

Raport anual -2015 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 IV, 2015

Sensibilizarea emisiei in sisteme de tip solutii solide.

Activitati:

- Prepararea materialelor policristaline dopate
- Spectroscopie statica si dinamica; analiza datelor, evaluarea eficientei

Scopul prezentei etape este elucidarea unor factori care guverneaza proprietatile de emisie laser sensibilizata sau de generare eficienta de pulsuri scurte in laserii cu solid : mecanisme de control a largimii liniei de emisie, in particular prin dezordonarea rețelei 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. Ca urmare a complexitatii acestor probleme a fost abordata o metodica de investigare etapizata, vizand diferitele aspecte de baza:

- mecanismele de dezordonare compositionala si efectele concentratiilor relative ale substantelor implicate in solutiile solide de materiale gazda
- evidentierea si caracterizarea unor aspecte fundamentale ale proceselor de transfer de energie ce guverneaza sensibilizarea emisiei, in particular a mecanismelor de interactie prin efectul lor asupra evolutiei emisiei la excitare cu pulsuri foarte scurte, precum si a efectului concentratiilor elementului sensibilizator si speciei active laser
- caracterizarea proceselor de sensibilizare in sisteme cu dezordonare compositionala.

Pentru asigurare unor legaturi consistente intre aceste aspecte cercetarile au vizat medii active ceramice policristaline din familia granatilor: granati micsti de scandiu si aluminiu $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ dopati cu Nd^{3+} , granat de itriu si aluminiu $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopat cu Cr^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , granati complecsi de calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG) dopati cu Nd^{3+} si Yb^{3+} etc.

Activitatile specifice acestei etape au cuprins :

1. Prepararea materialelor policristaline dopate

Au fost preparate probe policristaline translucide sau transparente prin tehnici ceramice bazate pe sinteza compusului final prin reactia in stare solida a compusilor primari. Procesul de productie cuprinde selectarea compozitiei, mixarea omogena a materialului, sinteza termica, compactare isostatica si sinterizare. Probele prezinta granule monocristaline cu distributie destul de uniforma a dimensiunilor. Datele XRD au confirmat structura de granat. Unele probe au fost realizate in cadrul cooperarii cu Prof. A. Ikesue, World Lab Nagoya, Japonia.

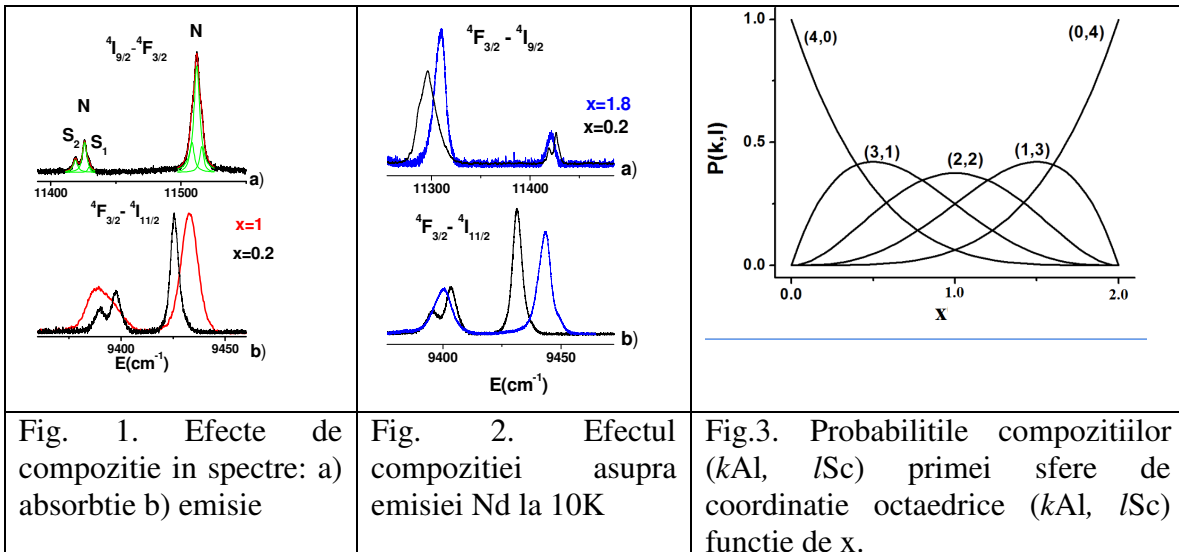
2. Spectroscopie statica si dinamica; analiza datelor si evaluarea eficientei

S-au efectuat masuratori de inalta rezolutie spectrala (absorbție, emisie) si temporala (cinetica emisiei) in domeniul 10-300 K in sisteme dezordonate compositionale (Nd^{3+} in granatii micsti de Sc si Al $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$), si pentru aprofundarea caracterizarii proceselor de sensibilizare a emisiei Nd^{3+} cu Cr^{3+} in granatul de Y si Al (YAG) si a emisiei Yb^{3+} prin pompaj in Nd^{3+} in granatii complexe de Ca-Li-Nb-Ga (CLNGG).

2.1 Efecte de dezordine compositionala in spectrele Nd^{3+} in granatii micsti de Sc si Al.

Granatii micsti de scandium si aluminum $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ sunt solutii solide de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) si $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (YSAG), in care pozitiile octaedrice sunt ocupate de Al^{3+} si respectiv Sc^{3+} . In $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ceramici dezordinea compositionala (parametrul $0 < x \leq 2$) este determinata de *ocuparea aleatorie* a pozitiilor octaedrice cu ionii Sc^{3+} si Al^{3+} care este asteptat sa determine centri neechivalenti si largiri neomogene de linii spectrale ale dopantului Nd^{3+} . Pana la investigatiile noastre nu au fost publicate date *de inalta rezolutie spectrala care sa evidentieze acesti centri sau sa coreleze in mod consistent spectrele observate (forme, largimi, deplasari de linii) cu compozitia.*

Datele prezentate in etapa precedenta au relevat deplasarea dependenta de parametrul x a liniilor de absorbție si emisie ale Nd^{3+} in $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ la 10 K si schimbarea formei si largimii lor. In cadrul acestei etape au fost largita baza de date spectrale de inalta rezolutie si datele au fost analizate in termenii unui model statistic. Liniile sunt apropiate de forma Lorentz pentru $x=0$ (YAG) si $x=2$ (largimile sunt mai mari in $\text{YSc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, $\text{FWHM} \geq 2.5 \text{ cm}^{-1}$ decat in YAG $\sim \geq 1 \text{ cm}^{-1}$), si aproape Gaussiene pentru $x=1$ ($\text{FWHM} \geq 8 \text{ cm}^{-1}$), fara o structura rezolvata. Pentru alte compozitii liniile au o forma asimetrica sau cu sateliti rezolvati. Figurile 1,2 prezinta comparativ cateva spectre sugestive. Astfel pentru $x=0.2$ liniile prezinta o structura rezolvata de 3 centri, ilustrata in Fig. 1a cu absorptia ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ sau cu emisiile ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ si ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. Pe langa liniile principale N ce corespund Nd^{3+} in YAG, liniile aditionale S_1 , S_2 sunt clar rezolvate in cateva tranzitii. Spre capatul seriei ($x=1.8$) liniile nu prezinta structura rezolvata (Fig. 2), dar sunt asimetrice.



In analiza naturii centrilor indusi de Sc^{3+} s-a adaptat un model statistic dezvoltat pentru spectrele diversilor ioni RE^{3+} in cristalele de YAG crescute din topitura, care prezinta exces de ioni de Y^{3+} care intra in pozitiile octaedrice a ocupate in mod normal de Al^{3+} (defecte de tipul $\text{Y}^{3+}(a)$). Aceste defecte produc distorsiuni locale ale retelei cristaline si perturbari ale campului cristalin conforme cu structura materialului gazda si cu concentratia de defecte si se manifesta prin structuri de sateliti spectrali P (V. Lupei, A. Lupei "Nd:YAG at its 50th anniversary: still to learn", J. Luminescence, doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.045).

Conform acestui model formele asimetrice ale liniilor in $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ pentru $x \neq 0$, 2 sunt asociate cu structuri de multicentre determinate de ocuparea mixta a celor patru pozitii octaedrice vecine ionului de Nd^{3+} cu ioni de Sc^{3+} cu raze ionice mai mari (0.745 \AA) decat Al^{3+} (0.535 \AA). In acesti granati pozitiile dodecaedrice cu simetrie locala D_2 sunt ocupate de $\text{Nd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ si sunt vecine cu 4 pozitii octaedrice a ocupate aleatoriu de Al^{3+} sau Sc^{3+} si cu 2 pozitii tetraedrice d in care pot intra doar Al^{3+} . Figura 3 prezinta probabilitatile calculate de ocupare, cu diferitele compozitii ($k\text{Al}^{3+}-l\text{Sc}^{3+}$) cu $k+l=4$, a primei sfere de coordinatie octaedrica functie de continutul de Sc. Pentru $x=0.2$, compozitia (4, 0) cu 4 Al^{3+} (YAG) este inca dominanta, cu probabilitate 0.6561, iar satelitul S_i au fost atribuiti unui centru Nd^{3+} perturbat cu o vecinatate octaedrica (1Sc,3Al) si cu probabilitate 0.2916. Sferile de tipul (2, 2), (3, 1) si (1, 3) determina largimile cele mai mari la $x=1$, si care descresc pentru x mai mici sau mai mari ca 1, ca in experiment.

La sfasitul seriei distorsiunea indusa de Sc^{3+} determina largiri de linii mai mari ca pentru x mici. Prezenta Sc^{3+} determina o crestere a componentei de simetrie joasa a campului cristalin la ionul de Nd^{3+} , ce influenteaza despicarea maxima a nivelului ${}^4F_{3/2}$ ΔE_{max} care creste de la 83 cm la $x=0$, la $\sim 100 \text{ cm}$ la $x=2$.

Dependenta de temperatura a spectrelor de emisie (intensitati, largimi si deplasari de linii) este functie de compozitie (Fig. 4, 5) si a fost analizata in termenii popularii termice (intensitati –Fig. 4a), si a efectelor statice si dinamice (interactia cu fononii) asupra largimii (Fig. 4b) si deplasarii liniilor (Fig. 5)

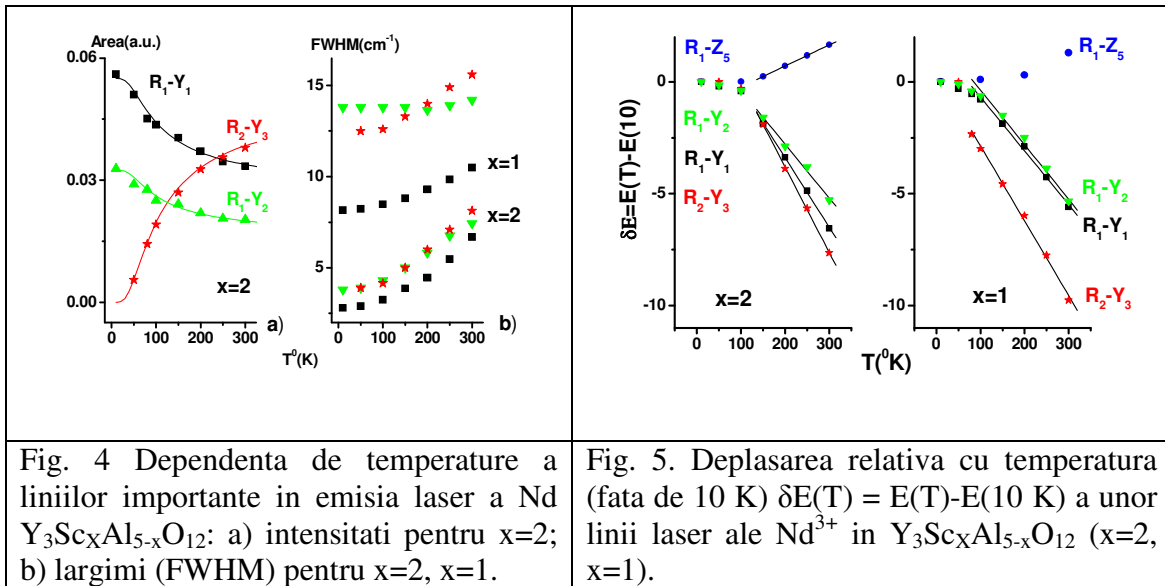


Fig. 4 Dependenta de temperature a liniilor importante in emisia laser a Nd $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$: a) intensitati pentru $x=2$; b) largimi (FWHM) pentru $x=2$, $x=1$.

Fig. 5. Deplasarea relativa cu temperatura (fata de 10 K) $\delta E(T) = E(T) - E(10 \text{ K})$ a unor linii laser ale Nd^{3+} in $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=2$, $x=1$).

Datele si simularile pot explica coerent observatiile precedente privind dependenta de pompaj a emisiei Nd^{3+} in domeniul 1 micron. Rezultatele exclud modelul ce explica dependenta de puterea de pompaj a lungimii de unda de emisie in domeniul 1 micron a $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ prin transferul de energie intre centrii neechivalenti.

Investigatiile spectroscopice si rezultatele pot fi relevante pentru controlul proprietatilor laser in materiale dezordonate: selectia lungimilor de unda de pompaj si emisie, tunabilitatea sau emisia la mai multe lungimi de unda, generarea de pulsuri ultra scurte.

Rezultatele obtinute (cu aportul a doi doctoranzi, S. Hau si F. Voicu) fac obiectul lucrarilor: A. Lupei, V. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu, "Structure and temperature effects on Nd^{3+} spectra in polycrystalline mixed scandium aluminum garnets $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ " *Opt. Mat.* 47, 465 (2015) si "Compositional disorder effects in the spectra of Nd^{3+} in $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ceramics" , de V. Lupei , A. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu, *9th Int. Conf. on 4f elements, ICFE 2015, Oxford, 6-8 sept.2015.*

2.2. Efectele sensibilizarii asupra dinamicii emisiei ionului sensibilizator si ionului activ.

Au fost efectuate masuratori de foarte inalta rezolutie temporala (10-50 ns) pentru rafinarea modelului de transfer de energie ce guverneaza sensibilizarea emisiei Nd^{3+} in YAG prin co-dopare cu Cr^{3+} . Masuratorile la temperaturi intre 10 si 300K asupra ceramicilor transparente ($x\%\text{Cr}$, $y\%\text{Nd}$):YAG, cu $x=1, 3$ si $y=0, 1, 2$ au evidentiat noi aspecte esentiale ale dinamicii emisiei ionilor de Cr^{3+} si Nd^{3+} la excitare a ionului de Cr^{3+} cu pulsuri ultrascurte (10 ns) la 445 nm cu ajutorul a unui sistem laser Quantel Rainbow OPO si analizate cu un osciloscop Tektronix 2024B.

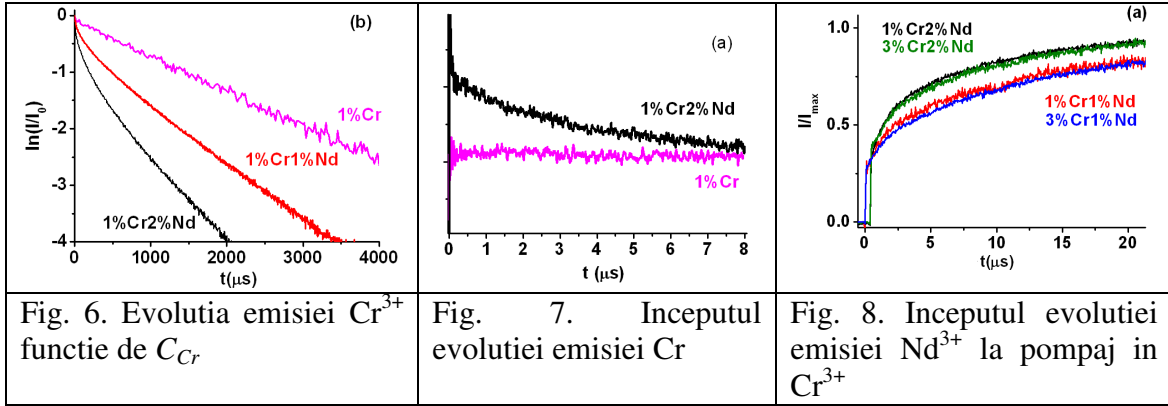
Masuratorile au relevat:

- ca dinamica emisiei Cr^{3+} in probele fara Nd^{3+} devine ne-exponetiala cu cresterea concentratiei de Cr - C_{Cr} , trasatura specifica transferului de energie. Schema de nivele energetice ale Cr^{3+} nu favorizeaza astfel de procese. O explicatie plauzibila, bazata pe observarea, in premiera, a unor linii aditionale cu intensitate relativa ce creste cu C_{Cr} , care ar putea fi atribuite perechilor de ioni Cr^{3+} plasati in pozitii vecine in retea cristalina ar fi transferul de energie de la ionii Cr^{3+} izolati la astfel de perechi;

- prezenta Nd^{3+} accelereaza dinamica emisiei Cr^{3+} ca urmare a transferului de energie $\text{Cr}\rightarrow\text{Nd}$, (Fig. 6). Spre deosebire de studiile anterioare, s-a observat o cadere brusca a emisiei, proportionala cu concentratia Nd (C_{Nd}) imediat dupa pulsul de excitare (Fig. 7). Aceasta cadere a fost atribuita prezentei interactiei de schimb care guverneaza transferul de energie de la Cr^{3+} la ionii Nd^{3+} din primele doua sfere de coordinatie, in timp ce transferul la ionii mai indepartati este dominat de interactia de dipol-dipol electric.

- masuratorile de inalta rezolutie ale dinamicii emisiei Nd^{3+} la pompaj in Cr^{3+} evidentiaza in premiera o evolutie foarte complexa (Fig. 8), ce poate fi corelata cu dinamica emisiei Cr^{3+} . Cresterea brusca a emisiei ionului Nd^{3+} la incetarea pulsului de pompaj (Fig. 8) corespunde transferului foarte rapid determinat de interactia de schimb. S-a demonstrat ca interactia de superschimb influenteaza major procesul de sensibilizare.

- transferul $\text{Cr}\rightarrow\text{Nd}$ implica pe langa transferul direct si procese de migratie asistate de fononi.



Valorile eficienței cuantice a emisiei ionului de Cr^{3+} (η_{qe}) și ale proceselor de transfer de energie ($\eta_{ET(Cr-Cr)}$ și $\eta_{ET(Cr-Nd)}$) calculate cu microparametrii de transfer determinați din evoluția emisiei pentru diferitele ceramici ($x\%\text{Cr}$, $y\%\text{Nd}$):YAG studiate în această etapă sunt prezentate în

Tabela I.

Materialul	η_{qe}	$\eta_{ET(Cr-Cr)}$	$\eta_{ET(Cr-Nd)}$	$\eta_{qe(Nd)}\eta_{ET(Cr-Nd)}$
1%Cr	0.89	0.11		
3%Cr	0.70	0.30		
1%Cr-1%Nd	0.43		0.52	0.42
1%Cr-2%Nd	0.21		0.77	0.45
3%Cr-1%Nd	0.34		0.52	0.42
3%Cr-2%Nd	0.16		0.77	0.45

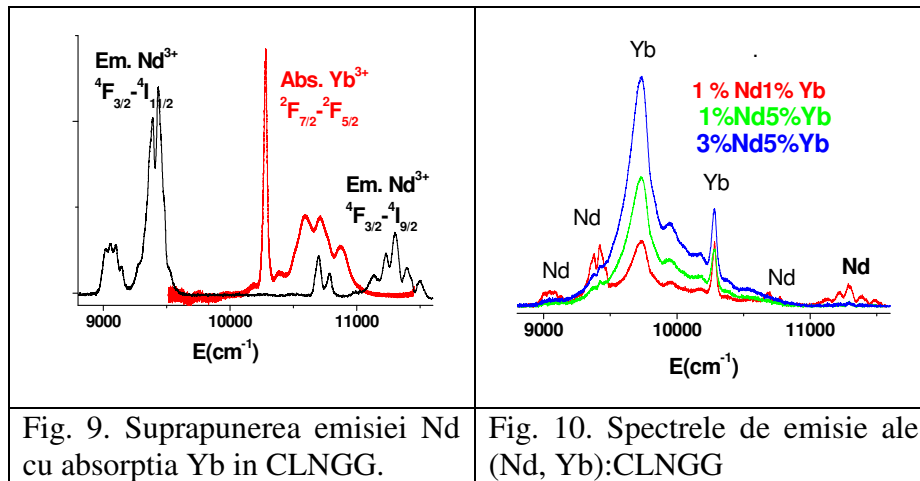
Aceste date arată că în cazul ceramicilor cu 1%Nd, concentrație uzuală în experimentele de laseri Nd:YAG cu pompaj solar, eficiența transferului de energie de la Cr la Nd este modestă (~ 52%), indiferent de concentrația de Cr, dar crește la ~ 77% pentru 2%Nd. Aceasta conduce însă la scăderea eficienței cuantice a emisiei Nd, de la 0.80 pentru 1%Nd la 0.58 pentru 2%Nd; totuși, produsul $\eta_{qe(Nd)}\eta_{ET(Cr-Nd)}$ care caracterizează efectul global al concentrației de Nd crește cu cca 10%, de la 0.41 la 0.44. În același timp creșterea C_{Nd} conduce la stimularea generării parazite de căldură. Influența acestor efecte asupra emisiei laser și generării de căldură va fi investigată în etapa următoare, împreună cu modalități de control a ei, în particular prin co-dopare cu Yb^{3+} .

Detalii despre aceste rezultate pot fi găsite în lucrările : V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe and A. Ikesue , “Emission sensitization processes involving Nd in YAG”, *J. Luminesc.*, 7 May 2015 [doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.045](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.045) și V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe and A. Ikesue, „Spectroscopic and de-excitation properties of (Cr,Nd):YAG transparent ceramics”, (trimisă spre publicare) și comunicarea V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, *Spectroscopic and de-excitation properties of (Cr, Nd): YAG ceramics*, 9th Int. Conf. on 4f elements, ICFE 2015, Oxford, 6-9 sept. 2015

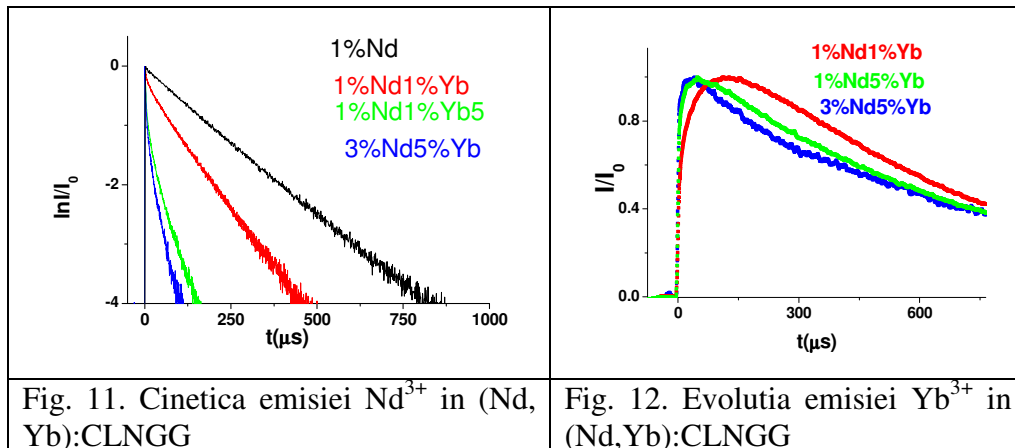
2.3. Procesele de sensibilizare a emisiei in sisteme dezordonate compozitional.

S-au continuat cercetarile privind caracteristicile proceselor de sensibilizare a emisiei Yb^{3+} in granatii cu dezordine intrinseca din familia calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG) in care caz, asa cum sugereaza cercetarile anterioare ale caracteristicilor spectrale Nd^{3+} si Yb^{3+} simplu dopati in cristale si ceramici translucide de CLNGG, suprapunerea emisiei Nd^{3+} si absorbtiei Yb^{3+} (Fig. 9) este mult mai mare decat in YAG si aceasta creaza premisele pentru microparametri mai mari ai transferului de energie neradiativ $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Spectrele de emisie ale ceramicilor (Nd,Yb):CLNGG cu diferite concentratii de Nd si Yb la pompaj in ionul Nd^{3+} cu un laser cu Ar in cw prezentate in (Fig. 10) arata in domeniul de emisie al Yb^{3+} si linii de emisie intense ale Nd^{3+} in proba cu 1%Nd1%Yb. Cu cresterea concentratiei Yb, raportul relativ al emissilor se schimba; la 5 at.%Yb emisia Nd^{3+} este neglijabila, spectrul fiind dominat de emisia Yb; evidentiindu-se prezenta transferului de energie $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.



Prezenta transferului este confirmat si de accelerarea cineticii emisiei nivelului $^4\text{F}_{3/2}$ al Nd^{3+} (Fig. 11) si de evolutia emisiei Yb^{3+} ce prezinta timpi de urcare (rise-times) dependenti de compozitie (Fig. 12).



Analiza cineticii emisiei Nd^{3+} pentru diferite concentratii de Yb^{3+} arata ca in cazul 1%Nd-5%Yb eficienta transferului de energie poate ajunge la ~80%. O trasatura importanta este ca, spre deosebire de excitarea directa in Yb, care are caracter quasi-selectiv, cea prin transfer de la Nd conduce la emisia tuturor centrilor structurali ai Yb^{3+} , cu perspectiva generarii unor pulsuri laser mai scurte.

VALORIFICAREA REZULTATELOR

I. LUCRARI PUBLICATE IN REVISTE COTATE ISI IN 2015

1. V. Lupei, A. Lupei, "Nd:YAG at its 50th anniversary: still to learn" , J. Luminescence. 29 April 2015 [doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.045](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.045)
2. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe and A. Ikesue, "Emission sensitization processes involving Nd in YAG", J. Luminescence., 7 May 2015 [doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.045](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.045)
3. A. Lupei, V. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu, Structure and temperature effects on Nd^{3+} spectra in polycrystalline mixed scandium aluminum garnets $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$, Optical Materials, **47**, 465–472 (2015)

II. LUCRARI PUBLICATE IN REVISTE NE-COTATE ISI

1. V. Lupei, A. Lupei, "Concentration and pump intensity effects in the emission of Nd laser materials", Studia Univ. Babes-Bolyai Cluj **60**, 31-44 (2015)

III. COMUNICARI LA CONFERINTE INTERNATIONALE

1. V. Lupei , A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Spectroscopic and de-excitation properties of (Cr, Nd): YAG ceramics", 9th Int. Conf. on 4f elements, ICFE 2015, Oxford, 6-9 sept.2015.
2. V. Lupei, A. Lupei , S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu "Compositional disorder effects in the spectra of Nd^{3+} in $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ceramics", 9th Int. Conf. on 4f elements, ICFE 2015, Oxford, 6-9 sept. 2015.

IV. CARTI

1. Capitolul "Laser Materials: Relationship between Materials and Laser Properties" de V. Lupei in "Reference Module in Materials Science and Engineering", M. Nicholls Ed., Elsevier Ltd. (in print)

V. REZULTATE NEPUBLICATE

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

2 XII. 2015

Director proiect
Dr. Voicu Lupei