

**Raport stiintific**  
privind implementarea proiectului  
**Materiale monocristaline si ceramici policristaline alternative pentru laseri in vizibil**  
in perioada octombrie-decembrie 2015

## Etapa I

### Obiective

- I. Monocristale laser dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate si co-dopate cu RE<sup>3+</sup> / PRELIMINAR.
- II. Ceramici policristaline transparente laser dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate si co-dopate cu RE<sup>3+</sup> / PRELIMINAR.

### Activitati:

Caracterizarea spectroscopica de inalta rezolutie.

### Rezultate etapa

- Compusi sinterizati de tip CNGG si CLNGG dopati cu ioni RE<sup>3+</sup>
- Rezultate preliminare privind spectroscopia optica a ionilor RE<sup>3+</sup> investigati.
- Diseminarea rezultatelor la conferinta internationala.

### Introducere

Cercetarile actuale de laseri cu solid vizeaza: noi domenii de lungimi de unda in emisia directa sau modificata prin procese nelinere, sisteme cu emisie acordabila, obtinerea de puteri mari si pulsuri scurte, noi scheme de operare si metode de pompaj, etc. O directie importanta de cercetare este cea a materialelor laser. Liniile largi de absorbtie sau emisie ale ionilor de pamanturi rare in materiale dezordonate compozitional sunt considerate ca modalitati de imbunatatire a eficientei de pompaj si obtinerea de emisie acordabila, emisie la mai multe lungimi de unda si pulsuri laser foarte scurte, etc. In acest scop, una dintre cele mai viabile solutii consta in utilizarea de materiale gazda cu structura dezordonata indusa de ocuparea mixta a pozitiilor cationice gazda cu diverse specii. Dezordinea compozitionala partiala pastreaza in general structura cristalografica si simetria globala a cristalului, dar influenteaza compozitia locala, dependenta de structura si proprietati cum ar fi prezenta unor centri neechivalenti ai ionului dopant, ce prezinta simetrii si tarii de camp cristalin diferite, largimi de linii neomogene. Intre sistemele cu structura dezordonata, granatii micsti dopati cu diversi ioni sunt intens investigati.

In cadrul proiectului investigatiile se vor concentra pe materiale gazda cu dezordine intrinseca de tip granat de calciu-niobiu-galiu (CNGG) si calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG), sub forma de monocristale si ceramici policristaline, ca si materiale alternative, dopate cu ioni RE<sup>3+</sup> adecvati. In ultimii ani materialele cubice de tip CNGG si CLNGG dopate cu ioni RE<sup>3+</sup>, au recastigat un interes deosebit. Din cauza temperaturii de topire relativ scazuta (~ 1480°C), aceste cristale au avantajul tehnologiei de topire-crestere fara utilizarea creuzetelor de iridiu [1, 2]. Ambele cristale au o conductie termica rezonabila de 3-4.7 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [2, 3]. Compozitia stoichiometrica a CNGG, Ca<sub>3</sub>Nb<sub>1.5</sub>Ga<sub>3.5</sub>O<sub>12</sub>, unde ionii Ca<sup>2+</sup> ocupa pozitiile *c-dodecaedrice* este inconjurat de 8O<sup>2-</sup> si au simetrie locala D<sub>2</sub>, ionii Nb<sup>5+</sup> si Ga<sup>3+</sup> sunt situati in pozitiile *a-octaedrice* au 6O<sup>2-</sup> in prima vecinatate si simetrie locala C<sub>3i</sub>, iar ionii Ga<sup>3+</sup> in pozitiile *d-tetraedrice* au 4O<sup>2-</sup> si simetrie locala S<sub>4</sub>, este diferita de compozitia congruenta Ca<sub>3</sub>Nb<sub>1.6875</sub>Ga<sub>3.1875</sub>□<sub>0.125</sub>O<sub>12</sub> care prezinta exces de ioni Nb<sup>5+</sup> si deficitul de Ga<sup>3+</sup> este compensat cu vacante cationice (□) [1, 2, 4-6], care pot fi daunatoare in regim laser de putere mare. De asemenea, s-a constatat ca aceste vacante pot fi practic eliminate prin adaugarea de ioni Li<sup>+</sup>, formandu-se astfel un nou cristal, Ca<sub>3</sub>Li<sub>y</sub>Nb<sub>(1.5+y)</sub>Ga<sub>(3.5-2y)</sub>O<sub>12</sub> (CLNGG). Cristalul CLNGG nedopat, cu cea mai buna calitate, a fost obtinut pentru valori ale parametrului compozitional y situat in intervalul 0.25-0.275 [2, 3, 5, 7-9]. In aceste tipuri de granati, ionii RE<sup>3+</sup> substituie ionii Ca<sup>2+</sup> din pozitiile *c-dodecaedrice*, iar necesitatea compensarii de sarcina impune modificarea specifica a compozitiei gazdei pentru fiecare concentratie de dopant, ce influenteaza in principal compozitia subretelei octaedrice. Prezenta cationilor cu diverse sarcini electrice sau raze ionice, in diferite sfere de coordonatie cationica din jurul ionului RE<sup>3+</sup> in CLNGG, induce rezolvarea structurii multicentrice a spectrelor optice si largirea neomogena a liniilor; similar, efecte suplimentare pot fi determinate de perturbatiile puternice ale campului cristalin din interiorul ansamblurilor

statistice de ioni dopanti din pozitiile cristalografice apropiate, cum ar fi perechi in vecinatatea apropiata datorate diferentei de sarcina dintre ionii  $RE^{3+}$  si  $Ca^{2+}$ . Caracteristicile spectroscopice ale diferitilor ioni  $RE^{3+}$  (Nd, Er, Tm, Yb) dopati in cristale CNGG sau CLNGG au fost raportate [8, 10-13]. Spectrele la temperaturi joase ale  $Nd^{3+}$  au evidentiat cel putin cinci centri neechivalenti, usor diferiti in cele doua cristale [8]. Multe lucrari privind emisia laser a  $Nd^{3+}$  la diferite lungimi de unda corespunzatoare tranzitiilor  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/2,13/2}$ , in regimuri CW, Q-switch sau mode-locking, cu una sau mai multe lungimi de unda sau scheme de emisie laser acordabile, au fost raportate pentru diferite conditii de pompaj [15-17].

Principalele criterii de selectie a ionilor activi laser sunt: structura nivelelor de energie si probabilitatile de tranzitie. Structurile nivelelor de energie a catorva ioni  $RE^{3+}$  permit tranzitii corespunzatoare lungimilor de unda in domeniul VIS. Dopati in materiale gazda cristaline, acesti ioni  $RE^{3+}$  prezinta sectiuni eficace de ordinul  $10^{-20} \text{ cm}^2$ , care permit o absorbtie eficienta a radiatiei de pompaj si praguri laser reduse. In consecinta, ionii  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  si  $Dy^{3+}$  au fost selectati ca ioni dopanti pentru materialele gazda de tip CNGG si CLNGG.

Scopul investigatiilor din acesta etapa preliminara este caracterizarea spectroscopica de inalta rezolutie a materialelor gazda de tip CNGG si CLNGG dopate cu ionii  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  si  $Dy^{3+}$  in scopul evaluarii ca material laser sau fosfor in domeniul vizibil.

Activitatile au cuprins:

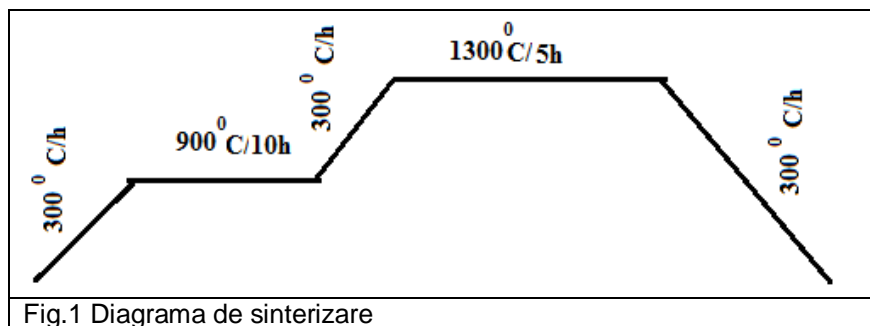
- Realizarea de probe sinterizate de tip CNGG si CLNGG dopate cu  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  si  $Dy^{3+}$ ;
- Masuratori spectroscopice statice si dinamice;

## Experiment

### a) Sinteza compusilor de tip CNGG si CLNGG dopati cu ioni $RE^{3+}$ (Pr, Sm, Tb si Dy).

Compusii de tip RE: CNGG si RE: CLNGG au fost obtinuti prin reactie in stare solida. Pentru obtinerea acestor compusi a fost necesara prepararea si sinterizarea matricelor gazda CNGG si CLNGG, prepararea si sinterizarea dopantilor RENGK si RELNGK, iar in final prepararea si sinterizarea compusilor dopati de tip RE: CNGG si RE: CLNGG.

Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea matricelor gazda s-a facut prin amestecarea intima a  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$  si  $Ga_2O_3$  (in cazul CNGG) si  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Li_2O$  si  $Ga_2O_3$  (in cazul CLNGG), in proportiile corespunzatoare; a urmat presarea sub forma de pastile si apoi sinterizarea compusilor la o temperatura cu 150 - 200°C mai mica decât temperatura de topire a materialului gazda, ( $T_{top} \sim 1480^\circ C$ ). Diagrama de sinterizare este prezentata in figura 1.



Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea dopantului s-a facut prin amestecarea intima a  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$  si  $RE_2O_3$  (in cazul RENGK) si  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Li_2O$  si  $RE_2O_3$  (in cazul RELNGK) urmand acelasi tip de tratament de sinterizare ca in cazul materialul gazda. Dupa aceea, matricile gadza CNGG si CLNGG s-au dopat cu concentratii de 0,1, 1 si 3 at % din dopantul corespunzator, urmand a fi sinterizate la 1300°C. Astfel, au fost obtinute probe de CNGG si CLNGG dopate cu ioni de Sm (0,1, 1 si 3 at %), Dy (0,1, 1 si 3 at %), Pr (0,1, 1 si 3 at %) si Tb (0,1, 1 si 3 at %).

## b) Proceduri experimentale

Investigiatiile spectroscopice au constat in efectuarea spectrelor de reflectanta difuza (RD), emisie, excitatie si cinetica emisiei pe probele obtinute. Spectrele de RD la diverse temperaturi au fost realizate cu ajutorul unui montaj ce include: lampa cu halogen, monocromator Jarell-Ash controlat de un computer, un fotomultiplicator S20, un detector cu Ge racit cu  $N_2$  si un amplificator Lock-in SRS. Pntru temperaturi joase s-a utilizat un compresor cu circuit inchis de He, ARS-2HW. Spectrele emisie au fost obtinute la pompaj cu lampa cu Xe cu diferite filtre interferentiale si cu laserul cu Ar. Cinetica emisiei la temperatura camerei a fost obtinuta in urma pompajului cu armonica a treia 355 nm a laserului Nd:YAG Quantel Rainbow si analizata cu un osciloscop Tektronix 2024B.

## Investigatii spectroscopice

### a) Ionul $Sm^{3+}$

$Sm^{3+}$  este unul dintre cei mai interesanti ioni in ceea ce priveste proprietatile sale fotoluminescente, datorita liniilor de emisie puternice in vizibil si timpului de viata lung (ms) al nivelului emitor  $^4G_{5/2}$ . Recent, cu cererea tot mai mare de surse de lumina si diversi laseri in VIS, investigatiile cu privire la ionii  $Sm^{3+}$  sunt din ce in ce mai importante, mai ales pentru fosfori in rosu-portocaliu, dar si pentru emisie laser. Ionii  $Sm^{3+}$  prezinta emisie puternica in vizibil corespunzatoare tranzitiei  $^4G_{5/2} \rightarrow ^4H_{7/2}$  observata la 617 nm pentru Sm: YAG [18], 610 nm pentru Sm:LiNbO<sub>3</sub> [19], 594 nm pentru Sm:SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [20], 612 nm pentru Sm:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21], 608 nm pentru Sm: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], 609 nm pentru Sm:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23] si 605 nm pentru Sm: LiYF<sub>4</sub> [24].

### Sm: CLNGG

Spectrele de reflectanta difuza (RD) au fost efectuate pe probe de CLNGG dopate cu diferite concentratii de  $Sm^{3+}$  (0.1, 1 si 3 at%) si inregistrate pe un domeniu spectral extins la temperatura camerei si temperaturi joase (10 K). In figura 2 sunt ilustrate spectrele de RD in IR ale ionului  $Sm^{3+}$ . Din spectrele la temperatura camerei se observa ca ionul  $Sm^{3+}$  a fost incorporat cu succes in compusul CLNGG; acest lucru este confirmat de prezenta liniilor de absorbtie corespunzatoare tranzitiilor  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$ ,  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$  si  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$  cu structuri de linii caracteristice ionului  $Sm^{3+}$ .

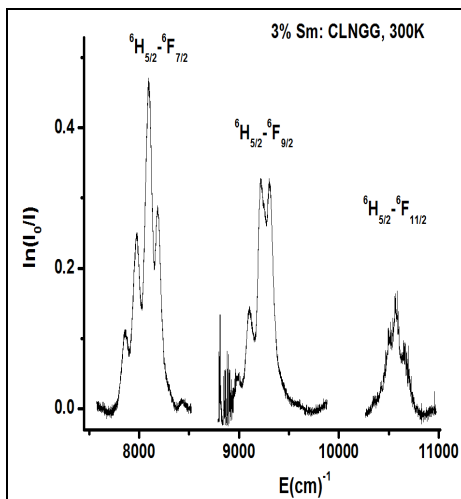


Fig. 2 Spectre de RD in IR la 10K corespunzator tranzitiei  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_J$  pentru 3at % Sm:CLNGG

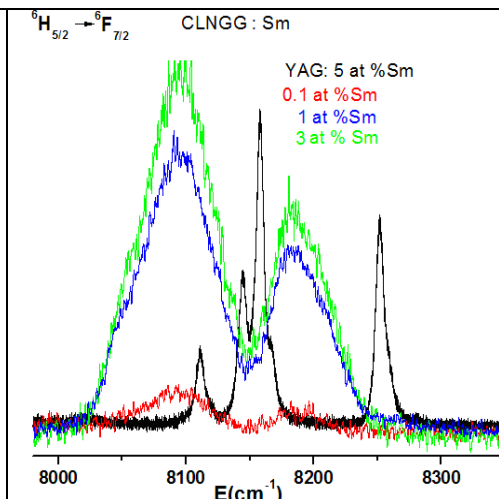


Fig. 3 Spectre de RD in IR la 10K corespunzator tranzitiei  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$  pentru diferite concentratii de Sm:CLNGG comparativ cu 5 at% Sm: YAG

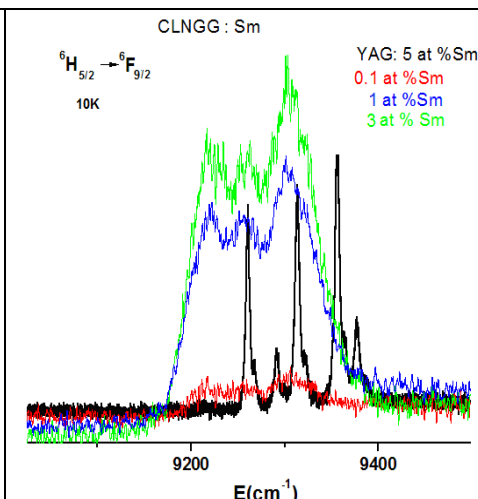
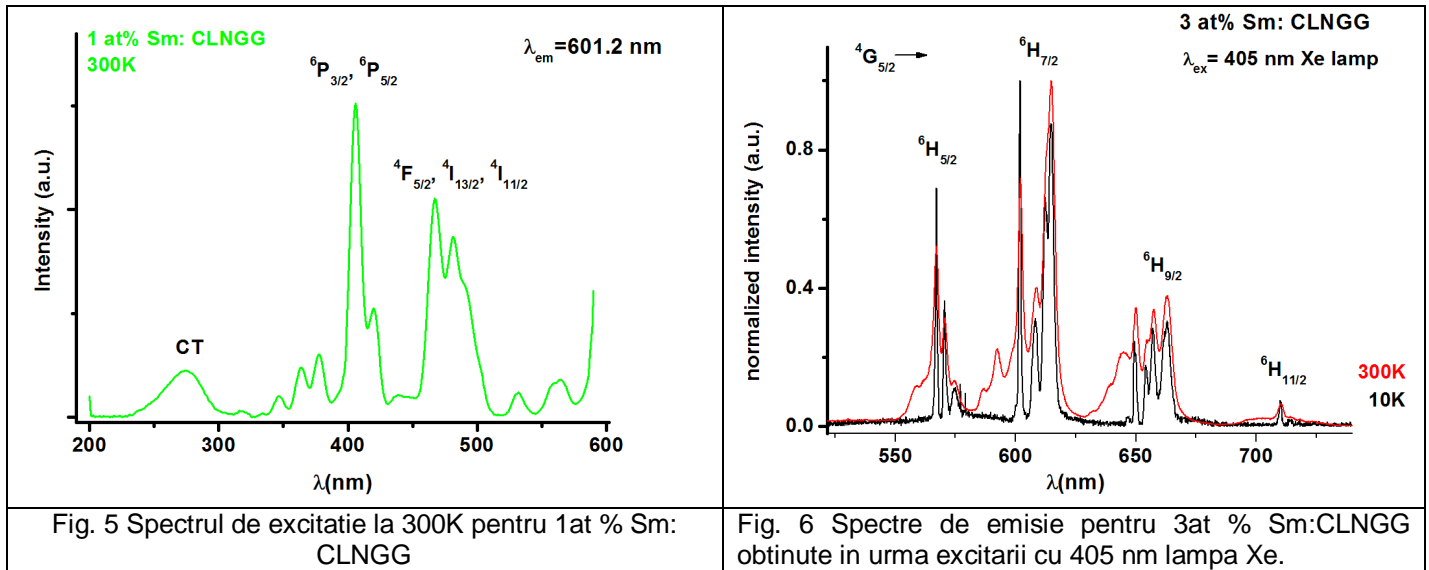


Fig. 4 Spectre de RD in IR la 10K corespunzator tranzitiei  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$  pentru diferite concentratii de Sm:CLNGG comparativ cu 5 at% Sm: YAG

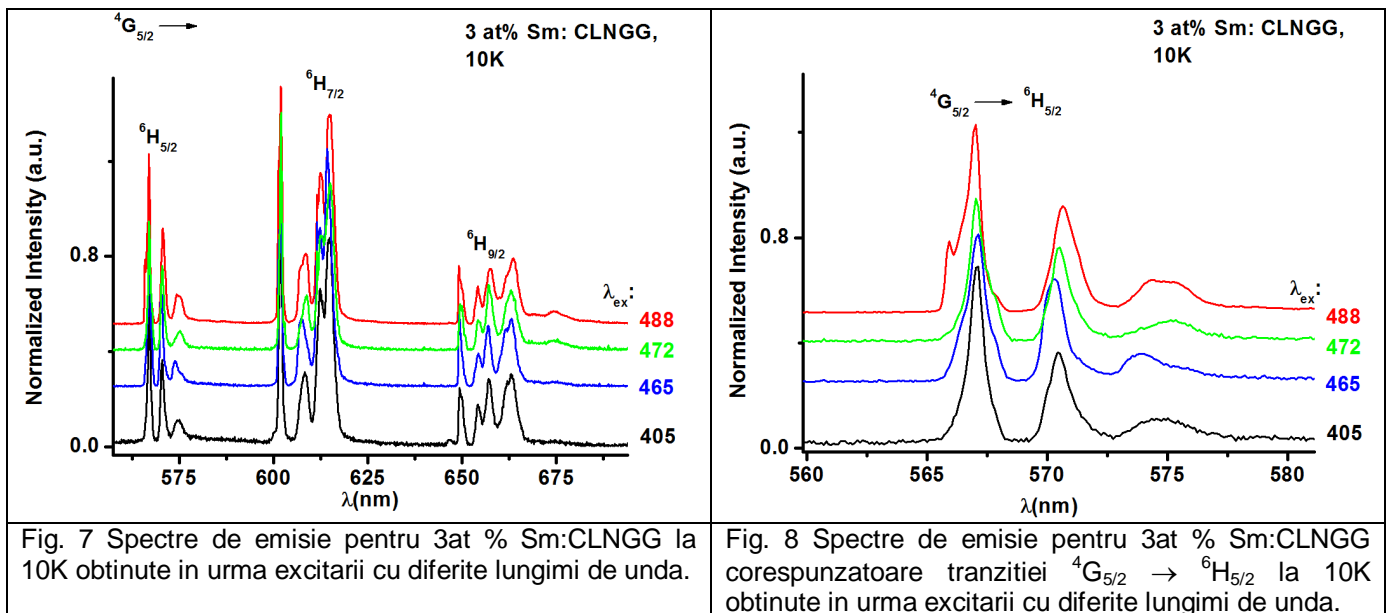
La temperaturi joase, spectrele de RD au fost efectuate pe concentratii diferite de Sm (0.1, 1 si 3 at%) corespunzatoare tranzitiilor  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$  si  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$ . Spetrele de RD sunt comparate cu spectrele de

absorbție ale Sm:YAG (figurile 3 și 4). Se observa că liniile spectrale ale Sm: CLNGG sunt largite neomogen, nu sunt structurate corespunzător și sunt deplasate către energii mai mici comparativ cu liniile de absorbție înguste ale Sm: YAG. Acest fapt se datorează gradului mare de dezordine structurală a CLNGG.

Pentru a observa domeniul de absorbție în UV-VIS al  $\text{Sm}^{3+}$ : CLNGG și totodată domeniul favorabil pentru excitarea optică a ionului  $\text{Sm}^{3+}$ , s-a efectuat un spectru de excitare monitorizând linia de emisie cea mai intensă a  $\text{Sm}^{3+}$ , poziționată la 601.2 nm și corespunzătoare tranziției  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ . În spectrul de excitare se observă o bandă de transfer de sarcină (CT) în UV 240-300 nm și mai multe grupuri de linii de absorbție, dintre care grupul de tranziții permise de spin,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$  și grupul  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  sunt cele mai intense în domeniul UV-VIS și favorabile pompatului optic. Spectrul a fost înregistrat la temperatura camerei și s-a ilustrat în figura 5.

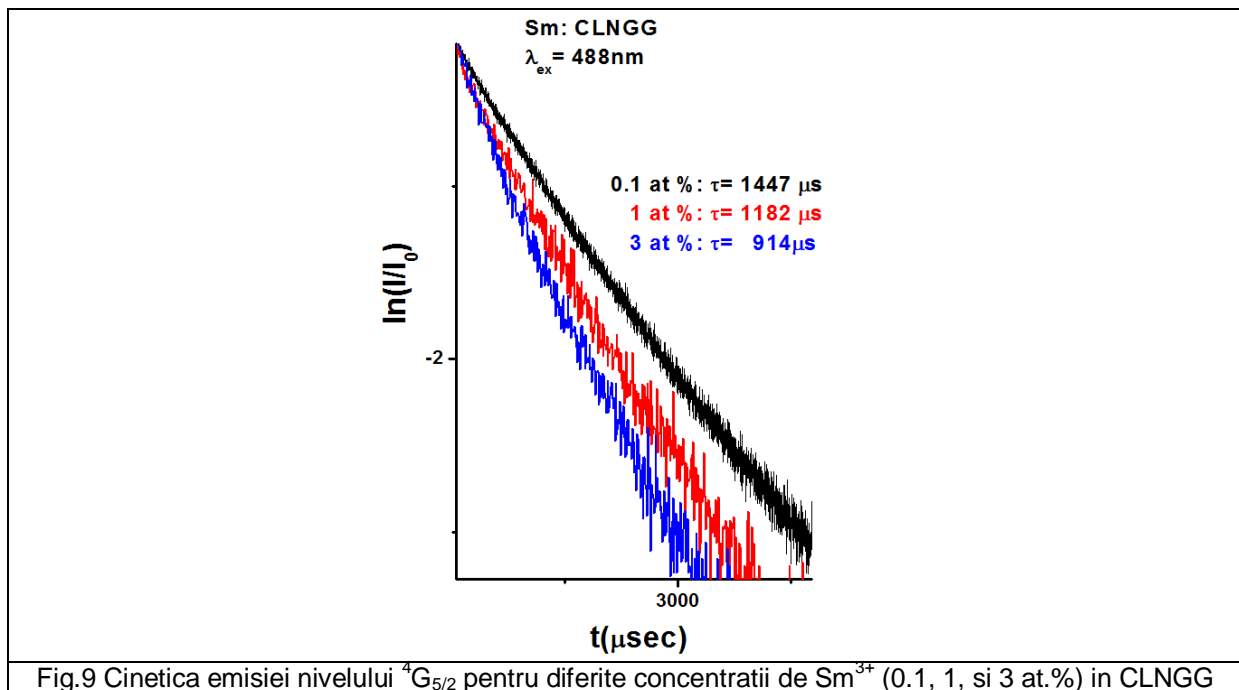


Spectrele de luminescență au fost efectuate la 300 și 10K și obținute în urma excitării cu laserul cu Ar și 405 nm din lampa cu Xe. S-a investigat proba cu 3 at% Sm: CLNGG. Spectrele de luminescență la 300K (Fig. 6) obținute în urma pompatului cu 405 nm prezintă patru benzi distincte de emisie în vizibil: 550 – 580 nm, 580 – 627 nm, 627 - 684 nm și 684-736 nm corespunzătoare tranzițiilor  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ .



Pentru a evidenția efectele de temperatură asupra caracteristicilor spectrale ale ionilor de Sm: CLNGG, au fost măsurate spectre de emisie la 10K (Fig. 7). Din spectre se poate observa cum sunt afectate benzile de emisie în funcție de lungimea de undă de excitație și anizotropia cristalului. De asemenea, se observă că numărul de linii prezente în spectre este mai mare pentru unele tranziții sau mai mic pentru altele decât se poate aștepta având în vedere despicierea de câmp cristalin pentru multipletii terminali, ceea ce sugerează existența centrilor neechivalenți de  $\text{Sm}^{3+}$ . Acest lucru poate fi mai bine evidențiat în spectrele de emisie pe tranziția  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (Fig. 8) unde se observă clar că, în funcție de lungimea de undă de excitație, modificarea intensităților relative ale liniilor, deplasarea pozițiilor de linie și precum și forma liniilor sugerează prezența a cel puțin doi centri neechivalenți de Sm în CLNGG. Pentru elucidarea acestor aspecte sunt necesare mai multe investigații.

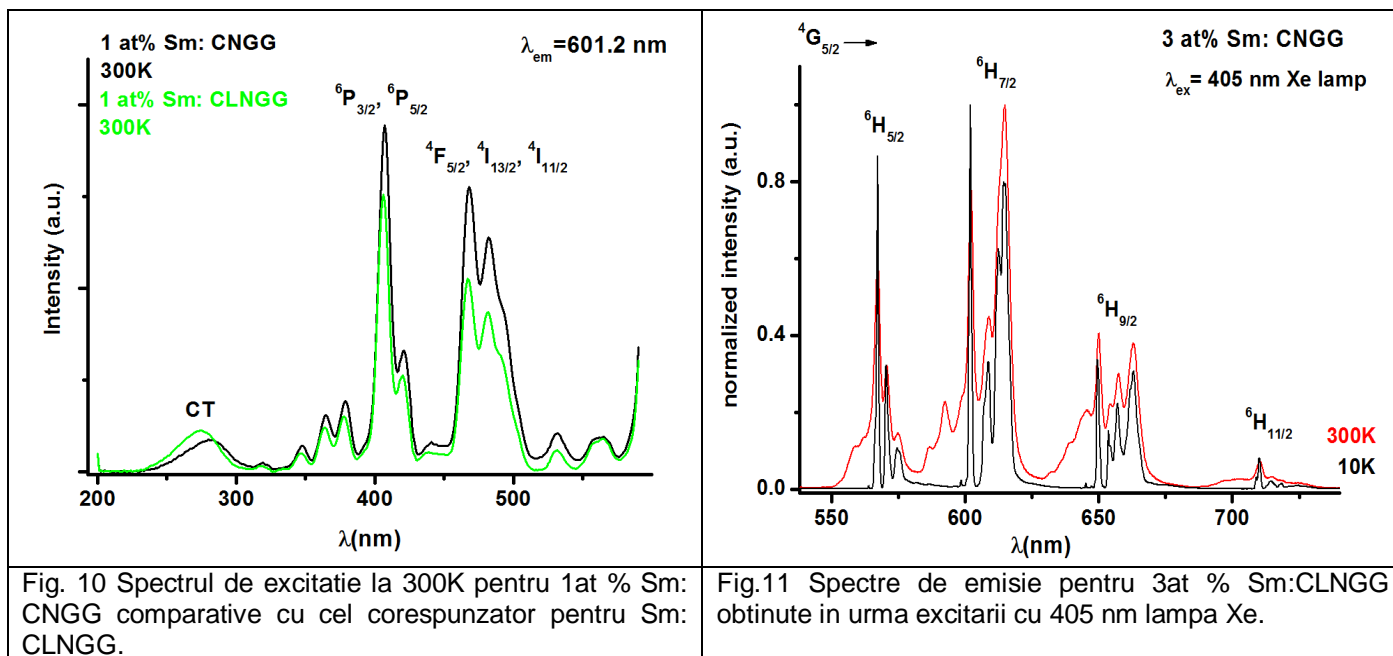
Cinetica emisie a nivelului  ${}^4G_{5/2}$  pentru diferite concentrații de  $\text{Sm}^{3+}$  (0.1, 1, și 3 at.%) în CLNGG a fost măsurată la 300 K urmărind linia 601.2 nm cu excitație la 488 nm și normalizată la intensitatea maximă. Acestea sunt ilustrate în Fig. 9.



Timpul mediu de viață al nivelului  ${}^4G_{5/2}$  determinat din curba de decay pentru 0.1 at.% Sm în CLNGG este de  $\sim 1.44$  ms. Se observă o scădere a timpului mediu de viață cu creșterea concentrației de Sm, ceea ce indică prezența proceselor de transfer de energie între ionii de  $\text{Sm}^{3+}$ .

### **Sm: CNGG**

În cazul probei de CNGG dopată cu Sm (1 at.%) s-a efectuat un spectru de excitație pentru a observa domeniul de absorbție UV-VIS al  $\text{Sm}^{3+}$ , precum și domeniile de absorbție favorabile pompajului optic. Spectrul de excitație s-a obținut monitorizând linia de emisie cea mai intensă a  $\text{Sm}^{3+}$ , poziționată la 601.2 nm. Se observă o bandă de transfer de sarcină (CT) în UV situată în domeniul 240-300 nm și mai multe grupuri de linii corespunzătoare tranzițiilor optice ale ionului  $\text{Sm}^{3+}$  în domeniul UV-VIS, însă cele mai intense sunt cele corespunzătoare tranzițiilor  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2, 5/2}$  și  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^4I_{11/2, 13/2}$ . Spectrul a fost înregistrat la temperatura camerei și s-a ilustrat în figura 10 comparativ cu spectrul de excitație al Sm: CLNGG.



Spetrele de luminescenta pe proba de CNGG dopata cu Sm (3 at%) au fost efectuate la 300K si 10K si obtinute in urma excitarii cu 405nm a lampa Xe. Spetrele de luminescenta (fig 11) prezinta patru benzi distincte de emisie in vizibil: 550 – 580 nm, 580 – 627 nm, 627 - 684 nm si 684-736 nm corespunzatoare tranzitiilor  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ .

Cinetica emisiei nivelului  $^4G_{5/2}$  pentru diferite concentratii de  $Sm^{3+}$  (0.1, 1, si 3 at.%) in CNGG a fost masurata la 300 K urmarind linia 601.2 nm cu excitare la 488 nm si normalizata la intensitatea maxima. Acestea sunt ilustrate in Fig. 12. Timpul mediu de viata al nivelului  $^4G_{5/2}$  determinat din curba de decay pentru 0.1 at.% Sm in CNGG este de ~ 1.42 ms. Se observa o descrestere a timpului mediu de viata cu cresterea concentratiei de Sm, ceea ce indica prezenta proceselor de transfer de energie intre ionii  $Sm^{3+}$ .

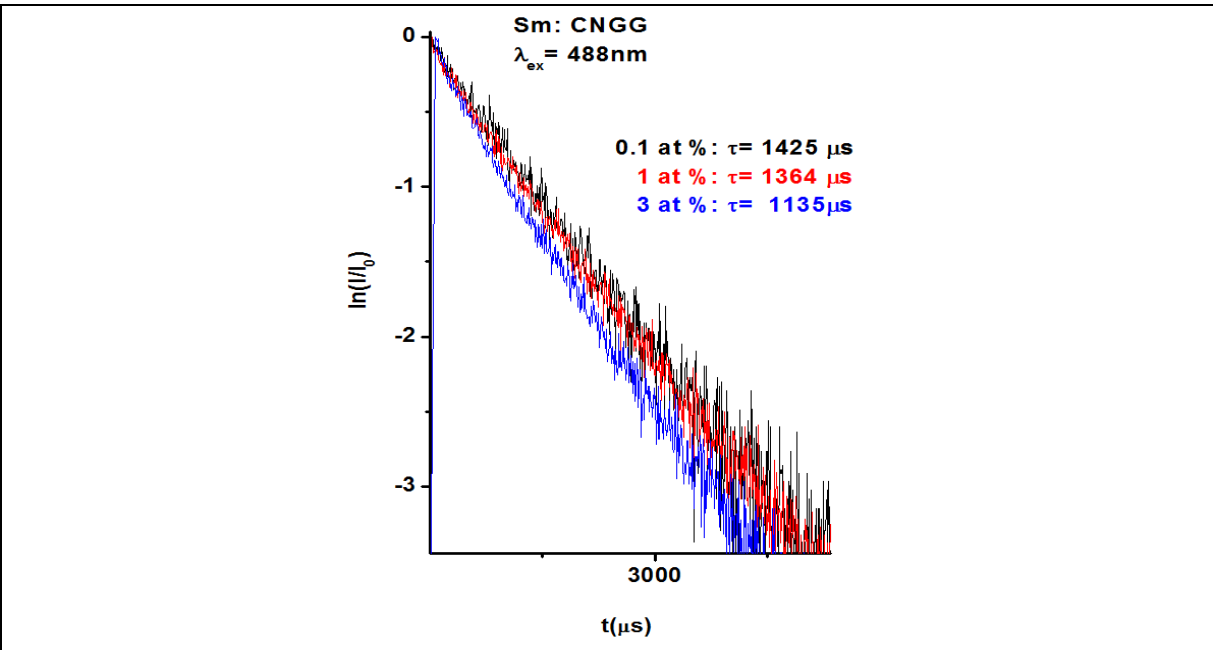


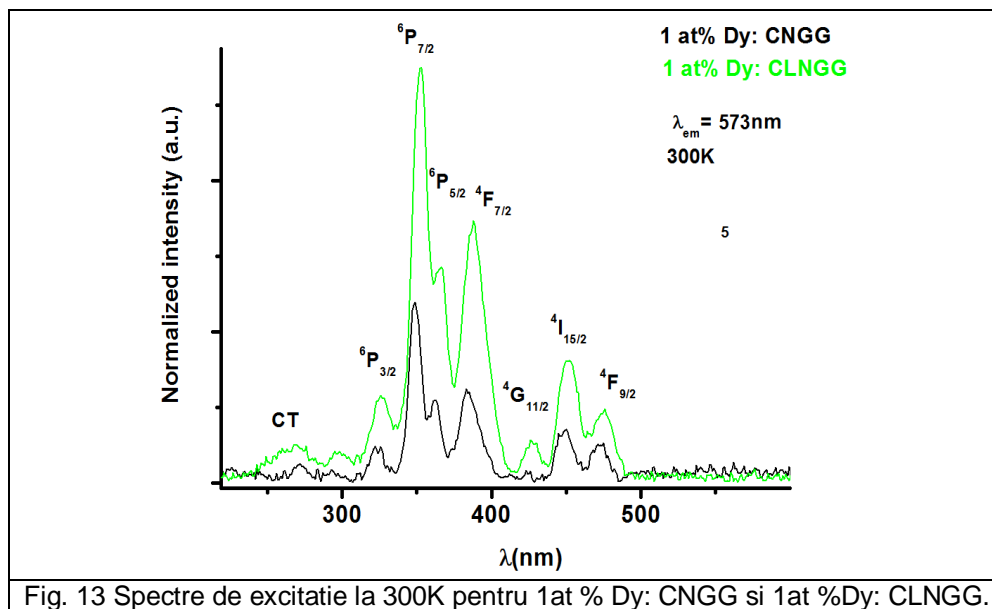
Fig.12 Cinetica emisiei nivelului  $^4G_{5/2}$  pentru diferite concentratii de  $Sm^{3+}$  (0.1, 1, si 3at. %) in CNGG

## **b) Ionul Dy<sup>3+</sup>**

Ionul Dy<sup>3+</sup> este una dintre cele mai bune alegeri pentru investigarea emisiei in VIS. Recent au fost raportate: emisie laser in galben in fibre de sticla [25], emisie in albastru pentru senzori de temperatura [60] sau amplificarea optica la 584 nm pentru ionul Dy<sup>3+</sup> dopat in cristale de niobat de litiu [26]. Au fost raportate proprietatile spectroscopice ale ionului Dy<sup>3+</sup> in diferite cristale oxidice [27], sticle [28] si ceramici [29].

### **Dy<sup>3+</sup>: CLNGG si Dy<sup>3+</sup>: CNGG**

In cazul probelor CNGG si CLNGG dopate cu Dy (1 at%) s-au efectuat spectre de excitatie (Fig. 13) pentru a observa domeniul de absorbtie UV-VIS al Dy<sup>3+</sup> in ambele materiale si totodata domeniul de absorbtie favorabil pentru excitarea optica a Dy<sup>3+</sup>. Spectrele de excitatie la temperatura camerei s-au obtinut monitorizand linia de emisie cea mai intensa a Dy<sup>3+</sup>, pozitionata la 573 nm si corespunzatoare tranzitiei <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>. In ambele spectre de excitatie se observa o banda mica de transfer de sarcina (CT) in UV situata in domeniul 250-300 nm si mai multe linii de absorbtie corespunzatoare tranzitiilor optice ale ionului Dy<sup>3+</sup> in domeniul UV-VIS. S-a observat ca domeniul cuprins intre 330-400 nm este singurul favorabil pompajului optic.



Spectrele de luminescenta pe probele CNGG si CLNGG dopate cu Dy (3 at%) au fost efectuate la 300K si 10K si obtinute in urma excitarii cu 350 nm din lampa Xe. Spectrele de luminescenta ale ionului Dy<sup>3+</sup> prezinta trei benzi distincte de emisie in vizibil: 460 – 505 nm, 555 – 605 nm si 645 - 710 nm corespunzatoare tranzitiilor <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2, 13/2, 15/2</sub>. Pentru a evidenta efectele de temperatura asupra caracteristicilor spectrale de emisie ale ionilor de Dy<sup>3+</sup> in CNGG si CLNGG, au fost masurate spectre de emisie la 10K si comparate cu spectrele de emisie la temperatura camerei. (Fig. 14 si 15).

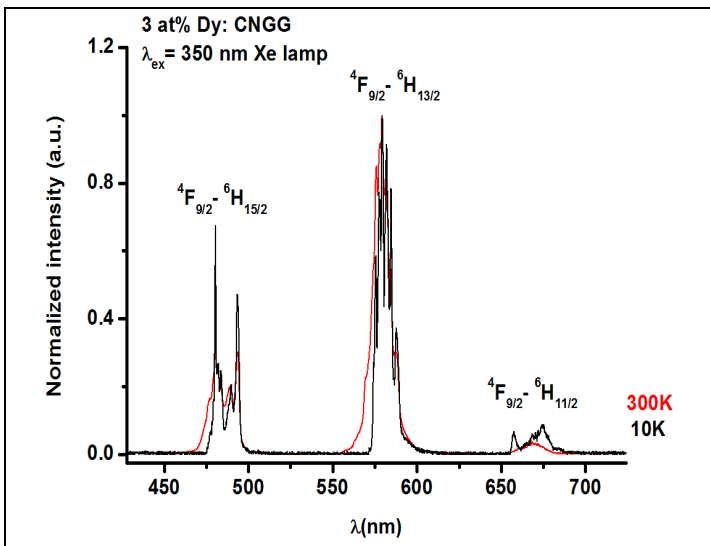


Fig.14 Spectre de emisie pentru 3at % Dy: CNGG obtinute in urma excitarii cu 350 nm lampa Xe.

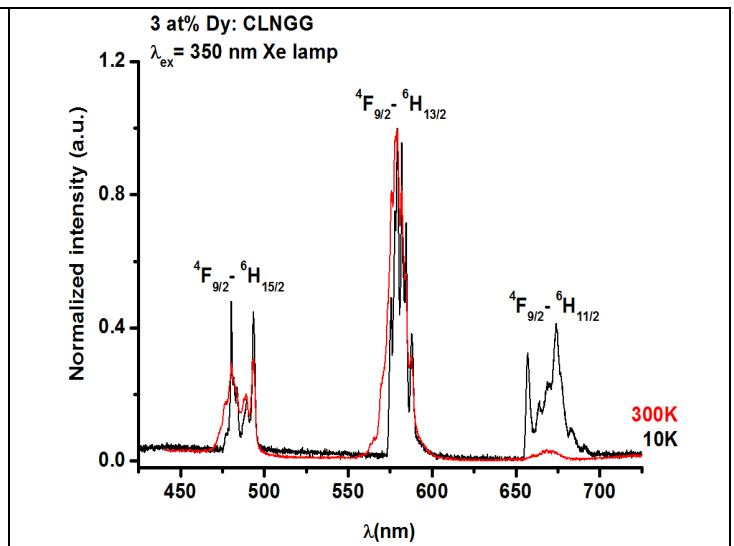


Fig.15 Spectre de emisie pentru 3at % Dy: CLNGG obtinute in urma excitarii cu 350 nm lampa Xe.

### c) Ionul Pr<sup>3+</sup>

Printre ionii de pamanturi rare, ionul Pr<sup>3+</sup> este deosebit de atractiv datorita tranzitiilor de absorbtie puternice si tranzitiilor de fluorescanta provenite din multiplonii strans grupati <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub> si <sup>1</sup>I<sub>6</sub>. Cele mai importante tranzitii laser in VIS pentru Pr<sup>3+</sup> (albastru, verde, galben, portocaliu, rosu) provin de pe nivelul <sup>3</sup>P<sub>0</sub> [30-34]. Dezvoltarea recenta a diodelor laser GaN in albastru ofera posibilitatea avantajoasa de a pompa materialele dopate cu Pr ca urmare a absorbtiiilor puternice corespunzatoare tranzitiilor <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>1,2</sub>. Progrese in curs de desfasurare privind operarea laser in urma pompajului cu diode laser pe mai multe tipuri de cristale si sticle dopate cu Pr, au fost raportate [34-36].

### Pr<sup>3+</sup>: CLNGG si Pr<sup>3+</sup>: CNGG

In cazul probelor CNGG si CLNGG dopate cu Pr (1 at%) s-au efectuat spectre de excitatie pentru a observa domeniul de absorbtie UV-VIS al Pr<sup>3+</sup> in ambele materiale si totodata domeniul de absorbtie favorabil pentru excitarea optica a ionului Pr<sup>3+</sup>. Spectrele de excitatie (Fig. 16) au fost efectuate la 300K si s-au obtinut monitorizand linia de emisie cea mai intensa a Pr<sup>3+</sup>, pozitionata la 606 nm corespunzatoare tranzitiei <sup>6</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

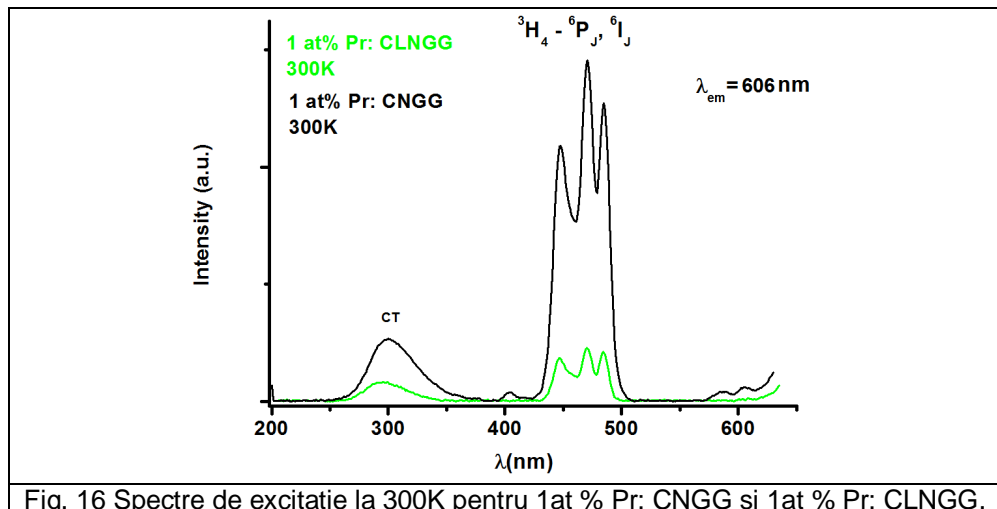


Fig. 16 Spectre de excitatie la 300K pentru 1at % Pr: CNGG si 1at % Pr: CLNGG.



In ambele spectre de excitatie se observa o banda de transfer de sarcina (CT) in UV situata in domeniul 250-380 nm si un grup de linii corespunzatoare tranzitiilor optice intraconfiguratonale  $^3H_4 \rightarrow ^6P_{J(0,1,2)}, ^6I_J$ . Domeniul de absorbtie cuprins intre 430-510 nm este favorabil pompajului optic.

Spectrele de luminescenta pe probele CNGG si CLNGG dopate cu Pr (0.1 si 3 at%) au fost efectuate la 300 si 10K si obtinute in urma excitarii cu 450 nm din lampa Xe. Spectrele de luminescenta ale ionului  $Pr^{3+}$  prezinta sase benzi distincte de emisie in vizibil: 430-475, 480-520, 525-575, 575-650 si 700-745 nm corespunzatoare tranzitiilor indicate pe figurile 17 si 18 . Pentru a evidientia efectele de temperatura asupra caracteristicilor spectrale de emisie ale ionilor de  $Pr^{3+}$  in CNGG si CLNGG, au fost masurate spectre de emisie la 10K si comparate cu spectrele de emisie la temperatura camerei.

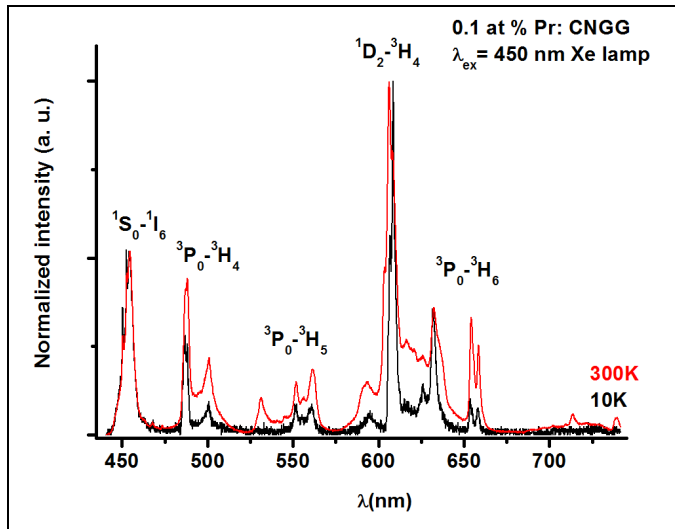


Fig.17 Spectre de emisie pentru 0.1 at % Pr: CNGG obtinute in urma excitarii cu 450 nm lampa Xe.

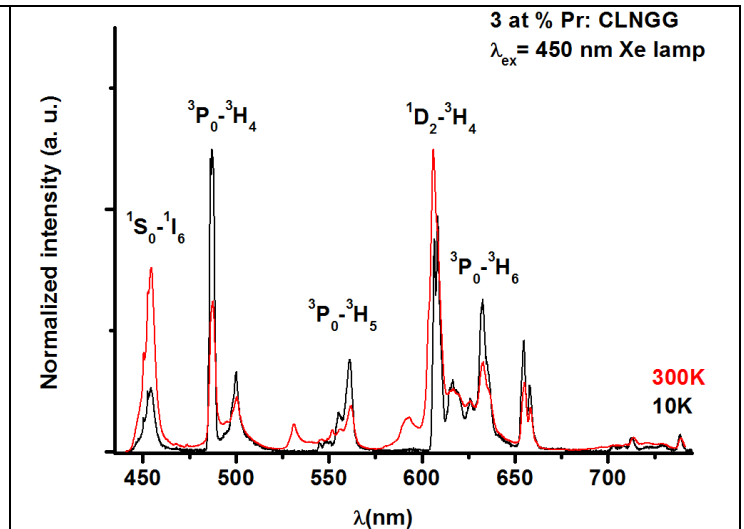


Fig.18 Spectre de emisie pentru 3 at % Pr: CLNGG obtinute in urma excitarii cu 450 nm lampa Xe.

#### **d) Ionul $Tb^{3+}$**

Ionul  $Tb^{3+}$  este un alt candidat excelent pentru emisia in domeniul VIS, datorita tranzitiilor sale intense  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  si  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  in albastru si verde [37,38]. Schema de emisie laser in patru nivele a ionului  $Tb^{3+}$  il face accesibil pentru obtinerea emisiei laser. In plus, dezvoltarea recenta a diodelor laser GaN cu emisie in ultra-violet (UV)- albastru, poate promova dezvoltarea rapida a laserilor cu ioni  $Tb^{3+}$  pentru VIS [39,40].

#### **$Tb^{3+}$ : CLNGG si $Tb^{3+}$ : CNGG**

In cazul probelor CNGG si CLNGG dopate cu Tb (1 at%) s-au efectuat spectre de excitatie (Fig. 19) la temperatura camerei pentru a observa domeniul de absorbtie UV-VIS al  $Tb^{3+}$  in ambele materiale si totodata domeniul de absorbtie favorabil pentru excitarea optica a ionului  $Tb^{3+}$ . S-a monitorizat linia de emisie cea mai intensa, pozitionata la 544 nm corespunzatoare tranzitiei  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . S-a observat ca in ambele spectre de excitatie exista o banda de transfer de sarcina (CT) in UV situata in domeniul 250-340 nm si o linie de absorbtie corespunzatoare tranzitiei optice  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ . Domeniul de absorbtie cuprins intre 480-500 nm este favorabil pompajului optic.

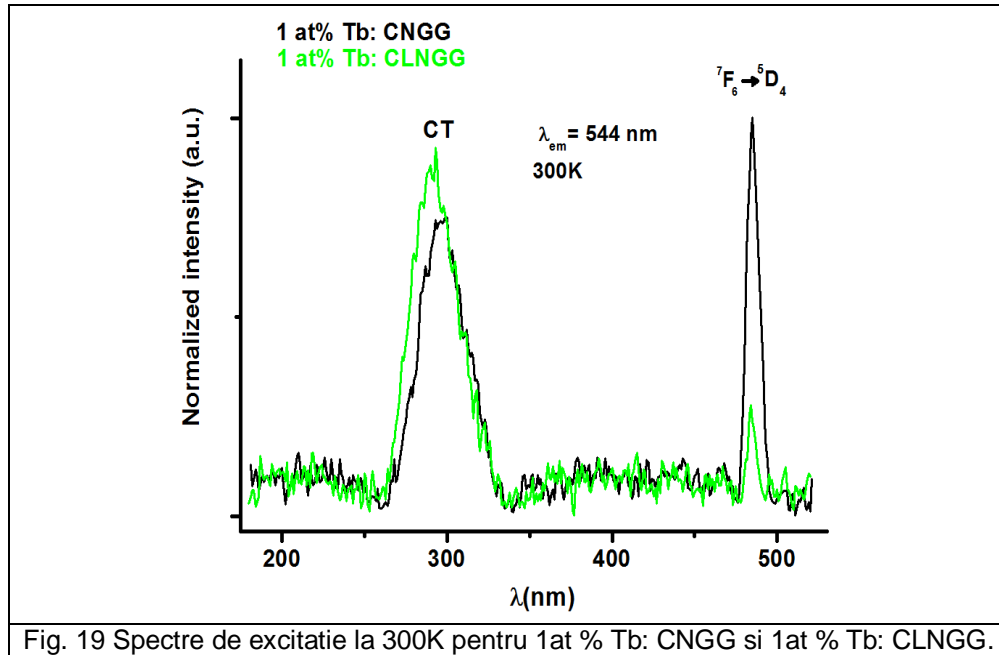


Fig. 19 Spectre de excitatie la 300K pentru 1at % Tb: CNGG si 1at % Tb: CLNGG.

Spectrele de luminescenta pe probele CNGG si CLNGG dopate cu Tb (3 at%) au fost efectuate la 300K si 10K si obtinute in urma excitarii cu 340 nm din lampa Xe. Spectrele de luminescenta ale ionului  $Tb^{3+}$  prezinta patru benzi distincte de emisie in vizibil: 480-500, 535-560, 575-600 si 610-635 nm corespunzatoare tranzitiilor  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ ). Pentru a evidientia efectele de temperatura asupra caracteristicilor spectrale de emisie ale ionilor  $Tb^{3+}$  in CNGG si CLNGG, au fost masurate spectre de emisie la 10K si comparate cu spectrele de emisie la temperatura camerei ilustrate in figurile 20 si 21.

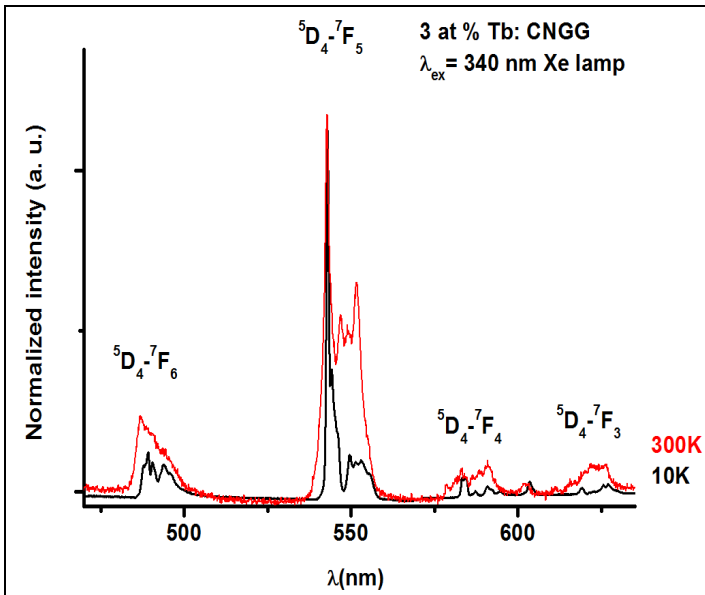


Fig. 20 Spectre de emisie pentru 3at % Tb: CNGG obtinute in urma excitarii cu 340 nm lampa Xe.

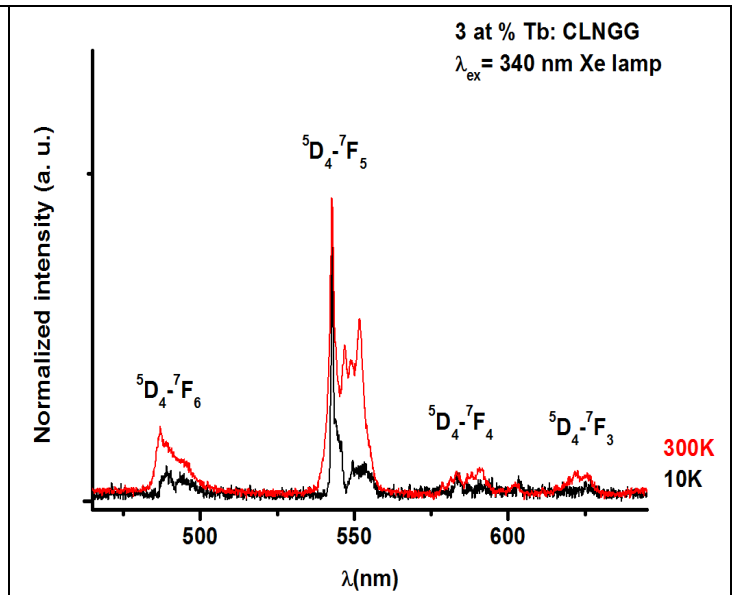


Fig. 21 Spectre de emisie pentru 3at % Tb: CLNGG obtinute in urma excitarii cu 340 nm lampa Xe.

## REFERINTE

1. *Sov. Inorg. Mater.* **22** (1986) 1061

2. *Sov. Phys. Solid State* **30** (1988) 291

3. *J. Cryst Growth* **311** (2009) 3792

4. *Sov. J. Quant. Electron.* **20** (1990) 246;

5. *J. Cryst. Growth* **171** (1997) 463;
6. *J. Cryst. Growth* **204** (1999) 145
7. *J. Quant. Electron.* **20** (1990) 246
8. *Opt. Mat.* **16** (2001) 403
9. *Inorg. Mater.* **38** (2002) 390
10. *Opt. Mat.* **20** (2002) 197
11. *J. Lumin.* **147** (2014) 259
12. *Opt. Lett.* **34** (2009) 151
13. *Opt. Express* **17** (2009) 19015
14. *Opt. Commun.* **283** (2010) 567
15. *Laser Phys.* **21** (2011) 485;
16. *Laser Phys.* **21** (2011) 648;
17. *Laser Phys. Lett.* **7** (2010) 483
18. *J. Appl. Spectr.* **62** (1995) 840
19. *J. Alloy Compd.* **391** (2005) 26
20. *Phys. Stat. Sol.*, **203** (2006) 2058
21. *J. Alloy Compd.* **535** (2012) 78
22. *Appl. Phys. B* **108** (2012) 909
23. *J. Alloy Compd.* **588** (2014) 388
24. *J. Lumin* **147** (2014) 23.
25. *Proc. SPIE* **7912** (2011) 79120J
26. *Opt. Lett.* **37** (24) (2012) 5214
27. *Opt. Mat.* **33** (2010) 196
28. *J. Alloy Compd.* **582** (2014) 635
29. *J. Lumin.* **132** (2012) 86
30. *J. Alloy Compd.* **589** (2014) 88;
31. *Opt. Lett.* **38** (4) (2014) 612;
32. *Opt. Lett.* **38**(4) (2014) 455;
33. *JOSA B*, **30** (2) (2013) 302;
34. *Ceram. Int.* **40** (4) (2014) 6261
35. *Opt. Commun.* **290** (2013) 136;
36. *Opt. Express* **20** (18) (2012) 20387
37. *Opt. Mat.* **33** (10) (2011) 1535
38. *J. Alloy Compd.* **534** (2013) 100
39. *Opt. Mat.* **34** (2012) 1202
40. *Electron. Lett.* **46** (2010) 1285

## Concluzii

In cadrul acestei etape au fost realizate toate obiectivele propuse si activitatile specificate in propunerea de proiect. S-au identificat noi sisteme luminescente bazate pe emisia in vizibil a ionilor de RE<sup>3+</sup> (Sm, Dy, Pr, Tb) dopate in materiale gazda cu dezordine intrinseca de tip granat de calciu-niobiu-galiu (CNGG) si calciu-litiu-niobiu-galiu (CLNGG).

Astfel:

- Au fost obtinute probe de CNGG si CLNGG dopate cu ionii Sm (0.1, 1 si 3 at %), Dy (0.1, 1 si 3 at %), Pr (0.1, 1 si 3 at %) si Tb (0.1, 1 si 3 at %), folosind tehnica reactiei in faza solida.
- Pe baza masuratorilor spectroscopice de inalta rezolutie la 300 si 10 K (absorbție, emisie si cinetica emisiei) s-au obtinut date spectrale noi preliminare despre acesti ioni RE<sup>3+</sup> (Sm, Dy, Pr, Tb) dopati in CNGG si CLNGG.
- Datele spectrale preliminare obtinute confirma faptul ca ionii dopanti selectionati au fost incorporati cu succes in materialele propuse astfel incat permit continuarea investigatiilor cu cresteri de monocristale si obtinerea de ceramici de tipul CNGG si CLNGG dopate cu ioni RE<sup>3+</sup> (Sm, Dy, Pr, Tb).

## VALORIFICAREA REZULTATELOR

### I. LUCRARI IN REVISTE COTATE ISI.

1. C. Gheorghe, A. Lupei, S. Hau, F. Voicu, L. Gheorghe, A. M. Vlaicu, A. Strzep, *Compositional dependence of optical properties of Sm<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Sc<sub>x</sub>Al<sub>15-x</sub>O<sub>12</sub> polycrystalline ceramics*, trimis spre publicare la Journal of Alloys & Compounds. **IF 2.999**.

### II. COMUNICARI LA CONFERINTE INTERNATIONALE

1. C. Gheorghe, A. Lupei, S. Hau, F. Voicu, A. M. Vlaicu, M. Enculescu, L. Gheorghe, *Compositional dependence of optical properties of Sm<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Sc<sub>x</sub>Al<sub>15-x</sub>O<sub>12</sub> polycrystalline ceramics*, REMAT 2015, 26-28 Octombrie 2015, Wroclaw, Polonia. (poster presentation)
2. S. Hau, C. Gheorghe, A. Lupei, L. Gheorghe, *Optical properties of Sm<sup>3+</sup>: CLNGG polycrystalline ceramics*, REMAT 2015, 26-28 Octombrie 2015, Wroclaw, Polonia. (poster presentation).

30. Noiembrie. 2015

Director proiect:  
Dr. Cristina GHEORGHE