiei in infrarosu cu excitare in albastru-violet-ultraviolet.

Rezultate 2012 si 2013

Activitatile specifice acestor etape au acoperit:

1. Prepararea de probe ceramice

Probe nedopate si dopate translucide ceramice din YAG si sesquioxizi (Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3) au fost preparate prin tehnica reactiei in faza solida. Procesul de productie cuprinde mixarea omogena a materialului, sinteza termica, compactare isostatica preliminara si sinterizare. Probele prezinta granule cu distributie destul de uniforma a dimensiunilor. Datele XRD au confirmat structura de granat sau sesquioxizi. Studiul prin microscopie electronica de suprafata al morfologiei granulelor ceramice de YAG 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. O varietate mare de probe ceramice transparente au fost obtinute din cooperarea cu Prof. A. Ikesue, World Lab Nagoya, Japonia.

2. Sensibilizarea emisiei in infrarosu prin excitare in vizibil si IR apropiat si excitare in albastru violet-ultraviolet –studii spectroscopice si modelare.

Pentru a imbunatati absorbtia slaba a radiatiei surselor de pompaj cu emisie de banda larga, in liniile inguste ale ionilor RE^{3+} in materiale cristaline, s-au adoptat doua directii de actiune: sisteme cu structura dezordonata si co-dopajul sistemelor ordonate cu ioni de tranzitie cu benzi de absorbtie largi si puternice si care pot transfera excitatia ionilor activi laser (sensibilizarea emisiei):

2.1. Procese de emisie ale Nd^{3+} si Yb^{3+} in sisteme dezordonate

Granatii de calciu, niobiu si litiu (CLNGG) cu structura dezordonata ofera conditii pentru largiri neomogene a liniilor de absorbtie si emisie ale ionilor Nd^{3+} sau Yb^{3+} . Investigatiile spectroscopice de inalta rezolutie si modelarea au permis corelarea efectelor de largire cu compozitia materialului. S-a constatat ca aceste date sunt similare in cristale laser si ceramici. Rezultatele au fost publicate (*J. Appl. Phys.* **112**, 063110 (2012)), comunicate la conferinta internationala in 2012 si constituie parte din teza de doctorat prezentata in 2012 de catre doctorandul Achim Alexandru.

2.2. Sensibilizarea emisiei Nd^{3+} in infrarosu cu Cr^{3+} in YAG

Pentru investigarea sensibilizarii emisiei Nd^{3+} prin transfer de energie de la Cr^{3+} s-au efectuat masuratori statice si dinamice utilizand o varietate mare de probe $(Nd_xCr_y):YAG$ $x=0,1,3$, $y=0,1,2$ ceramice transparente. S-au studiat in special datele de cinetica emisiei in urma excitarii cu pulsuri scurte de la un laser acordabil OPO (10 nsec), la diverse temperaturi. S-au evidentiat caracteristicile principale ale proceselor de transfer care sa permita selectia concentratiilor optime, cu restrictii impuse de procese parasite in interiorul sistemului de ioni activi. Astfel:

- investigarea cineticii emisiei (decay) Cr^{3+} si a Nd^{3+} in $YAG:(Nd_xCr_y)$ pentru un domeniu larg de concentratii de Cr^{3+} sau Nd^{3+} , mult superior fata de ce au raportat alti autori (care pot fi introduse in ceramici) si temperaturi in domeniu 10-300 K, a evidentiat ca mecanismele de transfer $Cr \rightarrow Nd$ sunt de tip direct (prin interactii dipol-dipol si superschimb) si procese asistate de migratie, astfel ele depind de ambele concentratii de Cr si Nd (Fig. 1). S-au modelat procesele de transfer si s-au evaluat parametrii ET caracteristici $C_{DA}=7.3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

$\bar{W}_0 = 37 \text{ s}^{-1}(\%Cr \times \%Nd)^{-1}$ la 300 K. Pe parcursul cercetarii a devenit necesara investigarea suplimentara si clarificarea unor situatii conflictuale, incomplete sau eronate publicate recent in literatura de specialitate. Din modelare (la diverse temperaturi) se trage concluzia ca partea de urcare (rise-time) din evolutia temporara a emisiei Nd^{3+} in cazul excitarii in Cr^{3+} este determinata de dezexcitarea Nd^{3+} (care depinde de concentratia acestuia) si transferul foarte rapid de la Cr^{3+} , in timp ce partea de final este guvernata de emisia Cr^{3+} (Fig. 1) si nu de lungirea emisiei intrinseci a Nd^{3+} prin co-dopaj, cum se afirma in unele lucrari recente.

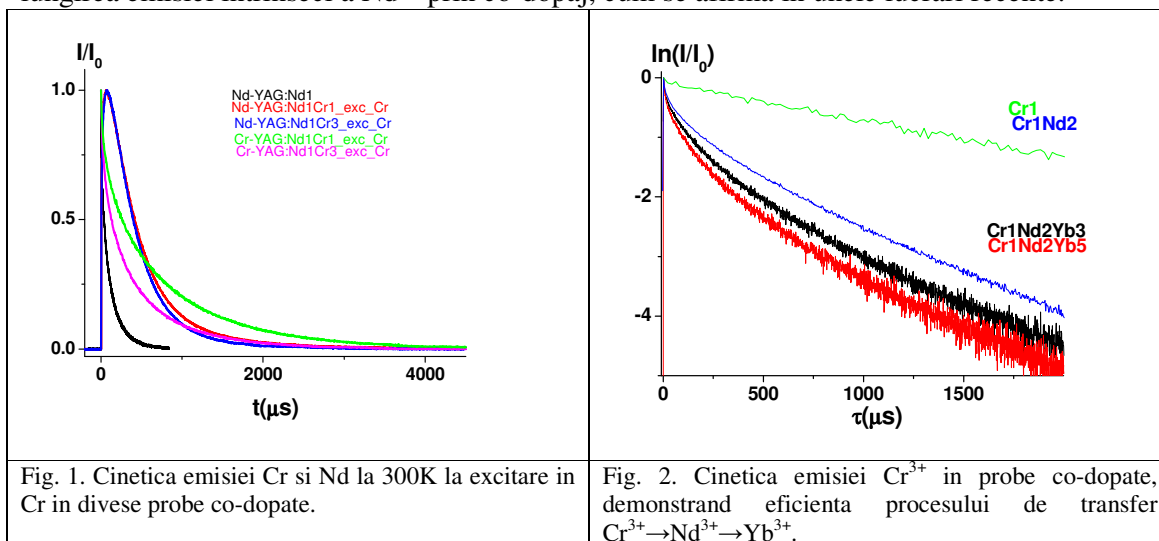


Fig. 1. Cinetica emisiei Cr si Nd la 300K la excitare in Cr in diverse probe co-dopate.

Fig. 2. Cinetica emisiei Cr^{3+} in probe co-dopate, demonstrand eficienta procesului de transfer $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

- temperatura, in domeniul 10 - 300 K, influenteaza puternic caracteristicile emisiei Cr^{3+} (spectre, dinamica), si desi are un efect mult mai mic asupra emisiei Nd^{3+} , in probele co-dopate efectul in cinetica emisiei este mare.

- modelarea proceselor de transfer si estimarea parametrilor caracteristici permite selectia compozitiei optime a concentratiilor. Optimizarea emisiei Nd prin transfer de energie poate fi controlata prin alegerea concentratiilor relative de Cr si Nd. Concentratia de Nd este limitata de procesele de transfer intrinseci, dar cresterea concentratiei de Cr poate fi utila deoarece determina cresterea eficientei transferului prin procese de migratie. Estimariile bazate pe parametrii de transfer sugereaza concentratii mari de Cr, in domeniul 8-10 at.% la 300 K

- datele privind transferul de energie sugereaza ca valorile concentratiilor utilizate frecvent in prezent (0.1at.% Cr, 1 at.% Nd):YAG sunt departe de optim si pentru laseri (Cr,Nd):YAG pompati solar sunt necesare concentratii mult mai mari din ambii dopati, Cr pana la 8%.

2.3 Sensibilizarea emisiei ionului de Yb^{3+} in YAG

Deoarece emisia Cr^{3+} nu se suprapune cu absorbtia Yb^{3+} in YAG, procesul direct de transfer de energie $Cr \rightarrow Yb$ nu este posibil, dar sensibilizarea eficienta a emisiei Yb^{3+} de catre Nd^{3+} sugereaza lantul complex de sensibilizare $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Au fost realizate probe ceramice transparente de YAG trplu-dopate cu diverse concentratii de dopanti si s-au efectuat investigatii preliminarii (Fig. 2). Emisia Yb^{3+} la excitare in Cr^{3+} in a probele triplu dopate (Cr, Nd, Yb):YAG si datele de cinetica ale Cr^{3+} si Yb^{3+} la 300 K si 10 K dovedesc existenta acestui proces de sensibilizare in lant, care urmeaza a fi analizat in detaliu in etapele urmatoare. Datele privind sensibilizarea emisiei in infrarosu a Nd^{3+} sau Yb^{3+} fac obiectul unei lucrari in curs de redactare si a lectiei invitate „V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, “Sensitization processes of Nd^{3+} and Yb^{3+} doped YAG ceramics for broadband pumped lasers”, ce se va prezenta la „9th Laser Ceramics Symposium (LCS)”, Dec. 2-6, 2013, Daejeon, Korea.

2.4. Sensibilizarea cu Ce^{3+} a emisiei Nd^{3+} in YAG

Ionul Ce^{3+} in YAG prezinta benzi de absorbtie puternice in domeniul ultraviolet si vizibil (albastru-violet) si emisie in galben, excitatia acumulata de Ce^{3+} din sursa de pompaj (soare, flash) poate fi transferata ionului de Nd^{3+} deoarece emisia larga in galben are suprapunere mare cu benzile de absorbtie puternice ale Nd^{3+} . O situatie intersanta apare prin co-doparea mixta a sistemului Nd:YAG cu ioni de Cr^{3+} si Ce^{3+} : studiile evidentiaza atat posibilitatea transferului $Ce \rightarrow Nd$, $Ce \rightarrow Cr$ cat si a lantului complex $Ce \rightarrow Cr \rightarrow Nd$, dar rezultatele sunt recente si sunt necesare studii aditionale. Spectrul de absorbtie al Ce^{3+} in YAG are benzi largi in vizibil-UV provenind din tranzitii interconfiguratiei $4f^1 - 5d^1$ cu maxime la 225 nm, 340 nm si 460 nm. In probele ceramice simplu dopate cu 0.1 wt.% Ce: YAG absorptia la 300 K este similara cu cea in monocristale. Emisia Ce^{3+} in YAG ceramic la 300 K este larga, asimetrica corespunzand tranzitiilor $5d \rightarrow 4f$ si depinde de lungimea de unda de pompaj, lucru neelucidat inca in literatura. In masuratorile preliminarii de cinetica emisiei s-au observat deasemenea dependente de lungimea de unda de pompaj. Datele preliminarii pentru YAG: (Ce, Cr, Nd) arata perspectiva acestui sistem pentru crestera eficientei emisiei Nd^{3+} in laserii pompaj solar.

2.5. Investigarea unor sisteme alternative

Limitarea parametrilor de transfer de energie datorita suprapunerii slabe a emisiei Cr cu absorbtia Nd determinata de structura electronica a Cr^{3+} ar putea fi evitata prin utilizarea unor sisteme cu proprietati emisive sporite, ca de exemplu granatul de gadolinium-scandiu-galiu (GSGG). Aceste materiale prezinta insa conductibilitate termica mult redusa (cca 0.5 din cea a YAG) fapt ce creaza dificultati in controlul campului termic. In vederea caracterizarii acestor procese au fost efectuate cercetari de emisie laser pentru Nd:GSGG la diferite lungimi de unda de pompaj. Aceste cercetari evidentiaza rolul defectului cuantic in determinarea performantelor laser si generarii de caldura si arata ce desi utilizarea acestui material in conditii de pompaj solar sau cu lampa impune limitarea in putere, calitatile la pompaj cu diode laser si rezistenta mult superioara in camp de radiatii ionizante il recomanda pentru laseri cu aplicatii in fizica si energetica nucleara sau in aplicatii in spatiul cosmic. *A fost redactata si trimisa spre publicare lucrarea "Improved laser efficiency by direct diode laser pumping of the radiation-resistant Nd:Gadolinium-Scandium-Gallium Garnet" de V Lupei, N Pavel, A Lupei*

3. Procese parazite in emisia laser si identificarea de solutii pentru limitarea lor.

3.1. Procese de dezexcitare in interiorul ansamblului de ioni activi.

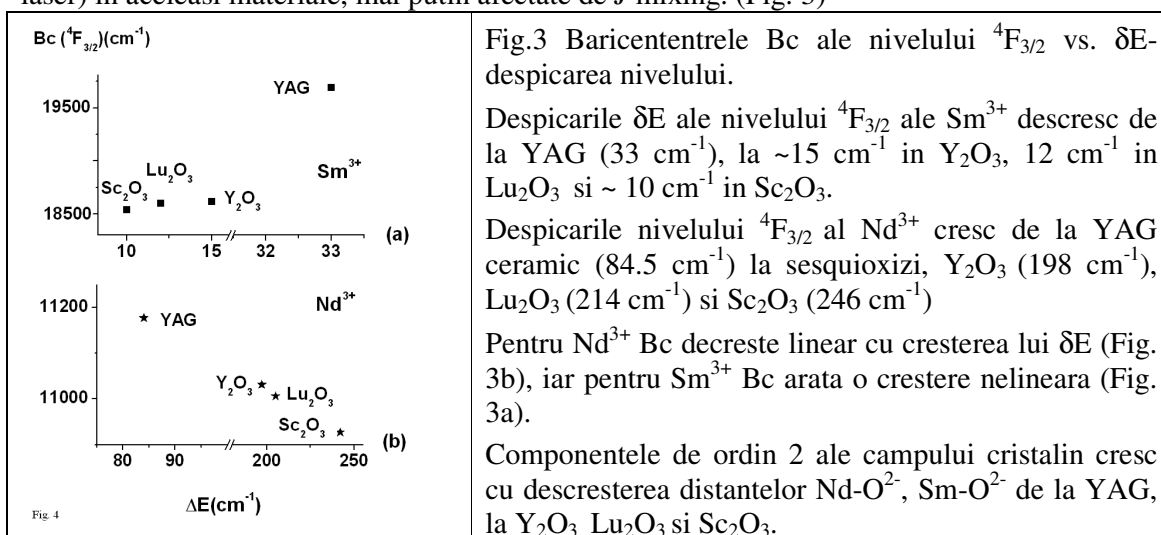
Optimizarea procesului de sensibilizare sugereaza necesitatea unor concentratii ridicate de Nd^{3+} , unde apar procese de transfer de energie in interiorul sistemului de ioni Nd^{3+} care pot reduce eficienta cuantica a emisiei si cresterea generarii de caldura. In cazul ionului Nd^{3+} sunt posibile doua tipuri de astfel de procese, conversia inferioara si cea superioara; literatura trateaza aceste procese ca independente, iar la concentratii mari de ioni excitati procesele de conversie inferioara sunt neglijate. Modelarea matematica a proceselor de transfer arata insa ca ele nu pot fi separate si ca este necesara o tratare unitara a lor. Calculele sunt in concordanta cu datele experimentale si arata ca utilizarea unor concentratii mari de Nd, desi creste eficienta transferului de la Cr^{3+} poate conduce la pierderi ulterioare importante, deci optimizarea concentratiei de Nd^{3+} trebuie sa ia in considerare ambele tipuri de procese, asa cum s-a demonstrat in lucrarea: V. Lupei, "Selfquenching of Emission and Heat Generation in Nd Lasers Revisited", Poster AM4A.13 Advanced Solid-State Lasers, 27 oct. - 01 nov. 2013, Paris, Franta

3.2. Suprimarea amplificarii emisiei spontane (ASE) a Nd^{3+} in YAG si sesquioxizi.

Amplificarea emisiei spontane (ASE) este un factor major in limitarea puterii in laserii cu solid cu Nd^{3+} sau Yb^{3+} . Datorita absorbtiei in domeniul $1\mu m$ de emisie al Nd^{3+} si transparenta in domeniul de pompaj, Sm:YAG este considerat un supresor al ASE pentru emisia laser la

1064.15 nm a Nd:YAG la temperatura camerei, lucru confirmat in experiente laser bazate pe materiale compozite de tipul Nd:YAG- element activ/Sm:YAG clad.

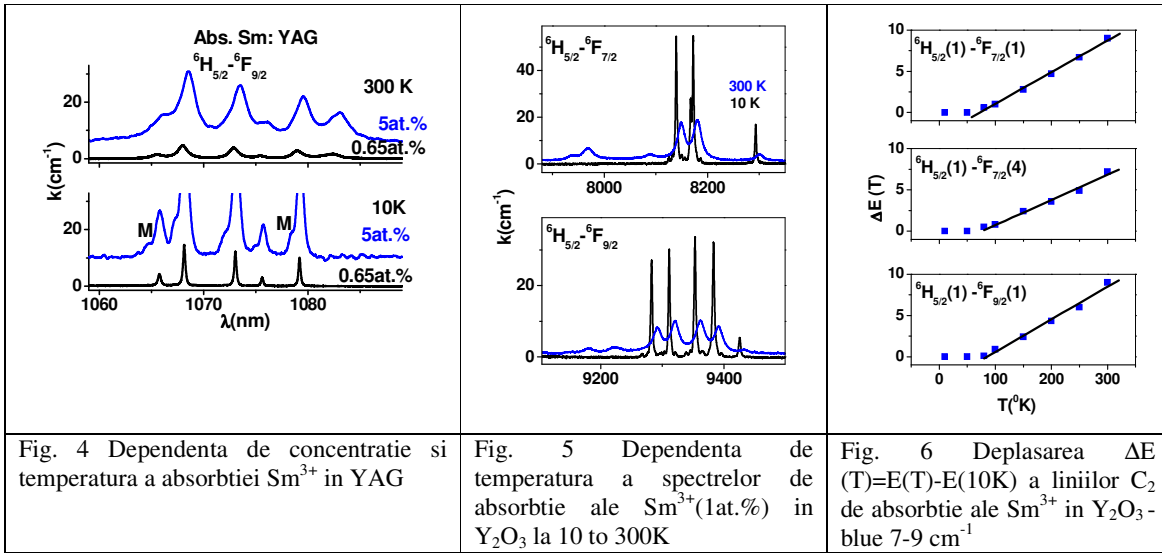
In vederea extinderii aplicatiilor de supresie a ASE in laserii cu Nd^{3+} sau Yb^{3+} de inalta putere s-au efectuat cercetari privind proprietatile spectroscopice ale ionului de Sm^{3+} in ceramici de tip granat YAG sau sesquioxizi intr-un domeniu larg de temperaturi. Pe baza datelor experimentale noi obtinute in cadrul proiectului (descrise in detaliu in lucrari publicate sau in curs de publicare privind Sm^{3+} in Y_2O_3 *Appl. Phys. B.* **108**, 909-918 (2012), Sm^{3+} in Sc_2O_3 in *Optical Materials –in press* si Sm^{3+} in Lu_2O_3 - *J.Alloys & comp.* – *acceptata*) si a celor raportate anterior in literatura s-a efectuat o analiza comparativa a structurii electronice a Sm^{3+} in YAG si sesquioxizi (Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3) ceramici in termenii efectelor nephelauxetic si de camp cristalin, controlate de caracteristicile structurale ale centrilor Sm^{3+} (cu simetrie D_2 in YAG si C_2 sau C_{3i} in sesquioxizi) si tinand cont de dezvoltarile teoretice recente in spectroscopia ionilor de pamanturi rare. Anomaliile privind pozitia baricentrelor B_c si despicarea maxima δE a diversilor multipli $^{2S+1}L_J$ (in special $^4F_{3/2}$) in cazul centrilor C_2 ai Sm^{3+} in sesquioxizi au fost corelate cu efecte de mixare a multiplurilor J (J -mixing) induse de campul cristalin si importante pentru sisteme cu simetrie joasa. Aceasta presupunere a fost confirmata prin compararea cu structura electronica a nivelelor Nd^{3+} 4I_J and $^4F_{3/2}$ (de interes laser) in aceleasi materiale, mai putin afectate de J mixing. (Fig. 3)



Detalii privind efectele observate experimental si interpretarile date pot fi gasite in lucrarea in curs de publicare in *Optical Materials* 36, 419-424 (2013), DOI 10.1016/j.optmat.2013.10.004

Datorita interesului recent pentru laserii care opereaza la temperaturi scazute, pentru controlul proceselor de emisie un aspect important in eficienta supresiei ASE il are deplasarea cu temperatura (T) a liniilor de absorbtie ale Sm^{3+} si a celor de emisie ale Nd^{3+} sau Yb^{3+} . S-a efectuat o analiza a datelor privind deplasarea cu T ale liniilor de absorbtie ale Sm^{3+} $^6H_{5/2}(1) \rightarrow ^6F_{9/2}$ in YAG si and sesquioxizi. Liniile Sm^{3+} in YAG prezinta deplasari mici spre rosu daca temperatura creste, in timp ce liniile C_2 in sesquioxizi prezinta deplasari mari spre albastru ($\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ Y_2O_3 intre 10 si 300 K).

O explicatie consistenta a deplasarilor termice observate s-a obtinut in termenii competitiei intre deplasarea *statica* (data de schimbarea structurii geometrice a centrului activ datorita expansiunii termice) si *dinamica* (datorita interactiei electron-fonon) $\Delta E(T) = \Delta E^{dyn}(T) + \Delta E^{st}(T)$ si este specifica fiecarui ion, material, centru structural sau linie spectrala. Modelele bazate pe cuplaj electron-phonon nu pot explica deplasarea spre albastru a liniilor zero-fononice.



Contributia statica a fost neglijata sistematic in literatura, dar recent, bazat pe observatia ca expansiunea termica a retelei este opusul contractiei sub compresiune isostatica, s-a dezvoltat un model ce conecteaza deplasarea termica spre albastru cu deplasarea spre rosu sub presiune isostatica a aceleasi linii. Efectul acestei competitii a fost descris recent cu o expresie teoretica similara cu cea obtinuta in cazul proceselor electron-fonon Raman dinamice, dar cu doi parametri de cuplaj

$$\Delta E(T) = (A - \alpha') \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (1)$$

In (1) parametrul A este asociat cu contributia statica, α' este parametrul de shift dinamic real si T_D este temperatura Debye. Deialii despre rezultatele obtinute pot fi gasite in lucrarea *Optical Materials Express*, 3 (10) 1641-1646 (2013).

Aceasta comportare individuala a deplasarii cu temperatura a liniilor spectrale determina abilitatea de supresie ASE: YAG: Sm³⁺ poate actiona ca supresor pentru emisia Nd numai la 300 K, nu si la temperaturi joase. Studiul a aratat deasemenea ca Sm³⁺ poate fi efficient ca supresor a ASE a emisiei Nd³⁺ in Y₂O₃ la 300K si 80 K, aceasta abilitate se extinde si la Yb³⁺, dar e absenta pentru Yb:YAG. *Rezultatele vor fi prezentate la conferinta „9th Laser Ceramics Symposium (LCS)”, Dec. 2-6, 2013, Daejeon, Korea, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, F. Voicu, “Suppression of Nd and Yb ASE by Sm absorption in ceramics”.*

Datele spectroscopice privind ionul Sm³⁺ in YAG si sesquioxizi sugereaza ca acesta poate fi util pentru reducerea efectului de solarizare a mediului activ laser sub actiunea componentelor de energie inalta in cazul laserilor pompati cu surse cu emisie de banda larga (pompa solar sau cu lampi flash).

VALORIFICAREA REZULTATELOR

I. LUCRARI PUBLICATE IN REVISTE COTATE ISI

1. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, A. Ikesue, "Crystal field disorder effects in the optical spectra of Nd³⁺ and Yb³⁺-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 Sm³⁺ in C₂ and C_{3i} sites in Y₂O₃", *Appl. Phys. B.* **108**, 909-918 (2012)

4. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, „Thermal shifts of Sm³⁺ lines in YAG and cubic sesquioxide ceramics”, *Optical Materials Express*, 3 (10) 1641-1646 (2013) DOI:10.1364/OME.3.001641
5. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, “Electronic structure of Sm³⁺ ions in YAG and cubic sesquioxide ceramics”, *Optical Materials* 36, 419-424 (2013), DOI 10.1016/j.optmat.2013.10.004
6. C. Gheorghe, A. Lupei, F. M. Voicu, C. Tiseanu, Emission properties and site occupation of Sm³⁺ ion doped Lu₂O₃ translucent ceramics, *J. Alloys and Comp.* 10.1016/j.jallcom.2013.11.093
7. V. Lupei, N. Pavel, A. Lupei, ”Improved laser efficiency by direct diode laser pumping of the radiation-resistant Nd:Gadolinium-Scandium-Gallium Garnet” (*trimis spre publicare*)

II. CARTI

1. Metodele de investigare si rezultatele obtinute in cadrul proiectului au ajutat la consolidarea concluziilor si identificarea tendintelor generale in domeniu, expuse in cartea, A. Ikesue, Y. L. Yang si V. Lupei, *Ceramic Lasers*, Cambridge Univ. Press. (2013).

III. COMUNICARI 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 Sm³⁺ in C₂ and C_{3i} sites of Y₂O₃”, ICFE8, Aug. 26-31, 2012, Udine (Italy), OPT 23P
3. A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, ”Electronic structure and energy transfer processes of Sm³⁺ in sesquioxides”, ICOM 2012, 3-6 sept, 2012, Belgrad, Serbia, 144
4. C. Gheorghe, A. Lupei, F. Voicu, C. Tiseanu, „Sm³⁺ emission from different sites in Lu₂O₃ ceramics”, 3rd International Conference on Rare Earth Materials (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, Wroclaw, Poland, 26-28 April 2013
5. F. Voicu, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Catalin, M. Dumitru, „Sm doped YAG and sesquioxides transparent ceramics”, International Conference "Modern Laser Applications" Third Edition, INDLAS 2013, 20-24 May 2013, Bran, Romania, O11
6. V. Lupei, “Selfquenching of Emission and Heat Generation in Nd Lasers Revisited”, Poster AM4A.13 Advanced Solid-State Lasers, 27 oct. - 01 nov. 2013, Paris, Franta
7. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, “Sensitization processes of Nd³⁺ and Yb³⁺ doped YAG ceramics for broadband pumped lasers”, 9th Laser Ceramics Symposium (LCS), Dec. 2-6, 2013, Daejeon, Korea
8. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, F. Voicu, “Thermal effects on Sm³⁺ doped ceramic laser materials for ASE suppression”, Advanced Solid-State Lasers, 27 oct. - 01 nov. 2013, Paris, Franta, Poster AM4A.02
9. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, F. Voicu, “Suppression of Nd and Yb ASE by Sm absorption in ceramics”, 9th Laser Ceramics Symposium (LCS), Dec. 2-6, 2013, Daejeon, Korea

IV. REZULTATE NEPUBLICATE

Volumul mare de date noi obtinute vor face obiectul unor publicatii ulterioare, o serie de manuscrise sunt in curs de finalizare.

28.11.2013

Director Proiect
Dr. V. Lupei

Rezultate 2014

Etapa III, 2014

Sensibilizarea emisiei in sisteme cu dezordine intrinseca

Scopul prezentei etape este elucidarea unor factori care guverneaza proprietatile de generare eficienta de pulsuri scurte in laserii cu solid : mecanisme de control a largimii liniei de emisie, in particular prin dezordonarea retelei cristaline, elucidarea caracteristicilor de emisie ale unor ioni ce pot juca rolul de sensibilizatori ai emisiei ionului activ si identificarea de sisteme dezordonate cu sensibilizare eficienta a emisiei.

Activitatile specifice acestei etape au cuprins

1. Prepararea probelor translucide dopate

Au fost preparate probe ceramice translucide, din granati micsti de scandium si aluminum $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ cu diverse compozitii ($x=0-2$) dopati cu Nd^{3+} (1at. %), prin tehnica reactiei in faza solida. Procesul de producere cuprinde realizarea compozitiei dorite, mixarea omogena a materialului, sinteza termica, compactare isostaica preliminara si sinterizare. Probele prezinta granule cu distributie destul de uniforma a dimensiunilor. Datele XRD au confirmat structura de granat. O alta varietate de probe ceramice transparente de Ce:YAG, sau granati complecsi de calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG) sau de calciu-litiu-niobiu-tantal-galiu (CLNTGG) co-dopati cu diferite concentratii de Nd^{3+} si Yb^{3+} au fost obtinute in cadrul cooperarii cu Prof. A. Ikesue, World Lab Nagoya, Japonia.

2. Spectroscopie statica si dinamica

S-au efectuat masuratori de inalta rezolutie spectrala (absorbție, emisie) si temporala (cinetica emisiei) in domeniul 10-300 K asupra unor sisteme cu dezordine intrinseca determinata de defecte structurale (Ce^{3+} in YAG) sau in sisteme dezordonate compozitional (Nd^{3+} in granatii micsti de scandium si aluminum $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$), (Nd, Yb) in CLNGG si CLNTGG.

2.1 Structura de multicentri in emisia in vizibil a Ce^{3+} in YAG

S-au continuat investigatiile privind spectroscopia Ce^{3+} in YAG ceramic, cu atentie speciala pe structura de multicentri in tranzitiile de banda larga $5d \rightarrow 4f$, implicate in procesele de sensibilizare cu Ce^{3+} a emisiei Nd^{3+} sau Yb^{3+} . Au fost inregistrate, la diferite temperaturi, spectrele de emisie $5d \rightarrow 4f$ in vizibil si cinetica emisiei la diverse lungimi de unda in urma excitarii laser cu 532 nm (sub banda de absorptie a Ce^{3+}), in pulsuri de ~5ns. S-au detectat cel putin trei tipuri de centri noi ai Ce^{3+} ; la temperaturi joase spectrele fiind dominate de un set de centri puternic perturbati cu emisie (Fig. 1), foarte diferita de emisia centrului regular Ce_Y^{3+} (Ce^{3+} in pozitii de Y^{3+}) si timpi de viata foarte scurți (<5ns) (Fig. 2). S-au propus modele structurale si pentru alte doua tipuri de centri, care sunt excitati prin transfer de energie dependent de temperatura.

S-a concluzionat ca defecte reziduale de tip antisite Y_{Al}^{3+} (Y^{3+} in pozitii octaedrice de Al^{3+}) in ceramici de tip YAG pot determina centri perturbati ai Ce^{3+} , observati in emisia $5d \rightarrow 4f$ a Ce^{3+} YAG ceramic la 300 K. In lucrarea ce prezenta pe larg aceste rezultate (A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, *Multicenters in Ce^{3+} visible emission of YAG ceramics*, *Optical Materials*, (2014), 37, 727-733) se face si o analiza critica a unor interpretari recente privind structura de multicentri in tranzitiile f-f ale Ce^{3+} in granati cristalini (*Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 241112, *Phys. Rev. B. Cond. Mater* 87 (2013) 045114, *Opt. Mat.* 36 (2014) 1515-1519)

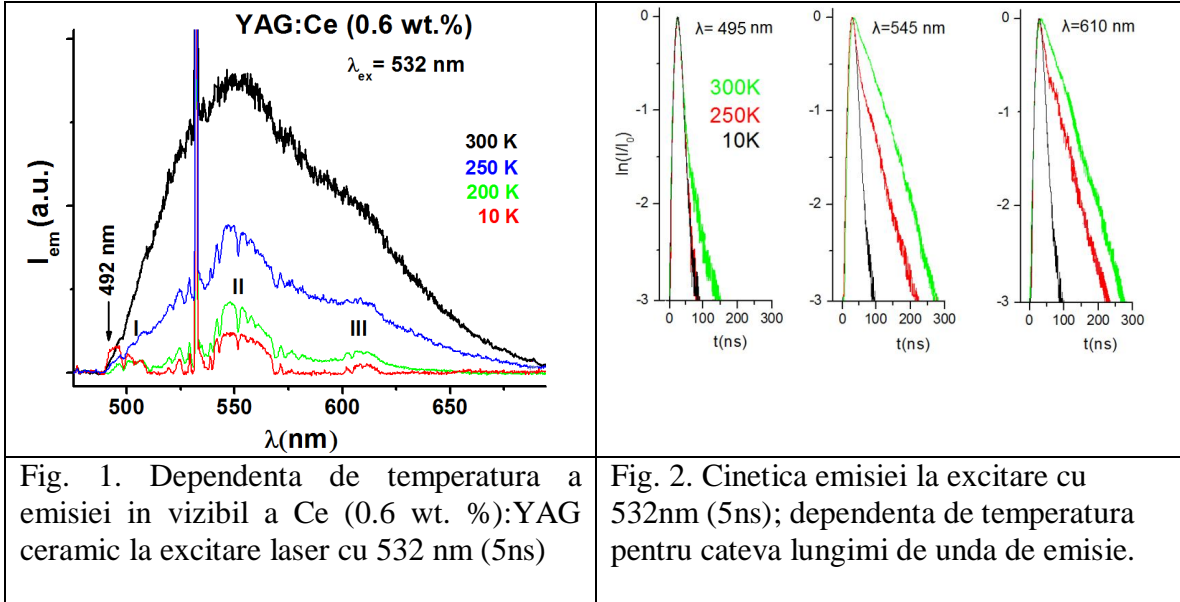


Fig. 1. Dependenta de temperatura a emisiei in vizibil a Ce (0.6 wt. %):YAG ceramic la excitare laser cu 532 nm (5ns)

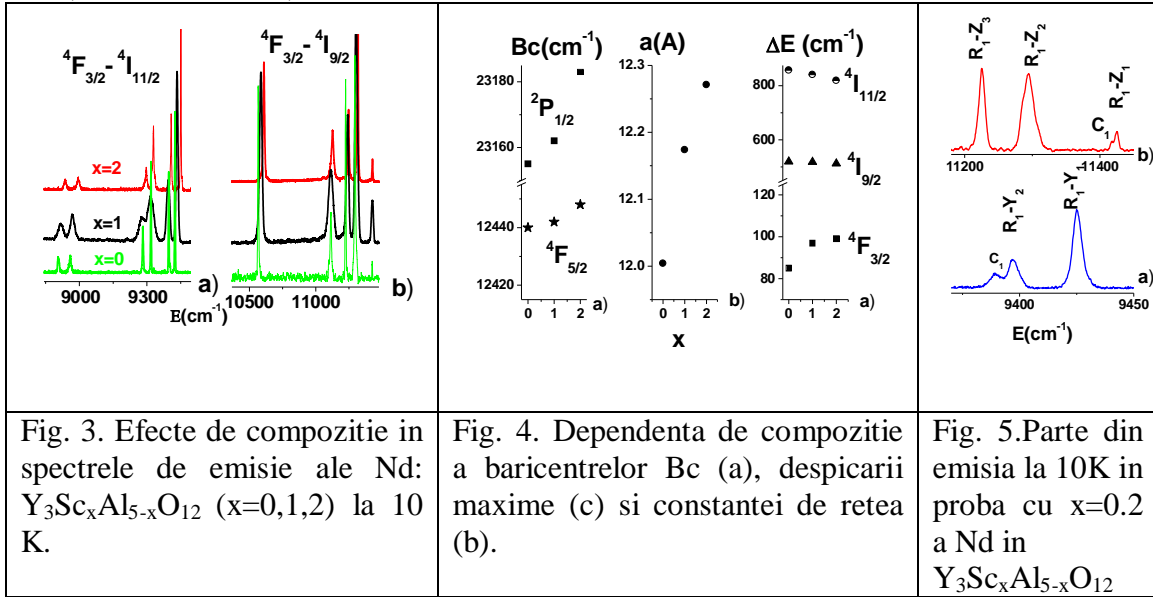
Fig. 2. Cinetica emisiei la excitare cu 532nm (5ns); dependenta de temperatura pentru cateva lungimi de unda de emisie.

2.2 Efecte de compozitie in spectrele Nd^{3+} in granatii micsti de de scandiu si aluminiu

Printre sistemele laser cu dezordine intrinseca studiate in ultimii ani se numara si granatii micsti de scandium si aluminum $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ceramici ($x=0-2$) dopati cu Nd^{3+} (*Optics Express* 20, 2559611 (2012); *Optical Materials* 35 704 (2013); *J. Phys. Chem. C*, 118, 13781 (2014)). Prezenta ionilor de Sc^{3+} in compozitie determina linii de absorbtie largi (favorizand absorbtia de la diode laser) sau de emisii largite neomogen (atractive pentru laseri in pulsuri ultrascurte - fs), emisie laser la doua lungimi de unda (cu potential pentru obtinerea de teraherti), etc. Investigatiile de emisie laser ale Nd^{3+} in $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ceramici au starnit dispute privind mecanismele dependentei emisiei duale de puterea de pompaj. Desi invocata in aceste studii structura de multicentri a Nd^{3+} , indusa de prezenta Sc^{3+} in compozitie, nu exista nici un studiu de inalta rezolutie spectrala care sa evidentieze acesti centri sau sa coreleze in mod consistent spectrele observate cu compozitia.

In cadrul etapei s-au obtinut date spectrale noi din masuratori de rezolutie inalta a Nd^{3+} in $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ceramici, cu diverse compozitii ($x=0-2$) in domeniul 10-300 K. Analiza datelor de emisie si absorbtie a permis: *evidentierea efectelor de compozitie, determinarea de scheme de nivele energetice ale Nd^{3+} pentru diversele compozitii, studiul efectelor temperaturii asupra emisiei*, etc. Spectrele de emisie la 10 K corespunzatoare tranzitiilor $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1050-1120 nm) si $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (870-950 nm) prezentate in Fig. 3, releva efecte de compozitie: deplasarea liniilor (functie de tranzitie) spre energii inalte cu cresterea parametrului x si schimbarea formei (si largimii) liniilor. Forma liniilor se schimba din

aproape Lorentz pentru $x=0$ (YAG) si $x=2$ (largimile sunt mai mari in $YSc_2Al_3O_{12}$, $FWHM \geq 2.5 \text{ cm}^{-1}$ decat in YAG $\sim \geq 1 \text{ cm}^{-1}$) in linii largite neomogen - Gaussiene pentru $x=1$ ($FWHM \geq 8 \text{ cm}^{-1}$), fara o structura rezolvata.



S-au obtinut scheme de nivele de energie pentru Nd^{3+} in $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ceramic, similare cu cele obtinute in cristale pentru $x=2$, iar pentru $x=1$, au fost determinate pentru prima data nivelele Stark intr-un model "quasicentru". In schemele partiale din Tabelul 1 se observa dependeta de compozitie a pozitiilor nivelelor Stark.

Tabel 1. Nivelele Stark (10 K) ale Nd: $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ceramic, implicate in emisia laser in domeniile 1060 nm si 940 nm.

| Multiplet | $x=2$ | $x=1$ | $x=0$ |
|--------------|-------|---------|-------|
| $^4I_{9/2}$ | 0 | 0 | 0 |
| | 110 | 124 | 131 |
| | 181 | 187 | 200 |
| | 302 | 314 | 310 |
| | 819 | 841 | 860 |
| $^4I_{11/2}$ | 1977 | 1987 | 2003 |
| | 2020 | 2027 | 2030 |
| | 2098 | 2106 | 2110 |
| | 2130 | 2145 | 2146 |
| | 2431 | 2452 | 2470 |
| | 2489 | 2505 | 2520 |
| $^4F_{3/2}$ | 11423 | 11422.5 | 11426 |
| | 11520 | 11517 | 11512 |

Datele spectrale la 10 K ale Nd^{3+} in $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ cu diverse compozitii ($x=0,1,2$), au fost analizate in termenii schimbarilor structurale functie de parametrul x . Structura electronica a Nd^{3+} este guvernata de efectul nephelauxetic care determina deplasari ale baricentrelor Bc multipletilor $^{2S+1}L_J$ si de campul cristalin care despică multipletii J. Pentru Nd^{3+} in $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ ($x=0,1,2$) baricentrele cresc cu x (Fig. 4a), urmand variatia

constantelor de retea (Fig. 4b); deci efectul nephelauxetic este influentat de distantele $\text{Nd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ la primii vecini, care cresc datorita expansiunii rețelei. Teoretic s-a demonstrat ca pentru Nd^{3+} despicarile maxime ΔE_{max} ale multipletelor ${}^4\text{I}_J$ si ${}^4\text{F}_{3/2}$ dau o estimare buna a tarii campului cristalin. In cazul nostru ΔE_{max} scade daca x creste pentru multipletii ${}^4\text{I}_J$, deci campul cristalin global scade datorita expansiunii rețelei. Cresterea despicarii nivelului metastabil ${}^4\text{F}_{3/2}$ de la 85 cm^{-1} pentru Nd:YAG (x=0) la 99 cm^{-1} in $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (Fig. 4c), poate fi explicata prin distorsiunea vecinatatii octaedrice a Nd^{3+} de catre Sc^{3+} , simetrie locala mai joasa, ce schimba parametrii de camp cristalin de ordinul 2.

In $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$, ionii mari de Sc^{3+} (0.745 \AA) inlocuind Al^{3+} (0.535 \AA) in pozitii octaedrice creaza diferite vecinatati pentru Nd^{3+} , care determina o structura de multicentri, dependenta de x. Pentru evidentierea structurii de multicentri s-au investigat probe cu mai multe compozitii. Astfel, spectrele de emisie ale Nd^{3+} pentru x=0.2 (o compozitie apropiata de YAG) prezinta o structura rezolvata de doi centri ilustrata in Fig. 5 cu emisiile ${}^4\text{F}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{9/2}$ si ${}^4\text{F}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{11/2}$ (pentru nivelele Stark se folosesc notatiile conventionale ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_i)$, ${}^4\text{I}_{9/2}(\text{Z}_i)$, ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_i)$). Liniile principale de emisie din Fig. 3 corespund Nd^{3+} in YAG; linii aditionale C_1 clar rezolvate in cateva tranzitii, ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1)\rightarrow{}^4\text{I}_{9/2}(\text{Z}_1)$ (Fig. 5a) si ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1)\rightarrow{}^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$ (Fig. 5b) sunt deplasate cu $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ spre energii mai mici si intensitatile lor sunt $\sim 1/2$ din liniile principale.

- Natura acestor centri structurali poate fi explicata folosind modelul statistic al perturbatiilor produse in spectrele cristalelor de Nd^{3+} :YAG crescute din topitura de excesul de ioni Y^{3+} care intra in pozitii octaedrice ocupate in mod normal de Al^{3+} . (V. Lupei, A. Lupei, "Nd:YAG at its 50th anniversary: still to learn", *Conf. Int. Luminesc. Wroclaw 2014* (lectura invitata), va fi publicata in *J. of Luminescence*). Pe baza modelarii, liniile C_1 (in $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ x=0.2) au fost atribuite unui centru perturbat de tipul Nd^{3+} cu o vecinatate octaedrica perturbata de 1 ion de Sc^{3+} in una dintre cele patru pozitii octaedrice $1\text{Sc}+3\text{Al}$. Forma si largimea acestor linii este determinata de dezordinea din sferele de coordinatie mai indepartate. Dezordinea structurala maxima se obtine pentru x=1, cand sunt cinci posibili centri neechivalenti $y\text{Sc}+(4-y)\text{Al}$ (y=1-4) care au intensitati relative similare.

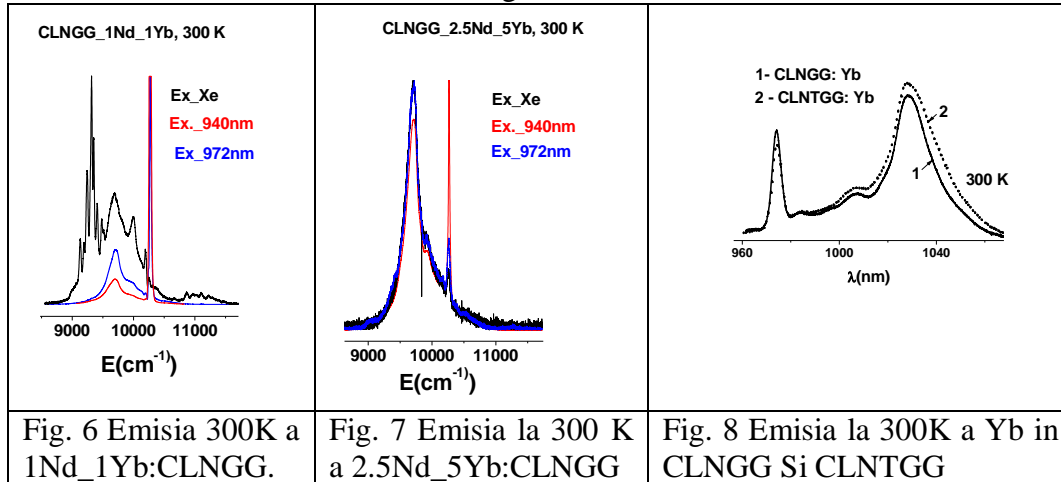
- A fost investigata si dependenta de temperatura a spectrelor de emisie pentru diverse compozitii, datele fiind analizate in termenii efectelor statice si dinamice (interactia cu fononii) asupra deplasarii si largimii liniilor. Rezultatele obtinute fac obiectul unei lucrari in curs de redactare (A. Lupei, V. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu, "Structure and temperature effects on Nd^{3+} spectra in polycrystalline mixed scandium aluminum garnets $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ") si au fost obtinute si prin aportul a doi doctoranzi (F. Voicu si S. Hau).

1.3. Evaluarea parametrilor sensibilizarii

Cercetarile anterioare (V. Lupei et al, *J. Appl. Phys.*108, 123112 (2010)) au evidentiat posibilitatea sensibilizarii emisiei ionului Yb^{3+} in YAG prin co-dopare cu Nd^{3+} . La concentratii de 1 at.% Nd si 5 at.% Yb in YAG, eficienta transferului de energie $\text{Nd}\rightarrow\text{Yb}$ este de numai 93 %, limitare cauzata de suprapunerea relativ modesta a emisiei Nd^{3+} si absorbtiei Yb^{3+} , iar cresterea concentratiilor de Nd si/sau Yb in YAG poate avea efecte nedorite.

Cresterea eficientei transferului impune identificarea altor tipuri de materiale laser. Cercetarile anterioare in cadrul proiectului (V. Lupei, et al, *J. Appl. Phys.* 112, 063110 (2012)) au sugerat ca astfel de sisteme ar putea fi granatii cu dezordine intrinseca

din familia calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG), in care caz suprapunerea emisiei Nd^{3+} si absorbtiei Yb^{3+} este mult mai mare decat in YAG. In acelasi timp procesele de autodezexcitate ale ionilor Nd^{3+} in CLNGG sunt mai putin intense, fapt ce permite utilizarea de concentratii mai mari de Nd: contribuind atat la cresterea eficientei de absorbtie cat si la asigurarea conditiilor pentru antamarea transferului de energie asistat de migratie. Efectele sensibilizarii sunt ilustrate de Fig.6, cu spectrele de emisie in infrarosul apropiat al ceramicii CLNGG cu 1%Nd, 1%Yb excitata in vizibil cu lampa Xe filtrata care ar trebui sa excite doar Nd, si excitarea cu diode laser la 940 nm si 972 nm care nu excita Nd^{3+} . In aceasta proba excitarea cu lampa cu Xe induce emisia ambilor ioni, fapt ce dovedeste existenta transferului de energie.



Efectul cresterii concentratiilor la 2.5% Nd si 5% Yb este ilustrat in Fig. 7: la excitare cu lampa Xe emisia Yb^{3+} devine practic similara cu cea de la excitarea cu diode laser, iar cea a ionului Nd^{3+} este complet anihilata; aceasta corespunde unei eficiente globale de transfer de energie $\text{Nd} \rightarrow \text{Yb}$ apropiate de 100%.

Aceste rezultate pot avea importanta pentru constructia de laseri cu pulsuri foarte scurte folosind tehnica mode-locking pentru care durata pulsului este determinata de largimea spectrala a benzii de emisie. Cercetarile noastre anterioare au aratat ca largimea benzii de emisie in cazul Yb:CLNGG ar putea permite generarea de pulsuri in regiunea de 50 fs, si aceste lucru a fost demonstrat recent. Pentru a extinde acest potential, in cadrul acestei etape a fost investigata posibilitatea largirii liniei de emisie a Yb^{3+} prin solutie solida de CLNGG cu compusul similar in care niobiul este inlocuit prin tantal, CLTGG. Fig. 8 ilustreaza faptul ca largimea benzii de emisie in noul compus dezordonat CLNTGG este cu cca 20% mai mare decat pentru CLNGG si aceasta ar permite o scurtare corespunzatoare a pulsului laser, pana in zona de 40 fs.

VALORIFICAREA REZULTATELOR

I. LUCRARI PUBLICATE IN REVISTE COTATE ISI

ACTUALIZARE 2013: C. Gheorghe, A. Lupei, F. M. Voicu, C. Tiseanu, Emission properties and site occupation of Sm^{3+} ion doped Lu_2O_3 translucent ceramics, J. Alloys & Comp. 588, (2014) 388-393.

1. V Lupei, N Pavel and A Lupei, Improved laser efficiency by direct diode laser pumping of the radiation-resistant Nd: gadolinium–scandium–gallium garnet, *Laser Physics*, **24** (4) (2014) 045801.
2. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, Multicenters in Ce³⁺ visible emission of YAG ceramics, *Optical Materials*, **37** (2014) 727–733, DOI: 10.1016/j.optmat.2014.09.001
3. V. Lupei, A. Lupei, “Nd: YAG at its 50th anniversary: still to learn”, in evaluare la J. of Luminescence

II. COMUNICARI LA CONFERINTE INTERNATIONALE

1. V. Lupei, A. Lupei, "Nd:YAG at its 50th anniversary: still to learn", 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Lectie invitata I 31.
2. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, “Perturbed centers in visible emission of Ce³⁺:YAG ceramic”, 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Poster P 25.

III. REZULTATE NEPUBLICATE

Datele noi obtinute vor face obiectul unor publicatii ulterioare, o serie de manuscrise sunt in curs de finalizare.

2 dec. 2014

Director proiect
Dr. Voicu Lupei