

## RAPORT SINTETIC PENTRU PERIOADA 2012-2016

Proiect PN-II-ID-PCE-2011-3-0822, Contract 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).**

### **Obiective**

**2012** Caracterizarea proceselor de sensibilizare in sisteme cu emisie de banda ingusta

**2013** Sensibilizarea emisiei in infrarosu cu excitare in albastru-violet-ultraviolet.

**2014.**Sensibilizarea emisiei in sisteme cu dezordine intrinseca

**2015** Sensibilizarea emisiei in sisteme de tip solutii solide

**2016** Modelarea emisiei laser sensibilizate si evaluarea potentialului pentru emisie de energie inalta sau emisie laser pompata solar sau convertori ai radiatiei solare.

## **REZULTATELE PRINCIPALE (2012-2016)**

### **1.Selectia materialelor active**

Selectia materialelor active s-a bazat pe date din literatura si pe rezultate preliminare din cercetarile anterioare ale echipei de cercetare:

-ioni activi laser:ioni din grupa pamanturilor rare RE<sup>3+</sup>, cu accent pe Nd<sup>3+</sup> si Yb<sup>3+</sup>.

-ioni sensibilizatori bazati pe tranzitii f-f (Nd<sup>3+</sup> pentru Yb<sup>3+</sup>), tranzitii d-d (Cr<sup>3+</sup> pentru Nd<sup>3+</sup>) sau tranzitii d-f (Ce<sup>3+</sup> pentru Nd<sup>3+</sup>) in scheme de sensibilizare simple sau complexe (Ce-Cr-Nd, Cr-Nd-Yb)

-materiale gazda pentru ionul activ: materiale cu simetrie cubica cu structura ordonata (granati, in special granatul de itriu si aluminiu Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> –YAG, sesquioxizi Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sisteme cu dezordonare accidentală, sisteme cu dezordonare compozitionala de tip solutie solida (granati de gadolini-scandiu-galiu GS<sub>GG</sub> sau itriu-scandiu-aluminiu YSAG), sisteme complexe de tip solutie solida cu dezordonare intrinseca (granatul de calciu-litiu-niobiu-galiu CLN<sub>GG</sub> sau calciu-litiu-tantal-niobiu-galiu CLTNGG)

-sisteme capabile sa suprime amplificarea emisiei spontane in laserii cu Nd<sup>3+</sup> sau Yb<sup>3+</sup> cu pomaj transversal (granati sau sesquioxizi dopati cu Sm<sup>3+</sup>).

### **2. Prepararea materialelor**

Datorita simetriei cubice aceste materiale pot fi produse sub forma de policristale transparente prin tehnici specifice pentru ceramici folosind sinteza in stare solida urmata de sinterizare. Procesul implica amestecul omogen al oxizilor simpli, granularea prin uscare in jet, sinteza termica a compusului, compactizarea preliminara prin comprimare isostatica, sinterizarea. Ceramicile au granulatie relativ uniforma (zeci de microni) iar analiza de raze X confirma faza structurala unica, cu simetrie cubica. Unele dintre ceramici au fost obtinute printr-o colaborare cu World Lab Co., Ltd., Nagoya, Japonia. Pentru unele studii comparative au fost folosite si monocristale crescute prin metoda Czochralski.

### **3.Proprietatile spectroscopice ale ionilor dopanti**

**(Observatie. Figurile au fost numerotate in cadrul fiecarui paragraf si articolele sau comunicarile sunt citate conform listelor finale)**

#### **3.1. Proprietatile spectroscopice ale ionilor activi laser**

##### **3.1.1 Sisteme ordonate**

**3.1.1.A. Efecte ale concentratiei Nd si intensitatii excitarii asupra dinamicii si eficientei cuantice a emisiei Nd:YAG.**

Emisia laser de mare putere implica medii active cu concentratii inalte de Nd si pomaj de mare putere. Studiile anterioare asupra Nd: YAG au evideniat ca eficenta de emisie poate fi afectata de procese de

transfer de energie in interiorul ionilor activi, cu doua efecte majore: (i) conversia inferioara a excitatiei prin interactia intre un ion excitat si unul in stare fundamentala; (ii) conversia superioara prin interactia intre doi ioni excitati; Prin conversia inferioara intreaga excitatie initiala este pierduta prin procese de dezexcitare neradiativa, care o transforma in caldura, in timp ce in conversia superioara numai una dintre cele doua excitatii initiale este pierduta neradiativ in timp ce celalalt ion revine la starea initiala de excitatie. Intrucat generarea de caldura prin procese neradiative este principalul factor ce limiteaza cresterea puterii laserilor cu Nd, caracterizarea acestor procese este esentiala. Ambele procese depend in mod specific dar corelat de concentratia si distributia ionilor  $Nd^{3+}$  si de intensitatea excitatiei. Literatura de specialitate trateaza insa aceste procese ca independente si unice, la concentratii mici de Nd numai conversiei inferioare, in timp ce la concentratii mari si uneori pe intreg domeniul transferul de energie este atribuit exclusiv conversiei superioare. Pentru a clarifica acest aspect, in cadrul proiectului *a fost elaborat un model teoretic pentru dinamica emisiei*, ce permite luarea in considerare a ambelor procese. Pe baza acestui model au fost calculate eficientele cuantice, functie de fractiunea  $r(0)$  de ioni excitati prin pulsul initial, pentru cazurile cand este activ numai unul dintre procesele de conversie si pentru cazul cand actioneaza ambele procese. Rezultatele pentru 0.6 si 1%Nd in YAG sunt prezentate in Fig. 1 (a) si (b), pentru diferite rapoarte  $R$  intre parametrii de transfer de energie ce guverneaza cele doua tipuri de conversie. Cu ajutorul acestor eficiente cuantice a fost calculat coeficientul generarii de caldura (Fig.2)

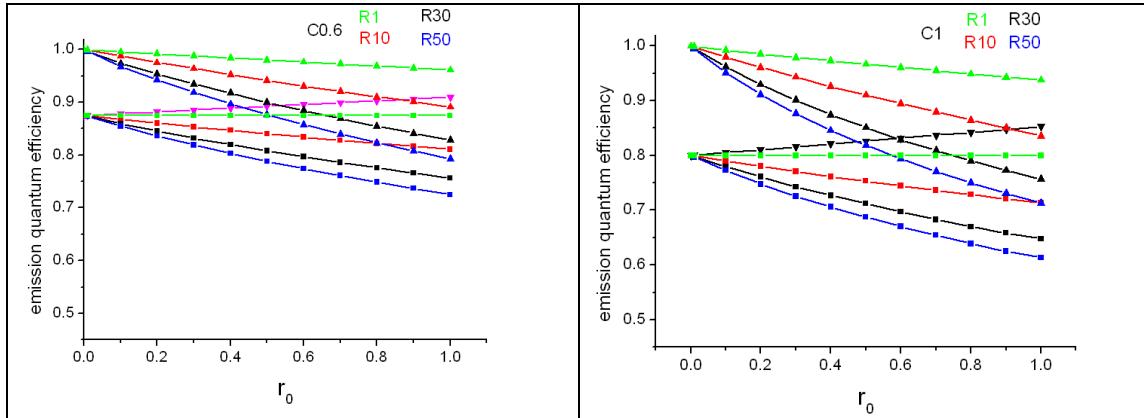


Fig. 1 Eficienta cuantica de emisie pentru 0.6 si 1%Nd:YAG pentru conversie inferioara ( $\nabla$ ) , superioara ( $\Delta$ ) si mixta ( $\square$ )

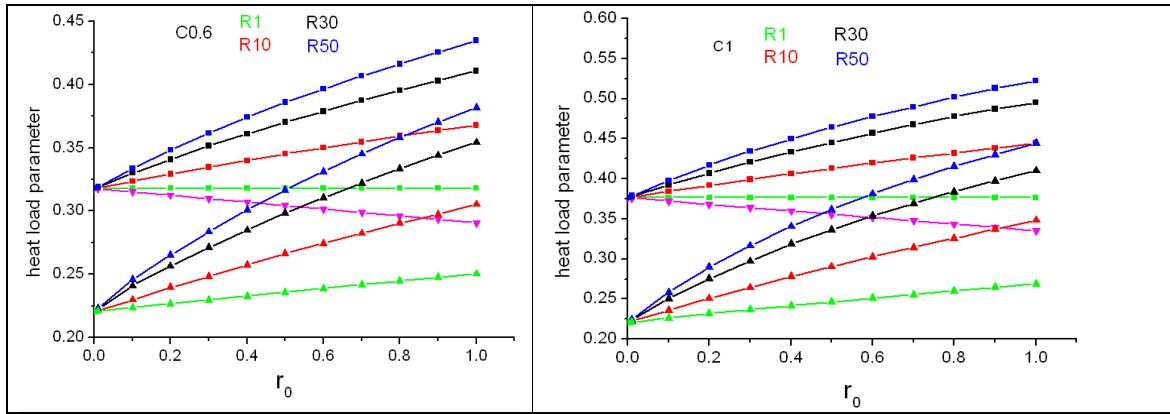


Fig. 2. Coeficientul de generare de caldura pentru diferitele tipuri de conversie de excitatie prin transfer de energie

Compararea datelor prezentate in aceste figuri cu datele experimentale arata ca acestea nu pot fi descrise prin modelul exclusiv al conversiei superioare. Intradevar acest model prezice pentru eficienta cuantica la nivel redus de excitare valoarea unitara, indiferent de concentratia Nd, fapt contrazis de experimentele laser si de generarea de caldura de catre ionii ce nu participa efectiv la emisia laser; in schimb, aceste date pot fi explicate prin efectul comun al celor doua tipuri de conversie.

Aceste rezultate subliniaza importanta esentiala a alegerii atente a concentratiilor de Nd si reducerii pragului de emisie pentru a diminua numarul de ioni excitati ce nu participa efectiv la emisia laser.

Detalii se pot gasi in lucrările sau comunicările din liste: [I.2], [II,1]

### 3.1.1.B. Proprietatile spectroscopice si de emisie laser la pompaj direct ale $\text{Nd}^{3+}$ in cristale de granat de gadoliniu-scandiu-galiu (GSGG)

Granatul de gadoliniu-scandiu-galiu  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (GSGG) prezinta rezistenta la actiunea radiatiilor ionizante si este de perspectiva pentru laserii ce lucreaza in conditii speciale. Cercetarile noastre evidențiaza ca in spectrul de absorbtie tranzitiile activate termic  ${}^4\text{I}_{9/2}(2) \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}(1)$  si  ${}^4\text{I}_{9/2}(3) \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}(2)$  sunt practic degenerate (883 nm) si ofera conditii pentru pompaj direct cu diode laser in nivelul emitor (Fig. 1). Testele de emisie laser (Fig. 2) arata ca intr-adevar, pompajul la 883 nm reduce pragul si creste panta eficientei emisiei laser la 1064 nm in regim continuu comparativ cu pompajul traditional la 807 nm, reducand si efectele termice (Fig. 2). Au fost evidențiate si caracteristicile emisiei in regim de comutare a factorului de caietate prin tehnici pasive si active in acest regim de pompaj.

Detalii se pot gasi in: [I.7], [III. 1]

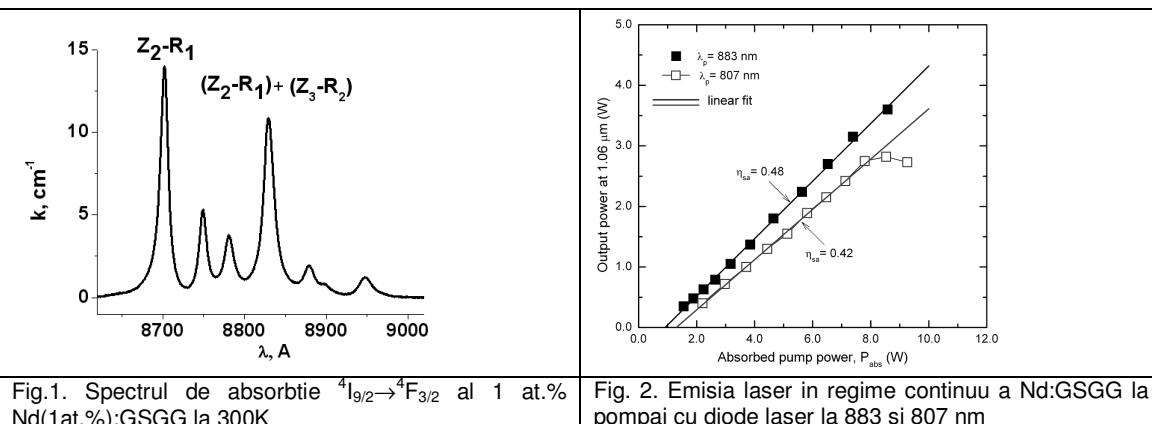


Fig.1. Spectrul de absorbtie  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$  al 1 at.% Nd(1at.%) : GSGG la 300K

Fig. 2. Emisia laser in regim continuu a Nd:GSGG la pompaj cu diode laser la 883 si 807 nm

### 3.1.1.C. Nivelele de energie ale ionului $\text{Yb}^{3+}$ in YAG si sesquioxizi.

Desi ionul  $\text{Yb}^{3+}$  are o schema de nivele de energie foarte simpla, care ii confera potential pentru realizarea de laseri cu solid de mare performanta in regimuri variate de emisie laser, ea nu este complet elucidata pentru materiale laser importante, ca granatii sau sequioxizii. Situatia se explica prin ambiguitatile in identificare tranzitiilor pur electronice din spectrele optice ca urmare a interferentei liniilor vibronice; modalitatatile de rezolvare vor fi expuse la analiza efectelor interactiilor electron-fonon.. Detalii se pot gasi in: [I.13].

### 3.1.1.D. Ionul $\text{Pr}^{3+}$ in YAG

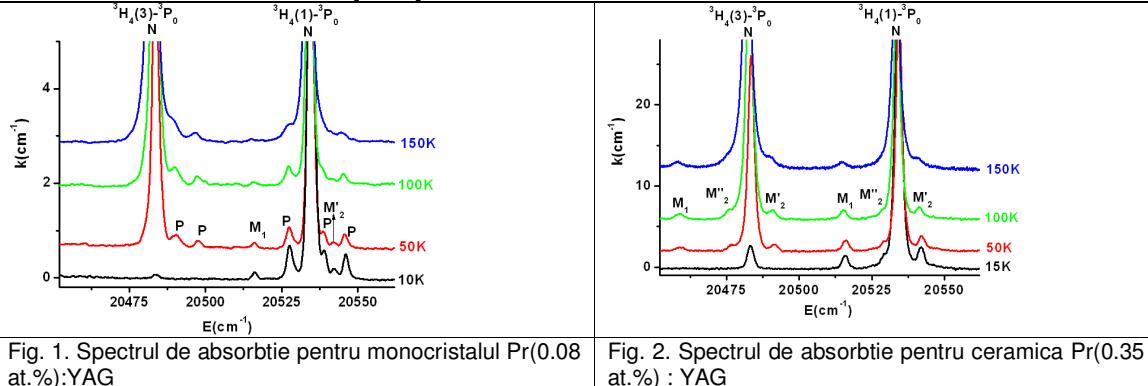
$\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  este ion ne-Kramers si in simetria  $D_2$  a pozitiei substitutionale in YAG tranzitiile de dipol electric intre unele dintre nivelele Stark ale multipletilor, de ex. intre al doilea Stark al multipletului fundamental,  ${}^3\text{H}_4(2)$ , situat la  $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$  deasupra celui fundamental  ${}^3\text{H}_4(1)$  si nivelul metastabil  ${}^3\text{P}_0$  sunt interzise, dar pot fi permise in simetrii mai joase. Cercetari anterioare asupra  $\text{Pr}^{3+}$  in cristale de YAG au evidențiat un numar mare sateliti in jurul liniilor principale, care au fost atribuite unor ioni  $\text{Pr}^{3+}$  in pozitii "minoritare" neidentificate, iar prezenta unei linii la  $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$  de linia  ${}^3\text{H}_4(1) \rightarrow {}^3\text{P}_0$  a condus la ipoteza unei posibile coboriri a simetriei locale a pozitiei ionului  $\text{Pr}^{3+}$  in ceramici.

Masuratorile comparative de absorbtie la diferite temperaturi pe monocristale si ceramici YAG cu diferite concentratii de Pr au evidențiat sateliti spectrali atribuiti  $\text{Pr}_Y^{3+}$  in pozitii normale, dar a caror camp cristalin este perurbat de prezenta unor defecte in vecinatate; doua tipuri majore de defecte au fost identificate, ioni de  $\text{Y}^{3+}$  in exces fata de compozitia ideală care intra in pozitii de  $\text{Al}^{3+}$  octaedric - antisites si alti ioni  $\text{Pr}^{3+}$  in pozitii vecine. Primul tip de defecte conduce la 4 sateliti P de egala intensitate, independenta de concentratia de Pr si sunt specifici cristalelor crescute din topitura. Al doilea tip de defecte produce satelitii M, a caror intensitate relativa depinde de concentratia Pr, si sunt prezenti in ambele tipuri de materiale. Spectrele de absorbtie de inalta rezolutie in vecinatatea tranzitiei  ${}^3\text{H}_4(1) \rightarrow {}^3\text{P}_0$  pentru cristale (concentratia Pr 0.08 at.%) si ceramici (0.35 at.%) sunt prezentate in Fig. 1 si 2 pentru diferite temperaturi. Satelitul  $M_1'$ , situat la  $\sim 18.5 \text{ cm}^{-1}$  de linia N a fost atribuit perechilor de ordinul I, iar satelitii  $M_2'$  si  $M_2''$  celor de ordinul II. Dependenta de temperatura arata

variatiile normale cu temperatura datorita schimbarilor in popularea termica a nivelelor  $^3H_4(1,3)$ , dar nu indica nici o linie la  $18\text{ cm}^{-1}$  care sa creasca cu temperatura, asa cum ar fi normal pentru o tranzitie de pe nivelul  $^3H_4(2)$ .

S-a elucidat structura principala de sateliti ai  $\text{Pr}^{3+}$  in YAG cristalin sau ceramic, si s-au adus argumente care infirma modelul posibilei coborari a simetriei pozitiei  $\text{Pr}^{3+}$  de la  $D_2$  datorita inlocuirii  $\text{Y}^{3+}$  cu  $\text{Pr}^{3+}$  si arata ca aceasta confuzie provine din coincidența nivelului  $^3H_4(2)$  cu pozitia satelitului  $M_1$  in tranzitia  $^3H_4(1) \rightarrow ^3P_0$ . Analiza altor tranzitii, ca  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$  sau  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  precum si spectrele de emisie ale celor doua nivele metastabile  $^3P_0$  si  $^1D_2$  confirmă aceasta concluzie.

Lucrare in curs de redactare si [III.15]



### 3.1.1.E. Ionul $\text{Sm}^{3+}$ in $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Ionul  $\text{Sm}^{3+}$  are emisie in domeniul vizibil (verde, rosu) care poate fi de interes pentru realizarea de fosfori sau de laseri cu solid. O situatie interesanta este cea a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  care ofera pentru substitutie cu RE<sup>3+</sup> doua pozitii cristaline, ambele cu coordinatie 6, dar cu simetrii diferite,  $C_2$  si  $C_{3i}$ , in proportie 3:1. Tranzitii de dipol electric pentru  $\text{Sm}^{3+}$  sunt permise numai pentru centrii  $C_2$ , fara reguli de selectie, in timp ce pentru centrii  $C_{3i}$  sunt permise numai tranzitii de dipol magnetic, cu reguli severe de selectie. S-au investigat caracteristicile spectrale ale  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramici translucide utilizand spectroscopia rezolvata in timp a spectrelor de emisie sau excitare. Desi dominate de tranzitii de dipol-electric ale  $\text{Sm}^{3+}$  in pozitii  $C_2$ , spectrele au relevant si prezenta  $\text{Sm}^{3+}$  in pozitii  $C_{3i}$ .

Nivelele Stark implicate in tranzitii de dipol magnetic  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2,7/2}$  si  $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{5/2,7/2}$  detectate pentru prima data in centrii  $C_{3i}$  ai  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , si prezентate in Tabela 1 evidențiaza despicarii in camp cristalin considerabil mai mari decat pentru ionii in centri  $C_2$ . Diferente similare apar si in timpii de viata la concnratii mici de  $\text{Sm}^{3+}$  pentru emisia nivelului  $^4G_{5/2}$ , 8.4 ms si respectiv 1.48 ms.

Detalii se pot gasi in: [I.3], [III.2]

Au fost deasemenea studiate si efecte de J-mixing care inflenteaza puternic nivelele in vizibil ale  $\text{Sm}^{3+}$  in sesquioxizi, detalii pot fi gasite in : [I.5], [I.6], [III.3], [III.4]

Tabela 1. Schema parciala de nivele ale  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic si despicari maxime  $\Delta E_{\max}$

| Multiplet   | $C_2$ Nivele Stark ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta E_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $C_{3i}$ Nivele Stark ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta E_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------|---|--|--|--|
| $^6H_{5/2}$ | 0, 205, 465                             | 465                                    | 0, 340, 608                                | 608                                    |
| $^6H_{7/2}$ | 1110, 1333, 1358, 1529                  | 419                                    | 1257, 1536, 1706, 1798                     | 541                                    |
| $^6H_{9/2}$ | 2310, 2452, 2533, 2602, 2748            |  |  |  |
| $^4G_{5/2}$ | 17557, 17828, 18052                     | 497                                    | 17698, 17975                               |  |

### 3.1.2. Ioni activi laser in sisteme dezordonate de tip solutie solida.

#### 3.1.2.A. Efecte de dezordine compozitionala in spectrele $\text{Nd}^{3+}$ in granatii micsti de Sc si Al.

S-au obtinut date spectrale noi din investigarea la temperaturi joase a granatilor micsti de scandium si aluminiu  $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x=0-2$ ) ceramici translucide dopate cu  $\text{Nd}^{3+}$ , sisteme importante pentru pulsuri laser scurte (fs) sau emisie la doua lungimi de unda. Astfel, s-au investigat:

- efecte de compozitie si temperatura, deplasari de linii, schimbari de forma si largimi, asociate efectelor structurale (sau temperaturii) induse de inlocuirea  $\text{Al}^{3+}$  in pozitii octaedrice ale  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  cu

ioni mai mari de  $\text{Sc}^{3+}$ . S-au analizat structurile de nivele energetice intr-un model "quasi-centru" in termenii efectelor nefelauxetic si de camp cristalin.

- *structura de multicentru* (reportata pentru prima data conexiunea caracteristicilor spectrale cu structura locala) atribuita perturbatiilor de camp cristalin determinate de ocuparea mixta a primei sfere de coordinatie octaedrice cu ioni de  $\text{Sc}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  si *largirea neomogena* determinate de efectele perturbatoare ale sferelor de coordinatie octaedrice mai indepartate. Datele au relevat deplasarea dependenta de parametrul structural  $x$  a liniilor de absorbtie si emisie ale  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  la 10 K si schimbarea formei si largimii lor (Fig. 1, 2). 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  $\text{Nd}^{3+}$  in YAG, liniile  $S_1$ ,  $S_2$  sunt clar rezolvate in cateva tranzitii.

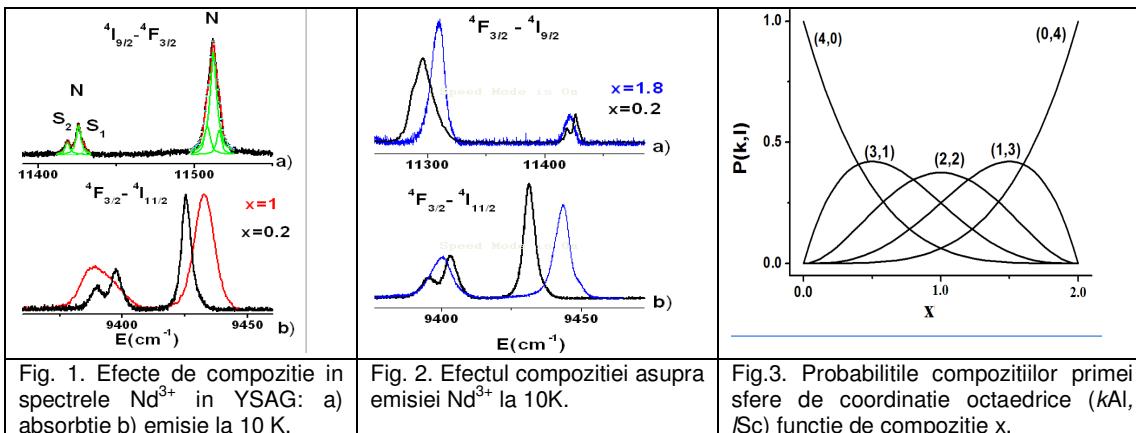


Fig. 1. Efecte de componizie in spectrele  $\text{Nd}^{3+}$  in YSGA: a) absorbtie b) emisie la 10 K.

Fig. 2. Efectul componiziei asupra emisiei  $\text{Nd}^{3+}$  la 10K.

Fig.3. Probabilitatile componizitilor primei sfere de coordinatie octaedrice ( $k\text{Al}$ ,  $l\text{Sc}$ ) functie de componizie  $x$ .

Structura de multicentru a fost analizata pe baza unui model statistic, conform caruia formele asimetrice ale liniilor sunt asociate cu structuri de multicentre determinate de ocuparea mixta a celor 4 pozitii octaedrice vecine ionului de  $\text{Nd}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Sc}^{3+}$  cu raze ionice mai mari (0.745 Å) decat  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å). Fig. 3 prezinta probabilitatile calculate de ocupare, cu diferitele componizitii ( $k\text{Al}^{3+}/l\text{Sc}^{3+}$ ) cu  $k+l=4$ , a primei sfere de coordinatie octaedrica functie de continutul de Sc. Pentru  $x=0.2$ , componizia (4, 0) cu 4  $\text{Al}^{3+}$  (YAG) este dominantă, cu probabilitate 0.6561, iar satelitii  $S_i$  au fost atribuiti unui centru  $\text{Nd}^{3+}$  perturbat cu o vecinatate octaedrica (1Sc,3Al) si cu probabilitate 0.2916. Sferele de tipul (2, 2), (3, 1) si (1, 3) determina largimile cele mai mari la  $x=1$ .

Datele spectrale au demonstrat ca ceramica cu componizia  $x=1$ ,  $\text{Y}_2\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ , prezinta cel mai mare potential pentru generarea de pulsuri scurte si emisie accordabila. Datele au aratat deosemenea ca emisia la doua lungimi de unda este un efect de variație componizitie-temperatura si nu efectul unui process de transfer intercentre cum au presupus unii autori.

Detalii se pot gasi in: [I.9], [III.13]

### 3.1.3. Sisteme cu dezordine structurala intrinseca

#### 3.1.3 A. Ionii $\text{Nd}^{3+}$ si $\text{Yb}^{3+}$ in granati micsti CLNGG si CLTNGG

Generarea de pulsuri ultrascurte (sub-picoseconde) necesita benzi de emisie foarte largi. Ca urmare, se acorda atentie sporita materialelor cristaline cu structura dezordonata si cu conductibilitate termica buna. O clasa de perspectiva ar putea fi granatii de calciu-litu-niobiu-galiu, a caror simetrie cubica permite realizarea de ceramici transparente. In acesti granati  $\text{Ca}_3\text{Li}_y\text{Nb}_{(1.5-y)}\text{Ga}_{(3.5-2y)}\text{O}_{12}$ , ionii  $\text{RE}^{3+}$  substituie  $\text{Ca}^{2+}$ , iar compensarea de sarcina se face prin alegerea potrivita a proportiei de  $\text{Li}^+$  si  $\text{Nb}^{5+}$  care ocupa pozitii octaedrice ale granatului, precum si cea a Ga, care ocupa cu precadere pozitii tetraedrice. Aceasta impune componizitie diferita a materialului gazda pentru fiecare concentratie de RE. Ocuparea aleatorie a pozitiilor octaedrice determina dezordine si diferente in potentialul de camp cristalin ce actioneaza asupra  $\text{RE}^{3+}$ . Componizia primei sfere (4 pozitii) determina structura multicentru a spectrelor, in timp ce efectul sferelor mai indepartate determina largirea neomogena.

Cercetarile in cadrul acestui proiect au permis determinarea componizitiei structurale celei mai probabile pentru diferite concentratii de Nd sau Yb pornind de la spectrele de absorbtie de temperaturi joase: componizia dominanta a acestei sfere de coordinatie este 4Nb, urmata de 3Nb1Li; la 300K apar benzi largite omogen. Fig. 1 prezinta absorbtia pentru 4.3 at.%Yb:CLNGG la 10 si 300K; la 10K linia de absorbtie  $^2\text{F}_{7/2}(1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(1)$  (insert) prezinta structura. Largimea mare a acestei benzi de absorbtie (~3 nm) permite pompaj direct cu diode laser si deci emisie laser cu defect cuantic foarte mic. In acelasi timp, spectrul de emisie (Fig. 2) prezinta o banda intensa de emisie (tranzitia  $^2\text{F}_{5/2}(1) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(3)$

a carei largime e de 20 nm la 300K. Cercetarile noastre au permis identificare conditiilor in care laserii cu mediu activ Yb:CLNGG ar putea permite generarea de pulsuri laser foarte scurte, in regiunea 50 fs. Aceste concluzii au fost confirmate prin obtinerea de emisie laser cu pulsuri de 55 fs [Y. Zhang, *Opt. Express* 22, 5635 (2014), J. M. Seres, *Opt. Mat. Express* 6, 5635 (2016)] in regim de blocare a modurilor pasiv, cele mai scurte pentru un mediu activ cu simetrie cubica, care poate fi fabricat la dimensiuni mari sub forma de ceramica transparenta. Studiile ulterioare au aratat ca largimea banzii de emisie poate fi crestuta prin inlocuirea unei parti din ionii Nb<sup>5+</sup> cu Ta<sup>5+</sup> (CLNTGG).

Detalii se pot gasi in: [I.1].

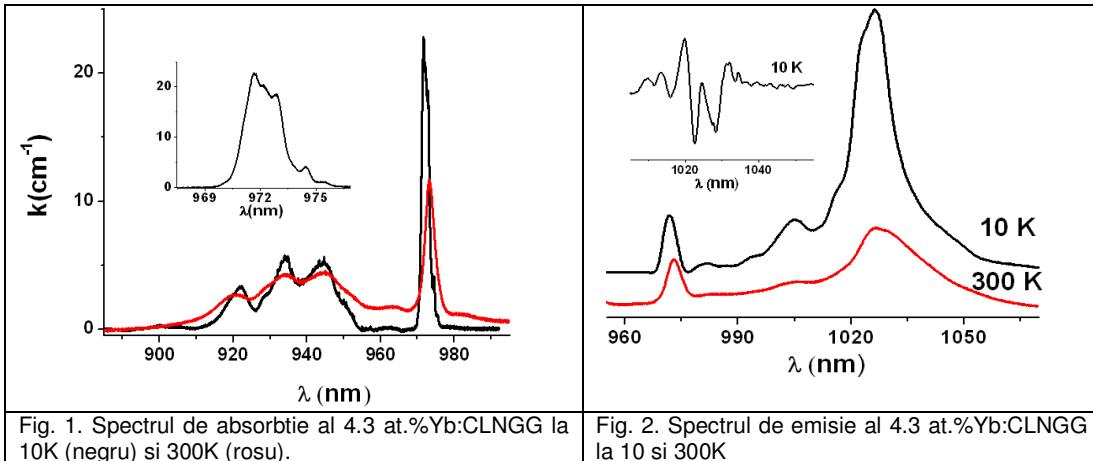


Fig. 1. Spectrul de absorbtie al 4.3 at.%Yb:CLNGG la 10K (negru) si 300K (rosu).

Fig. 2. Spectrul de emisie al 4.3 at.%Yb:CLNGG la 10 si 300K

### 3.2. Proprietati spectroscopice ale sistemelor pentru suprimarea amplificarii emisiei spontane

#### 3.2. 1 Ionul Sm<sup>3+</sup> in granati si sesquioxizi

Amplificarea emisiei spontane (ASE) este un factor major de limitare a puterii laserilor cu mediu activ de mari dimensiuni pompati transversal. O solutie pentru suprimarea ASE este considerata invelirea mediului activ cu un material care absoarbe eficient emisia spontana. In cazul mediilor dopate cu Nd si Yb, materiale de perspectiva sunt considerate aceleasi materiale gazda ca mediu activ, dopate cu ionul Sm<sup>3+</sup>, care pot fi fabricate prin tehnici ceramice sub forma de materiale compozite. Emisie spontana a Nd<sup>3+</sup> cea mai intensa in YAG fiind  $^4F_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{11/2}(3)$ , in regiunea 1064 nm, in timp ce in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emisiile cele mai intense sunt la 1074 nm ( $^4F_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(1)$ ) si 1079 nm ( $^4F_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(2)$ ).

Desi datele spectroscopice asupra Sm<sup>3+</sup> in YAG nu indica nici o absorbtie rezonanta in Sm<sup>3+</sup> in domeniul 1064 nm, studiile de emisie laser au aratat ca utilizarea YAG dopat cu concentratii mari de Sm (5%) poate suprima sau diminua ASE datorita unei absorbtii reziduale in marginea benzii de absorbtie  $^4H_{5/2}(1) \rightarrow ^4F_{9/2}(5)$ , a carei valoare de varf este la 1065.5 nm. Identificare naturii acestea este importanta pentru optimizarea procesului de absorbtie a emisiei Nd<sup>3+</sup>. Cercetarile noastre asupra ceramicilor Sm:YAG arata ca la temperaturi scazute liniile de absorbtie sunt acompaniate de un satelit bine rezolvat (M), a carui intensitate relativa creste cu concentratia, deci poate fi atribuit perechilor de ioni Sm<sup>3+</sup> in pozitii vecine, iar emisia la 1064 nm in Nd:YAG este aproape coincidenta cu satelitul M al liniei  $^4H_{5/2}(1) \rightarrow ^4F_{9/2}(5)$ . La temperaturi ridicate rezolutia spectrala a absorbtiei Sm<sup>3+</sup> scade, dar datorita deplasarilor termice reduse ale celor doua tranzitii implicate absorbtia emisiei Nd (Fig.1), fiind favorizata si de largire termica omogena a linilor. Atribuirea acestei absorbtii perechilor de ioni Sm<sup>3+</sup> justifica utilizarea unor concentratii mari de Sm.

In cazul Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liniile de emisie ( $^4F_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(1)$ ) si ( $^4F_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(2)$ ) ale Nd<sup>3+</sup> sunt aproape coincidente cu liniile de absorbtie  $^4H_{5/2}(1) \rightarrow ^4F_{9/2}(1,2)$  ale Sm<sup>3+</sup> la temperaturi scazute, deci poate avea loc o suprimare eficienta a ASE. Cu cresterea temperaturii datorita deplasarii termice puternice a liniilor Sm<sup>3+</sup> (vezi mai jos) suprapunerea este mai slaba (Fig. 2), dar mai mare decat in YAG.

Ionul Yb<sup>3+</sup> in YAG nu are emisii spontane apropiate de liniile de absorbtie ale Sm<sup>3+</sup> si ca urmare acesta nu poate fi utilizat pentru suprimarea ASE. In Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exista o suprapunere a spectrului de absorbtie al Sm<sup>3+</sup> cu linia de emisie  $^2F_{5/2}(1) \rightarrow ^2F_{7/2}(4)$  a Yb<sup>3+</sup>, dar linia cea mai intensa, corespunzatoare emisiei  $^2F_{5/2}(1) \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$  nu este absorbita (Fig. 3), fapt ce poate face suprimarea ASE ineficienta.

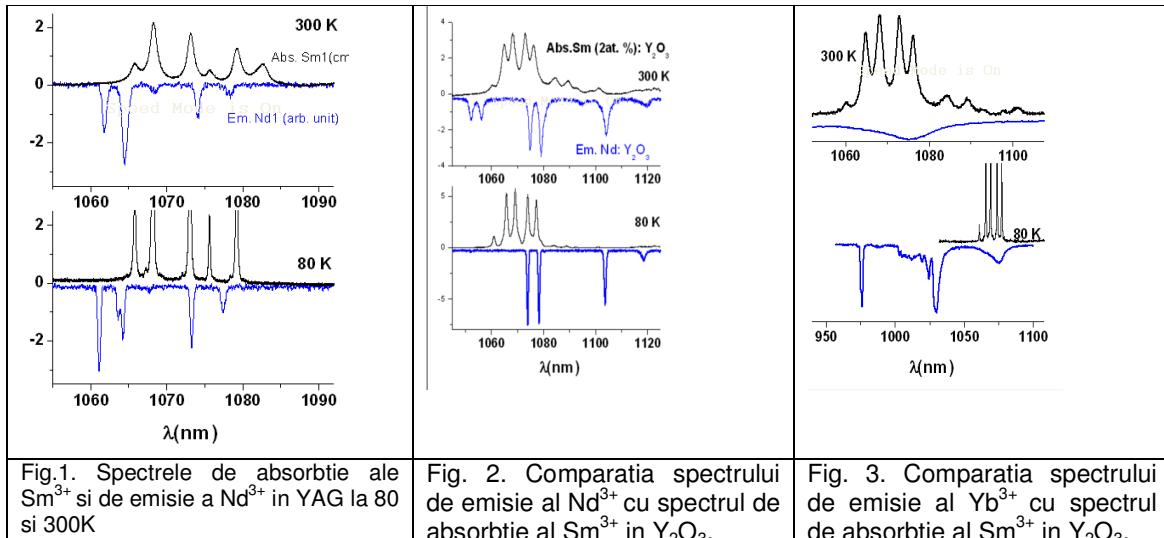


Fig.1. Spectrele de absorbtie ale  $\text{Sm}^{3+}$  si de emisie a  $\text{Nd}^{3+}$  in YAG la 80 si 300K

Fig. 2. Comparatia spectrului de emisie al  $\text{Nd}^{3+}$  cu spectrul de absorbtie al  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Fig. 3. Comparatia spectrului de emisie al  $\text{Yb}^{3+}$  cu spectrul de absorbtie al  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Rezultatele au fost comunicate [III.5], [III.8], [III.9],

### 3.3. Proprietatile spectroscopice ale ionilor sensibilizatori

#### 3.3.1. Ionul $\text{Cr}^{3+}$ in YAG

Spectrele optice ale ceramicilor Cr:YAG investigate in cadrul proiectului sunt similare cu cele raportate in literatură pentru monoscristale, cu exceptia absentei satelitilor datorati defectelor  $\text{Y}^{3+}$ (a) din prima si a doua sfera de coordinatie. Spectrele de absorbtie sunt dominate de cele doua benzi largi (~70 nm) si intense datorite tranzitiilor  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  cu maximul la 450 nm si  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  (690 nm). La excitare in aceste benzi spectrele de emisie sunt dominate de tranzitii de la cele doua componente  $\text{R}_1$  si  $\text{R}_2$  (14552 si 14572 nm) ale nivelului excitat  $^2\text{E}$ , acompaniate de sateliti vibronici. Cu cresterea temperaturii intensitatea emisiei din  $\text{R}_2$  creste, iar satelitii vibronici se aduna intr-o banda larga ce se extinde spre 800 nm, cu contributii crescande ale emisiei de pe nivelele excitate  $^4\text{T}_2$  si  $^4\text{T}_1$ .

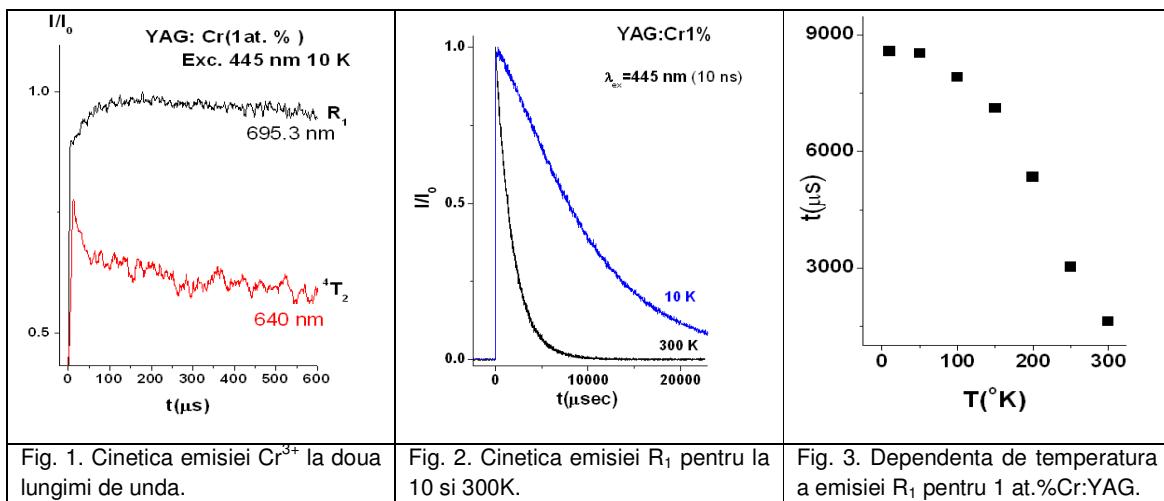


Fig. 1. Cinetica emisiei  $\text{Cr}^{3+}$  la doua lungimi de unda.

Fig. 2. Cinetica emisiei  $\text{R}_1$  pentru la 10 si 300K.

Fig. 3. Dependenta de temperatura a emisiei  $\text{R}_1$  pentru 1 at.%Cr:YAG.

Timpul de viata al emisiei dupa excitare (10 ns) la 445 nm depinde de temperatura si de concentratia de Cr. La 10K detectia emisiei la energii mai mari decat nivelul  $^2\text{E}$  pentru 1 at.% Cr prezinta un semnal slab, cu timpul de viata ~150  $\mu\text{s}$  (Fig. 1) care poate fi atribuit nivelului  $^4\text{T}_2$ , in timp ce emisia la 695.3 nm de pe nivelul  $\text{R}_1$  prezinta un timp de urcare ce corespunde unui mecanism de alimentare cu timp de viata 150  $\mu\text{s}$ , apoi evolueaza spre o cadere exponentiala cu timp de viata de 8.5 ms, usor mai scurt decat valorile comunicate in literatura pentru cristalul 0.1 at.%Cr:YAG (Fig. 2).

Aceasta comportare corespunde alimentarii nivelului  $^2E$  la pompaj 445 nm prin intermediul nivelului superior  $^4T_2$ . Cu cresterea temperaturii timpul de viata al emisiei scade (~1.65 ms la 300K) ca urmare a contributiei crescuta a nivelelor superioare populate termic (Fig. 2). Pentru ceramicile cu concentratii mai mari de Cr dezexcitarea devine ne-exponentiala, fapt ce reflecta prezenta unor mecanisme parazite (transfer de energie la perechi de ioni  $Cr^{3+}$  sau la urme reziduale de ioni  $Cr^{4+}$ ). Pentru ceramicile studiate in proiect aceste proces redus eficienta cuantica cu ~11 % pentru 1 at.%Cr si cu 30% pentru 3 at.% Cr.

Detalii se pot gasi in: [I.11], [III. 13]

### 3.3.2. Structura de multicentri in emisia in vizibil a $Ce^{3+}$ in YAG ceramic

Au fost evidențiate noi aspecte privind spectrele ceramicilor transparente  $Ce^{3+}$ :YAG, investigate in special pentru aplicatii ca scintilatori, in care defectele din materiale sunt importante. S-au investigat spectrele de absorbtie si de emisie  $5d \leftrightarrow 4f$  in intervalul 10-300 K (excitate la diferite lungimi de undă in vizibil) si cinetica emisiei. Spectrele si timpii de viata ai centrului principal  $Ce^{3+}$  in pozitii de  $Y^{3+}$  sunt similare cu cele raportate pentru  $Ce^{3+}$ :YAG monocristal. În încercarea de a releva centrii  $Ce^{3+}$  perturbati de defecte, au fost înregistrate spectrele de emisie  $5d \rightarrow 4f$ , excitate cu pulsuri 532 nm (5 ns). Spectrele  $5d \rightarrow 4f$  (Fig. 1) si cinetica emisiei (Fig. 2) (la diferite lungimi de undă) depind de temperatura, si releva cel putin trei tipuri de centri noi de emisie ai  $Ce^{3+}$  (I, II, III) in YAG ceramic.

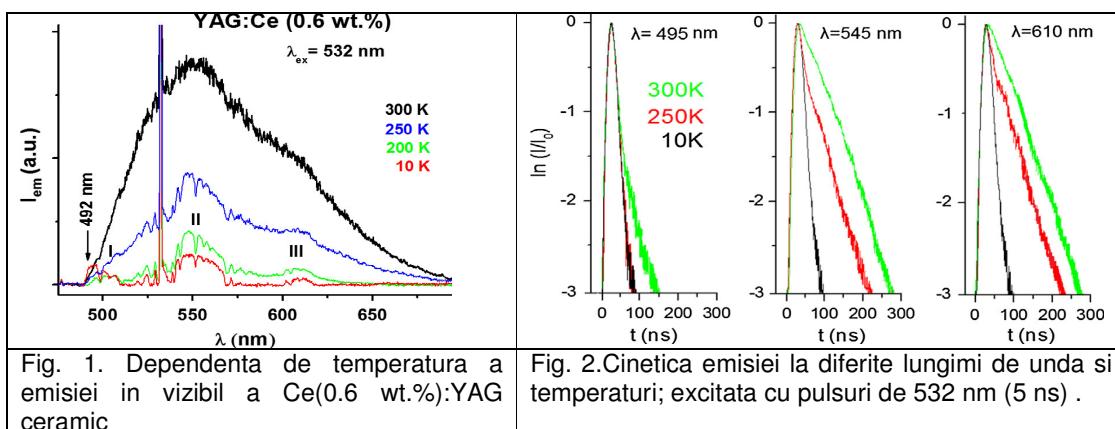


Fig. 1. Dependenta de temperatura a emisiei in vizibil a Ce(0.6 wt.%) :YAG ceramic

Fig. 2. Cinetica emisiei la diferite lungimi de unda si temperaturi; excitata cu pulsuri de 532 nm (5 ns) .

Centrii perturbati ai  $Ce^{3+}$  au fost analizati in termenii modificărilor structurale induse de dopajul cu  $Ce^{3+}$  asupra interactiei cu defecte, cum ar fi  $Y^{3+}$  in pozitii de  $Al^{3+}$ , reziduale in ceramic si structura multicentru a emisiei  $5d \rightarrow 4f$  a  $Ce^{3+}$  a fost corelată cu spectrele din infraroșu  $4f \rightarrow 4f$ . S-a dedus că prezenta neasteptată a unor astfel de defecte in ceramic  $Ce^{3+}$ :YAG ar putea fi favorizată de expansiunea pozitiilor octaedrice a grenatilor in vecinătatea ionilor de  $Ce^{3+}$ .

Detalii se pot gasi in: [I.8], [III, 11].

## 4. Efecte ale interactiei electron-fonon in spectrele ionilor $RE^{3+}$ in YAG si sesquioxizi

Pe langa interacțiile statice care domina structura spectrelor optice ale ionilor de pamanturi rare  $RE^{3+}$  in cristale sau ceramic, interacțiile cu vibratiile retelei determină efecte importante: largiri si deplasari ale liniilor electronice cu temperatura, sateliti vibronici, procese de dezexcitare neradiative sau procesele de transfer de energie asistate de fononi. In cursul derularii proiectului au fost abordate probleme neelucidate in sistemele studiate (Ce, Pr, Sm, Yb in YAG sau sesquioxizi), dar ne vom referi doar la aspecte mai putin abordate in literatura : deplasarea spre albastru a liniilor cu cresterea temperaturii, structura vibronica complexa si efectele proceselor de interacție electron-fonon cuasi-resonante, etc.

### 4.1. Deplasarea termica a liniilor spectrale ale $Sm^{3+}$ in ceramic: YAG si sesquioxizi

Studiul a evidențiat in spectrele (absorbtie si emisie)  $Sm^{3+}$  intre 10 K si 300 K in YAG si in sesquioxizi ( $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ) o dependenta complexa a pozitiei liniilor de: matrice, centru structural, tranzitie electronică. Daca liniile  $Sm^{3+}$  in pozitii  $D_2$  in YAG prezinta deplasari mici (Fig.1) , in

sesquioxizi s-au masurat deplasari mari spre albastru in absorbtie (de pana la  $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Fig. 2), si deplasari mici spre rosu sau albastru in emisie pentru centrii  $\text{C}_{2i}$ , in timp ce liniile centrilor  $\text{C}_{3i}$  (permise de dipol-magnetic) prezinta deplasari mici spre rosu (Fig. 3)

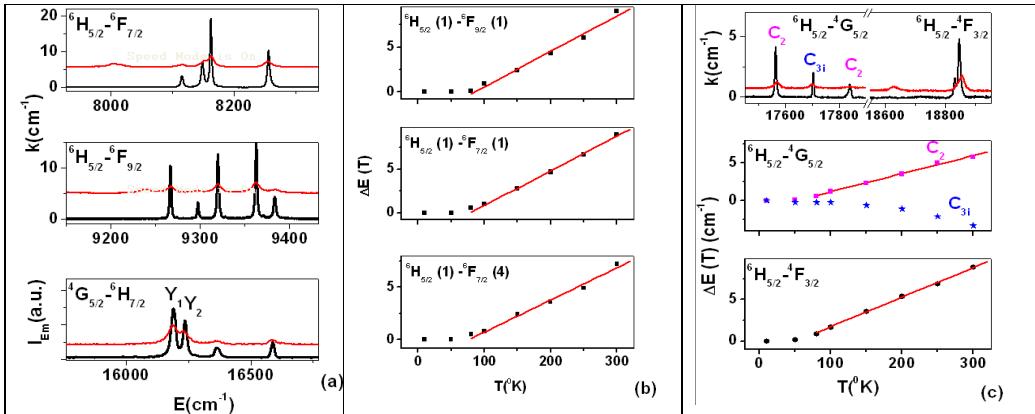


Fig 1 Spectre de absorbtie si emisie ale Sm :YAG la 10 (negru) si 300K (rosu).

Fig.2 Deplasarea termica relativ la 10 K, a absorbtiei centrului  $\text{C}_2$  al Sm in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Fig.3 Deplasarea termica a liniilor centrilor  $\text{C}_2$  si  $\text{C}_{3i}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Deplasarea termica este indusa de doua contributii: *statica* (data de schimbarea structurii geometrice a centrului activ datorita expansiunii termice) – neglijata in majoritatea lucrarilor si *dinamica* (datorita interactiei electron-fonon),  $\Delta E(T) = \Delta E^{dyn}(T) + \Delta E^{st}(T)$ . Modelele bazate pe cuplaj electron–fonon (in special cu fononi acustici) nu pot explica deplasarea spre albastru a liniilor zero-phononice. Competitia intre deplasarea statica spre albastru si cea dinamica spre rosu este specifica fiecarui ion, matrice, tranzitie optica. Efectul acestei competitii a fost descris cu o expresie teoretica propusa recent similara cu cea obtinuta in cazul proceselor Raman dinamice (utilizata in majoritatea investigatiilor de deplasari termice) dar cu doi parametri, care prezinta o dependenta lineară la temperaturi mari, cum s-a observat in cazul liniilor de absorbtie ale centrului  $\text{C}_2$  al  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pentru  $T > 100 \text{ K}$  (Fig. 2). Estimarile numerice implica date de presiune uniaxiala pentru estimarea contributiei statice, inexistentele pentru  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , din acest motiv diferentele intre diferiti centri ai  $\text{Sm}^{3+}$  in YAG sau  $\text{Y}_2\text{O}_3$  s-au explicat calitativ, prin specificitatea structurala a centrilor activi in cele doua materiale. Detalii se pot gasi in: [I.4], [III,3]

#### 4.2. Sateliti vibronici in spectrele $\text{Sm}^{3+}$ si $\text{Pr}^{3+}$ in YAG – interactii electron-phonon cuasi-resonante.

Investigatiile noastre de inalta rezolutie spectrala a emisiei in vizibil a  $\text{Sm}^{3+}$  in YAG ceramic la 10 K au evideniat unele aspecte, remarcate si in cristale, dar neelucidate. Astfel, spectrele de emisie  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{5/2,7/2,9/2}$  ale  $\text{Sm}^{3+}$ (0.65at.%) in ceramica transparenta de YAG prezinta pe langa liniile inguste zero-phononice si liniile cu o forma anomala (asimetrie sau despicate) marcate cu sageti in Fig. 1. Pe baza schemei procesului de emisie  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2}$  am observat ca forme anomale de liniile sunt prezente in tranzitii specifice la nivele Stark excitate ale multipletelor  $^6\text{H}_J$  ( $J=5/2, 7/2, 9/2$ ) (rosu in Fig. 2), situate fata de linia de nivelele fundamentale  $^6\text{H}_J(1)$  la energii apropriate de fononi Raman cu simetrie  $T_{2g}$  ai YAG-lui , respectiv 143.9, 219, 369.3,  $\text{cm}^{-1}$ . Fiecare linie asimetrica poate fi descompusa in doua componente Lorentz cu despiciari de  $\sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$   $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $\sim 8.5 \text{ cm}^{-1}$   $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$   $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ . Aceste forme de liniile sugereaza existenta unor procese de interactie electron-fonon cuasi-rezonant, ilustrat in Fig. 3. Daca doua stari electronice  $|f\rangle$  si  $|r\rangle$  cu  $\Delta_{f,r} = E_f - E_r > 0$  sunt in cvasi-resonanta cu un fonon  $\omega_0$ , interactia electron-fonon poate cupla cele doua stari pot fi cuplate de dand nastere la doua vibronice  $|\psi_1\rangle$  and  $|\psi_2\rangle$ . Linia de emisie  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  este despicata in doua componente  $I_1$ ,  $I_2$  si intensitatea ei  $I_{if}$  este redistribuita intre ele. Forma liniiei depinde de gradul de rezonanta  $\delta = |\Delta_{f,r} - \omega_0|$  si taria interactiei. Au fost estimati parametrii caracteristici pentru cele trei situatii prezentate in Fig. 2. Trebuie remarcat ca acest proces conduce la largirea liniilor si micsorarea intensitatii de pic si e important pentru utilizarea Sm:YAG ca fosfor .

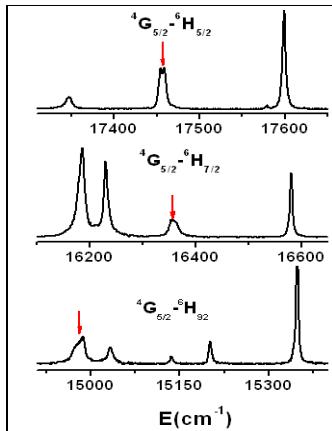


Fig. 1- Spectre de emisie a  $\text{Sm}^{3+}$  in YAG la 10 K.

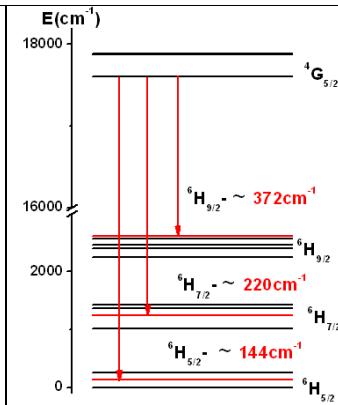


Fig. 2 Schema procesului de emisie  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$ .

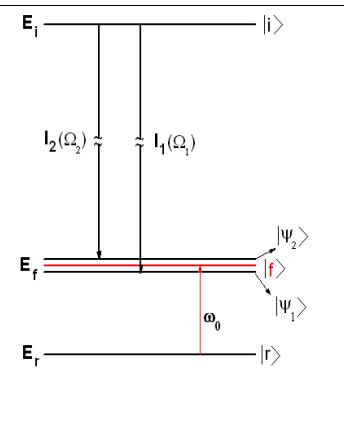


Fig. 3 Schema procesului de emisie cuasi-resonant.

Procese de interactie electron-fonon implicand interactii cuasi resonante cu mai multi fononi optici au fost identificate in spectrele  $\text{Pr}^{3+}$  in YAG si sunt importante in spectrele Yb in diverse matrici. Rezultate fac obiectul unei lucrari in curs de redactare : V.Lupei, A. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, A. Ikesue, « Structural and electron-phonon interaction effects in  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  spectra in YAG ceramics », si au fost comunicate Vezi Lista [III.15]

#### **4.3. Efecte ale interactiei electron-fonon in spectrele $\text{Yb}^{3+}$ in YAG si $\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic**

Spectrele complexe in infrarosu ale  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) sunt atribuite tranzitiilor interelectronice  ${}^2\text{F}_{7/2} \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ , acompaniate de sateliti vibronici relativ intensi. Separarea tranzitiilor electronice fiind dificila, exista mai multe modelari si scheme de nivele Stark propuse, mai ales in cazul Yb-in YAG si  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . In contradictie cu aceste modele recent a fost propusa o noua interpretare (V.Solomonov et al, J. Lumin. 169 (2016) 151) a spectrelor in care vibronicele sunt excluse arbitrar din spectrele  $\text{Yb}^{3+}$  in infrarosu si parte din liniile de absorbtie sau emisie ale Yb in YAG or  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramice sunt associate  $\text{Yb}^{2+}$ , cu stare fundamentala presupusa  $4f^{13}6s$ , fara argumente. Eliminarea ambiguitatilor ce pot fi induse de aceste interpretari este esentiala atat din punct de vedere fundamental cat si pentru controlul tehnologiilor de fabricatie a ceramicelor, avand in vedere importanta ceramicelor de YAG sau sesquioxizi dopate cu Yb. Intradevar,  $\text{Yb}^{2+}$  este present in probele ceramice netratate termic adevarat, dar spectrele acestei stari de valenta au fost studiate si in toate lucrurile precedente au fost asociate cu starea fundamentala  $4f^{14}$  si spectre in vizibil.

Pe baza unei serii de date spectrale noi ale Yb-dopat in YAG si  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramici, s-au evaluat cauzele care duc la varietatea de spectre publicate, in special legate de artefacte experimentale (imprastiri, reabsorptii, saturare de lini, etc.), si au fost analizate spectrele in termenii interactiei electron-fonon, aducandu-se argumente evidente ca spectrele din infrarosu ale Yb-in YAG si  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cristalin sau ceramic apartin exclusiv  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) si deasemenea informatii noi privind structura electronica sau natura vibronica a diverselor lini.

Dependenta de temperatura a spectrelor releva diverse tipuri de efecte ale interactiei electron-phonon: deplasarea spre rosu si largirea liniei zero-fononice cu temperatura (insert Fig. 1), si structura complexa electronica+vibronica a YAG :Yb in Fig.1. Analiza acestor date a permis separarea liniilor electronice si vibronice, explicand deces intensitatile liniilor electronice sunt similare cu picurile vibronice prin procese cuasi-resonante complexe. S-a demonstrat ca structura vibronica observata in spectrele de absorbtie la energii mari  $> 11300 \text{ cm}^{-1}$  poate fi asociata cu vibronice ale unor nivele inalte, permitand elucidarea naturii unor benzi observate in spectrele  $\text{Yb}^{3+}$  in YAG si posibilitatea excitarii cu diode la 882 nm a emisiei  $\text{Yb}^{3+}$  (Fig. 2). Remarcam ca probele analizate nu prezinta absorbtii in vizibil caracteristice  $\text{Yb}^{2+}$ , iar spectrele de la 300 K pot fi coerent explicate in termenii schemei de nivele Stark propusa pentru Yb: YAG in Tabela 2 si a picurilor vibronice. (Fig. 1,2) Rezultatele noastre privind Yb:YAG sunt in concordanta cu cele publicate recent de T. Bottger, et al Phys. Rev. B 94, (2016) Article Number:045134,

In cazul Yb: $\text{Y}_2\text{O}_3$  spectrele sunt complicate de prezenta a doi centri structurali si interactii electron-fonon puternice. Utilizand diverse modalitati de excitare ale  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic, cu dioda la 882 nm prin pompaj direct intr-o vibronica a  $\text{Yb}^{3+}$  sau indirect prin transfer de energie de la  $\text{Nd}^{3+}$  a permis separarea spectrelor  $\text{Yb}^{3+}$  in pozitii  $C_2$  si  $C_{3i}$  (Fig. 3) . In Tabela 2 sunt prezentate schemele de nivele electronice propuse pentru  $\text{Yb}^{3+}$  in YAG si  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

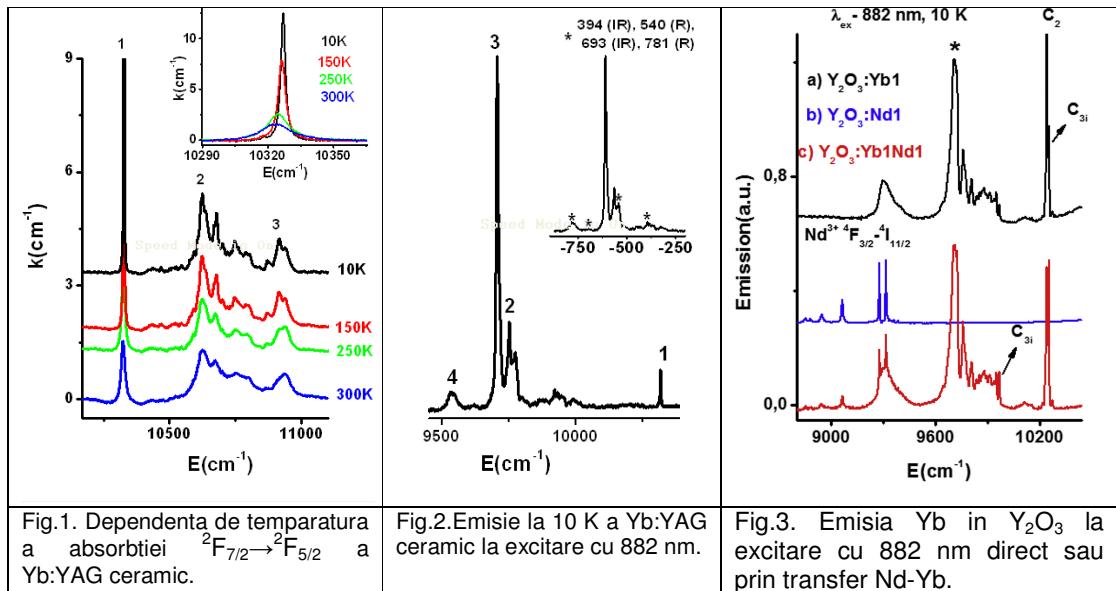


Tabela 2. Nivele Stark estimate petru multipletii  $^2F_{7/2}$  si  $^2F_{5/2}$  ai  $\text{Yb}^{3+}$  in YAG si  $\text{Y}_2\text{O}_3$

| Matrice                                | $^2F_{7/2}$ - Nivele Stark ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $^2F_{5/2}$ Nivele Stark ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--|---|---|
| YAG                                    | 0, 565, 610, 781                                | 10327, 10630, 10916                           |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{C}_2$    | 0, 340, 534, 946                                | 10242, 10518, 11028                           |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{C}_{3i}$ | 0, 279, 859, 1119                               | 10253, 10615, 11330                           |

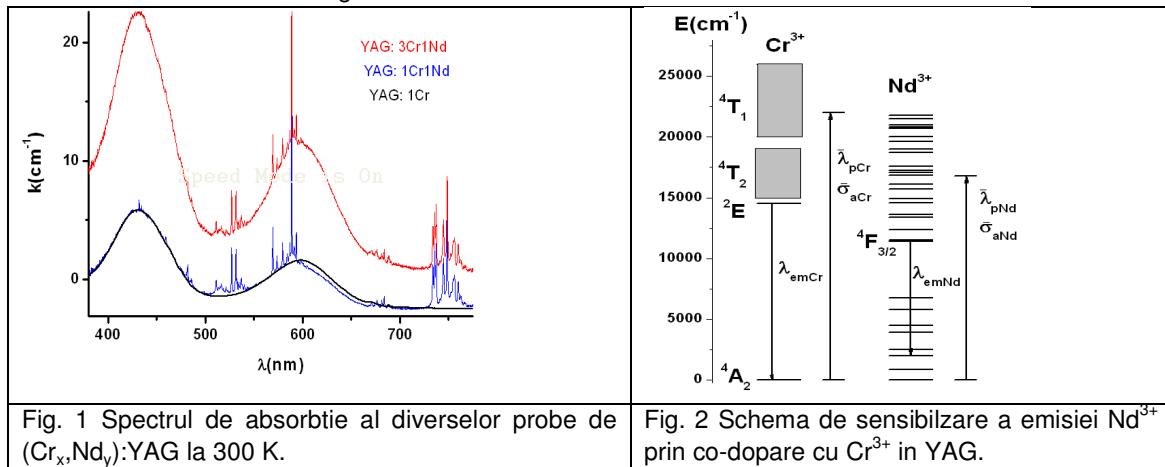
Detalii se pot gasi in: [I.13].

## 5. Sensibilizarea emisiei ionilor de pamanturi rare

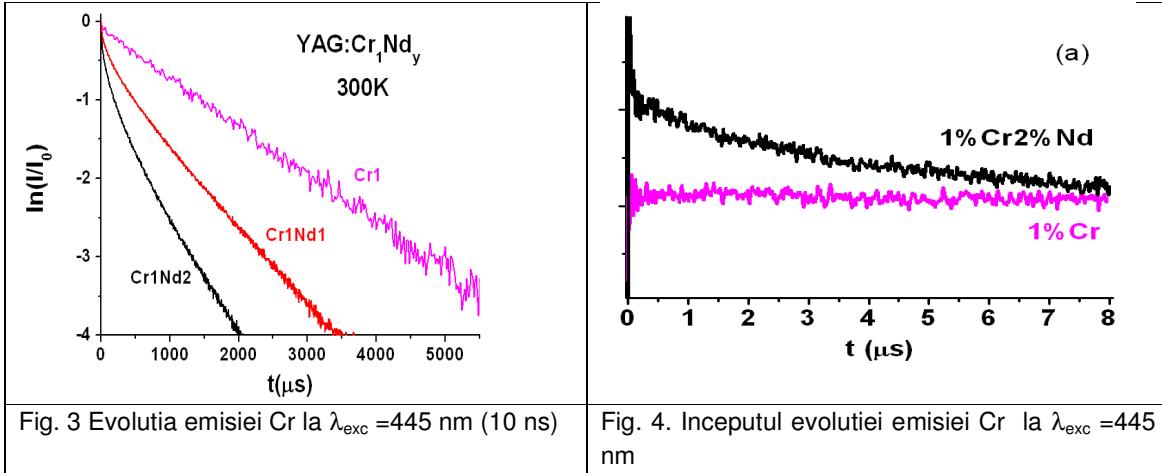
### 5.1. Procese de sensibilizare

5.1.1. Sensibilizarea emisiei  $\text{Nd}^{3+}$  in YAG prin co-dopare cu  $\text{Cr}^{3+}$

Co-doparea cu  $\text{Cr}^{3+}$  a ceramicii Nd:YAG creste considerabil absorbtia in domeniul vizibil (Fig. 1). Daca pentru 1 at.% suprapunerea spectrului de absorbtie cu spectrul radiatiei solare (sau a lampilor flash cu Xe) este de cca 13-14%, co-doparea cu 0.1 at.% Cr conduce la ~24%, iar pentru 1 at.% Cr la ~50% si la 75-80% pentru 3 at.%. La temperaturi joase emisia ionului  $\text{Cr}^{3+}$  este slab absorbita in grupul de nivele ( $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ) ale  $\text{Nd}^{3+}$  dar largirea liniei la temperaturi mai inalte conduce la absorbtie si in nivelele ( $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}(2)$ ), oferind conditii pentru transfer dependent de temperatura de la  $\text{Cr}^{3+}$  la  $\text{Nd}^{3+}$  conform schemei din Fig. 2.

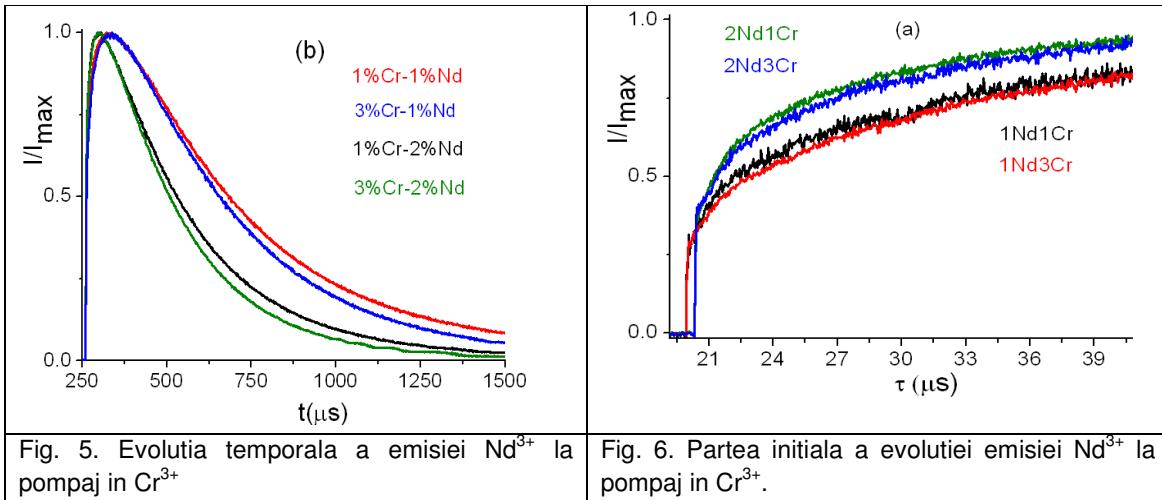


Caracteristicile acestui transfer pot fi extrase din dependenta de concentratiile de Cr si Nd a kineticii emisiei  $\text{Cr}^{3+}$  si  $\text{Nd}^{3+}$  la pompaj in  $\text{Cr}^{3+}$  (445 nm). Fig. 3 prezinta kinetica emisiei  $\text{Cr}^{3+}$  pentru ceramicile cu 1 at.%Cr si cu 1 si 2 at.%Nd; cresterea concentratiei de Nd accelereaza si modifica evolutia. Inregistrarea cu inalta rezolutie temporala la inceputul evolutiei evidenteaza caderea brusca a emisiei (Fig. 4), dependenta de concentratia de Nd. Aceasta evolutie arata ca transferul de energie este guvernat de actiunea comuna a interactiei de schimb, care domina transferul in interiorul perechilor Cr-Nd de ordinul I si II si interactiei dipol-dipol electric, care actioneaza in interiorul intregului sistem.



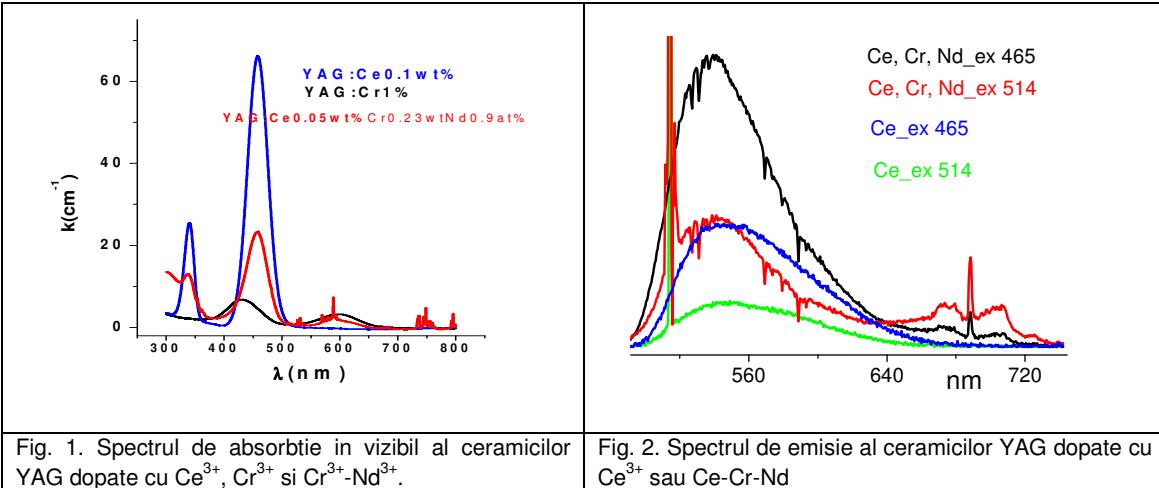
Modelarea matematica a evolutiei emisiei ionului de  $\text{Cr}^{3+}$  pentru 1 at.%Cr si 1 si 2 at.%Nd a permis calculul parametrilor de transfer si acestia au dat o buna descriere a evolutiei emisiei  $\text{Cr}^{3+}$  si pentru ceramicile cu 3 at.%Cr. O verificare suplimentara s-a facut prin evolutia emisiei ionului  $\text{Nd}^{3+}$  la pompaj in  $\text{Cr}^{3+}$  (Fig. 5). Aceasta arata o comporare tipica de evolutie a emisiei ionului acceptor, cu potrivire crescatoare de la 0 pana la o valoare maxima, urmata de o atenuare treptata. Conform modelarii matematice, evolutia acestei parti finale este determinata de cel mai lent dintre procesele de dezexcitare ale celor doi ioni. Durata lunga evidentiatea de experiment arata ca in acest caz ea este determinata de evolutia la timp lung a emisiei ionului de  $\text{Cr}^{3+}$ . Masuratorile de inalta rezolutie la inceputul evolutiei arata ca emisia  $\text{Nd}^{3+}$  la pompaj in  $\text{Cr}^{3+}$  are un salt initial brusc (Fig. 6), care este determinat de prezenta interactiei de schimb intre cei doi ioni. Parametrii transferului de energie determinati din aceste evolutii temporale au permis calculul eficientei cuantice a transferului de energie: acesta este practic independent de concentratia de Cr, dar creste cu cincinetatia de Nd, 53% pentru 1 at.%Nd si 77% pentru 2. at.%.

Detalii se pot gasi in: [I.11], [III.12], [III.7]



### 5.1.2. Sensibilizarea emisiei Nd prin co-dopare cu Ce si Cr.

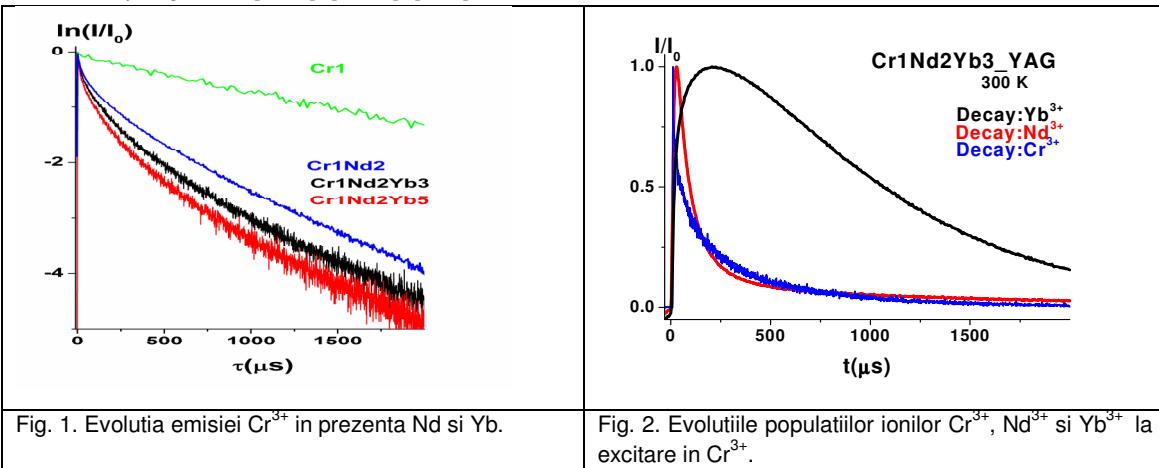
Ionul Ce<sup>3+</sup> prezinta benzi de absorbtie puternice in vizibil (340 si 465 nm) pe tranzitii f→d, care absorb eficient partea de energie inalta a radiatiei solare. Fig. 20 arata spectrul de absorbtie pentru Ce<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> si Nd<sup>3+</sup>, iar banda larga de emisie d→f cu maximul la 540 nm, care se suprapune parcial cu partea de energie inalta a benzii de absorbtie in <sup>4</sup>T<sub>2</sub> a Cr<sup>3+</sup> si cu mai multe linii de absorbtie ale Nd<sup>3+</sup> (Fig. 21) ofera conditii pentru transfer de energie la cei doi ioni. Evaluarea parametrilor de transfer arata ca acest proces de sensibilizare a emisiei poate fi utilizat pentru crestere eficientei laserilor cu pomaj solar sau cu lampi flash.



### 5.1.3. Sensibilizarea complexa a emisiei Yb<sup>3+</sup> prin co-dopare cu Cr si Nd.

Procesele de transfer de energie eficiente Cr→Nd si Nd→Yb in YAG sugereaza posibilitatea realizarii unui lant complex de sensibilizare Cr→Nd→Yb, care ar permite constructia de laseri care sa foloseasca proprietatile emisive deosebite ale Yb<sup>3+</sup> la pomaj de banda larga (solar, flash) imposibil de utilizat in sisteme dopate numai cu Yb. Cinetica emisiei ionului Cr (Fig. 1) in ceramici co-dopate numai cu Nd sau mixt, cu (Nd,Yb), arata ca, inafara asteptarilor, concentratia de Yb influenteaza aceasta evolutie. Acest lucru sugereaza existenta unui mecanism suplimentar de transfer direct Cr→Yb, in ciuda absentei unei suprapunerile evidente intre emisia Cr si absorbtia Yb. Aceste mecanisme complexe explica evolutiile emisilor celor trei ioni la excitare in ionul Cr<sup>3+</sup> (445nm, 10 ns), arata in Fig. 2.

Detalii se pot gasi in: [I, 11], [III,10], [III.7]



## **5.2. Emisia laser in sisteme sensibilizate**

Sensibilizarea modifica coeficientul de castig la semnal mic in emisia laser de la  $g_{0A} = \sigma_{effA} \tau_{effA} \eta_v \eta_{qdA}^{(l)} \eta_a P_i / (h\nu_l V)$  la  $g_{0S} = \sigma_{effA} \tau_{effA} \eta_v \eta_{qds}^{(l)} \eta_{aS} \eta_{ET} P_i / (h\nu_l V)$  unde indicii inferiori A si S se refera la ionul activ si respectiv la cel sensibilizator,  $\sigma_{eff}$  si  $\tau_{eff}$  sunt sectiunea eficace de emisie efectiva si timpul de viata efectiv,  $\eta_v$  este integrala de suprapunere a volumului pompat si modului laser,  $\eta_a$  este eficienta absorbtiei radiatiei de pompaj,  $P_i$  este puterea incidenta,  $\nu_l$  este frecventa emisiei laser,  $V$  volumul mediului activ, iar  $\eta_{qd}^l = \lambda_p / \lambda_l$  reprezinta defectu cuantic al emisiei laser in raport cu radiatia de pompaj. Ca urmare,  $g_{0S} = \gamma g_{0A}$ , unde  $\gamma = \eta_{aS} \eta_{ET} \lambda_{pA} / (\eta_a \lambda_{pS})$ , iar parametrii laser de generare libera sensibilizata exprimati in raport cu puterea incidenta devin  $P_{thS}^{(i)} = \gamma^{-1} P_{thA}^{(i)}$  pentru pragul emisiei si  $\eta_{slS}^{(i)} = \eta_{slA}^{(i)}$  pentru panta eficientei. In cazul emisiei Nd<sup>3+</sup> sensibilizat cu Cr<sup>3+</sup> pentru laserii cu pomaj solar sau cu lampa cu Xe, trebuie sa se tina seama ca la emisia laser participa atat ionii excitati prin transfer de energie de la Cr<sup>3+</sup>, cat si cei excitati direct prin absorbtia radiatiai de pompaj. Ca urmare, in acest caz  $P_{th} = (1 + \gamma)^{-1} P_{th,Nd}$ , iar panta eficientei  $\eta_{sl} = (1 + \gamma) \eta_{sl,Nd}$ . Sensibilizarea eficienta a emisiei laser presupune valori mari pentru parametrul  $\gamma$ , adica eficiente  $\eta_{aS}$  si  $\eta_{ET}$  mari. Pentru emisia Nd<sup>3+</sup> sensibilizata de Cr<sup>3+</sup> concentratiile de Cr si de Nd utilizate curent (0.1 si respectiv 1 at.%) in laserii cu pomaj solar nu permit valori mari pentru acestei parametri. Valori mari ale  $\eta_{aCr} \equiv \eta_{aS}$  se pot obtine crescand concentratia de Cr in limite rezonabile pentru a evita pierderi parazite prea mari: astfel, concentratii pana la 0.7-1 at.% care sa asigure cresterea coeficientului de suprapunere cu radiatia solara la 50% sunt tentante. Pe de alta parte, cresterea concentratiei Nd poate creste  $\eta_{ET}$  dar in acelasi timp reduce eficienta cuantica  $\eta_{qe}$  a emisiei Nd ; intrucat  $P_{th} \propto (\eta_{ET} \eta_{qe})^{-1}$ , peste o anumita valoare a concentratiei Nd reducerea lui  $\eta_{qe}$  poate contrabalanса efectul cresterii lui  $\eta_{ET}$  asupra pragului emisiei, desi nu va afecta panta eficientei, care nu depunde decat de  $\eta_{ET}$ . In plus, concentratii sporite de Nd pot creste absorbtia directa a radiatiei de pompaj. Cu datele din masuratorile noastre  $(\eta_{ET} \eta_{qe})^{-1}$  are valorile 2.4 si 2.24 pentru 1 si respectiv 2 at.%Nd, deci cresterea concentratiei de Nd la 2 at.% pastreaza pragul  $P_{th,Cr-Nd}^{(i)}$  aproape neschimbat, dar creste panta eficientei cu cca. 48%. Valorile mici ale parametrului de transfer si absorbtiei in Cr la concentratiile utilizate curent in laserii cu pomaj solar pot explica performantele relativ modeste in regim de sensibilizare.

Detalii se pot gasi in: [I.12], [III.7]

## **5.3. Generarea de caldura in sisteme sensibilizate**

Generarea de caldura care insoteste emisia laser poate fi caracterizata prin fractiunea din puterea absorbita transformata in caldura prin procese neradiative (interactia electron-fonon), adica prin coeficientul de incarcare termica  $\eta_h$ , astfel ca  $P_h = \eta_h P_a$ . In prezent emisia laser sub pompaj in ionul activ laser coeficientul  $\eta_{hA} = 1 - \eta_l (\lambda_p / \lambda_l) - (1 - \eta_l) \eta_{qe} (\lambda_p / \bar{\lambda}_A)$  implica aportul ionilor care se de-excite prin emisie laser si a celor care nu participa in acest proces; aceste doua categorii sunt delimitate de eficienta de emisie laser  $\eta_l = \eta_v (1 - P_{th} / P)$ , iar  $\bar{\lambda}_A$  este lungimea de unda efectiva a luminescenteii ionului activ, care tine seama de toate tranzitiile luminescente de pe nivelul emitator laser. Modelul fizico-matematic al procesului de sensibilizare elaborat in cadrul proiectului arata ca in cazul emisiei laser sensibilizate procesul de generare de caldura cuprinde si efectul defectului cuantic in sensibizator,  $\eta_h = 1 - (1 - \eta_{ET}) (\lambda_{pS} / \bar{\lambda}_{fS}) - \eta_{ET} [\eta_l (\lambda_{pS} / \lambda_l) + (1 - \eta_l) \eta_{qe} (\bar{\lambda}_{pS} / \bar{\lambda}_{pA})]$ . Astfel, pentru cazul emisiei laser la 1064 nm cu  $\eta_l = 0.8$  a Nd:YAG coeficientul de generare de caldura

$\eta_{hNd}$  pentru ionii Nd<sup>3+</sup> excitati direct de radiatia solara este 0.402 pentru 1 at.%Nd si 0.430 pentru 2 at.%Nd, in timp ce generarea de caldura de catre ionii excitati prin sensibilizare,  $\eta_{h,Cr-Nd}$  este 0.419 si respectiv 0.503 pentru cele doua concentratii de Nd. Diferenta mult mai mare fata de excitarea directa se explica prin cresterea eficientei de transfer care creste defectul cuantic efectiv global al procesului. In laserii pompati solar ambele contributii trebuie avute in vedere si puterea termica generata devine  $P_h = \eta_{h,Nd} P_{aNd} + \eta_{h,Cr-Nd} P_{aCr}$ . Un coefficient termic global poate fi definit ca  $\eta_h = P_h / P_a$ , cu  $P_a = P_{aNd} + P_{aCr}$ ; evident,  $\eta_h$  ia valori cuprinse intre  $\eta_{hNd}$  si  $\eta_{h,Cr-Nd}$ . Cercetarile raportate pentru laserii cu ceramici (0.1 at.%Cr, 1 at.%Nd):YAG nu evidentaaza (cu exceptia unor interpretari eronate) efecte termice deosebite. Acest lucru nu este surprinzator, intrucat in aceste conditii coeficientul  $\eta_h$  creste cu numai ~2% si deci cresterea lui  $P_a$  cu ~65% implica o crestere a  $P_h$  cu numai ~67% comparativ cu 1at.%Nd:YAG excitat in aceleasi conditii, care pot fi acomodata de montajul laser. Totusi, cresterea concentratiilor de Cr si Nd pentru imbunatatirea performantelor laser poate genera probleme datorita cresterii foarte mari a generarii de caldura. Cu valorile calculate  $\eta_h \approx 0.41$  si 0.5 pentru (0.7 - 1at.%Cr, 1at.%Nd) si (0.7 - 1at.%Cr, 2at.%Nd) cresterea puterii absorbite, de ~4.3 si respective ~5.3 ori va creste puternic  $P_h$  si aceasta poate compromite cresterea puterii laserilor daca nu se gasesc solutii pentru disiparea eficienta a ei si pentru controlul efectelor termice ale caldurii generate. Detalii se pot gasi in: [I.12], [III.6]

**In concluzie,** continutul activitatii si rezultatele obtinute confirmă ca obiectivele proiectului au fost realizate in totalitate, si avand in vedere prelungirea duratei contractului au fost abordate si subiecte noi legate de evolutia investigatiilor (din 2011) pe plan mondial in domeniu. Cercetarea a implicat si doi tineri doctoranzi: Hau Stefanie si Voicu Flavius.

## VALORIZAREA REZULTATELOR

### I. LUCRARI PUBLICATE IN REVISTE COTATE ISI (2012-2016)

- 1.V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, A. Ikesue, "Crystal field disorder effects in the optical spectra of Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-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<sup>3+</sup> in C<sub>2</sub> and C<sub>3i</sub> sites in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Appl. Phys. B. **108**, 909-918 (2012)
4. A. Lupei , V. Lupei, C. Gheorghe, Thermal shifts of Sm<sup>3+</sup> 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 Sm<sup>3+</sup> ions in YAG and cubic sesquioxide ceramics", Optical Materials **36** (2), 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 Sm<sup>3+</sup> ion doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> translucent ceramics, J. Alloys and Comp. **588**, 388-393 (2014)
7. 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, 045801 (2014)
- 8 .A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, Multicenters in Ce<sup>3+</sup> visible emission of YAG ceramics, Optical Materials, **37** (2014) 727–733,
9. A. Lupei, V. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu, Structure and temperature effects on Nd<sup>3+</sup> spectra in polycrystalline mixed scandium aluminum garnets Y<sub>3</sub>Sc<sub>x</sub>Al<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>, Optical Materials, **47**, 465–472 (2015)
10. V. Lupei, A. Lupei, "Nd:YAG at its 50<sup>th</sup> anniversary: still to learn" , J. Luminesc. **169** (2016) 426–439
11. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe and A. Ikesue , "Emission sensitization processes involving Nd in YAG", J. Luminesc., **170** (2016) 594–601
12. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Spectroscopic and de-excitation properties of (Cr,Nd):YAG transparent ceramics", Opt. Mater. Express **6**(2), (2016) 552-557
13. A. Lupei, V. Lupei, S. Hau, Vibronics in optical spectra of Yb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in YAG and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, Optical Materials (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.024>

## **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 INTERNATIONAUALE**

1. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, A. Ikesue, "Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> in C<sub>2</sub> and C<sub>3i</sub> sites of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", ICFE8, Aug. 26-31, 2012, Udine (Italy), OPT 23P
3. A.Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, "Electronic structure and energy transfer processes of Sm<sup>3+</sup> in sesquioxides", ICOM 2012, 3-6 sept, 2012, Belgrad, Serbia, 144
4. C. Gheorghe, A.Lupei, F. Voicu, C. Tiseanu, „Sm<sup>3+</sup> emission from different sites in Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> 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 Sm<sup>3+</sup>doped ceramic laser materials for ASE suppression", Poster AM4A.02 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
- 10.V. Lupei, A. Lupei, "Nd:YAG at its 50<sup>th</sup> anniversary: still to learn", „17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014)" Invited lecture I 31
11. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, „17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014)" “Perturbed centers in visible emission of Ce<sup>3+</sup>:YAG ceramic” Poster P 25
12. 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, 6-9 sept 2015, Oxford
13. V. Lupei, A. Lupei , S. Hau, C. Gheorghe, F. Voicu "Compositional disorder effects in the spectra of Nd<sup>3+</sup> in Y<sub>3</sub>Sc<sub>x</sub>Al<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> ceramics", 9th Int. Conf. on 4f elements, ICFE 2015, 6-9 sept 2015, Oxford.
- 14.V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, S. Hau, A. Ikesue, "Dynamics of Sensitization in (Cr,Nd,Yb):YAG Ceramics", 9<sup>th</sup> International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'16), Tu 19July P16 Poster Nr. 15
- 15.A.Lupei, V. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, A. Ikesue, Electron-phonon interaction of Pr<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in YAG, DPC'16 , Tu 19July Poster Nr. P16

## **IV. CARTI sau capitole carti**

1. "Ceramic Lasers" by A. Ikesue (the inventor of transparent ceramic laser materials), Y. L. Yang and V. Lupei, Cambridge Univ. Press. 2013
2. Chapter "Laser Materials: Relationship between Materials and Laser Properties" V. Lupei in "Reference Module in Materials Science and Engineering", S. Hashmi (Ed), Oxford, Elsevier (2016)

## **V. REZULTATE NEPUBLICATE**

Datele noi obtinute privind vor face obiectul unor publicatii ulterioare, un manuscris e in curs de finalizare:V.Lupei, A. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Structural and electron-phonon interaction effects in Pr<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> spectra in YAG ceramics".

29. dec. 2016

Director proiect  
Dr. Voicu Lupei