

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 RE³⁺ / PRELIMINAR.
- II. Ceramici policristaline transparente laser dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate si co-dopate cu RE³⁺ / PRELIMINAR.

Activitati:

Caracterizarea spectroscopica de inalta rezolutie.

Rezultate etapa

- Compusi sinterizati de tip CNGG si CLNGG dopati cu ioni RE³⁺
- Rezultate preliminare privind spectroscopia optica a ionilor RE³⁺ 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 nelineare, sisteme cu emisie accordabila, 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 accordabila, 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 paritala pastreaza in general structura cristalografica si simetria globala a cristalului, dar influenteaza compositia 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-lituu-niobiu-galiu (CLNGG), sub forma de monocristale si ceramici policristaline, ca si materiale alternative, dopate cu ioni RE³⁺ adevarati. In ultimii ani materialele cubice de tip CNGG si CLNGG dopate cu ioni RE³⁺, 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⁻¹K⁻¹ [2, 3]. Compozitia stoichiometrica a CNGG, Ca₃Nb_{1.5}Ga_{3.5}O₁₂, unde ionii Ca²⁺ ocupa pozitii *c-dodecaedrice* este inconjurat de 8O²⁻ si au simetrie locala D₂, ionii Nb⁵⁺ si Ga³⁺ sunt situati in pozitii *a-octaedrice* au 6O²⁻ in prima vecinatate si simetrie locala C_{3i}, iar ionii Ga³⁺ in pozitii *d-tetraedrice* au 4O²⁻ si simetrie locala S₄, este diferita de compositia congruenta Ca₃Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}□_{0.125}O₁₂ care prezinta exces de ioni Nb⁵⁺ si deficitul de Ga³⁺ 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⁺, formandu-se astfel un nou cristal, Ca₃Li_yNb_(1.5+y)Ga_(3.5-2y)O₁₂ (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 RE³⁺ substituie ionii Ca²⁺ din pozitiile *c-dodecaedrice*, iar necesitatea compensarii de sarcina impune modificarea specifica a compositiei gazdei pentru fiecare concentratie de dopant, ce influenteaza in principal compositia subretelei octaedrice. Prezenta cationilor cu diverse sarcini electrice sau raze ionice, in diferite sfere de coordonatie cationica din jurul ionului RE³⁺ 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 evideniat 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 accordabile, 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 $10^{-20} cm^2$, care permit o absorbtie eficiente 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 spectroscopică 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 ionii 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 RENGG si RELNGG, 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 $150 - 200^\circ C$ mai mica decat temperatura de topire a materialului gazda, ($T_{top} \sim 1480^\circ C$). Diagrama de sinterizare este prezentata in figura 1.

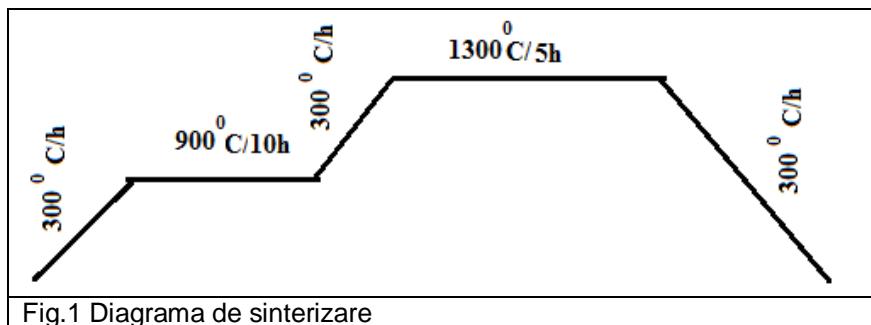


Fig.1 Diagrama de sinterizare

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 RENGG) si $CaCO_3$, Nb_2O_5 , Li_2O si RE_2O_3 (in cazul RELNGG) urmand acelasi tip de tratament de sinterizare ca in cazul materialul gazda. Dupa aceea, matricile gazda CNGG si CLNGG s-au dopat cu concentratii de 0.1, 1 si 3 at % din dopantul corespunzator, urmand a fi sinterizate la $1300^\circ C$. Asfel, 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

Investigatiile spectroscopice au constat in efectuarea spectrelor de reflectanta difusa (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 N₂ si un amplificator Lock-in SRS. Pentru 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.

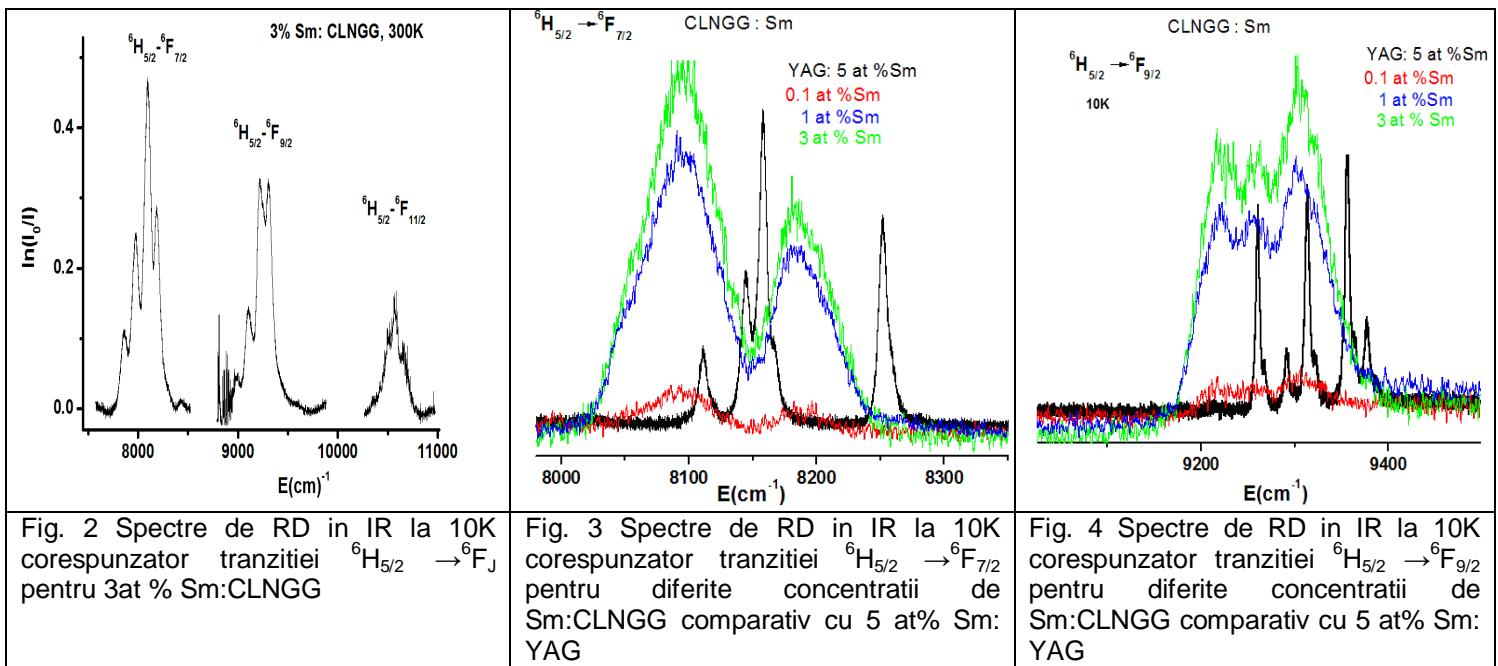
Investigatii spectroscopice

a) Ionul Sm³⁺

Sm³⁺ 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 Sm³⁺ sunt din ce in ce mai importante, mai ales pentru fosfori in rosu-portocaliu, dar si pentru emisie laser. Ionii Sm³⁺ prezinta emisie puternica in vizibil corespunzatoare tranzitiei ⁴G_{5/2} → ⁴H_{7/2} observata la 617 nm pentru Sm: YAG [18], 610 nm pentru Sm:LiNbO₃ [19], 594 nm pentru Sm:SrAl₁₂O₁₉ [20], 612 nm pentru Sm:Sc₂O₃ [21], 608 nm pentru Sm: Y₂O₃ [22], 609 nm pentru Sm:Lu₂O₃ [23] si 605 nm pentru Sm: LiYF₄ [24].

Sm: CLNGG

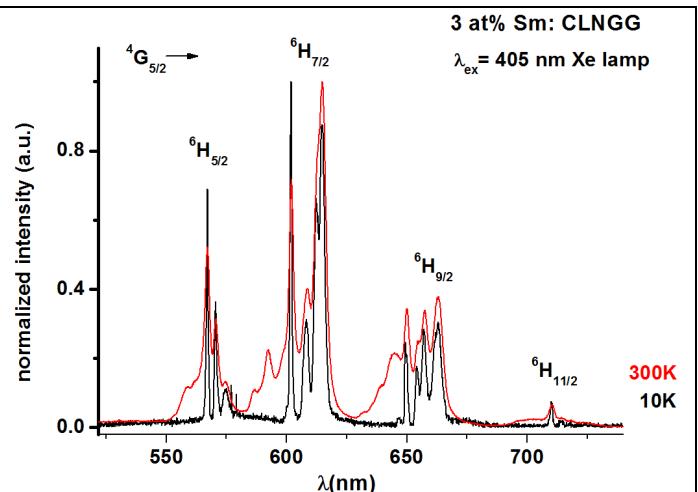
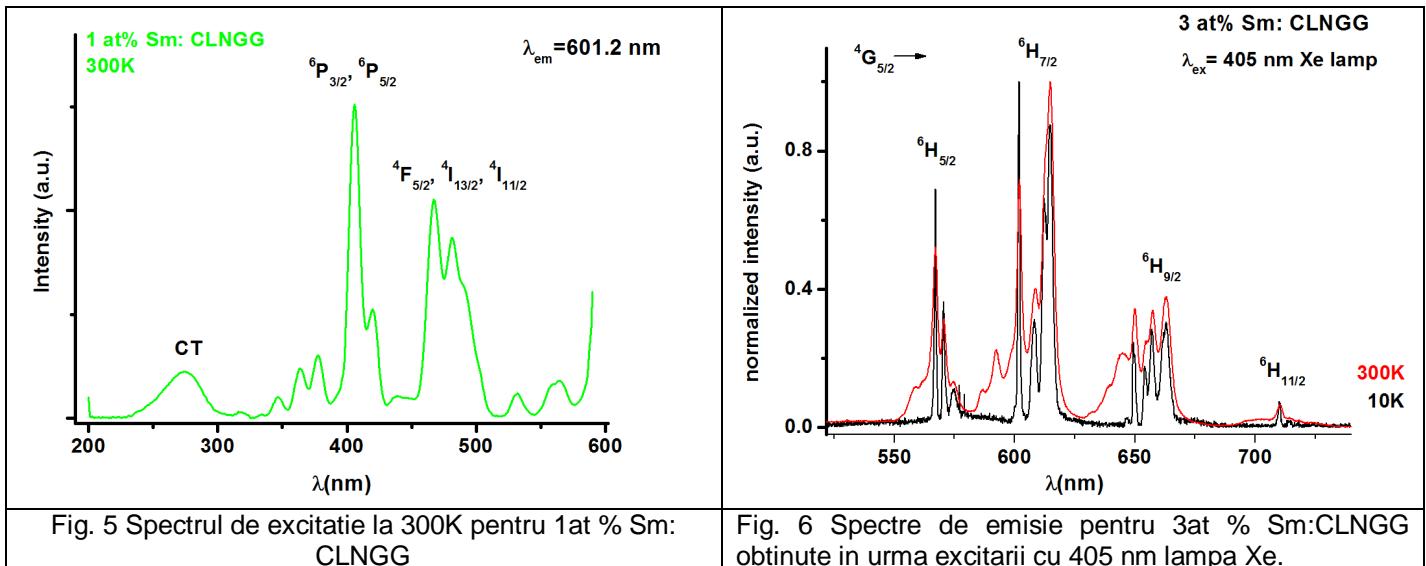
Spectrele de reflectanta difusa (RD) au fost efectuate pe probe de CLNGG dopate cu diferite concentratii de Sm³⁺ (0.1, 1 si 3 at%) si inregistrate pe un domeniu spectral extins la temperatura camerei si temperaturi joase (10 K). In figura 2 sunt ilustrate spectrele de RD in IR ale ionului Sm³⁺. Din spectrele la temperatura camerei se observa ca ionul Sm³⁺ a fost incorporat cu success in compusul CLNGG; acest lucru este confirmat de prezenta liniilor de absorbtie corespunzatoare tranzitiilor ⁶H_{5/2} → ⁶F_{7/2}, ⁶H_{5/2} → ⁶F_{9/2} si ⁶H_{5/2} → ⁶F_{11/2} cu structuri de linii caracteristice ionului Sm³⁺.



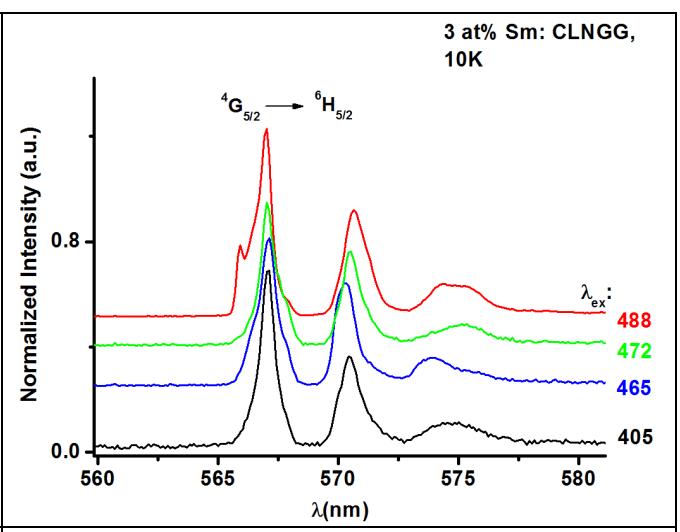
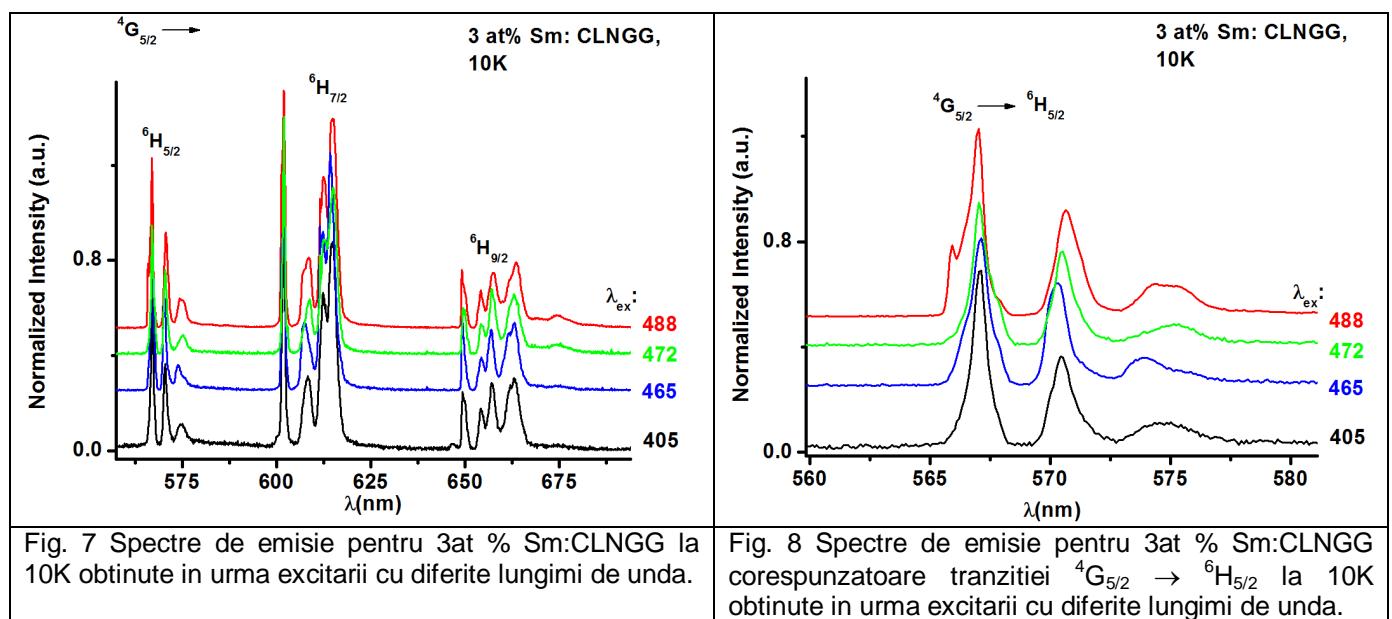
La temperaturi joase, spectrele de RD au fost efectuate pe concentratii diferite de Sm (0.1, 1 si 3 at%) corespunzatoare tranzitiilor ⁶H_{5/2} → ⁶F_{9/2} si ⁶H_{5/2} → ⁶F_{7/2}. Spectrele de RD sunt comparate cu spectrele de

absorbtie ale Sm:YAG (figurile 3 si 4). Se observa ca liniile spectrale ale Sm: CLNGG sunt largite neomogen, nu sunt structurate corespunzator si sunt deplasate catre energii mai mici comparativ cu liniile de absorbtie inguste ale Sm: YAG. Acest fapt se datoreaza gradului mare de dezordine strucurala a CLNGG.

Pentru a observa domeniul de absorbtie in UV-VIS al Sm³⁺ : CLNGG si totodata domeniul favorabil pentru excitarea optica a ionului Sm³⁺, s-a efectuat un spectru de excitatie monitorizand linia de emisie cea mai intensa a Sm³⁺, pozitionata la 601.2 nm si corespunzatoare tranzitiei $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$. In spectrul de excitatie se observa o banda de transfer de sarcina (CT) in UV 240-300 nm si mai multe grupuri de liniile de absorbtie, dintre care grupul de tranzitii permise de spin, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6P_{5/2}$ si grupul $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ sunt cele mai intense in domeniul UV-VIS si favorabile pompajului optic. Spectrul a fost inregistrat la temperatura camerei si s-a ilustrat in figura 5.



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



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 excitare și anizotropia cristalului. De asemenea, se observă că numărul de linii prezente în spectre este mai mare pentru unele tranzitii sau mai mic pentru altele decât se poate aștepta având în vedere despicierea de camp cristalin pentru multipletii terminali, ceea ce sugerează existența centrilor neechivalenți de Sm^{3+} . Acest lucru poate fi mai bine evidențiat în spectrele de emisie pe tranzitie ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (Fig. 8) unde se observă clar că, în funcție de lungimea de undă de excitare, modificarea intensităților relative ale liniilor, deplasarea pozitiei de linie și precum și forma liniilor sugerează prezența a cel puțin doi centrului neechivalenți de Sm în CLNGG. Pentru elucidarea acestor aspecte sunt necesare mai multe investigații.

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

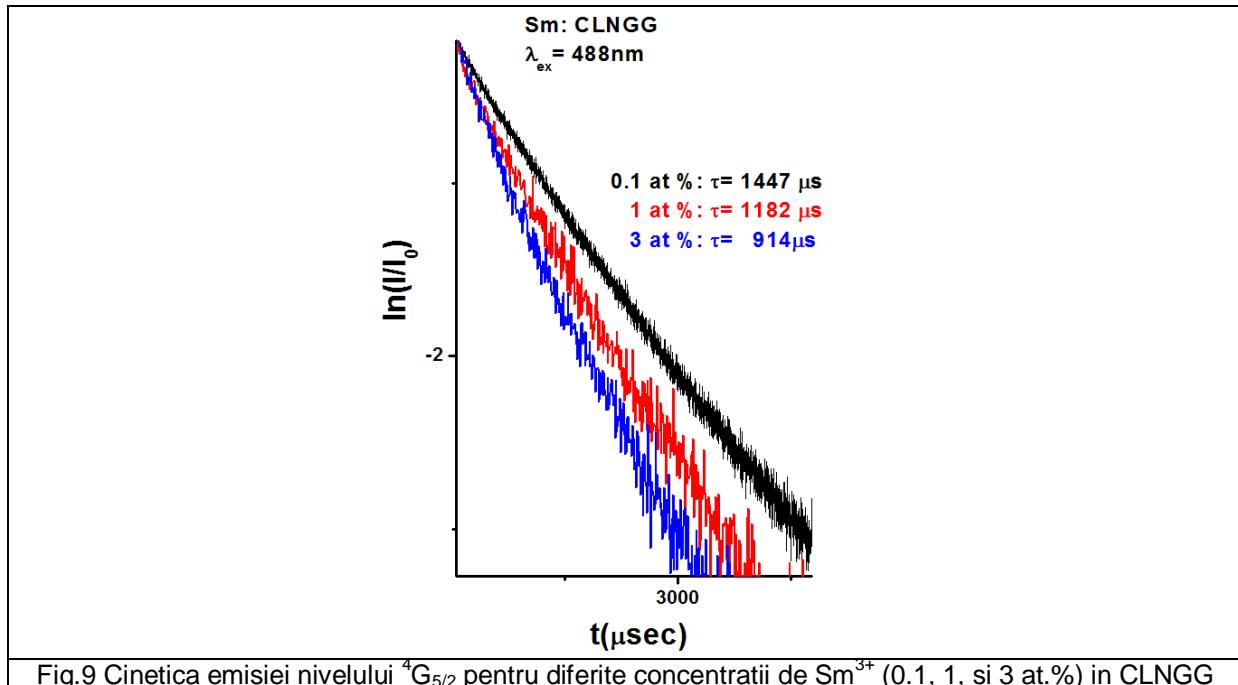
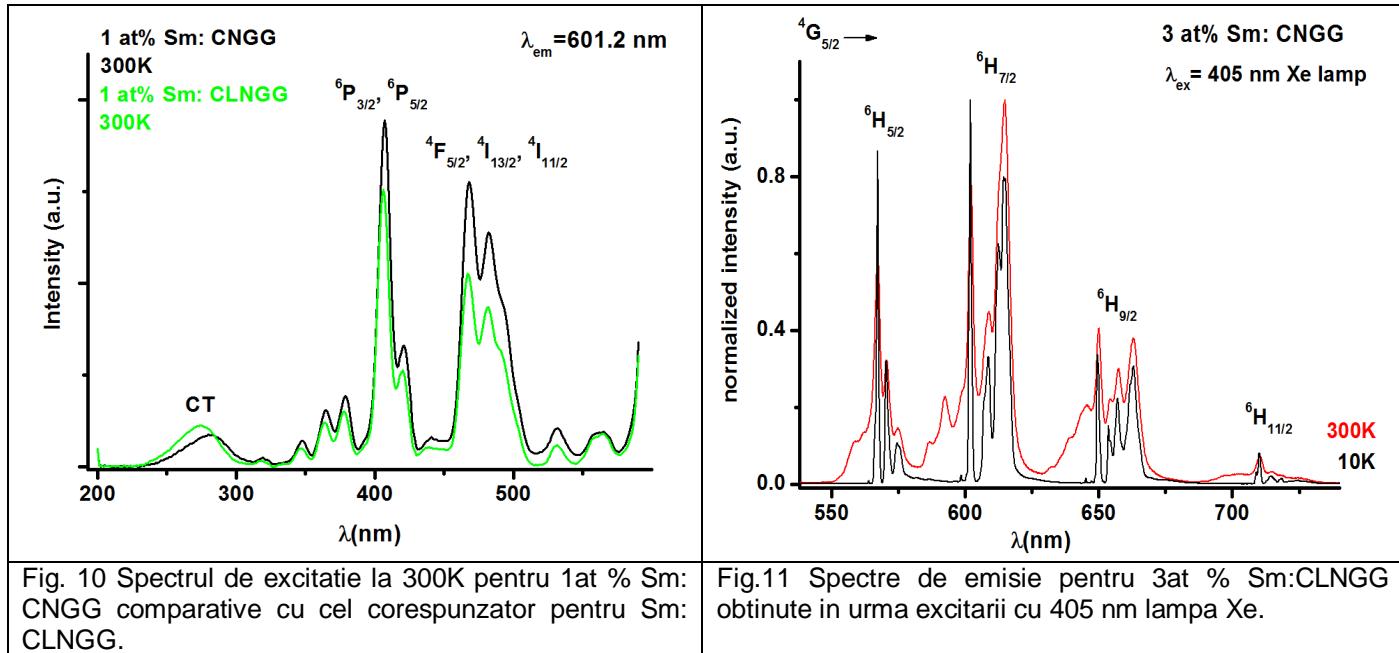


Fig.9 Cinetica emisiei nivelului ${}^4\text{G}_{5/2}$ pentru diferite concentrații de Sm^{3+} (0.1, 1, și 3 at.%) în CLNGG

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

Sm: CNNG

In cazul probei de CNNG dopata cu Sm (1 at%) s-a efectuat un spectru de excitare pentru a observa domeniul de absorbtie UV-VIS al Sm^{3+} , precum și domeniile de absorbtie favorabile pompajului optic. Spectrul de excitare s-a obținut monitorizând linia de emisie cea mai intensă a 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 tranzitilor optice ale ionului Sm^{3+} în domeniul UV-VIS, însă cele mai intense sunt cele corespunzătoare tranzitilor ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2, 5/2}$ și ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{11/2, 13/2}$. Spectrul a fost înregistrat la temperatură camerei și s-a ilustrat în figura 10 comparativ cu spectrul de excitare al Sm: CLNGG.



Spectrele 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. Spectrele 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 prezena proceselor de transfer de energie intre ionii Sm^{3+} .

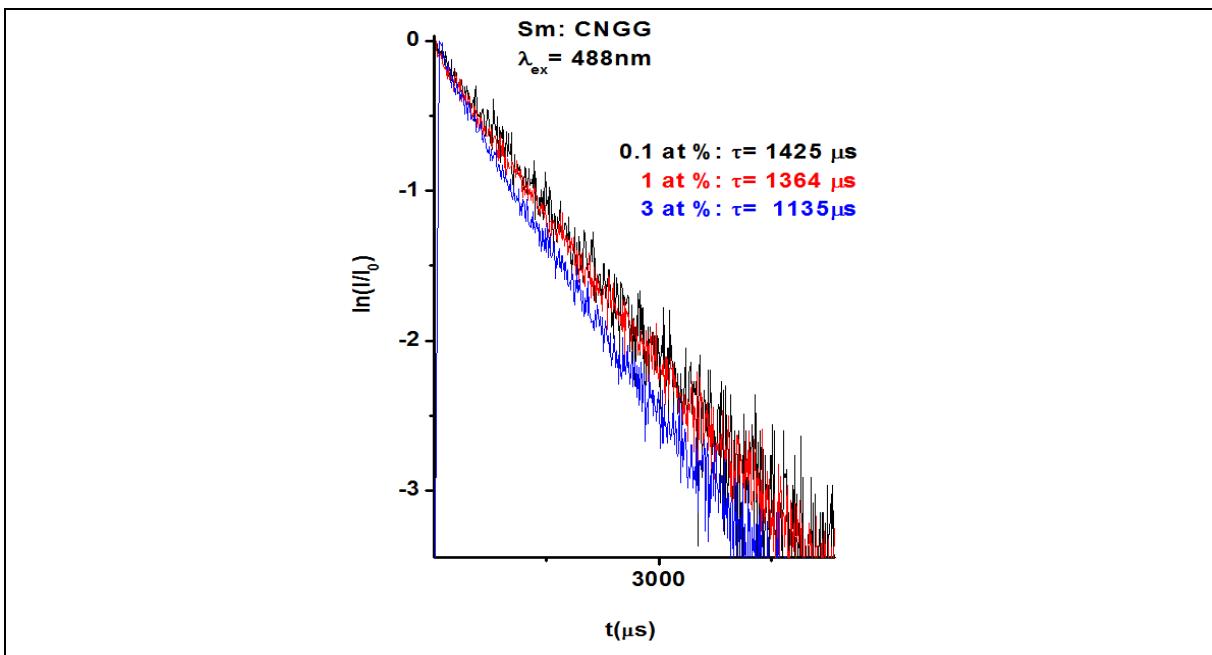


Fig.12 Cinetica emisiei nivelului $^4G_{5/2}$ pentru diferite concentratii de Sm^{3+} (0.1, 1, si 3at. %) in CNGG

b) Ionul Dy³⁺

Ionul Dy³⁺ 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 amplificare optica la 584 nm pentru ionul Dy³⁺ dopat in cristale de niobat de litiu [26]. Au fost raportate proprietatile spectroscopice ale ionului Dy³⁺ in diferite cristale oxidice [27], sticle [28] si ceramici [29].

Dy³⁺: CLNGG si Dy³⁺: 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 Dy³⁺ in ambele materiale si totodata domeniul de absorbtie favorabil pentru excitarea optica a Dy³⁺. Spectrele de excitatie la temperatura camerei s-au obtinut monitorizand linia de emisie cea mai intensa a Dy³⁺, pozitionata la 573 nm si corespunzatoare tranzitiei $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$. 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 tranzitilor optice ale ionului Dy³⁺ in domeniul UV-VIS. S-a observat ca domeniul cuprins intre 330-400 nm este singurul favorabil pompajului optic.

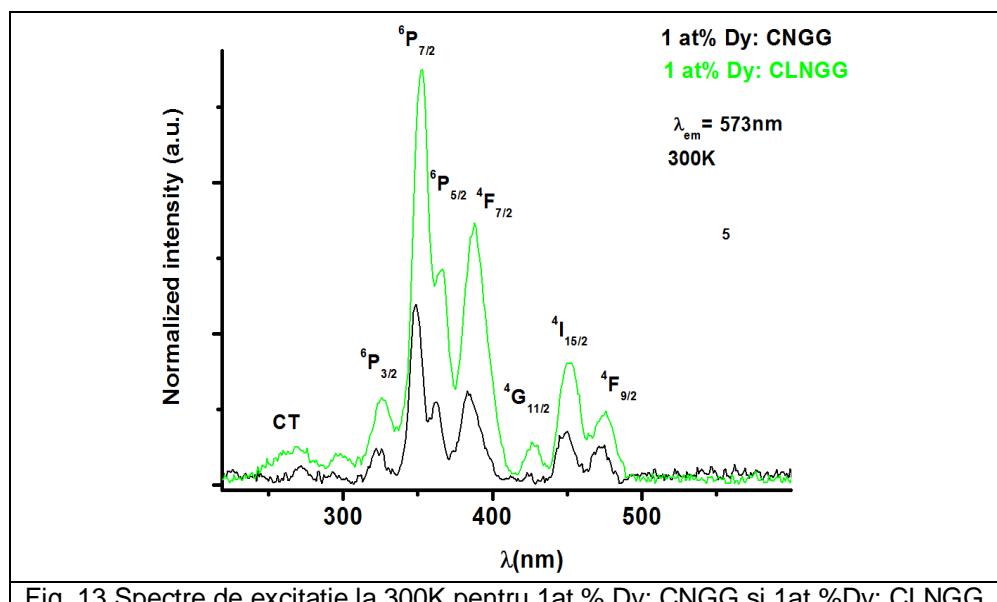


Fig. 13 Spectre de excitatie la 300K pentru 1at % Dy: CNGG si 1at %Dy: CLNGG.

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 Dy³⁺ prezinta trei benzi distincte de emisie in vizibil: 460 – 505 nm, 555 – 605 nm si 645 - 710 nm corespunzatoare tranzitilor $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2, 13/2, 15/2}$. Pentru a evidenta efectele de temperatura asupra caracteristicilor spectrale de emisie ale ionilor de Dy³⁺ 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).

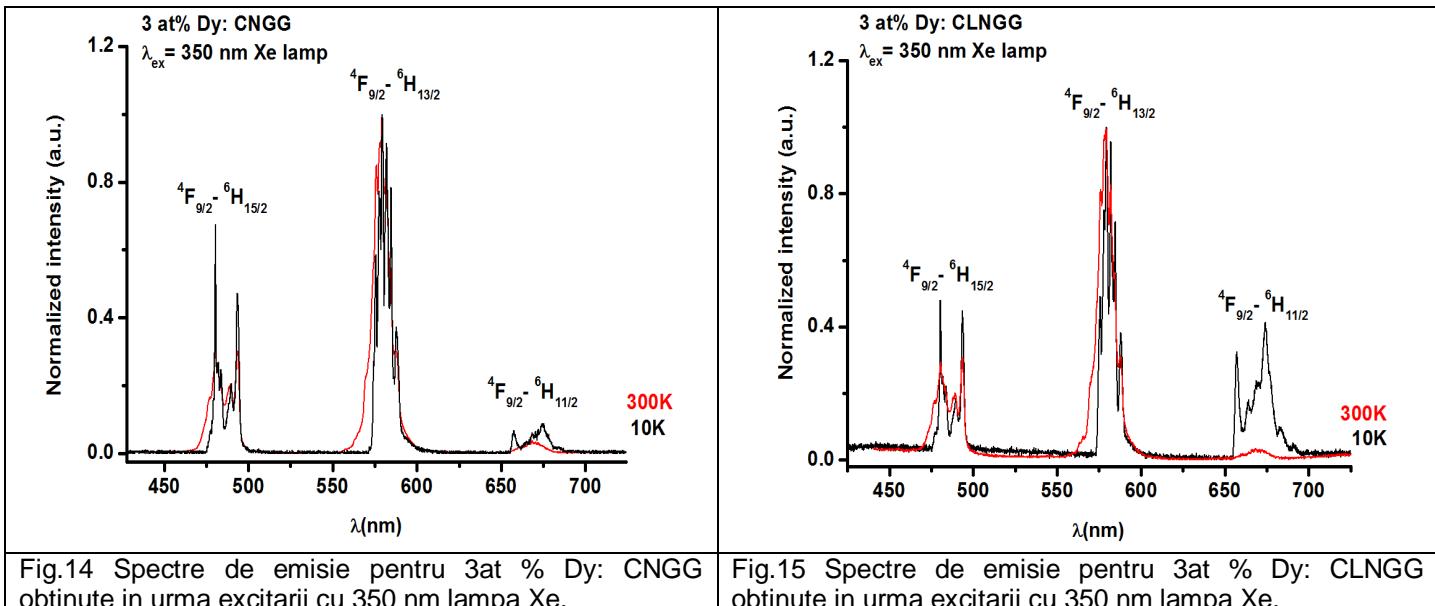


Fig.14 Spectre de emisie pentru 3at % Dy: CNGG obtinute in urma excitarii cu 350 nm lampa Xe.

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

c) Ionul Pr^{3+}

Printre ionii de pamanturi rare, ionul Pr^{3+} este deosebit de atractiv datorita tranzitiilor de absorbtie puternice si tranzitiilor de fluorescenta provenite din multipletii strans grupati 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 si 1I_6 . Cele mai importante tranzitii laser in VIS pentru Pr^{3+} (albastru, verde, galben, portocaliu, rosu) provin de pe nivelul 3P_0 [30-34]. Dezvoltarea recenta a diodelor laser GaN in albastru ofera posibilitatea avantajoasa de a pompa materialele dopate cu Pr ca urmare a absorbtior puternice corespunzatoare tranzitiilor $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{1,2}$. 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].

$\text{Pr}^{3+}: \text{CLNGG} \text{ si } \text{Pr}^{3+}: \text{CNGG}$

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^{3+} in ambele materiale si totodata domeniul de absorbtie favorabil pentru excitarea optica a ionului Pr^{3+} . Spectrele de excitatie (Fig. 16) au fost efectuate la 300K si s-au obtinut monitorizand linia de emisie cea mai intensa a Pr^{3+} , pozitionata la 606 nm corespunzatoare tranzitiei $^6\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$.

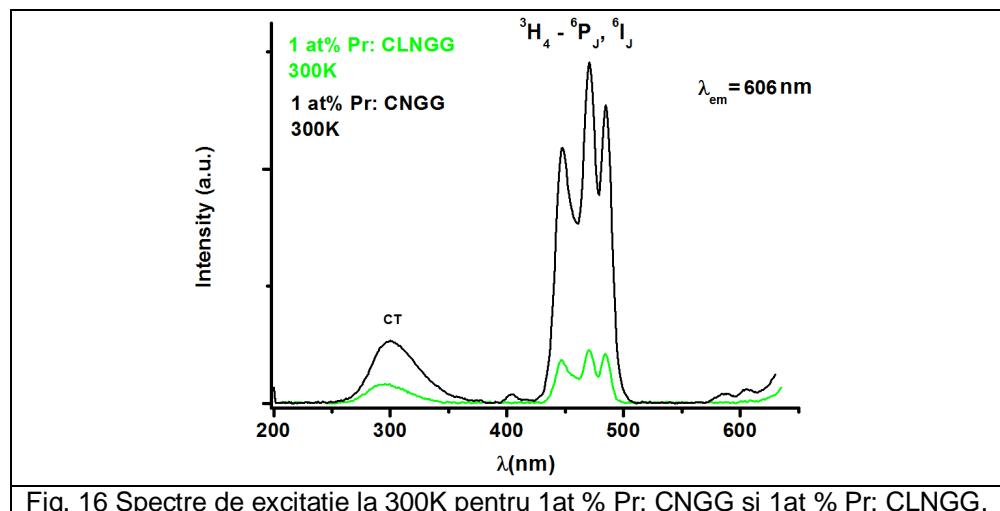
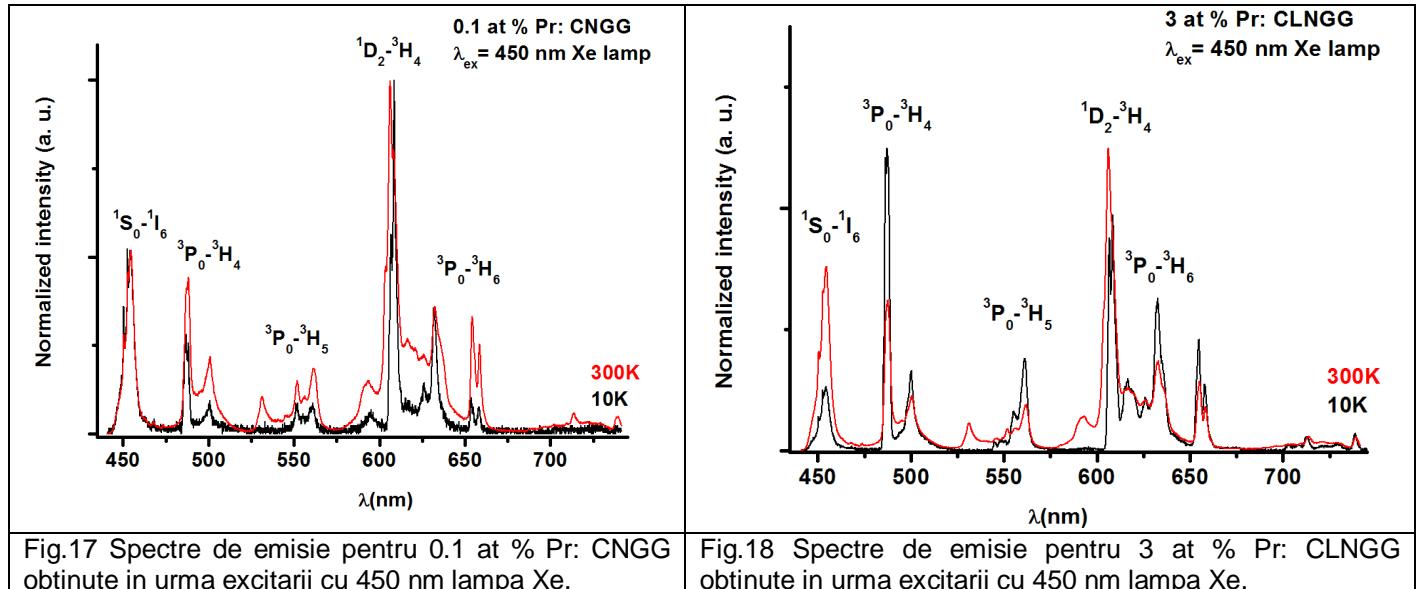


Fig. 16 Spectre de excitatie la 300K pentru 1at % Pr: CNGG si 1at % Pr: CLNGG.

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 evidenta 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.



d) Ionul Tb^{3+}

Ionul Tb^{3+} este un alt candidat excelent pentru emisia in domeniu 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.

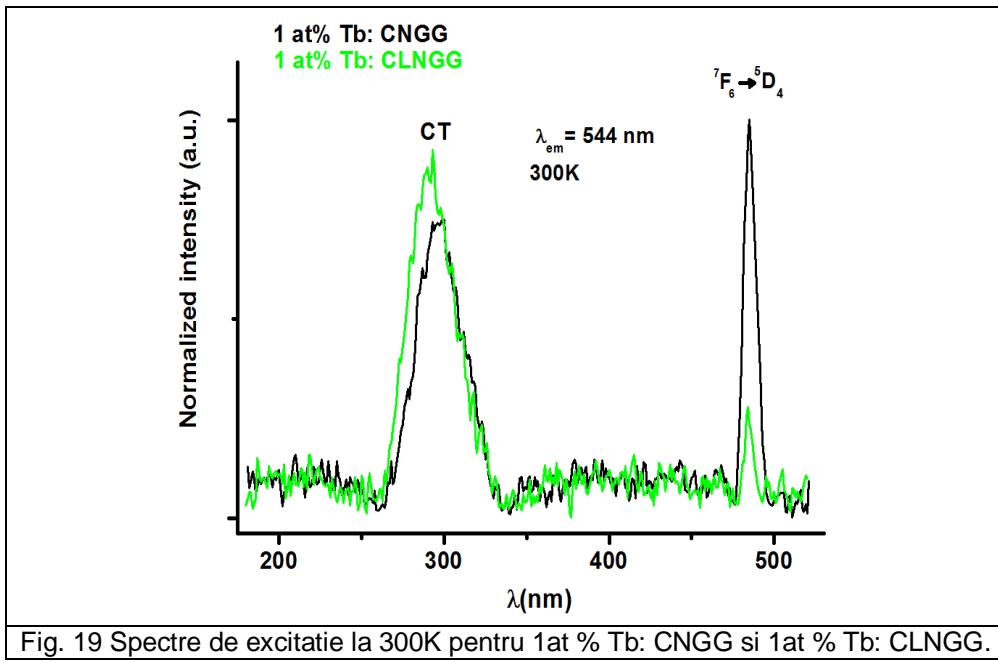


Fig. 19 Spectre de excitatie la 300K pentru 1at % Tb: CNGG si 1at % Tb: CLNGG.

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 evidenta 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.

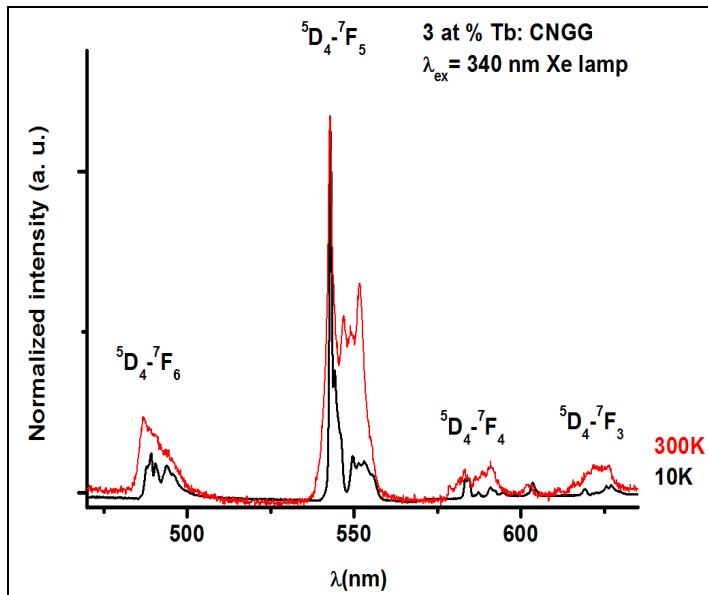


Fig. 20 Spectre de emisie pentru 3at % Tb: CNGG obtinute in urma excitarii cu 340 nm lampa Xe.

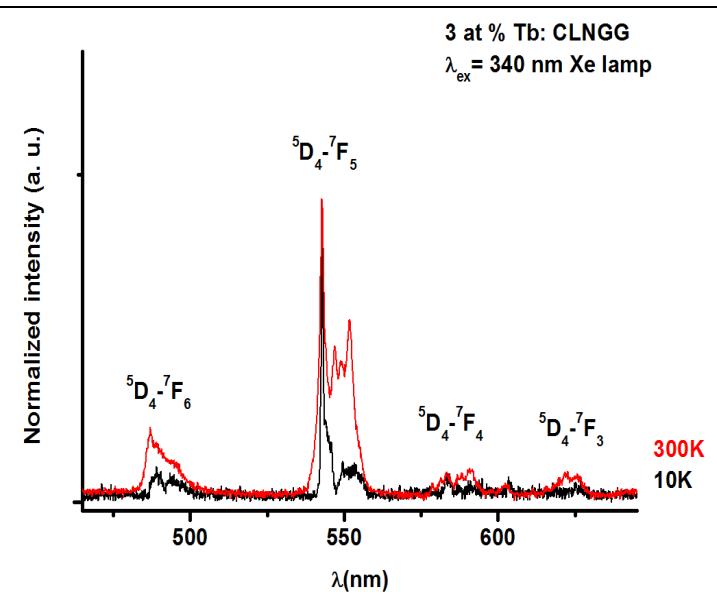


Fig. 21 Spectre de emisie pentru 3at % Tb: CLNGG obtinute in urma excitarii cu 340 nm lampa Xe.

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 RE³⁺ (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 (absorbtie, emisie si cinetica emisiei) s-au obtinut date spectrale noi preliminare despre acesti ioni RE³⁺ (Sm, Dy, Pr, Tb) dopati in CNGG si CLNGG.
- Datele spectrale preliminare obtinute confirmă 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 ionii RE³⁺ (Sm, Dy, Pr, Tb).

VALORIZAREA 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 Sm³⁺-doped Y₃Sc_xA_{15-x}O₁₂ 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 Sm³⁺-doped Y₃Sc_xA_{15-x}O₁₂ polycrystalline ceramics*, REMAT 2015, 26-28 Octombrie 2015, Wroclaw, Polonia. (poster presentation)
2. S. Hau, C. Gheorghe, A. Lupei, L. Gheorghe, *Optical properties of Sm³⁺: CLNGG polycrystalline ceramics*, REMAT 2015, 26-28 Octombrie 2015, Wroclaw, Polonia. (poster presentation).

30. Noiembrie. 2015

Director proiect:
 Dr. Cristina GHEORGHE

Raport stiintific
privind implementarea proiectului
Materiale monocristaline si ceramici policristaline alternative pentru laseri in vizibil
in perioada ianuarie-decembrie 2016

Etapa II

Obiective

- I. Monocristale laser dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate si co-dopate cu RE³⁺ / PARTIAL.
- II. Ceramici policristaline transparente laser dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate si co-dopate cu RE³⁺ / PARTIAL.

Activitati:

- I.1 Cresterea Czochralski a monocristalelor.
- I.2 Caracterizarea spectroscopică de înaltă rezoluție.
- I.3 Optimizarea emisiei laser în VIS.
- II.1 Obținerea ceramicilor transparente policristaline.
- II.2 Caracterizarea spectroscopică de înaltă rezoluție.

Rezultate etapa:

- Probe monocristaline dezordonate și ceramici policristaline de tip CNGG și CLNGG dopate și co-dopate cu ioni RE³⁺.
 - Date noi spectrale și de cinetica emisiei.
 - Modelarea datelor și determinarea parametrilor spectroscopici caracteristici.
 - Sinteza datelor în vederea diseminării.
 - Analiza matematică a datelor experimentale.
 - Publicarea în reviste cotate ISI.
 - Prezentarea rezultatelor la conferințe internaționale.
-

Scopul investigațiilor din acesta etapa parțială este caracterizarea spectroscopică de înaltă rezoluție a monocristalelor de tip CNGG și CLNGG dopate cu ioni de pamanturi rare, Sm³⁺ și Dy³⁺ în scopul evaluării ca materiale laser sau fosfori în domeniul vizibil. În același timp, s-au investigat și efectele co-dopării cu ioni Ce³⁺ a materialelor de tip CNGG și CLNGG ceramici pentru senzitzarea ionilor Sm³⁺ și Dy³⁺ în scopul creșterii eficientei de emisie în vizibil.

In cadrul Etapei II, activitatile de cercetare efectuate au cuprins:

1. Prepararea și obținerea de monocristale și probe ceramice.

- 1.1. Probe monocristaline dezordonate de tip CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm³⁺.
- 1.2. Probe monocristaline dezordonate de tip CNGG și CLNGG dopate cu ioni Dy³⁺.
- 1.3. Probe ceramice de tip CNGG și CLNGG co-dopate cu ioni Ce și Sm în diverse concentrații.
- 1.4. Probe ceramice de tip CNGG și CLNGG co-dopate cu ioni Ce și Dy în diverse concentrații.

2. Investigarea spectroscopică (statică și dinamică) a probelor obținute.

- 2.1. Monocristale de tip Sm:CNGG și Sm:CLNGG.
 - Spectre de absorbție și intensități de tranzitie.
 - Spectre de emisie.

- Cinetica emisiei.
- Modelarea datelor si determinarea parametrilor spectroscopici caracteristici.
- Sinteza datelor in vederea diseminarii.
- Analiza matematica a datelor experimentale.

2.2. Monocristale de tip Dy:CNGG si Dy:CLNGG.

- Spectre de absorbtie si emisie la diverse temperaturi.
- Interpretarea datelor si determinarea unor parametrii spectroscopici caracteristici.

2.3 Ceramici de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Sm in diverse concentratii.

- Spectre de emisie. Interpretarea datelor experimentale.

2.4 Ceramici de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Dy in diverse concentratii.

- Spectre de emisie. Interpretarea datelor experimentale.

Introducere

Materiale partial dezordonate constituie in prezent o solutie pentru cresterea eficientei de pompaj a diodelor laser sau pentru a asigura conditii optime pentru emisie laser in pulsuri ultrascurte. Aceste sisteme laser au benzi largi de absorbtie care se suprapun cu campul de emisie al diodei laser si permit controlul asupra caracteristicilor spectrale ale ionilor activi. Monocristalele de calcium-niobium-gallium-garnet (CNGG) si calcium-lithium-niobium-gallium-garnet (CLNGG) cu structura partial dezordonata au fost intens utilizate ca material gazda pentru diferiti ioni de RE³⁺ (Nd, Yb, Er, Tm) in scopul investigarii caracteristicile spectroscopice si laser [Laser Phys. Lett. **5** (2008) 874-878; J. Cryst. Growth **311** (2009) 3797-3800; Opt. Commun. **283** (2010) 567-569; Appl. Phys. B **105** (2011) 807-811; Laser Phys. Lett. **9** (2012) 394-397].

Sm³⁺ dopat in monocristale a atras o atentie deosebita ca material laser in domeniul vizibil. Ionul de Sm³⁺ ca ion activ pentru laser in vizibil a fost folosit pentru prima oara in cristale de TbF₃ [Opt. Spectrosc. **47** (1979) 676-677] si LiTbF₄ [Advanced Solid-State Lasers, OSA, Technical Digest, (Optical Society of America, 1995), paper ME273 (1995)] si fibra de sticla [Electron. Lett. **24** (1988) 709-711]. Recent, au aparut noi rapoarte pe Sm³⁺ cu operare laser in monocristale de Sm: LiLuF₄ si Sm: SrAl₁₂O₁₉ [Opt. Express **20** (2016) 29743]. Din cunostintele noastre, ionul Sm³⁺ dopat in monocristale de CNGG si CLNGG nu au fost inca investigati.

Ionul Dy³⁺ este una dintre cele mai bune alegeri pentru investigarea emisiei in VIS. Recent au fost raportate: emisie laser in galben in fibre de sticla [Proc. SPIE **7912** (2011) 79120J, emisie in albastru pentru senzori de temperatura [Opt. Lett. **37** (24) (2012) 5214] sau amplificare optica la 584 nm pentru ionul Dy³⁺ dopat in cristale de niobat de litiu [Opt. Mat. **33** (2010) 196]. Au fost raportate proprietatile spectroscopice ale ionului Dy³⁺ in diferite cristale oxidice [Opt. Mat. **34** (12) (2012) 2002; Opt. Mat. **35** (9) (2013) 1636; J. Alloy Compd. **582** (2014) 635 ;], sticla [J. Lumin. **132** (2012) 86; Ceram. Int. **39** (7) (2013) 8459; Solid State Sci. **22** (2013) 82; Opt. Commun. **315** (2014) 59; J. Lumin. **134** (2013) 297] si ceramici [JECS **34** (6) (2014) 1511; J. Phys. Chem. Solids. **75** (1) (2014) 105; Ceram. Int. **39** (2) (2013) 1723].

REZULTE

1. Prepararea si obtinerea de monocristale:

- 1.1. Probe monocristaline dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate cu ioni Sm³⁺;
- 1.2. Probe monocristaline dezordonate de tip CNGG si CLNGG dopate cu ioni Dy³⁺;

Monocristalele de tip Sm:CLNGG, Sm:CNGG; Dy:CLNGG si Dy:CNGG cu concentratii de 3 si 5 at. % ioni dopanti (Sm si Dy) au fost crescute prin metoda de tragere din topitura Czochralski. Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea matricelor gazda s-a facut prin amestecarea intima a CaCO₃, Nb₂O₅ si Ga₂O₃ (in cazul

CNGG) si CaCO_3 , Nb_2O_5 , Li_2O si Ga_2O_3 (in cazul CLNGG), în proporțiile corespunzătoare; a urmat presarea sub forma de pastile și apoi sinterizarea compusilor la o temperatură cu $150 - 200^\circ\text{C}$ mai mică decât temperatura de topire a materialului gazda, ($T_{\text{top}} \sim 1480^\circ\text{C}$). Pulberile respective au fost apoi cantarite "la cald" conform formulelor stoichiometrice, amestecate prin macinare și presate la rece în pastile cilindrice cu dimensiuni de ~ 45 mm în diametru și ~ 100 mm în lungime. Pastilele rezultate au fost sinterizate timp de 3 ore la 1350°C , iar topirea s-a realizat prin încălzire prin inducție într-un creuzet de platină. Monocristalele de CLNGG pure au fost crescute în aer cu o viteză de tragere de 2 mm / h și o rotație viteză de 20 rotații pe minut. Cristalele au fost crescute de folosind o amorsă de cristal orientată $<111>$. Cristalele obținute sunt transparente cu o culoare galben-maronie. După recoacere la 1200°C timp de 1 oră în aer, cristalele devin galben.

Monocristalele de tip Sm:CLNGG, Sm:CNGG; Dy:CLNGG și Dy:CNGG obținute sunt de calitate optica buna pe toata lungimea lor. Au fost obținute 4 monocristale de tip Sm: CLNGG, Sm: CNGG dopate cu 3 și 5 at.% Sm³⁺ și 4 monocristale de tip Dy: CLNGG, Dy: CNGG dopate cu 3 și 5 at.% Dy³⁺. Patru dintre ele sunt ilustrate în figurile 1a și 1b.

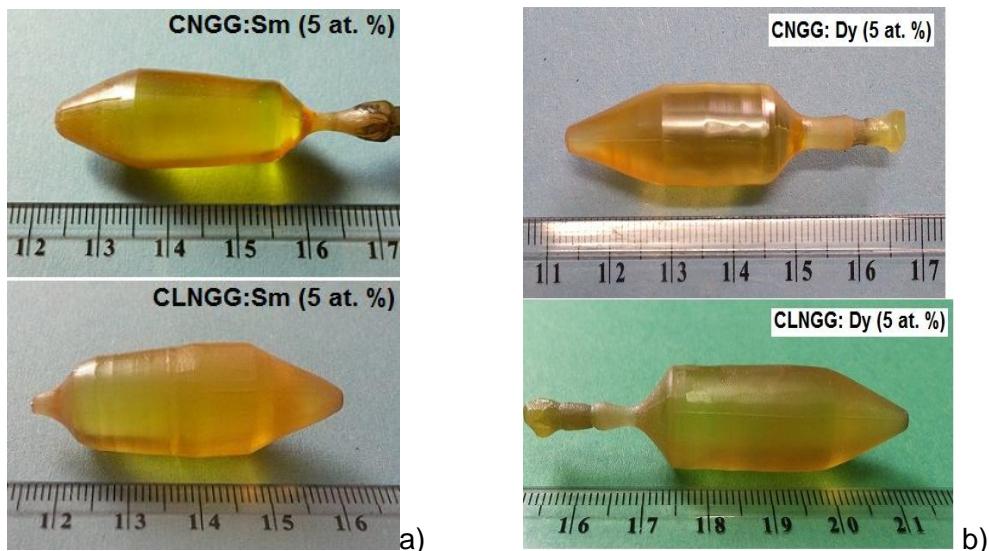


Fig. 1 a) Monocristale Sm:CNGG și Sm:CLNGG obținute prin metoda Czochralski.
b) Monocristale Dy:CNGG și Dy:CLNGG obținute prin metoda Czochralski.

2. Investigarea spectroscopică (statică și dinamică) a monocristalelor

2.1. Monocristale de tip Sm:CNGG și Sm:CLNGG. Spectre de absorbtie și intensitati de tranzitie

Monocristalele cu 5 at. % Sm dopat în CNGG și CLNGG au fost investigate prin spectroscopie de înaltă rezoluție la diverse temperaturi. Au fost înregistrate și analizate spectre de absorbtie la temperatură camerei pentru cristalele de 5 at.% Sm:CNGG și 5 at.% Sm:CLNGG. Cea mai intenșă linie de absorbtie a ionului Sm³⁺ este atribuită unui grup de tranzitii care conține tranzitia permisă de spin $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}, ^6\text{P}_{5/2}$, cu maximul de absorbtie centrat la ~ 405.5 nm (Fig. 2).

Valorile pentru secțiunile eficace de absorbtie la ~ 405.5 nm sunt $2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ și $2.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru CNGG, respectiv pentru CLNGG. Valorile obținute sunt mai mari decât valorile $1.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ obținute la 410 nm corespunzătoare Sm:GGG [J. Cryst. Growth 331 (2011) 83-86] și $1.29 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ la 405 nm în cazul Sm: (Ca, Mg, Zr) GGG [J. Alloy. Compd.

491 (2010) 618-622], si mai mici decat $3.87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ la 408 nm pentru $\text{Sm}^{3+}:\text{GdVO}_4$ [J. Alloy. Compd. **467** (2009) 366-369].

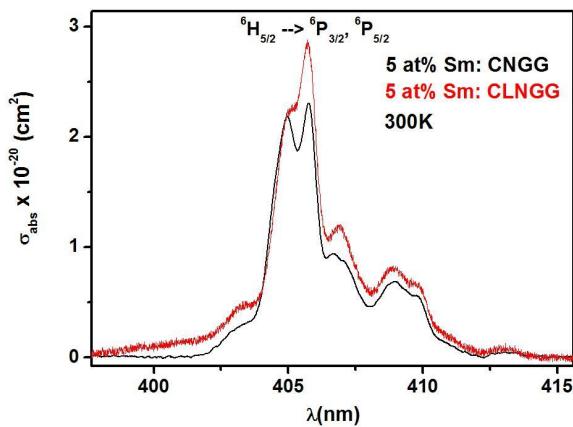


Fig. 2 Secțiunea eficace de absorbtie a Sm^{3+} dopat în cristale CNGG și CLNGG.

Valoarea largimii la semi-inaltime (FWHM) pentru banda de absorbtie la 405.5 nm este ~ 3 nm pentru ambele cristale ceea ce le face adecvate pentru pompaj optic efficient cu diode laser de InGaN/GaN. Coeficientul efectiv de segregare al ionilor Sm^{3+} dopati în monocristalele de CNGG și CLNGG a fost luat în considerare ca fiind $k_{\text{eff}} \approx 0.69$ conform K. Shimamura et. al. [Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4894-4897]. Au fost calculate valorile concentrației acceptorilor $N_A = 4.236 \times 10^{20} \text{ ioni} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Sm:CNGG) și respectiv $N_A = 4.232 \times 10^{20} \text{ ioni} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Sm:CLNGG).

Monocristalele cu structura parțial dezordonată de Sm:CNGG și Sm:CLNGG contin trei tipuri de pozitii cationice: dodecaedrice (c), octaedrice (a), și tetraedrice (d). Ionii Sm^{3+} înlocuiesc cationii de Ca^{2+} în pozitii (c), în timp ce Nb^{5+} și Li^+ ocupă pozitii (a) iar Ga^{3+} poate ocupa ambele pozitii (d) și (a). Prezența cationilor cu diferite sarcini electrice sau raze ionice în diferite sfere de coordonată cationice în jurul ionilor Sm^{3+} în CNGG și CLNGG induc o structură multicentrică a spectrelor optice și largimi neomogene ale liniilor. Alte efecte aditionale similare pot fi determinate de perturbațiile campului cristalin în interiorul ansamblurilor statistice ale ionilor dopanți în pozitii cristalografice apropiate, cum ar fi perechile vecinilor apropiati datorate diferențelor de sarcină între ionii de Sm^{3+} și substituția ionilor Ca^{2+} . Pentru a scoate în evidență gradul de dezordine ridicat în CNGG și CLNGG, am comparat spectrele de absorbtie ale ionilor Sm^{3+} dopati în aceste cristale cu datele noastre obținute pe Sm:YAG ceramic [Rom. Rep. Phys. **63** (2011) 817-822]. Două dintre tranzitii în IR ale Sm^{3+} sunt ilustrate în Fig. 3.

Datorita dezordinii parțiale a cristalelor de CNGG și CLNGG liniile de absorbtie ale Sm^{3+} în tranzitii ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ și ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ sunt asimetrice, au largiri neomogene și sunt deplasate către energii mici (red shift) față de cele ale Sm dopat în YAG ceramic. În cazul CNGG și CLNGG rezoluția spectrală este pierdută și forma liniei acoperă toate liniile date de centri neechivalenți ai Sm^{3+} . Astfel, nivelele de energie au fost atribuite pentru Sm^{3+} "quasicenter". Atribuirile nivelelor de energie pentru multipleti au fost facute urmând calculele efectuate pentru Sm^{3+} în YAG [Phys. Rev. B **60** (23) (1999) 645-653].

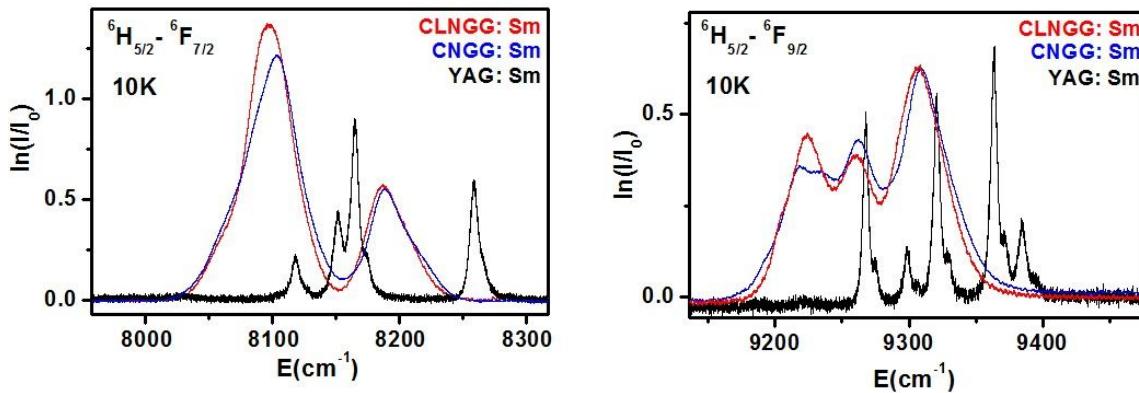


Fig. 3. Spectre de absorbtie la 10K in IR ale Sm dopat in YAG, CNGG si CLNGG

Spectrele de absorbtie ale ionilor Sm^{3+} (5 at.%) dopati in cristale CNGG si CLNGG au fost masurate in domeniul spectral $3500 - 28000 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4ab) si analizate pe baza teoriei Judd-Ofelt (J-O) [Phys. Rev. **127** (1962) 750-761; J. Chem. Phys. **37** (1962) 511-520]. Aceasta metoda este folosita la scara larga [IEEE J. Quantum Electron. **10** (1974) 450-457; J. Appl. Phys. **103** (2008) 083116; A. Ikesue, J. Appl. Phys. **105** (2009) 123110] pentru a calcula taria liniei pentru tranzitii de dipol electric (ED) intre multipleti ionilor de pamanturi rare dopati in solide.

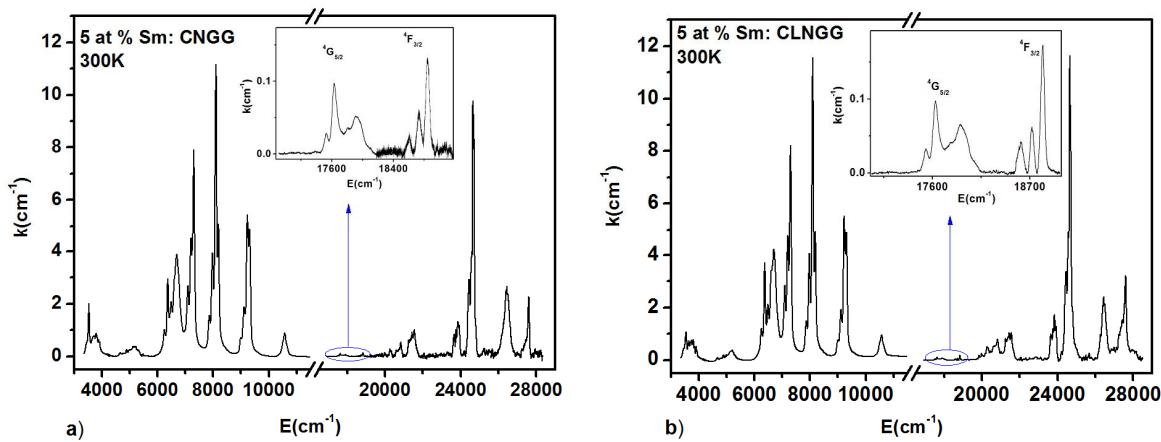


Fig. 4. Spectre de absorbtie la 300K ale Sm^{3+} dopat in cristale a) CNGG si b) CLNGG

Deoarece modelul J-O, poate fi gasit in literatura de specialitate, noi oferim doar rezultatele obtinute in urma analizei J-O pe monocristale de Sm: CNGG si Sm: CLNGG. Pe baza unor valori experimentale a indicilor de refractie pentru monocristale de CNGG [Opt. Lett. **17** (3) (1992) 201-203; Opt. Express **15** (15) (2007) 9464-9469] si CLNGG [Opt. Mater. **20** (2002) 197-209] si cu ajutorul unui program aplicat pe baza ecuatiilor Sellmeier am obtinut o curba de dispersie a indicilor de refractie pentru ambele cristale. Taria oscilatorului este construita ca o functie a elementelor de matrice ale operatorilor tensorului unitate data in Ref. [J. Chem. Phys. **49** (1968) 4424-4442] pentru toate tranzitiile care contribuie la benzile de absorbtie si astfel utilizata in procedura de fitare pentru a obtine parametri Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Valorile parametrilor Ω_t ($t = 2, 4, 6$) pentru fiecare cristal sunt incluse in Tabelul I. Ordinea parametrilor J-O, $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$ este asemănătoare cu cea observată pentru Sm^{3+} -dopat in cristale oxidice dezordonate [J. Alloys Compd. **536** (2012) 20-25; J. Alloys Compd. **391** (2005) 26-32; Opt. Mater. **34** (2012) 845-849] (Tabelul I).

Tabel I. Parametrii de intensitate J-O pentru Sm³⁺ dopat in diferite cristale.

Materiale	$\Omega_2 \times 10^{-20}$ (cm ²)	$\Omega_4 \times 10^{-20}$ (cm ²)	$\Omega_6 \times 10^{-20}$ (cm ²)	Referinte
Sm:CNGG	3.06	3.89	2.6	Acesta lucrare
Sm:CLNGG	4.19	4.4	2.49	Acesta lucrare
Sm:CaNb ₂ O ₆	6.33	6.49	3.72	J. Alloys Compd. 536 (2012) 20-25
Sm:LiNbO ₃	2.11	4.5	1.45	J. Alloys Compd. 391 (2005) 26-32
Sm:Mg:LiNbO ₃	1.86	2.82	1.19	Opt. Mater. 34 (2012) 845-849
Sm:Zn:LiNbO ₃	1.68	2.72	1.12	Opt. Mater. 34 (2012) 845-849

Utilizand parametri JO obtinuti am calculat rata tranzitiilor radiative, raportul de ramificare al luminescente si timpul de viata radiativ al nivelului excitat ⁴G_{5/2}. Luand in calcul ca sunt cateva tranzitii de pe nivelul ⁴G_{5/2} care satisfac regulile de selectie pentru tranzitile de dipol magnetic (MD), J = 0, 1 a fost calculata si probabilitatea de emisie spontana pentru dipol magnetic. In cazul tranzitiilor ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} si ⁴G_{5/2} → ⁶F_{3/2} ale Sm³⁺ poate fi observat faptul ca sunt tranzitii dominate de MD. O tranzitie MD nu se schimba cu vecinatatea inconjuratoare dar o tranzitie de ED este foarte receptiva la campul cristalin. Intensitatea raportului intre tranzitia de ED si MD poate fi folosita pentru a masura simetria locala a ionilor trivalenti dopati.

Monocristale de tip Sm:CNGG si Sm:CLNGG. Spectre de emisie

Spectrele de emisie pentru cristalele cu (5 at.%) Sm³⁺ dopat in CNGG si CLNGG dezvaluie trei benzi de emisie importante in domeniul vizibil : 550 - 580 nm, 580 - 630 nm, si 630 - 680 nm corespunzatoare tranzitiilor ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} si respectiv ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2}. Maximul de la 615 nm corespunzator tranzitiei ⁴G_{5/2} ⁶H_{7/2} are o intensitate mai mare la 300K pentru ambele cristale (Fig. 5 (a) si (b)).

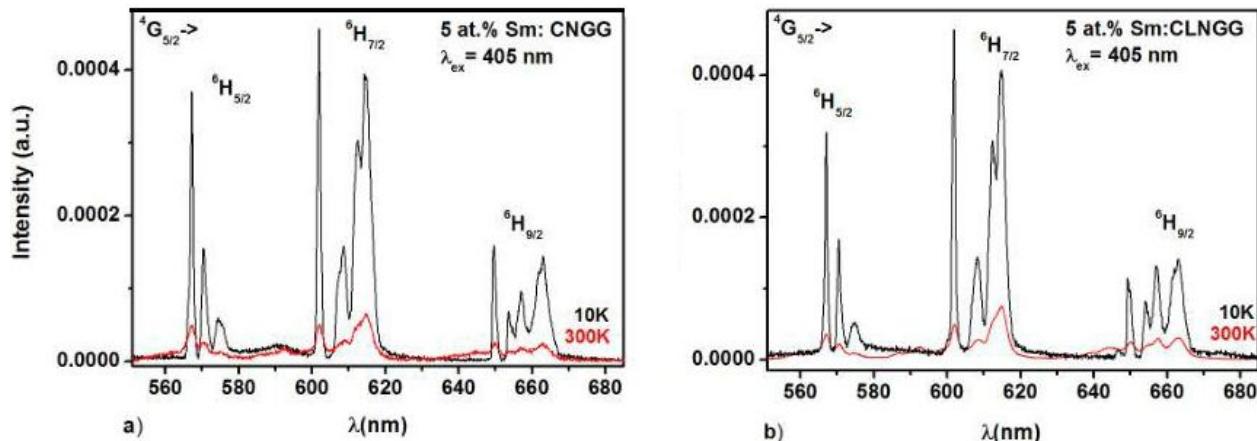


Fig. 5: Spectre de emisie la 300K si 10K ale Sm³⁺dopat in monocristale de a) CNGG si b) CLNGG

Sectiunea eficace de emisie (σ_{em}) este un parametru optic fundamental folosit pentru a caracteriza mediul laser activ. Din spectrul de emisie la 300 K provenit de la nivelul ⁴G_{5/2} al Sm³⁺, σ_{em} poate fi evaluata prin formula Fuchtbauer–Ladenburg (FL)

$$\sigma(\lambda) = \frac{\lambda^5 A(J \rightarrow J')}{8\pi n^2 c} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \text{ unde } I(\lambda) \text{ este intensitatea emisiei la lungimea de unda } \lambda,$$

$A (J \rightarrow J')$ probabilitatea de emisie spontana a nivelului initial $^4G_{5/2}$ pe nivelul terminal 6H_J , c este viteza luminii si n este indicele de refractie. Maximele sectiunii eficace de emisie corespund tranzitiilor de la $^4G_{5/2}$ pe nivelele $Sm^{3+} \ ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ si $^6H_{9/2}$ in CNGG si CLNGG sunt summarizate in Tabelul II.

Tabelul II. Sectiuni eficace de emisie ale principalelor linii de emisie ale Sm (5 at %) in monocristale de CNGG si CLNGG si in alti compusi.

Compuși	Transition from $^4G_{5/2} \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\sigma_{em} \times 10^{-21} \text{ cm}^2$	Referinte
Sm: CNGG	$^6H_{5/2}$	567	0.187	Aceasta lucrare
	$^6H_{7/2}$	615	0.87	
	$^6H_{9/2}$	662	0.63	
Sm: CLNGG	$^6H_{5/2}$	567	0.184	Aceasta lucrare
	$^6H_{7/2}$	615	1	
	$^6H_{9/2}$	663	0.79	
Sm: GdVO ₄	$^6H_{7/2}$	604	0.9	J. Alloy. Compd. 467 (2009) 366
Sm:CaNb ₂ O ₆	$^6H_{7/2}$	610	2.42	J. Alloys Compd. 536 (2012) 20
Sm:LiNbO ₃	$^6H_{7/2}$	617	0.82	J. Alloys Compd. 391 (2005) 26

Valoarea cea mai mare a sectiunii eficace de emisie a fost obtinuta in cazul cristalului Sm:CLNGG pentru tranzitiile $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ si $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ la 615 nm respectiv 662 nm. Valoarea obtinuta pentru sectiunea eficace de emisie a Sm^{3+} corespunzatoare tranzitiei $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ este atractiva pentru aplicatiile laser avand caracteristica de targuri joase ceea ce indica faptul ca aceste cristale pot fi promitatoare ca materiale laser pentru domeniul portocaliu. Din spectrele de absorbtie si de emisie la temperaturi joase s-a determinat o schema parciala de nivele a ionului Sm^{3+} dopat in CNGG si CLNGG. S-au mai calculat baricentru nivelului (B_c) si despicarea maxima (ΔE) intre nivelele Stark ale Sm^{3+} , toate acestea fiind puse in Tabel III.

Tabel III Schema parciala a nivelelor de energie ale Sm^{3+} in monocristale de CNGG si CLNGG.

Nivel	Sm:CNGG	$B_c \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Sm:CLNGG	$B_c \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$^6H_{5/2}$	0, 98, 228	109	228	0, 106, 233	113	233
$^6H_{7/2}$	1016, 1190, 1289, 1362	1214	346	1019, 1191, 1299, 1368	1219	349
$^6H_{9/2}$	2238, 2339, 2408, 2491, 2543	2404	305	2244, 2352, 2417, 2525, 2555	2419	311
$^6H_{11/2}$	3547, 3634, 3708, 3768, 3815, 3853	3721	306	3552, 3635, 3707, 3782, 3829, 3892	3733	340
$^6F_{5/2}$	7215, 7269, 7298	7261	83	7218, 7271, 7303	7264	85
$^6F_{7/2}$	8062, 8084, 8101, 8185	8108	123	8065, 8084, 8100, 8183	8108	118
$^6F_{9/2}$	9208, 9227, 9253, 9262, 9304	9251	96	9216, 9247, 9257, 9296, 9313	2566	97
$^6F_{11/2}$	10546, 10566, 10589, 10639, 10660, 10674	10612	128	10547, 10567, 10590, 10640, 10660, 10675	10613	128
$^4G_{5/2}$	17630, 17908, 18018	17852	388	17633, 17909, 18017	17853	384
$^4F_{3/2}$	18834, 18846	18840	12	18838, 18850	18844	12

Diferenta intre nivelele de energie ale Sm^{3+} in ambele cristale este mica incepand cu nivelul fundamental si continuand in domeniul vizibil. In unele cazuri nivelele de energie au fost obtinute prin descompunerea liniilor de absorbtie si emisie. Efectele perturbatiilor campului cristalin asupra nivelelor Stark ale ionului Sm^{3+} poate fi observata in domeniul IR unde toate nivelele Stark sunt situate la energii joase in comparatie cu Sm:YAG [Phys. Rev. B **60** (23) (1999) 645].

Monocristale de tip Sm:CNGG si Sm:CLNGG. Cinetica emisiei.

Cinetica emisiei nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ al Sm^{3+} dopat in monocristale CNGG si CLNGG la 300 K a fost masurata urmarind linia de emisie de la 615 nm cu excitatie la 405 nm. Experimentul a fost efectuat pe probe de CNGG si CLNGG cu concentratii de 0.1 si 5 at. % Sm. Pentru concentratii mici de Sm^{3+} (0.1 at. %) masuratorile de cinetica luminescente au fost facute pe probe policristaline sinterizate de Sm:CNGG si Sm:CLNGG. Curbele decay normalizeaza la intensitati maxime sunt prezentate in Fig. 6 (a) si (b).

Timpul de viata al luminescenteii nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ al Sm^{3+} inregistrat pe Sm:CNGG cu 0.1 si 5 at% Sm^{3+} este neexponential si contine o parte neexponentiala urmata de una aproape exponentiala si un timp de viata considerabil mai mic, ceea ce presupune ca rata de cross-relaxare este mai mare decat rata de migrare a energiei.

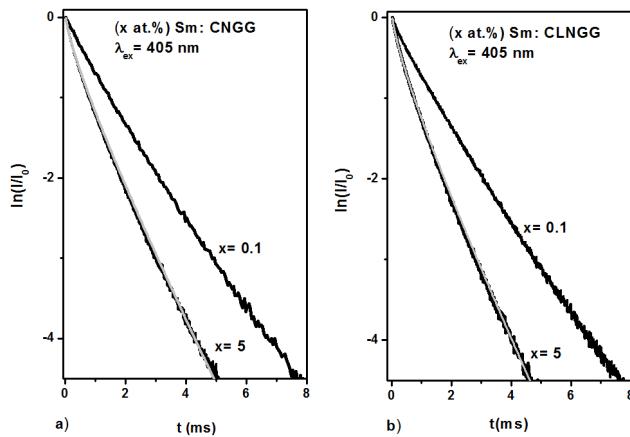


Fig. 6 Curbe decay ale luminescenteii nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ al Sm^{3+} la 300K a) Sm:CNGG si b) Sm:CLNGG

Curbele exponentiale ale timpilor de viata, $I(t)$ sunt evaluate folosind o functie dublu-expoentiala care poate fi descrisa de ecuatie urmatoare : $I(t) = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)}$ unde A_1 si A_2 sunt amplitudinile componentelor timpilor de viata, τ_1 si τ_2 sunt timpii de viata ai fluorescentei care contribuie la timpul de viata mediat. Timpul mediu de viata poate fi calculate folosind ecuatie $t_{av} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$ [Chem. Phys. Lett. **480** (2009) 237-242] valorile

obtinute fiind $t_{av}=1.56$ ms pentru 0.1 at. % respectiv $t_{av}=1$ ms pentru 5 at. %. Timpul de viata radiativ al nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ pentru Sm:CNGG este $\tau_{rad} = 1.58$ ms. Acest fapt denota ca pentru concentratii mici de Sm^{3+} timpul de viata al nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ este datorat in principal tranzitiilor radiative. In cazul Sm:CLNGG, ambele curbe ale timpilor de viata pentru 0.1 si 5 at.% Sm sunt neexponentiale. Mediarea timpului de viata al fluorescentei pentru 0.1 at % Sm dopat in CLNGG, calculat cu formula de mai sus a fost determinat ca fiind 1.495 ms. Valorile timpului de viata al luminescenteii coincide cu cel pentru timpul de viata radiativ $\tau_{rad} = 1.5$ ms calculat prin analiza Judd-Ofelt. Pentru 5 at. % Sm dopat in CLNGG timpul de viata mediu este ~ 0.95 ms.

La concentratii mari ale ionilor Sm^{3+} dinamica de relaxare a nivelul metastabil ${}^4\text{G}_{5/2}$ poate fi afectata de emisiile neradiative care se manifesta prin mai multe canale de procese de cross-relaxare, unde rata de cross-relaxare este mai mare decat rata de migrare de energie. Dependenta cinetica emisiei de concentratia de Sm^{3+} indică faptul că diminuarea energiei se datoreaza transferul rezonant de energie prin două tipuri diferite de procese de cross-relaxare în fiecare cristal: $({}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2})$; $({}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2})$ si $({}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2})$; $({}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2})$ pentru Sm:CNGG si $({}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2})$; $({}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2})$ si $({}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2})$; $({}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2})$ in cazul cristalului de Sm:CLNGG.

Curba de decay non-exponentială da posibilitatea de a determina natura interacției ion-ion (dipol-dipol DD, dipol-quadrupol DQ sau quadrupol-quadrupol QQ). Astfel timpul de viata al fluorescentei pentru concentratii mari a fost analizat cu modelul Inokuti-Hirayama (I-H) [J. Chem. Phys. **43** (1965) 1978-1989]. Conform acestui model, intensitatea fluorescentei

poate fi descrisa de formula: $\Phi(t) = A \times \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) N_A R_0^3 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \right]$ unde $\Phi(t)$ este

intensitatea emisiei dupa excitare in pulsuri scurte, A este amplitudinea, τ_0 este timpul de viata al donorilor in absenta acceptorilor, s este mecanismul de interactive multipolara (6 pentru dipole-dipole, 8 pentru dipole - quadrupol, 10 pentru quadrupol - quadrupol), $\Gamma(x)$ este functia Euler, N_A este concentratia acceptorilor si R_0 este distanta critica de transfer. Cu ajutorul modelului I-H cea mai buna fitare experimentală a curbelor de decaya fost obtinuta pentru $s = 6$ (Fig. 6 (a) si (b)).

Microparametrul de interactie donor-acceptor microscopic a fost calculat ca fiind $C_{DA} = 0.53 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$ pentru Sm:CNGG si $C_{DA} = 0.7 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$ in cazul Sm:CLNGG. Valorile calculate pentru microparametrul C_{DA} pentru CNGG si CLNGG are acelasi ordin de marime ca cel calculat in cazul Nd:YAG [Phys. Rev. B **51** (1) (1995) 8-17] unde C_{DA} a fost estimat ca fiind $1.85 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$.

2.2. Monocristale de tip Dy:CNGG si Dy:CLNGG. Spectre de absorbtie si emisie.

Spectrele de absorbtie atat la 300K, cat si temperaturi joase (10K) au fost masurate pe un domeniu extins de lungimi de unda cuprins intre 6500 si 28000 cm^{-1} . In Fig. 6 sunt prezentate spectrele de absorbtie ale Dy (5 at. %.) in CLNGG din domeniul IR si VIS-UV.

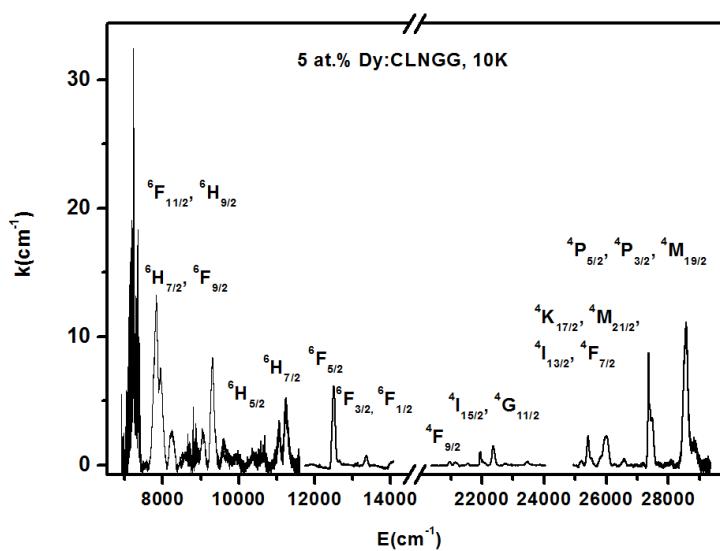


Fig. 6 Spectre de absorbtie la 10 K ale Dy (5 at. %.) in CLNGG din domeniul IR si VIS-UV

Cele mai intense linii de absorbtie sunt in jur de 450 nm si 390 nm, ambele domenii fiind interesante pentru pompajul cu diode laser in albastru violet. Intensitatea relativ mica a liniilor de absorbtie in domeniul vizibil intre 375 – 500 nm poate fi asociata cu tranzitiile de spin interzise $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4G_{11/2}$ and $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{13/2} + ^4M_{21/2} + ^4K_{17/2}$.

Spectrele de emise la 300 si 10K in albastru (450 - 500 nm), galben (550 - 600 nm) si rosu (650 - 700 nm) corespunzatoare tranzitiilor $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ respectiv $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ sunt ilustrate in Fig. 7ab. Se observa ca emisia in galben $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ este mult mai intensa decat in albastru $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ pe nivelul fundamental si tranzitia in rosu $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$.

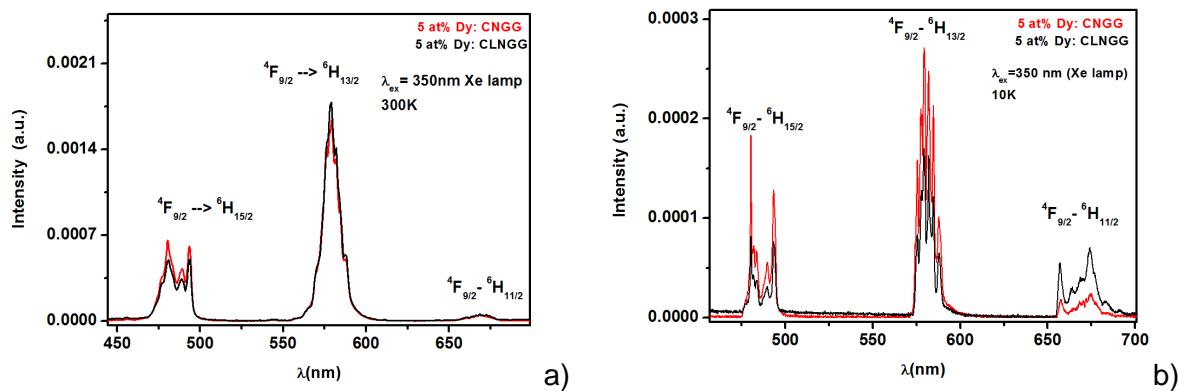


Fig. 7 ab) Spectre de emisie pentru 5 % Dy : CNGG si CLNGG cristale masurate la 300K si 10K in vizibil.

Pe baza spectrelor de absorbtie si emisie la 10 si 300K a fost obtinuta o schema de nivele pentru Dy^{3+} in CLNGG comparat cu Dy^{3+} :YAG ceramic (Tabel 2).

Tabel III Schema parciala a nivelelor de energie ale Dy^{3+} dopat in CLNGG monocristal.

Multipleti spectrali	Dy:YAG (cm ⁻¹)	Dy:CLNGG (cm ⁻¹)
$^6H_{15/2}$	0, 59, 101, 175, 233, 741	0, 75, 107, 140, 270, 398, 453, 555
$^6H_{13/2}$	3666, 3690, 3798, 3820, 3876, 3920, 4046	3441, 3512, 3560, 3640, 3741, 3804, 3825
$^6H_{11/2}$	5926, 5953, 6043, 6088, 6102, 6315	5599, 5758, 5866, 5984, 6178, 6357
$^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$	7641, 7674, 7743, 7761, 7803, 7910, 7942, 7965, 7995, 8219, 8284	7716, 7749, 7785, 7821, 7849, 7916, 7946, 7980, 8020, 8189, 8250
$^6H_{7/2} + ^6F_{9/2}$	9008, 9041, 9075, 9123 (9308), 9318, 9333, 9367, 9380, 9656	9029, 9059, 9109, 9200, 9267, 9300, 9333, 9391, 9609
$^6H_{5/2}$	10248, 10351, 10495	9964, 10396, 10684
$^6H_{7/2}$	11046, 11235, 11266, 11310	11043, 11079, 11232, 11276
$^6F_{5/2}$	12488, 12516, 12666	12465, 12513, 12658
$^6F_{3/2}$	13349, 13356	13319, 13370
$^6F_{1/2}$	13796	13804
$^6F_{9/2}$	20955, 20993, 21154, 21218, 21648	20948, 20994, 21137, 21548

1. Prepararea si obtinerea de probe ceramice.

1.3. Probe ceramice de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Sm cu diverse concentratii;

1.4. Probe ceramice de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Dy cu diverse concentratii;

Compusii de tip Sm^{3+} , Ce^{3+} : CLNGG au fost obtinuti prin reactie in stare solida. Pentru obtinerea acestor compusi a fost necesara prepararea si sinterizarea matricii gazda CLNGG, prepararea si sinterizarea dopantilor SmLNGG si CeLNGG iar in final prepararea si sinterizarea compusilor co-dopati de tip Sm-Ce: CLNGG. Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea matricii gazda s-a facut prin amestecarea intima a CaCO_3 , Li_2O_3 , Nb_2O_5 si Ga_2O_3 , in proportiile corespunzatoare; a urmat presarea sub forma de pastile si apoi sinterizarea compusilor la o temperatura cu $150 - 200^\circ\text{C}$ mai mica decat temperatura de topire a materialului gazda, ($T_{\text{top}} \sim 1480^\circ\text{C}$). Diagrama de sinterizare este prezentata in figura 6. Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea dopantilor s-a facut prin amestecarea intima a Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Li_2O si Sm_2O_3 (in cazul SmLNGG) si Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Li_2O si CeO_2 (in cazul CeLNGG), urmand acelasi tip de tratament de sinterizare ca in cazul materialul gazda. Dupa aceea, matricea gazda CLNGG s-a dopat cu concentratii de 0.1 at % SmLNGG si codopat cu concentratii de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 si 0.1 at % CeLNGG, urmand a fi sinterizate la 1300°C . Asftel, au fost obtinute probe de CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+} 0.1 at % si co-dopate cu ioni Ce^{3+} de la 0.01 ÷ 0.1 at %.

Compusii de tip Dy^{3+} , Ce^{3+} : CLNGG au fost obtinuti prin reactie in stare solida. Pentru obtinerea acestor compusi a fost necesara prepararea si sinterizarea matricii gazda CLNGG, prepararea si sinterizarea dopantilor DyLNGG si CeLNGG iar in final prepararea si sinterizarea compusilor co-dopati de tip Dy-Ce: CLNGG.

Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea matricii gazda s-a facut prin amestecarea intima a CaCO_3 , Li_2O_3 , Nb_2O_5 si Ga_2O_3 , in proportiile corespunzatoare; a urmat presarea sub forma de pastile si apoi sinterizarea compusilor la o temperatura cu $150 - 200^\circ\text{C}$ mai mica decat temperatura de topire a materialului gazda, ($T_{\text{top}} \sim 1480^\circ\text{C}$). Diagrama de sinterizare este prezentata in figura 8. Prepararea si sinterizarea materiilor prime pentru obtinerea dopantilor s-a facut prin amestecarea intima a Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Li_2O si Dy_2O_3 (in cazul DyLNGG) si Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Li_2O si CeO_2 (in cazul CeLNGG), urmand acelasi tip de tratament de sinterizare ca in cazul materialul gazda. Dupa aceea, matricea gazda CLNGG s-a dopat cu concentratii de 0.1 at % DyLNGG si codopat cu concentratii de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 si 0.1 at % CeLNGG, urmand a fi sinterizate la 1300°C . Asftel, au fost obtinute probe de CLNGG dopate cu ioni de Dy^{3+} 0.1 at % si co-dopate cu ioni Ce^{3+} de la 0.01 ÷ 0.1 at %.

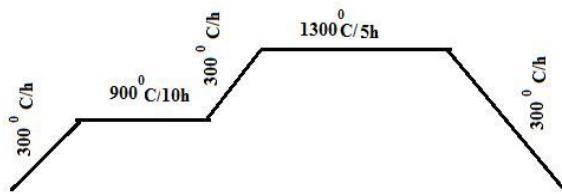


Fig.8 Diagrama de sinterizare

2.3 Ceramici de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Sm in diverse concentratii; Spectre de emisie. Interpretarea datelor experimentale.

S-au efectuat spectre de emisie la temperatura camerei pe probe de CLNGG dopate cu diverse concentratii de Sm si Ce. Pentru inceput s-a investigat spectrul de emisie in domeniul spectral 400 – 675 nm la temperatura camerei si 10K al Ce³⁺ dopat in 3 at. % Ce:CLNGG ceramic. Ca sursa de pompaj s-a folosit lampa cu Xe cu filtru interferential 275-375 nm (Fig. 9). Figura insertata reprezinta spectrul de emisie al Ce³⁺ in alt material, luat ca referinta [H. Yu et. Al. Opt. Comm. 317 (2014) 78-82].

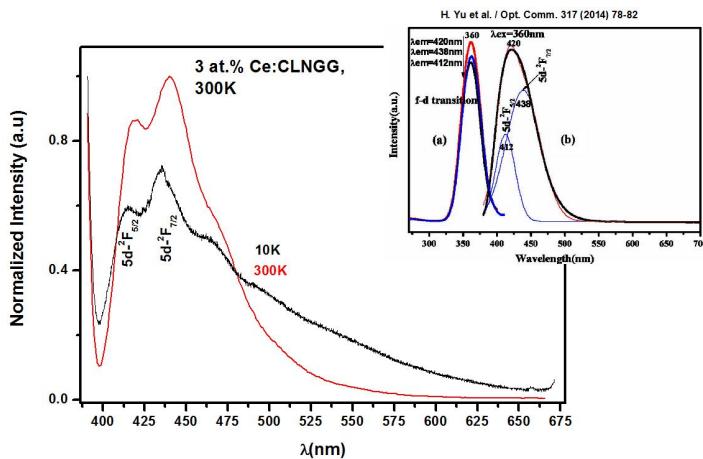


Fig. 9. Spectrul de emisie al Ce³⁺ dopat in Ce:CLNGG ceramic.

In acest scop s-a ales o concentratie mica de ioni Sm³⁺ (0.1 at.%) si s-a variat concentratia de Ce³⁺ in intervalul (0.01 – 0.1) at. %. Ca sursa de excitare pentru Sm³⁺ s-a folosit lampa cu Xe cu filtru interferential la 405 nm. In Fig. 10 sunt ilustrate spectrele de emisie ale Sm³⁺ in domeniul vizibil 500 – 750 nm.

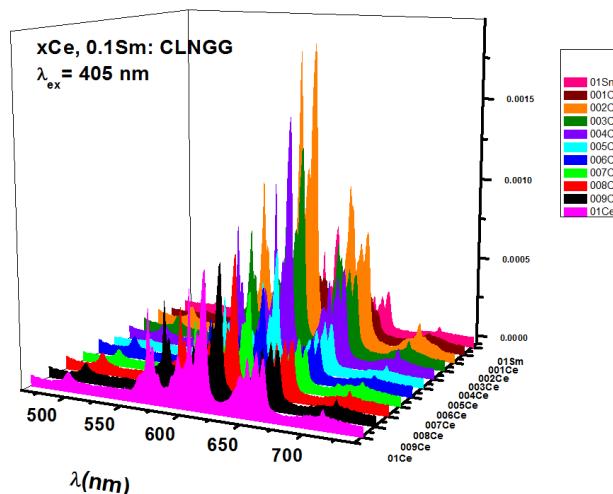


Fig. 10. Spectre de emisie ale ionului Sm³⁺ in probe ceramice co-dopate de CLNGG cu 0.1 at. % Sm si concentratie variata de Ce.

S-au comparat spectrele de emisie ale Sm in proba CLNGG simplu dopata, CLNGG:Sm (0.1at.%) si spectrele de emisie ale Sm in probele de CLNGG co-dopate cu Sm (0.1 at.%) si Ce (0.01÷0.1 at.%). Din spectrele de emisie in urma co-doparii cu ioni Ce³⁺ se observa efectele transferului de energie Ce → Sm prin cresterea intensitatii liniilor de emisie ale Sm³⁺ in toate cele patru tranzitii de interes, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, (550 - 580 nm), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (590 - 620 nm), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (645 - 670 nm), si respectiv $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (680 - 750 nm). In domeniul 480 - 520 nm se observa liniile de emisie ale Ce³⁺ corespunzatoare tranzitiei 5d – 4f ($^2F_{5/2}$). Din grafic se observa ca cea mai eficienta concentratie de Ce³⁺ este 0.02 at. %. La concentratii mai mari de ioni Ce³⁺, intesitatatile liniilor de emisie ale Sm scad, apare quenching-ul emisiei Sm³⁺ datorita transferului eficient de energie atat intre ionii Sm-Sm cat si Sm-Ce.

Dupa ce s-a stabilit concentratia optima de Ce (0.02 at. %), s-au preparat probe ceramice de CLNGG dopate cu 0.02 at % si cu o concentratie variata de Sm³⁺, incepand de la 1 at.% pana la 10 at. %. In Fig. 11 sunt ilustrate spectrele de emisie ale Sm³⁺ in domeniul vizibil, obtinute in urma excitarii cu 405 nm la temperatura camerei. S-a constatat ca pana la concentratii de 3 at.% Sm, intesitatatile liniilor de emisie cresc. La concentratii mai mari de 3 at.% Sm³⁺, intesitatatile liniilor de emisie ale Sm scad, apare quenching-ul emisiei Sm³⁺ datorita transferului eficient de energie atat intre ionii Sm-Sm cat si Sm-Ce. In urma acestor experimente s-au stabilit concentratiile optime atat de dopant, Sm³⁺ cat si de co-dopant Ce³⁺ pentru a obtine emisie eficienta in vizibil.

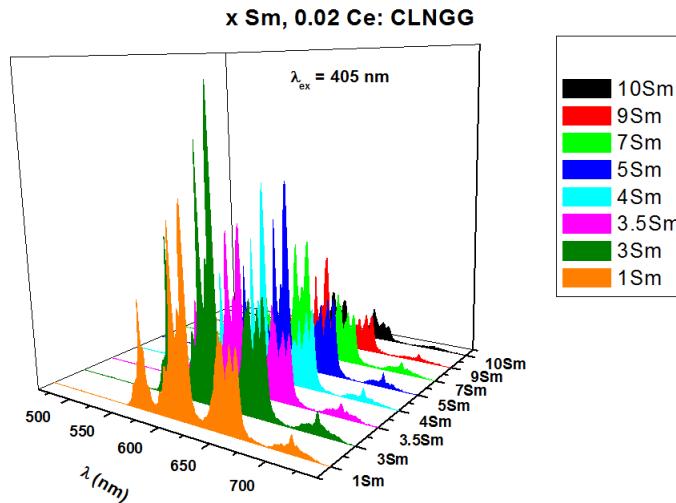


Fig. 11. Spectre de emisie ale ionului Sm³⁺ in probe ceramice co-dopate de CLNGG cu 0.02 at. % Ce si concentratie variata de Sm.

2.4 Ceramici de tip CNGG si CLNGG co-dopate cu ioni Ce si Dy in diverse concentratii; Spectre de emisie. Interpretarea datelor experimentale.

S-au efectuat spectre de emisie ale Dy³⁺ la temperatura camerei pe probe de CLNGG dopate cu diverse concentratii de Dy si Ce (Fig. 12). Ca sursa de pompaj s-a folosit lampa cu Xe cu un filtru interferential la 350 nm. Pentru experimentele de transfer de energie s-a pornit de la o concentratie mica de ioni Dy³⁺ si anume 0.1 at % si s-a variat concentratia de ioni Ce³⁺ incepand de la 0.01 at.% pana la 0.1 at.%.

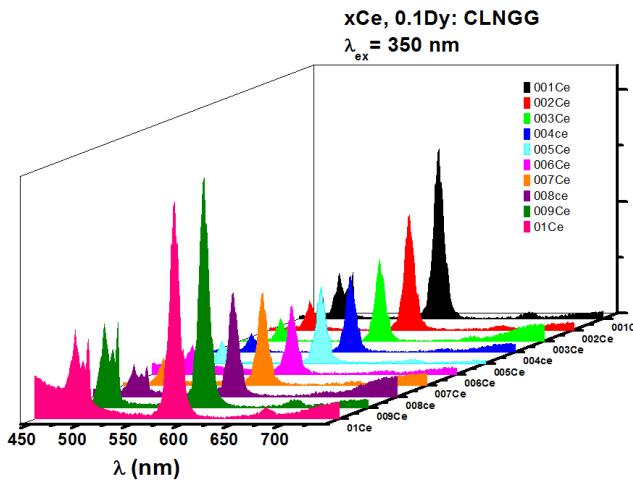


Fig. 12. Spectre de emisie ale ionului Dy^{3+} in probe ceramice co-dopate de CLNGG cu 0.1 at. % Dy si concentartie variata de Ce.

Din spectrele de emisie ale Dy^{3+} in urma co-doparii cu ioni Ce^{3+} se observa efectele transferului de energie $Ce \rightarrow Dy$ prin cresterea intensitatii liniilor de emisie ale Dy^{3+} in toate cele trei tranzitii de interes: albastru (450 - 500 nm), galben (550 - 600 nm) si rosu (650 - 700 nm) coresponzatoare tranzitiilor $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ respectiv $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$. Tranzitiile in albastru (450 - 500 nm) si galben (550 - 600 nm) sunt cele mai influentante de transferul $Ce \rightarrow Dy$. Astfel, din grafic se observa ca cea mai eficienta concentratie de Ce^{3+} este 0.9 at. %. La concentratie mai mare de Ce^{3+} , intensitatatile liniilor de emisie ale Dy scad, iar in domeniul 450 - 500 nm se observa liniile de emisie ale Ce^{3+} coresponzatoare tranzitiei $5d - 4f (^2F_{5/2})$.

In urma acestor experimente s-au stabilit concentratiile optime atat de dopant, Sm^{3+} , respectiv Dy^{3+} , cat si de co-dopant Ce^{3+} in CLNGG pentru a obtine emisie eficienta in vizibil.

3. Concluzii

In cadrul fazei s-au identificat noi sisteme luminescente bazate pe emisia in vizibil a ionilor de Sm^{3+} si Dy^{3+} simplu dopate si co-dopate cu ioni Ce^{3+} in materiale gazda cu dezordine intrinseca de tip granat de calciu-niobiu-galiu (CNGG) si calciu-lituu-niobiu-galiu (CLNGG) sub forma de cristale cat si ceramici.

- Au fost crescute prin metoda Czochralski monocristale de tip CNGG si CLNGG dopate cu Sm^{3+} (5 at. %) in topitura. Au fost obtinute prin reactie in stare solidă ceramici policristaline de tip CNGG si CLNGG dopate cu Sm^{3+} cu fiferita concentratii (0.1, 1 si 3 at.%);

- Au fost caracterizate prin spectroscopie de inalta rezolutie monocristale si ceramicile obtinute. Intensitatea parametrilor J-O obtinuti pe ambele cristale a fost estimate si utilizate pentru a calcula ratele tranzitiilor radiative, rapoartele de fluorescent si timpii de viata radiativi.

- Seciunea eficace de absorbtie la 405.5 nm este $2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ si $2.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru CNGG, respectiv CLNGG. Pe baza spectrelor de absorbtie si emisie la temperaturi joase a fost stabilita o schema parciala a nivelelor de energie pentru Sm^{3+} in cristalele Sm:CNGG si Sm:CLNGG.

- Din spectrele de absorbtie au fost estimati parametrii de intensitate JO, $\Omega_2 = 3.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 3.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru Sm:CNGG si $\Omega_2 = 4.19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,

$\Omega_4 = 4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.49 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru Sm:CLNGG. Parametrii JO au fost utilizati pentru a determina ratele probabilitatilor de tranzitie radiative, raporturi de ramificare si timpul de viata radiativ.

- Sectiunile eficace de emisie corespunzatoare tranzitiei ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ la 615 nm au fost gasite ca fiind $0.87 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ pentru CNGG si $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ in cazul CLNGG.
- Din spectrele de absorbtie si emisie la 10K a fost extrasă o schema parțială de nivele a ionului Sm³⁺ in CNGG si CLNGG.
- Dinamica de relaxare a nivelului metastabil ${}^4\text{G}_{5/2}$ al Sm³⁺ a fost evaluată in cadrul modelului Inokuti-Hirayama si s-a calculat microparametrul de transfer C_{DA} .
- Corelarea datelor spectrale cu modele structurale, evaluarea parametrilor spectroscopici de interes pentru emisie laser in VIS. Evaluarea parametrilor spectroscopici, modelarea efectelor compozitiei, structurii si a proprietatilor spectroscopice asupra emisiei laser in VIS, compararea cu monocristalele CNGG si CLNGG dopate cu RE³⁺ corespunzatoare.
- Au fost crescute prin metoda Czochralski monocristale de tip CNGG si CLNGG dopate cu Dy³⁺ (5 at. %) in topitura. Au fost caracterizate prin spectroscopie de inalta rezolutie monocristale si ceramicile obtinute. Din spectrele de absorbtie si emisie la 10K a fost extrasă o schema parțială de nivele a ionului Sm³⁺ in CNGG si CLNGG.
- Au fost obtinute probe ceramice co-dopate de tip Sm³⁺, Ce³⁺: CLNGG si Dy³⁺, Ce³⁺ : CLNGG prin reactie in stare solida.
- S-au preparat probe de CLNGG dopate cu ioni Sm³⁺ 0.1 at % si co-dopate cu ioni Ce³⁺ de la 0.01 ÷ 0.1 at %. In urma investigatii spectroscopice s-a stabilit ca pentru 0.1 at % Sm cea mai eficienta concentratie de Ce³⁺ este 0.02 at. %.
- S-au preperat probe ceramice de CLNGG dopate cu 0.02 at % Ce si cu o concentratie variata de Sm³⁺, incepand de la 1 at.% pana la 10 at. %. In urma investigarii spectroscopice s-a constatat ca pentru 0.02at.% Ce cea mai eficienta concentratie de Sm³⁺ este 3 at.% Sm,
- In urma acestor experimente s-au stabilit concentratiile optime atat de dopant, Sm³⁺, respectiv Dy³⁺, cat si de co-dopant Ce³⁺ pentru a obtine emisie eficienta in vizibil.

Cercetările efectuate in cadrul fazei au contribuit parțial la:

- Articol ISI:
 - 1. C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Achim, M. Enculescu, "Optical properties of Sm³⁺ doped CNGG and CLNGG single crystals", in evaluare la *Journal of Luminescence* (IF = 2.693).
- Prezentari la conferinte internationale:
 - 1. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, M. Greculeasa, M. Enculescu, O.Toma, Crystal growth and spectroscopic investigation of Sm³⁺ doped CNGG and CLNGG single crystals, IBWAP 2016, Constanta, Romania, 7-9 Iulie 2016. Poster.
 - 2. I. Vorona, R. Yavetskiy, A. Doroshenko, S. Parkhomenko, A. Tolmachev, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, L. Gheorghe, Yb³⁺:YAG transparent ceramics as active media for diode-pumped lasers, 6th International Conference on Excited States of Transitions Elements, ESTE 2016, Polanica Zdrój, Poland, 21 - 26 August 2016, Poster P-41.