

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Corso di Laurea Specialistica in Scienze Fisiche  
Anno Accademico 2006-2007

Tesi di Laurea Specialistica

**Studio e spettroscopia degli ioni  $Tm^{3+}$   
e  $Ho^{3+}$  in matrici disordinate per  
applicazioni laser nel vicino infrarosso**

CANDIDATO

Bergin Gjonaj

RELATORE

Prof. Mauro Tonelli



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	<b>xi</b>
<b>Capitolo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Basi teoriche</b> .....	<b>1</b>
1.1 Le terre rare nei cristalli.....	1
1.1.1 Approssimazione di ione libero .....	2
1.1.2 Interazione con il campo cristallino .....	4
1.2 Trasferimenti energetici.....	7
1.2.1 Decadimenti non radiativi .....	7
1.2.2 Decadimento radiativo .....	10
1.2.3 Rilassamenti cooperativi .....	12
1.3 Metodi d'indagine.....	15
1.3.1 Il metodo $\beta - \tau$ integrale.....	15
1.3.2 Parametri di trasferimento.....	18
<b>Capitolo 2</b> .....	<b>21</b>
<b>2 Apparato sperimentale</b> .....	<b>21</b>
2.1 Sorgenti di pompa.....	21
2.1.1 Laser a diodo .....	21
2.1.2 Laser ad Argon .....	24
2.1.3 Laser al Titanio Zaffiro continuo .....	24
2.1.4 Laser al Neodimio YAG impulsato.....	25

2.1.5 Laser al Titanio Zaffiro impulsato .....	26
2.2 Rivelatori, Monocromatori ed altro .....	27
2.2.1 Lo Spettrofotometro .....	27
2.2.2 Monocromatori .....	28
2.2.3 Rivelatori .....	30
2.3 Schemi delle misure .....	34
2.3.1 Schema della misura di fluorescenza .....	34
2.3.2 Schema delle misure di vita media .....	36
2.4 Taratura .....	37
<b>Capitolo 3</b> .....	<b>41</b>
<b>3 I Cristalli</b> .....	<b>41</b>
3.1 Il Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> .....	41
3.1.1 Diagramma di fase .....	42
3.2 Dati strutturali .....	44
<b>Appendice A</b> .....	<b>48</b>
<i>Metodi di crescita</i> .....	48
A 1. Crescite da melt .....	49
<i>A1.1 Il metodo Czochralski</i> .....	52
A 2 Crescita da soluzione .....	54
<b>Capitolo 4</b> .....	<b>59</b>
<b>4 Le misure</b> .....	<b>59</b>
4.1 Spettri d'assorbimento .....	60
4.1.1 Assorbimento del BNN:3.5%Tm <sup>3+</sup> a 10°K .....	60
4.1.2 Assorbimento del BNN:3.5%Tm <sup>3+</sup> a temperatura ambiente .....	62

4.1.3 Assorbimento del BNN:7.4%Ho <sup>3+</sup> a 10°K .....	65
4.1.4 Assorbimento del BNN:7.4%Ho <sup>3+</sup> a temperatura ambiente .....	67
4.2 Judd-Ofelt .....	71
4.2.1 Calcoli di Judd-Ofelt per il Tm <sup>3+</sup> .....	71
4.2.2 Calcoli di Judd-Ofelt per il Ho <sup>3+</sup> .....	72
4.3 Fluorescenze e decadimenti .....	75
4.3.2 (Ho <sup>3+</sup> ) <sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> .....	78
4.3.2 (Ho <sup>3+</sup> ) <sup>5</sup> I <sub>7</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> .....	81
4.4 Parametri Laser .....	85
4.4.1 Sezioni d'urto del Tulio nel BNN .....	85
4.4.2 Sezioni d'urto dell'Olmio nel BNN .....	86
4.4.3 Coefficienti di trasferimento Tm→Ho.....	87
Conclusioni .....	90
Referenze .....	92



## Lista delle figure

Fig.2.1	Schema del laser a diodo .....	22
Fig.2.2	Cavità del $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$ .....	24
Fig.2.3	Cavità del Titanio Zaffiro impulsato .....	26
Fig.2.4	Lo spettrofotometro .....	27
Fig.2.5	Configurazione Czerny-Turner asimmetrica del monocromatore .....	29
Fig.2.6	Responsività spettrale del fototubo R316 .....	31
Fig.2.7	Risposta spettrale dell'InSb .....	33
Fig.2.8	Schema delle misure di fluorescenza .....	35
Fig.2.9	Schema delle misure di vita media .....	36
Fig.2.10	La radiazione di corpo nero .....	38
Fig.3.1	Il sistema ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	42
Fig.3.2	Diagramma di fase lungo il sistema binario $\text{NaNbO}_3-\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ..	43
Fig.3.3	Proiezione lungo c della struttura tetragonale del $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ..	45
Fig.3.4	Il metodo Bridgeman .....	49
Fig.3.5	Metodo Strong .....	50
Fig.3.6	Metodo zone melting .....	50
Fig.3.7	Metodo floating zone .....	51
Fig.3.8	Metodo crystal pulling .....	51

Fig.3.9	La fornace Czochralski .....	52
Fig.3.10	Effetti del gradiente di temperatura sulla nucleazione .....	53
Fig.3.11	Il necking.....	53
Fig.3.12	Tipica forma a più facce dei cristalli cresciuti da soluzione.....	55
Fig.3.13	Crescita Flux growth.....	56
Fig.4.1	Spettri d'assorbimento a 10°K del BNN:Tm <sup>3+</sup> . In solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	61
Fig.4.2	Spettri d'assorbimento a 298°K del BNN:Tm <sup>3+</sup> . In solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	63
Fig.4.3	Confronto tra gli assorbimenti a 10° K e temperatura ambiente per il BNN:Tm <sup>3+</sup> con in solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	64
Fig.4. 4	Livelli energetici del Tm nel BNN .....	65
Fig.4. 5	Spettri d'assorbimento a 10°K del BNN:Ho <sup>3+</sup> . In solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	66
Fig.4. 6	Spettri d'assorbimento a 298°K del BNN:Ho <sup>3+</sup> . In solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	68
Fig.4. 7	Confronto tra gli assorbimenti a 10° K e temperatura ambiente per il BNN:Ho <sup>3+</sup> con in solido la polarizzazione $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione $\pi$ .....	69
Fig.4.8	Livelli energetici del Ho <sup>3+</sup> e del Tm <sup>3+</sup> nel BNN .....	70
Fig.4. 9	Meccanismi di trasferimento energetico per il Tm pompato a 790 nm .....	75
Fig.4. 10	Emissione polarizzata della transizione Tm <sup>3+</sup> ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ) a 10 e 298 °K .....	76
Fig.4. 11	Decadimento del livello $^3F_4$ (a) e $^3H_4$ (b) in funzione della temperatura .....	77
Fig.4. 12	Meccanismi di trasferimento energetico per il Ho pompato a 488 o 452 n.....	78
Fig.4. 13	Emissione polarizzata della transizione (Ho <sup>3+</sup> ) $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ a 10 e 298 °K.....	79



Fig.4. 14	Variazione del tempo di decadimento del $^5S_2$ in funzione della temperatura (a) e della concentrazione (b) .....	80
Fig.4. 15	Emissione polarizzata della transizione ( $Ho^{3+}$ ) $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ a 10 e 298 °K .....	81
Fig.4. 16	Decadimento del livello $^5I_7$ in funzione della temperatura nel BNN:Ho.....	82
Fig.4. 17	Meccanismi di trasferimento energetico per il BNN:Ho,Tm pompato a 790 nm .....	83
Fig.4. 18	Decadimento del livello $^5I_7$ in funzione della temperatura nel BNN:Tm,Ho. ....	84
Fig.4. 19	Sezione d'urto polarizzata d'assorbimento (a) ed emissione (b) del BNN:Tm .....	85
Fig.4. 20	Sezione d'urto polarizzata d'assorbimento (a) ed emissione (b) del BNN:Ho .....	86
Fig.4. 21	Sovrapposizione tra la sezione d'urto d'emissione del Tm (tratteggiato) e quella d'assorbimento del Ho (continuo) per la polarizzazione $\pi$ .....	88

## Lista delle tabelle

Tabella 2.1 Caratteristiche del diodo SDL-2362P1 Spectra Diode Labs....	23
Tabella 2.2 Caratteristiche del HR 250 .....	30
Tabella 3.1 Caratteristiche del $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ .....	46
Tabella 4. 1 Le righe osservate negli spettri d'assorbimento a $10^\circ\text{K}$ del $\text{BNN:Tm}^{3+}$ .....	60
Tabella 4. 2 Le righe osservate negli spettri d'assorbimento a $10^\circ\text{K}$ del $\text{BNN:Ho}^{3+}$ .....	65
Tabella 4. 3 Valori teorici e sperimentali per le forze d'oscillatore sul Tulio .....	71
Tabella 4.4 Stima teorica per le probabilità d'emissione spontanea (A), i branching.....	72
Tabella 4. 5 Valori teorici e sperimentali per le forze d'oscillatore sull'Olmio .....	73
Tabella 4. 6 Stima teorica per le probabilità d'emissione spontanea (A), i branching.....	74
Tabella 4.7 Vite medie teoriche ( $\tau_R$ ) e sperimentali ( $\tau_F$ ) per i livelli $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4$ del Tm. ....	78
Tabella 4. 8 Vite medie dei livelli $^3\text{F}_4$ e $^5\text{I}_7$ nei cristalli codrogati e non .	84
Tabella 4. 9 Sezione d'urto d'emissione del Tulio in vari cristalli.....	86
Tabella 4. 10 Sezione d'urto d'emissione dell'Olmio in vari cristalli.....	87
Tabella 4. 11 Coefficienti di trasferimento energetico $\text{Tm} \leftrightarrow \text{Ho}$ in vari cristalli.....	89

# Introduzione

*Negli ultimi anni, la ricerca su nuove sorgenti laser che emettono intorno a 2  $\mu\text{m}$  è aumentata proporzionalmente al numero delle loro applicazioni tecnologiche. Questa ampia gamma comprende applicazioni medico-chirurgiche, sensori satellitari per venti atmosferici, sensori per gas e inquinanti, strumentazioni meteorologiche, strumentazioni Doppler coerenti, radar laser coerenti, comunicazioni, ed altro.*

*In questo lavoro di tesi studieremo e valuteremo le potenzialità degli ioni trivalenti di terre rare  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , attivizzati su cristalli di  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN). L'impiego di questi ioni per applicazioni laser a 2  $\mu\text{m}$  è stato confermato dai numerosi lavori svolti a riguardo (quasi tutte le referenze in fondo al libro). La matrice cristallina scelta, il BNN, presenta un certo grado di disordine provocato da una modulazione nella struttura, disordine che genera un significativo allargamento alle bande d'assorbimento e d'emissione degli ioni di terre rare. Noi considereremo le opportunità che questo offre per sviluppare intorno a 2  $\mu\text{m}$  laser continui altamente sintonizzabili, oppure impulsati con breve durata d'impulso. La transizione nel Tulio a 1950 nm ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) è già stato motivo di studio nell'ambito laser, ma è quella dell'Olmio ( ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ) che presenta un maggiore interesse visto che presenta generalmente sezioni d'urto maggiori e tempi di vita più adatti per l'inversione di popolazione. Considereremo il ruolo codrogante del Tulio alla comodità di usufruire di sorgenti di pompa poco costose e facilmente reperibili come i laser a diodo. In fatti, grazie all'allargamento indotto dal disordine nel BNN, ci aspettiamo che la banda d'assorbimento del Tulio*

*intorno a 790 nm (regione ben coperta dai diodi laser) non risenta della presenza dei drift termici del diodo.*

*Per stabilire i parametri laser e l'effetto del disordine cristallino, eseguiremo e presenteremo per entrambi gli ioni gli spettri d'assorbimento e le relative sezioni d'urto, gli spettri di fluorescenza e le sezioni d'urto d'emissione, i tempi di vita media per i più interessanti livelli. In fine, per globalizzare i risultati ottenuti, faremo il dovuto confronto con le previsioni teoriche per le vite medie (Judd-Ofelt) e con i dati disponibili in letteratura ( $T_m$  e  $H_o$  in altri cristalli) per le sezioni d'urto, la sintonizzabilità e i coefficienti di trasferimento energetico tra Tulio e Olmio.*

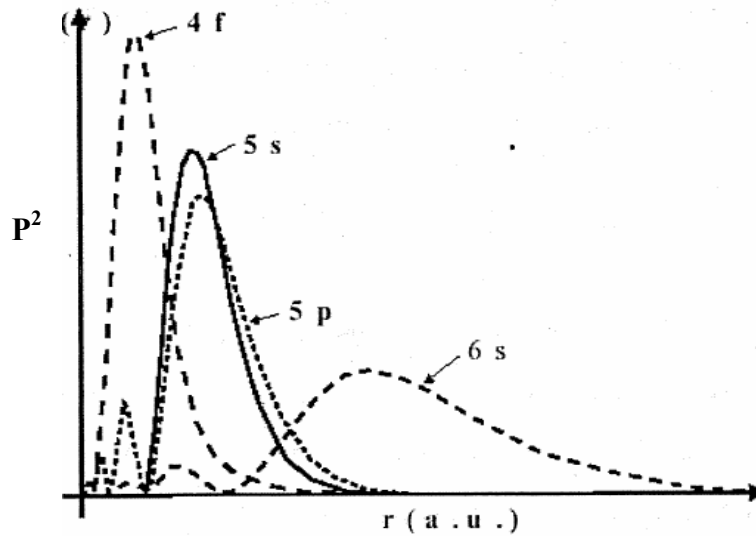
# Capitolo 1

## *1. Basi teoriche*

In questo capitolo si vuole evidenziare la parte teorica dei fenomeni fisici che andremo ad investigare. Visto il carattere sperimentale di questo lavoro di tesi, ci soffermeremo soltanto negli aspetti basilari ed essenziali. Una descrizione completa e dettagliata è disponibile in letteratura [1], [2].

### **1.1 Le terre rare nei cristalli**

Si definiscono “terre rare” gli elementi che seguono il Lantanio nella tabella periodica. La loro configurazione elettronica è costituita dallo shell chiuso dello Xenon con l’aggiunta di  $n$  elettroni nell’orbitale 4f, con  $n$  che va da 1 per il Cerio fino a 14 per il Lutezio. Peculiarità molto interessante di questo tipo di configurazione è la maggiore vicinanza con il nucleo dell’orbitale 4f rispetto agli 5s e 5p, nonostante questi ultimi siano meno energetici. Per tanto, gli elettroni di valenza nell’orbitale 4f sono schermati dagli totalmente riempiti 5s e 5p. Questo fatto rende molto più maneggevole il trattamento del campo cristallino. L’effetto schermante degli orbitali 5s e 5p indebolisce l’azione del campo cristallino sugli elettroni di valenza. Gli spettri di questi ioni in matrici cristalline sono molto simili a quelli atomici, con righe più strette rispetto a quelle dei metalli di transizione.



**Fig.1.1** Densità di probabilità di un elettrone in funzione della distanza dal nucleo

Per tanto l'interazione con il campo cristallino può essere vista come una piccola perturbazione da aggiungere alla Hamiltoniana dello ione libero. Diventa chiara la necessità di soffermarci su questo ultimo per determinare i livelli d'energia, la loro degenerazione e le regole di selezione.

### 1.1.1 Approssimazione di ione libero

In cristalli drogati con ioni trivalenti di terre rare, trascurando per il momento l'effetto del campo cristallino e in regime di basso drogaggio affinché le interazioni ione-ione siano trascurabili, la Hamiltoniana è data da:

$$H = T + V_{en} + V_{ee} + V_{so} \quad (1.1)$$

con  $T$  il termine cinetico,  $V_{en}$  l'interazione elettrone-nucleo,  $V_{ee}$  l'interazione elettrone-elettrone e  $V_{so}$  l'interazione spin-orbita. La soluzione esatta di questo problema a più corpi non è conosciuta. Si comincia con una Hamiltoniana elementare e s'introducono gli altri termini come perturbazioni.

Il primo termine da considerare è la somma dell'operatore cinetico con il potenziale nucleare:

$$H_0 = T + V_{en} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (1.2)$$

con  $N$  il numero d'elettroni nell'orbitale 4f,  $Z^*$  la carica effettiva nucleare e  $r$  la distanza dal nucleo. La soluzione è di tipo idrogenoide con tutti gli elettroni di valenza posti isoenergeticamente all'interno dell'orbitale 4f. Le autofunzioni sono un prodotto della parte radiale con le armoniche sferiche;  $\Psi = R_{nl}(r) Y_l^{ml}(\theta, \varphi)$ . Ogni elettrone è caratterizzato dai numeri quantici  $n_i$ ,  $l_i$  e  $m_{li}$  con degenerazione risultante  $\binom{14}{N}$ . Questa descrizione è troppo semplicistica visto che siamo interessati proprio a transizioni interne all'orbitale 4f.

Introduciamo l'interazione elettrone-elettrone aggiungendo alla Hamiltoniana di base un termine coulombiano repulsivo:

$$H_1 = V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

Questo termine comincia a rimuovere la degenerazione visto che non considera più i vari  $l_i$  dei buoni numeri quantici. Per descrivere il sistema complessivo dobbiamo usare il momento angolare totale  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  e il momento di spin elettronico  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ . I livelli così ottenuti si denotano come  $^{2S+1}L$  e sono separati i uni dai altri da energie dell'ordine di  $10^4 \text{cm}^{-1}$ . La degenerazione rimanente è  $(2L+1)(2S+1)$ .

L'ultimo termine da aggiungere è l'interazione spin-orbita che per un campo coulombiano di carica nucleare  $Ze$  viene espressa come:

$$H_2 = V_{so} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad \text{con} \quad \zeta(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^3 r} \frac{dU(r)}{dr} \quad (1.4)$$

dove  $\zeta(r_i)$  è la costante d'accoppiamento spin orbita. Sotto l'effetto di quest'interazione, il sistema deve essere descritto da  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  e dalla sua componente  $J_z$ . I livelli ottenuti

si denotano  $^{2S+1}L_J$  ed hanno degenerazione  $(2J+1)$ . Lo splitting introdotto è dell'ordine di  $10^3 \text{cm}^{-1}$ .

### 1.1.2 Interazione con il campo cristallino

Gli stati di ione libero, ottenuti dalla diagonalizzazione combinata delle matrici d'energia elettrostatica e spin-orbita, sono combinazioni lineari di stati Russell-Saunders nella forma:

$$|f^N [\gamma SL] J\rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SL) |f^N \gamma SL J\rangle \quad (1.5)$$

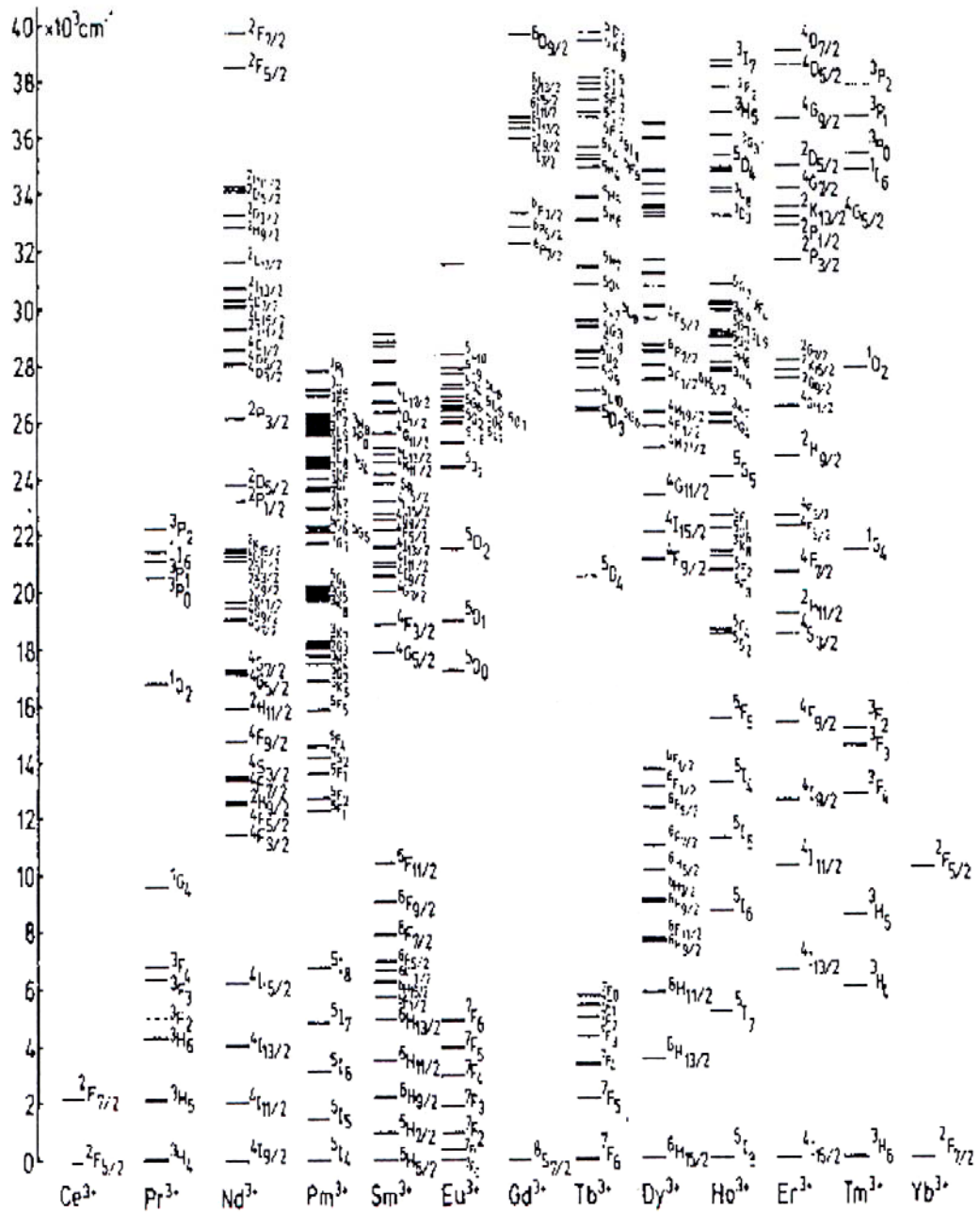
dove  $\mathbf{J}$  è un buon numero quantico ma  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  no. Tutti gli altri numeri quantici sono inclusi in  $\gamma$ .

Grazie allo schermo degli orbitali 5s e 5p, gli elettroni 4f interagiscono debolmente con il campo cristallino, permettendoci di trattare questo campo come una perturbazione rispetto alla configurazione di ione libero. Il potenziale del campo cristallino viene espanso in una serie di termini armonici :

$$V_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^{(k)})_i \quad (1.6)$$

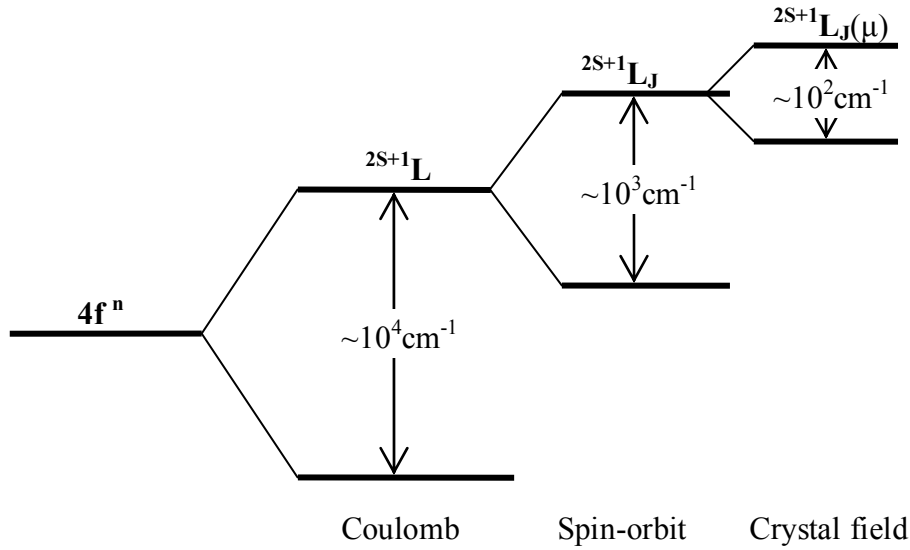
dove i  $B_q^k$  sono parametri che descrivono la forza delle varie componenti del campo cristallino. Essi sono collegati ai prodotti  $A_q^k(r^k)$  tra i comunemente usati parametri  $A_q^k$  e gli integrali radiali  $(r^k)$ . I vari  $C_q^{(k)}$  sono operatori tensoriali che si trasformano come le rispettive armoniche sferiche. Il numero e la forma dei termini che compaiono nella sommatoria si determinano usando la teoria dei gruppi e la simmetria puntuale nel sito che ospita lo ione di terra rara. Per l'orbitale  $f$  i valori di  $k$  sono limitati da  $k \leq 6$  e quindi la forza del campo cristallino è data da un piccolo numero di parametri  $B_q^k$ . I vari tentativi di calcolo per questi parametri tramite somme reticolari con ulteriori inclusioni





**Fig.1. 2** *Livelli energetici degli ioni trivalenti di terre rare in  $\text{LaCl}_3^{(*)}$ . La larghezza dei livelli indica ordine dei sottolivelli Stark*

(\*) Anche se riferita al  $\text{LaCl}_3$ , questa tabella rispecchia in buona approssimazione le energie dei livelli delle terre rare in svariate matrici cristalline. Delle eccezioni sono presenti.



**Fig.1. 3** *Splitting energetici nelle terre rare dovuto alle varie interazioni*

d'effetti di covalenza e sovrapposizione non hanno portato a risultati soddisfacenti. Un approccio sperimentale per i livelli energetici, ci permette di paragonarli con quelli ottenuti dalla diagonalizzazione della matrice d'energia (campo cristallino incluso) a partire da un set di parametri iniziali. Minimizzando le differenze e iterando si ottengono i valori ottimali per i  $B_q^k$ . Una volta noti questi parametri per il sistema cristallo-ione, si dispone di un set completo di autofunzioni classificate da un numero quantico cristallino  $\mu$  della forma:

$$|f^N [\gamma SL] J \mu\rangle = \sum_{\gamma SL J_z} C(\gamma SL J J_z) |f^N \gamma SL J J_z\rangle \quad (1.7)$$

Questi stati sono usati per calcolare i vari elementi di matrice per transizioni radiative e non radiative tra i livelli  $f^N$  delle terre rare.

Quantitativamente, il campo cristallino riduce la degenerazione  $(2J+1)$  dello ione libero inducendo una separazione in sottolivelli Stark dell'ordine di  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . La degenerazione rimanente dipende dalla simmetria del sito e si calcola facendo uso della teoria dei gruppi. Qualitativamente, il campo crea un leggero mescolamento tra stati con  $J$  diverso. Questo mescolamento dei  $4f$  con stati di parità opposta rende possibile la transizione di dipolo elettrico all'interno del  $4f$ .

## 1.2 Trasferimenti energetici

Una volta stabilita la complessa struttura a multilivelli degli ioni di terre rare, quali livelli presenteranno fluorescenza, sotto quali condizioni e con quale efficienza? Per rispondere dobbiamo analizzare separatamente i meccanismi che trasferiscono energia tra i vari livelli. Ci limiteremo soltanto a quei meccanismi che sono in qualche modo sempre presenti e con riferimento a [3]

### 1.2.1 Decadimenti non radiativi

Il rilassamento non radioattivo tra stati J può avvenire con l'emissione simultanea di un numero di fononi sufficiente a conservare l'energia. Questi processi multifononici sono dovuti all'interazione dello ione ospite con il campo elettrico fluttuante del cristallo. Nel sito in questione, il campo non è statico ma oscillatorio grazie alle vibrazioni del reticolo. Queste vibrazioni sono quantizzate come fononi aventi proprietà di simmetria dipendenti dal cristallo ed energie d'eccitazione determinate dalle masse degli ioni costituenti e dalle forze di legame. Ecco l'energia efficace dei fononi in alcuni cristalli:

<b>Matrice cristallina</b>	<b>Energia fononica</b>
<i>LaCl<sub>3</sub></i>	260
<i>LaBr<sub>3</sub></i>	175
<i>LaF<sub>3</sub></i>	350
<i>Y<sub>3</sub>O<sub>2</sub></i>	550
<i>SrF<sub>2</sub></i>	360
<i>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub></i>	700
<i>YAlO<sub>3</sub></i>	600
<i>LiYF<sub>4</sub></i>	400

La Hamiltoniana d'interazione può essere espansa in serie di Taylor intorno alla posizione d'equilibrio degli ioni:

$$H_{CF} = V_{CF} + \sum_i Q_i \nabla_i V_{CF} + \dots = V_{CF} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} Q_i Q_j + \dots \quad (1.8)$$

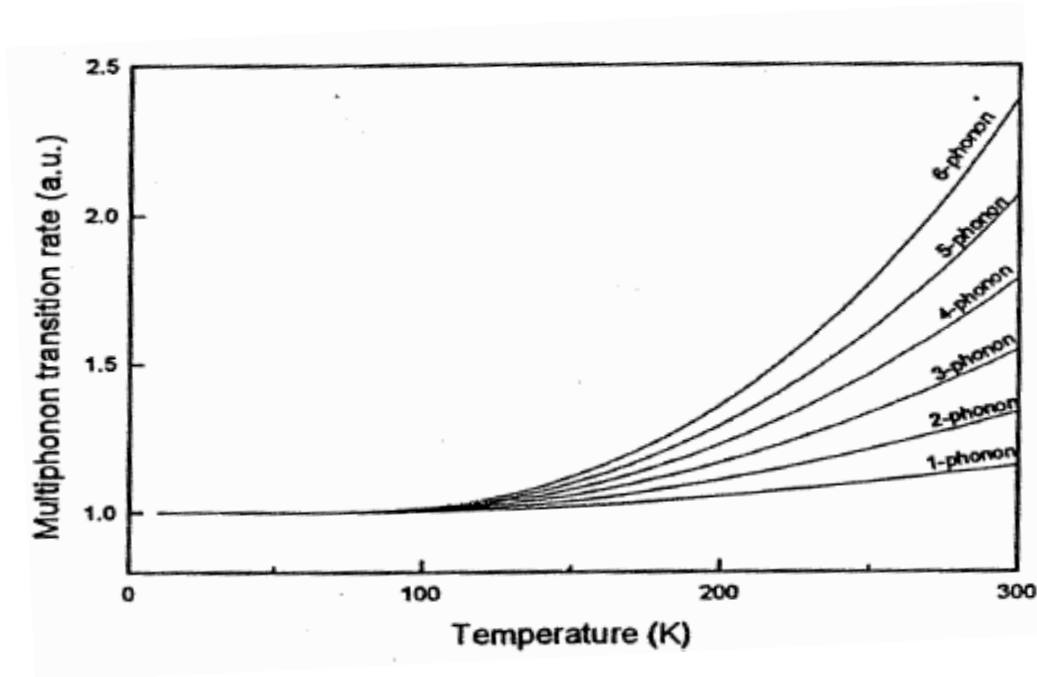


Fig.1. 4 *Il rate multifononico in funzione della temperatura*

dove  $V_{CF}$  è il campo statico dato dalla (1.6),  $Q_i$  l' $i$ -esimo modo normale di vibrazione e  $V_{i...j}$  le derivate parziali del campo cristallino. Un trattamento quantistico in termini d'operatori di creazione e distruzione ci permette di associare alla funzione d'onda elettronica una parte vibrazionale che tiene in considerazione il numero d'occupazione fononico  $n_i$ .

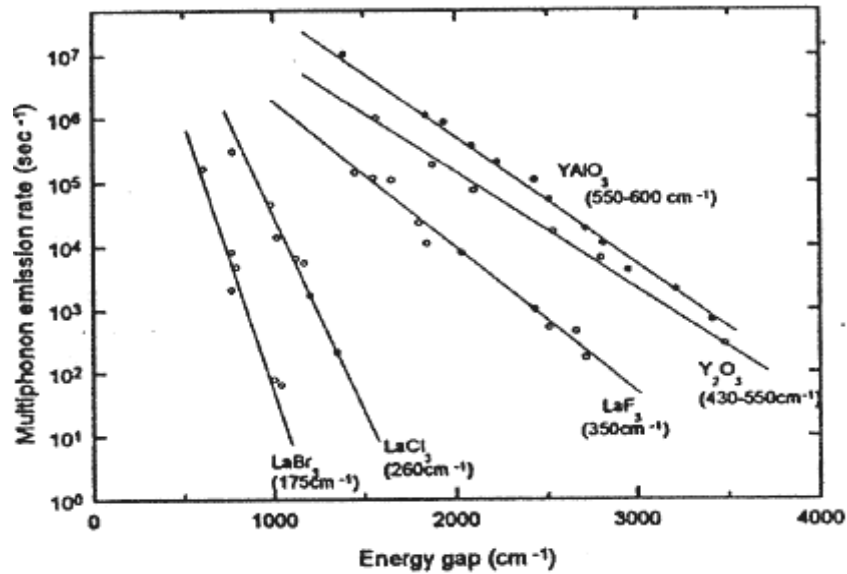
La transizione tra due livelli dello ione corrisponde ad una  $\Delta E$  che deve essere colmabile con lo scambio di fononi. Considerando solo fononi d'uguale energia  $\omega_i$ :

$$\Delta E = p_i \hbar \omega_i \quad (1.9)$$

con  $p_i$  l'ordine del processo (il numero di fononi scambiati). Il rate di transizione per tali processi dipende dall'ordine e dal numero d'occupazione del modo fononico  $i$ -esimo :

$$W(T) = W_0 (n_i + 1)^{p_i} = W_0 \left[ \frac{e^{\frac{\hbar \omega_i}{KT}}}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{KT}} - 1} \right]^{p_i} \quad (1.10)$$

con  $W_0$  il rate a  $T=0$  K e  $n_i$  fornito dalle statistiche di Bose-Einstein. L'andamento del rate è illustrato nella figura 4. Vediamo che in regime d'alta temperatura è possibile lo



**Fig.1. 5** Andamento del rate in funzione del gap energetico

scambio di più fononi, invece a basse temperature solo processi d'ordine  $p=1$  o  $p=2$  sono possibili.

Il gap energetico è un altro fattore molto importante che influenza il rate di decadimento radiativo. Intuitivamente, fissata l'energia di singolo fonone, maggiore è la differenza in energia tra i livelli, maggiore sarà il numero di fononi che serviranno per la transizione. Per come dipendeva il rate dall'ordine del processo ci aspettiamo transizioni nonradiative soltanto per basse differenze d'energia tra i livelli. Tipicamente il rate segue la relazione [3]:

$$W = Ce^{-v\Delta E} \quad (1.11)$$

con  $C$  e  $v$  costanti che dipendono dal cristallo e  $\Delta E$  il gap. L'andamento per vari cristalli è dato in figura 5. Dentro un multipletto le transizioni fononiche risultano tanto favorite e tanto veloci (anche  $10^{-12}$  s) che ai fini delle transizioni radiative i multipletti si possono considerare sempre all'equilibrio termico con una popolazione dei sottolivelli data dalla statistica di Boltzmann. Per quanto riguarda transizioni nonradiative tra diversi multipletti, esse saranno confrontabili con gli altri tipi di transizione solo se il gap energetico è colmabile con pochi fononi.

## 1.2.2 Decadimento radiativo

Rientrano sotto questa categoria tutti i processi che effettuano trasferimenti energetici tra i livelli delle terre rare tramite fotoni. La probabilità di tali processi è data dalla regola d'oro di Fermi:

$$A_{if} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3 g_i} \left| \langle \psi_f | \vec{P} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (1.12)$$

dove  $\nu_{fi}$  è la frequenza dei fotoni emessi e  $\mathbf{P}$  è l'operatore responsabile della transizione. Siccome la probabilità dipende dal cubo della frequenza (e quindi del gap energetico) ci aspettiamo che i tempi di vita dei livelli ad alta energia siano più brevi di quelli dei livelli poco eccitati, inoltre, vista l'efficienza di fenomeni nonradiativi a basso gap, le uniche transizioni radiative possibili saranno quelle tra multipletti diversi e ben separati in energia.

Adesso ci soffermiamo sull'operatore  $\mathbf{P}$  e il suo elemento di matrice. Nella maggioranza dei casi il responsabile delle transizioni radiative è l'operatore di dipolo elettrico (in rari casi anche il dipolo magnetico ha un ruolo non trascurabile). Le transizioni tra stati d'uguale parità (4f) sarebbero dipolo proibite essendo questo ultimo dispari, ma il campo cristallino mescola stati di parità diversa rendendo possibile transizioni di dipolo elettrico forzato. Ricordando che i termini  $C_q^{(k)}$  nell'espansione del campo  $V_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^{(k)})_i$  si trasformano come le armoniche sferiche rispettive, il mescolamento dovuto ai termini con k dispari risulta:

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle - \sum_j \frac{\langle \phi_j | V_{CF}^{dispari} | \phi_n \rangle}{E_n - E_j} |\phi_j\rangle \quad \text{dove} \quad |\phi_n\rangle = |f^N [ySL] J J_z\rangle \quad (1.13)$$

la somma su  $j$  corre su tutti gli stati di parità opposta come i  $4f^{N-1} n'1'$  con  $n'1' = 5s, 5g$  oppure gli  $3d^9 4f^{N+1}$ . Una volta definito che in forma tensoriale  $P_\rho = -e \sum_i r_i (C_\rho^{(1)})_i$  i vari

elementi di matrice dell'operatore di dipolo risultano:

$$\langle \psi_f | \vec{P} | \psi_i \rangle = \sum_j \left[ \frac{\langle \phi_f | \vec{P} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | V_{CF}^{dis} | \phi_i \rangle}{E_i - E_j} + \frac{\langle \phi_i | V_{CF}^{dis} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \vec{P} | \phi_f \rangle}{E_f - E_j} \right] \quad (1.14)$$

La moltitudine di variabili richiede di fare qualche approssimazione. Una delle più usate è quella di Judd-Ofelt [4], [5] che suggerisce di considerare le differenze d'energia tra gli stati  $4f^N$  e gli stati d'opposta parità che compaiono nei denominatori dell'equazione (1.14) tutte uguali ad un'unica separazione media  $\Delta E_{av}$  e di rimpiazzare  $C_q^k | \phi_j \rangle \langle \phi_j | C_\rho^1$  con un operatore tensoriale  $U_{p+q}^{(t)}$  d'ordine pari  $t$ . Sotto queste approssimazioni:

$$\langle \psi_i | P_\rho | \psi_f \rangle = \sum_{q,t=pari} Y(t,q,p) \langle f^N \gamma SLJ J_z | U_{p+q}^{(t)} | f^N \gamma S' L' J' J'_z \rangle \quad (1.15)$$

In questa formula gli integrali radiali, i termini del campo cristallino e  $\Delta E_{av}$  sono incorporati nella costante fenomenologica  $Y(t,p,q)$ . Nel calcolo del modulo quadro dell'elemento di matrice il numero di termini che contribuiranno alla sommatoria dipende dalla simmetria, ma per orbitali di tipo f l'ordine  $t \leq 6$ . Per tanto:

$$\left| \langle \psi_i | \vec{P} | \psi_f \rangle \right|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle f^N [\gamma LS] J \| U^{(t)} \| f^N [\gamma L'S'] J' \rangle \right|^2 = \left| \vec{P}_{if} \right|^2 \quad (1.16)$$

La conoscenza degli elementi di matrice di  $U^{(t)}$  è possibile tramite l'utilizzo di matrici ridotte già tabulate. Per determinare invece gli ultimi parametri rimasti ignoti, i tre  $\Omega_t$ , si usa un confronto con i dati sperimentali per la *forza d'oscillatore* definita come:

$$f_{ED,th} = \left[ \frac{8\pi^2 m \nu}{3(2J+1) h e^2} \right] * \left| \vec{P}_{if} \right|^2 \quad (1.17)$$

La misura diretta del coefficiente d'assorbimento  $\alpha(\nu)$  e la conoscenza della concentrazione  $N$  ci fornisce per la forza d'oscillatore [7] :

$$f_{ED,exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1.18)$$

Con una procedura di fit che minimizzi la differenza dei due dati di  $f_{ED}$  si possono ricavare i parametri  $\Omega_t$  ottimali. Andando a sostituire a catena questi valori nelle formule precedenti siamo in grado di valutare la probabilità di transizione radioattiva  $A_{if}$  data dalla regola d'oro di Fermi d'ogni livello verso i altri. Questa informazione è cruciale in quanto ci permette di determinare il tempo di vita radioattivo  $\tau_R$  d'ogni multipletto  $i$  e il branching ratio d'ogni canale di fluorescenza  $\eta_{if}$ .

$$\frac{1}{\tau_i^R} = \sum_f A_{if} \quad \text{e} \quad \eta_{if} = \frac{A_{if}}{\sum_f A_{if}} \quad (1.19)$$

### 1.2.3 Rilassamenti cooperativi

Fin qui abbiamo considerato gli ioni di terre rare nei cristalli come non interagenti tra loro. In regime di basso drogaggio questo può essere accettabile in quanto la distanza tra ioni è troppo elevata affinché essi risentano della presenza dei altri. Quando il drogaggio aumenta o la distribuzione degli ioni non è uniforme questa interazione non può essere trascurata e in alcuni casi diventa molto importante per scopi applicativi. Nel caso in cui più di un tipo di drogante è presente, le interazioni tra ioni d'elementi diversi si aggiungono a quelle tra ioni uguali. Le interazioni interioniche rimangono troppo deboli perché modifichino i livelli energetici e generalmente si fanno sentire tramite meccanismi che trasferiscono energia riportando modifiche nei rate di decadimento radiativo e nelle intensità delle fluorescenze

I primi passi verso l'esplorazione del rilassamento ione-ione furono fatti negli anni 40 quando l'eccitazione in una delle bande d'assorbimento di una specie ionica A (donore) risultò nell'emissione dell'altra specie B (accettore). Da allora molti altri fenomeni furono osservati. I più frequenti e importanti, sono riportati in figura 6:





Nel caso in cui il livello finale d'arrivo  $\eta$  (di energia  $E_\eta$ ) sia più alto del livello di partenza  $\alpha$ , in altre parole se  $E_\alpha < E_\eta$ , allora siamo di fronte ad un processo di *upconversion*. Esso si rivela sperimentalmente con la fluorescenza di livelli eccitati dall'assorbimento della radiazione di pompa tramite un livello intermedio. La situazione inversa ( $E_\alpha > E_\eta$ ) presenta la *cross-relaxation* che molto spesso si usa in cristalli codrogati per spopolare un livello eccitato dalla radiazione di pompa a guadagno di uno sottostante più interessante per scopi applicativi grazie a scambi energetici veloci con altri ioni. Un tal esempio avviene in cristalli codrogati con Er e Ce con netto miglioramento della fluorescenza a 1.5  $\mu\text{m}$  dell'Erbio rispetto alla situazione in cui il Cerio è assente.

Da un punto di vista più formale, la probabilità di transizioni dagli stati iniziali  $\psi_A(2)$  e  $\psi_B(1)$  degli ioni A e B a quelli finali  $\psi_A(2')$  e  $\psi_B(1')$  è esprimibile [3] con:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_A(2') \psi_B(1') | H_{AB} | \psi_A(2) \psi_B(1) \rangle \right|^2 \int F_A(E) F_B(E) dE \quad (1.20)$$

Come si vede, essa dipende dall'integrale di sovrapposizione delle forme di riga dei due ioni  $F_A(E)$  e  $F_B(E)$  oltre che dall'elemento di matrice dell'operatore. Questo ultimo può essere decomposto in termini multipolari accoppiati per i due ioni. Per tanto ci aspettiamo termini come dipolo-dipolo(EDD), dipolo-quadrupolo(EDQ) e quadrupolo – quadrupolo(EQQ). Vista la dipendenza dalla distanza interionica rispettivamente come  $R^{-6}$ ,  $R^{-8}$ ,  $R^{-10}$  l'iterazione EDD parte favorita a basse concentrazioni grazie alla sua natura a lungo raggio. Ad alte concentrazioni anche gli altri termini possono contribuire in maniera non trascurabile.

Senza soffermarci dettagliatamente sulle varie interpretazioni dei rate di trasferimento energetico tra ioni una volta stabilito l'operatore responsabile, nominiamo soltanto l'approccio di Dexter [1953] che, considerando solo il trasferimento da uno ione A soltanto agli ioni B più vicini, ritrova un decadimento esponenziale puro per le popolazioni dei livelli e l'approccio di Inokuti e Hirayama [1965] che, considerando una distribuzione statistica del trasferimento dallo ione A verso tutti i circondanti ioni  $B_i$ , propone un distacco dall'andamento dinamico esponenziale puro per le popolazioni (o meglio per le medie statistiche delle popolazioni).

## 1.3 Metodi d'indagine

In realtà, un metodo per investigare le proprietà spettroscopiche delle terre rare in matrici cristalline è già stato introdotto nell'interpretazione dei fenomeni di decadimento radiativo sotto l'approssimazione o la teoria di Judd-Ofelt. Essa in fatti permette di prevedere sia le forze d'oscillatore che possono essere direttamente confrontate con quelle ricavate da misure d'assorbimento, sia i tempi di vita media anch'essi confrontabili con i valori sperimentali. L'ordine tipico dei discostamenti tra previsioni teoriche e dati sperimentali è del 25%. Questa alta incertezza, dovuta essenzialmente alla procedura di fit per ricavare i parametri interni  $\Omega_t$ , aggiunta alla necessità di una calibrazione molto precisa nella risposta dell'apparato strumentale limita l'efficacia sperimentale del metodo.

Visto da un'altra prospettiva, il metodo di Judd-Ofelt offre in primo luogo delle stime teoriche per le *singole probabilità di transizione* per dipolo elettrico forzato, non per quantità da esse dipendenti come i tempi di vita media o le forze d'oscillatore. Proprio per questa completezza (a discapito della precisione) che permette di descrivere il sistema a tutti i livelli, sia macroscopici e direttamente misurabili, sia microscopici, ho preferito proporre il metodo come illustrazione teorica delle terre rare lasciando spazio per l'interpretazione dei dati sperimentali a soluzioni alternative più focalizzate nell'attendibilità dei risultati misurabili che nella globale visione del sistema.

### 1.3.1 Il metodo $\beta - \tau$ integrale

Il metodo fu introdotto per la prima volta da B.F. Aull e H.P. Jenssen [6] nel 1982 per il calcolo della sezione d'urto d'emissione dei vari multipletti delle terre rare. Pur non essendo l'unico metodo descritto in letteratura per tale scopo, è forse il più utilizzato per la sua semplicità; di fatto esso richiede solamente la conoscenza di grandezze facilmente misurabili. Altra importante caratteristica interna del metodo è la quasi indipendenza dalla calibrazione dell'apparato di misura.

Principalmente il metodo richiede soltanto la termalizzazione del sistema, cioè

che i rilassamenti multifononici tra i sottolivelli dei vari multipletti siano molto veloci in maniera che si possano considerare le popolazioni dei multipletti come quelle fornite dalla distribuzione di Boltzmann. Questa condizione è generalmente ben soddisfatta ed allora la sezione d'urto d'emissione  $\sigma_{ji}(\nu)$  per una certa transizione ( $j \rightarrow i$  dove  $E_j > E_i$ ) è connessa ai coefficienti di Einstein per l'emissione spontanea  $A_{ji}$  secondo:

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} A_{ji} g_{ji}(\nu) \quad (1.21)$$

nella quale  $g_{ji}(\nu)$  è il fattore di forma della riga in considerazione,  $n$  è l'indice di rifrazione della luce nel materiale ospitante. La sezione d'urto d'assorbimento e quella d'emissione sono collegate da:

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{g_i}{g_j} \sigma_{ij}(\nu) \quad (1.22)$$

in cui  $g_i$  e  $g_j$  non sono altro che le degenerazioni dei rispettivi livelli.

Se si eseguono misure di fluorescenza in regime di basso pompaggio stazionario l'intensità di fluorescenza risulterà :

$$I_{ji}(\nu) d\nu = N_j G A_{ji} g_{ji}(\nu) h \nu d\nu \quad (1.23)$$

nella quale  $N_j$  rappresenta la densità di popolazione del livello  $j$  e  $G$  è un fattore di calibrazione in cui vengono inclusi caratteristiche della misura come l'angolo solido in considerazione. Da un confronto con la (1.21) si verifica immediatamente che l'intensità di fluorescenza può essere espressa in funzione della sezione d'urto tramite:

$$I_{ji}(\nu) d\nu = \frac{8\pi n^2}{c^2} N_j G h \nu^3 \sigma_{ji}(\nu) d\nu \quad (1.24)$$

dove si è fatto uso, tra l'altro, di  $\lambda = c/\nu$ . Se adesso la radiazione di pompa viene spenta,

allora per il segnale di fluorescenza si aspetta un decadimento a zero di forma esponenziale con una costante tempo  $\tau_R$  che dipende sia dalla vita media di fluorescenza  $\tau_f$  che dal rate dei rilassamenti non radiativi  $W^{NR}$ :

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_R} + W^{NR} \quad (1.25)$$

ché si può anche esprimere:

$$\frac{1}{\tau_R} = \sum_j f_j \sum_i A_{ji} = \frac{\eta}{\tau_f} \quad (1.26)$$

Da notare che  $\eta$  è l'efficienza quantica radiativa dello stato superiore e  $f_j$  è la frazione di popolazione secondo la statistica di Boltzmann nello stato  $j$ . Se integriamo e sommiamo su  $i$  e  $j$  entrambi i membri della (1.23) divisi per  $h\nu$  arriviamo a:

$$\int \sum_{i,j} \frac{I_{ji}(\nu)}{h\nu} d\nu = \frac{\eta N_{tot} G}{\tau_f} \quad (1.27)$$

dove  $N_{tot}$  è il numero totale di ioni eccitati in condizioni stazionarie ed è legato a  $f_j$  e  $N_j$  da  $N_j = f_j N_{tot}$ . Arrivati a questo punto basta esprimere la quantità  $N_{tot} G$  in funzione della sezione d'urto grazie alla (1.24) e sostituirla nella precedente (1.27) per giungere alla formula conclusiva per la sezione d'urto d'emissione:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\eta \lambda^5}{8\pi^2 c \tau_f f_j} \int I(\lambda) \lambda d\lambda \quad (1.28)$$

Analizzando questa formula ci si rende conto che l'unico parametro difficile da misurare con precisione è l'efficienza quantica radiativa  $\eta$ . Nei casi in cui il gap tra i multipletti è grande si possono trascurare i processi multifononici e pertanto il valore di  $\eta$  sarà molto vicino a 1. In queste occasioni il metodo si esprime al suo meglio.

Nella sezione d'urto l'intensità di fluorescenza compare al numeratore mentre il suo integrale nel denominatore e pertanto risulta che non è necessaria una calibrazione assoluta della strumentazione o una valutazione dell'angolo solido sotto osservazione. Si richiede semplicemente una risposta piatta del sistema d'acquisizione nella regione sotto esame e visto lo splitting non elevato dei multipletti nelle terre rare essa si può considerare costante.

### 1.3.2 Parametri di trasferimento

Abbiamo già visto che il rate per i trasferimenti energetici tra ioni è esprimibile tramite la (1.20) e risulta pertanto proporzionale all'elemento di matrice della Hamiltoniana responsabile che alla sovrapposizione delle forme di riga dei livelli di partenza e d'arrivo. Affinché il rate sia diverso da zero è richiesta una certa risonanza nel trasferimento energetico tra i due ioni. Per quanto riguarda la Hamiltoniana d'interazione, essa è:

$$H_{ion-ion} = \frac{1}{2K} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.29)$$

nella quale  $r_i$  è la posizione dell' $i$ -esimo elettrone dello ione 1 e  $r_j$  la posizione del  $j$ -esimo elettrone nello ione 2 e  $K$  è una costante che tiene conto della polarizzabilità del mezzo. Con un'espansione multipolare della Hamiltoniana e l'utilizzo della regola d'oro di Fermi si trova che il rate di trasferimento dipende da grandezze collegabili a misure sperimentali:

$$W_{ion-ion} = \frac{C^{d-d}}{R^6} + \frac{C^{d-q}}{R^8} + \frac{C^{q-q}}{R^{10}} + \dots \quad (1.30)$$

con  $R$  la distanza di separazione tra i due ioni,  $C^{d-d}$  il parametro per l'accoppiamento dipolo-dipolo e così via.

Considerando soltanto il dipolo-dipolo si ha per il rate [8]:

$$C_{12} = \frac{9\chi^2 c}{(2\pi)^4 n^2} \int \sigma_{abs}^{(2)}(\lambda) \sigma_{emit}^{(1)}(\lambda) d\lambda \quad (1.31)$$

dove  $\chi^2$  tiene conto della media orientazione e di solito viene posta uguale a 2/3 e  $\sigma_{abs}^{(2)}$  e  $\sigma_{emit}^{(1)}$  rappresentano la sezione d'uro d'assorbimento dello ione 1 e quella d'emissione dello ione 2 che sono quantità facilmente misurabili grazie al metodo  $\beta - \tau$  integrale descritto nel precedente paragrafo.

La conoscenza di questo parametro diventa importante per determinare l'efficienza di un possibile effetto laser su materiali codrogati.





## Capitolo 2

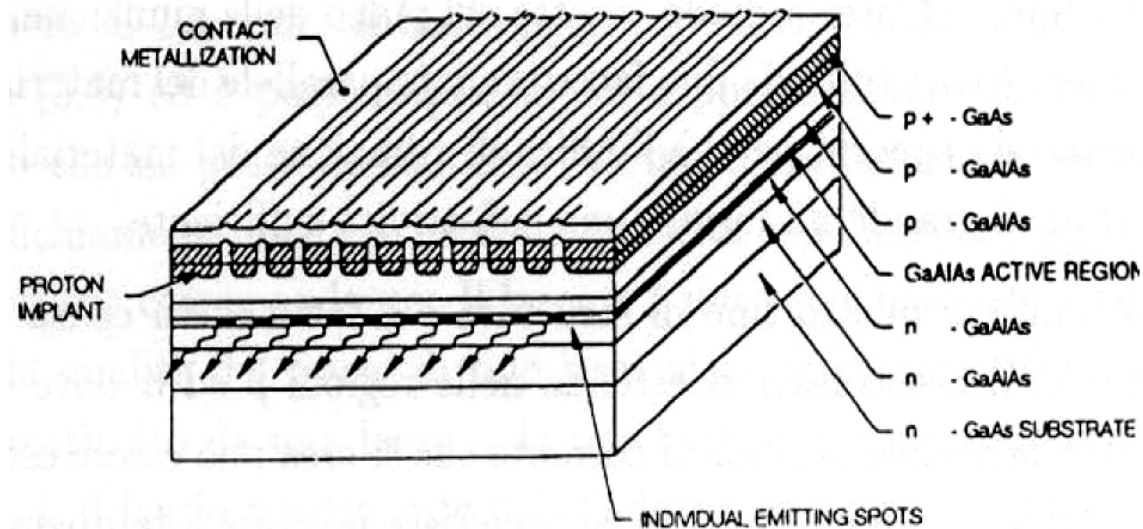
### *2. Apparato sperimentale*

Questo capitolo è dedicato alla descrizione delle varie tecniche usate per eseguire le misure e alla separata presentazione dei singoli strumenti. Il range di questi ultimi e la risposta in questo range, determinano la scelta ottimale da usare volta per volta in base alla misura che si vuole fare. In fine, ogni schema sperimentale usato viene tarato rispetto ad un riferimento e la misura corretta per questa taratura affinché sia indipendente dagli strumenti.

#### **2.1 Sorgenti di pompa**

##### **2.1.1 Laser a diodo**

Tra i vari laser a stato solido i laser a diodo sono quelli che usano come elemento attivo, appunto, un diodo. Attraverso una corrente d'iniezione che viene fatta scorrere nella regione attiva del diodo, cioè lungo la giunzione p-n, si generano delle coppie elettrone-lacuna. Durante il processo di ricombinazione di queste coppie si liberano dei fotoni che danno luogo all'emissione coerente. I diodi laser si dividono in due principali categorie in funzione del tipo di confinamento spaziale della radiazione all'interno della cavità risonante. Nella prima categoria, quella a *indice guidato*, l'indice di rifrazione della luce nella giunzione non è costante ma varia spazialmente in modo da



**Fig.2.1** Schema del laser a diodo

controllare le dimensioni della regione attiva nelle direzioni trasversali. Per quanto riguarda la seconda categoria, quella a *guadagno guidato*, è la disuniformità spaziale della corrente d'iniezione a delimitare il confinamento nella direzione parallela alla giunzione, mentre perpendicolarmente esso è ancora controllato da un indice guidato.

La regione delle lunghezze d'onda coperta da un diodo laser è dipendente dalle caratteristiche fisiche del mezzo e in particolare dal gap di banda del semiconduttore. I diodi in commercio attualmente riescono a spaziare continuamente (o quasi) da 0.6  $\mu\text{m}$  ad oltre 2  $\mu\text{m}$ , ma quelli più potenti lavorano nel vicino infrarosso tra 780 e 1060 nm. Inoltre, il gap di banda dei semiconduttori dipende debolmente dalla temperatura di lavoro della giunzione, pertanto i diodi hanno una certa sintonizzabilità per la lunghezza d'onda d'emissione (al massimo di una decina di nanometri) in base alla temperatura di funzionamento.

La scarsa qualità ottica del fascio d'uscita è una generale caratteristica di tutti i diodi di potenza. Di fatto, per non danneggiare la superficie esterna del diodo, non è possibile aumentare di molto la densità di potenza del fascio e inoltre, per motivi tecnici, anche le dimensioni della sorgente sono limitate a circa 10  $\mu\text{m}$ . La soluzione generalmente usata per raggiungere qualche Watt di potenza è di accoppiare molte piccole sorgenti coerentemente in un array di diodi come illustrato in figura 7.

<i>Potenza massima</i>	<i>1.2 Watt</i>
<i>Corrente di soglia</i>	<i>260 mA</i>
<i>Resistenza</i>	<i>0.279 <math>\Omega</math></i>
<i>Dimensioni sorgente</i>	<i>100<math>\times</math>1 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Divergenza fascio</i>	<i><math>\theta^{\perp} = 30^{\circ}</math>; <math>\theta^{\parallel} = 10^{\circ}</math></i>
<i>Corrente a 1.2 Watt</i>	<i>1.40 A</i>
<i>Larghezza spettrale</i>	<i>1.9 nm</i>

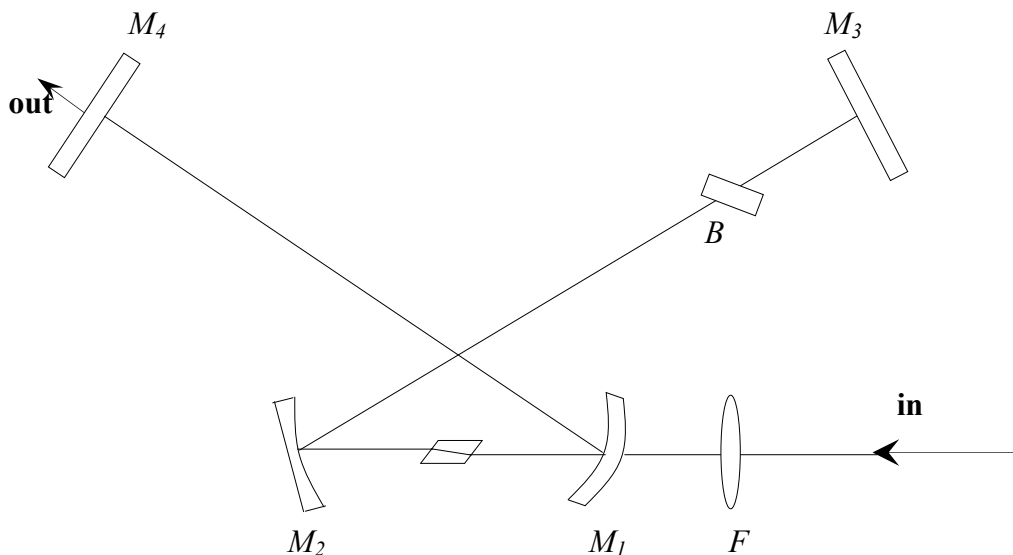
**Tabella 2. 1** Caratteristiche del diodo SDL-2362P1 Spectra Diode Labs

Il diodo a nostra disposizione utilizza come elemento attivo il GaAlAs e fa parte della categoria a guadagno guidato. Questo diodo è stato il modello SDL-2362P1 con emissione a circa 790 nm dotato anche di un elemento Peltier per controllare la temperatura della giunzione. In un precedente lavoro di tesi è stato messo appunto un sistema di controllo sulla corrente che scorre nel Peltier allo scopo di variarne la temperatura e conseguentemente la lunghezza d'onda. La sintonizzabilità cade nell'intervallo tra 785 nm e 792 nm con un rate stimato a 0.3 nm/°C. La sorgente è rettangolare e ha dimensioni 100 $\times$ 1  $\mu\text{m}$ . Il fascio in uscita, oltre ad avere due diverse divergenze per la direzione parallela alla giunzione e quella perpendicolare, come specificato nella tabella delle caratteristiche, presenta anche dell'astigmatismo dovuto al fatto nella direzione perpendicolare alla giunzione la sorgente si trova sulla superficie del diodo quando nella direzione parallela si trova più in profondità. Un sistema ottico fatto di lenti, prismi e specchi sferici stato messo appunto precedentemente per compensare l'astigmatismo e collimare il fascio in uscita dal diodo laser prima di utilizzarlo sui campioni di terre rare.

La massima potenza osservata è stata di 1.2 Watt.

### 2.1.2 Laser ad Argon

Questo è un laser commerciale con scarica elettrica su gas della ditta Coherent-Innova serie 300. La massima potenza nominale d'emissione si ha per una corrente di 40 A ed è di 5 Watt mentre quella reale è di poco inferiore. Lo spettro consiste nelle varie righe dell'Argon tra cui le più intense sono quelle a 488 nm e 514 nm. Questo laser può essere utilizzato in due modi: *diretto*, per eccitare i campioni o *indiretto*, come sorgente di pompa per il laser Titanio Zaffiro. In questo lavoro di tesi il laser è stato usato nel secondo modo.



**Fig.2. 2** Cavità del  $Al_2O_3:Ti$

### 2.1.3 Laser al Titanio Zaffiro continuo

Questo laser è un prodotto “fatto in casa” nel nostro laboratorio in un altro lavoro di tesi. Il mezzo attivo ( $n= 1.76$ ), un cristallo di  $Al_2O_3$  drogato con 0.1% di Ti, ha una lunghezza di 6 mm e le facce esposte alla radiazione tagliate ad angolo di Brewster

per minimizzare le perdite per riflessione. La cavità, descritta in figura 8, è di per se composta da quattro specchi posti ad X tra loro. Essa è una cavità ad astigmatismo compensato con gli specchi  $M_1$  e  $M_2$  che si trovano ad un angolo d'incidenza obliquo per compensare l'astigmatismo indotto dal passaggio della luce nel cristallo. Gli specchi  $M_1$  e  $M_2$  sono curvi con raggio di curvatura di 10 cm mentre  $M_3$  e  $M_4$  sono piani. Tutti gli specchi sono ricoperti da un sottile film dielettrico per massimizzare la riflessione nella regione delle lunghezze d'onda in cui l'elemento attivo emette. La lente F( focale 7.5 cm), aiutata anche dal fatto che  $M_1$  non altera la focalizzazione perché è un menisco con lo stesso raggio di curvatura su entrambe le facce, serve a focalizzare la radiazione di pompa all'interno del cristallo. Questa ultima, come abbiamo già anticipato, è l'uscita del laser ad Argon.

Per selezionare la lunghezza d'onda in emissione dal laser all'interno della cavità sono poste su un supporto ruotabile tre lamine birifrangenti di quarzo cristallino con spessore 7.5 mm 1.5 mm e 0.5 mm, anch'esse tagliate ad angolo di Brewster. Il range ricoperta dal laser varia con continuità da 746 nm fino a 867nm con una potenza superiore ai 250 mW.

### **2.1.4 Laser al Neodimio YAG impulsato**

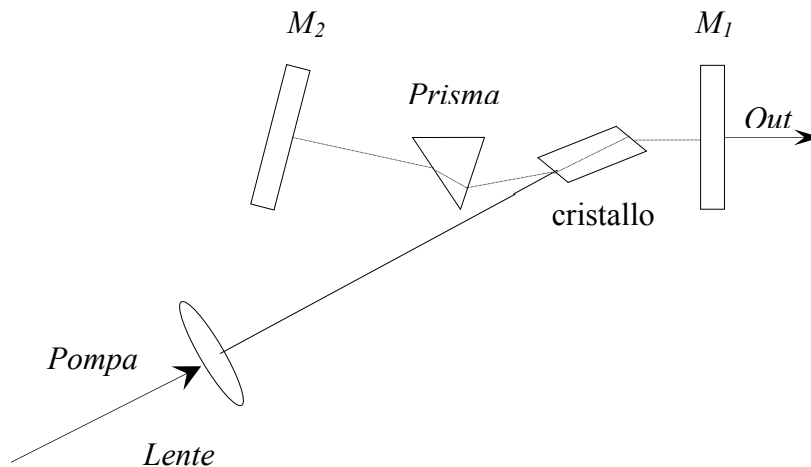
I laser a Neodimio sono forse i più comuni tra i laser a stato solido a terra rara che si trovano in commercio. Il nostro è il modello Surelite I-10 della Continuum. Il mezzo attivo è costituito da una barra cilindrica di lunghezza 11.5 cm , diametro 6 mm ed è pompato con impulsi luminosi (durata 0.2 ms) provenienti da una lampada allo Xenon. La matrice ospitante è quella dello YAG e il drogaggio a Neodimio è circa del 1%. Il laser emette in corrispondenza della transizione a 1064 nm del  $Nd^{3+}$ .

Il passaggio ad un regime impulsato viene fatto tramite un Q-Switch. In pratica sono introdotte delle dispersioni periodiche che diminuiscono il fattore di qualità della cavità inibendo l'effetto laser fino al ripristino. Nel nostro caso le perdite sono introdotte per polarizzazione e generate periodicamente da una cella di Pockels, una lamina a  $\lambda/4$  e un analizzatore. Gli impulsi hanno durata tra 5 ns e 7 ns, frequenza di ripetizione di 10 Hz e un energia di 465 mJ per l'emissione a 1064 nm.

Insieme all'armonica principale della transizione a 1064 nm, tramite un elemento non lineare, si propaga anche la seconda armonica corrispondente a 532 nm. La seconda armonica, vicina alla riga dell'Argon, si usa per pompare un laser  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  impulsato. L'energia di questi nuovi impulsi è di circa 250 mJ con una stabilità del 2%..

### 2.1.5 Laser al Titanio Zaffiro impulsato

Come il Titanio Zaffiro continuo, anche questo laser è stato messo a punto nel nostro laboratorio utilizzando un elemento attivo del tutto simile (matrice, drogante, drogaggio, taglio) al laser nominato. La principale differenza sta nella scelta della cavità risonante. Per un laser impulsato, la durata degli impulsi è limitata inferiormente dal tempo impiegato dalla luce a percorrere la cavità e quindi per avere brevi impulsi si scelgono cavità semplici. Nel nostro caso la cavità è lineare ed è descritta in figura:



**Fig.2. 3** Cavità del Titanio Zaffiro impulsato

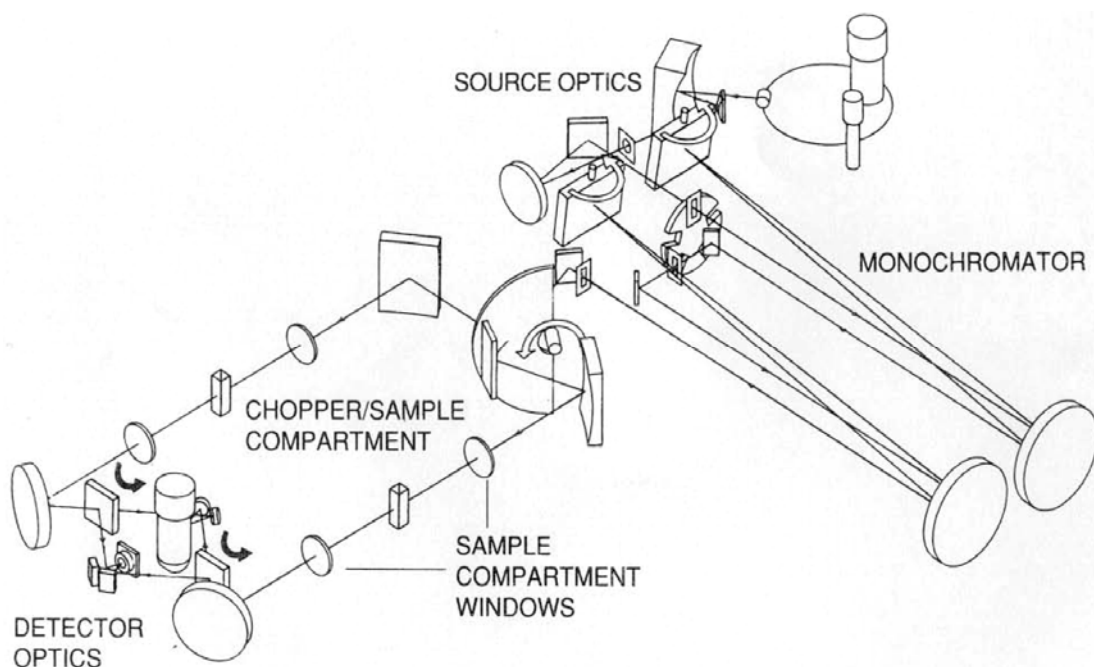
Il prisma serve a selezionare la lunghezza d'onda tra 770 nm e 910 nm che coincide anche con il range di riflessione degli specchi. La sorgente di pompa, come già anticipato, è il duplicato in frequenza del laser impulsato al Neodimio.

## 2.2 Rivelatori, Monocromatori ed altro

Questo paragrafo è dedicato ai principali strumenti che ci hanno permesso di avere delle informazioni sulle caratteristiche spettroscopiche dei campioni esaminati a partire da spettri d'assorbimento e di fluorescenza fino a misure di tempi di vita dei vari multipletti degli ioni delle terre rare.

### 2.2.1 Lo Spettrofotometro

Lo strumento viene usato per ricavare dati vitali per il posizionamento energetico dei multipletti, per valutare la degenerazione rimossa dal campo cristallino in base al numero di picchi in cui ogni multipletto si presenta ma, soprattutto per determinare l'assorbimento dello ione esposto alla radiazione.



**Fig.2. 4** Lo spettrofotometro

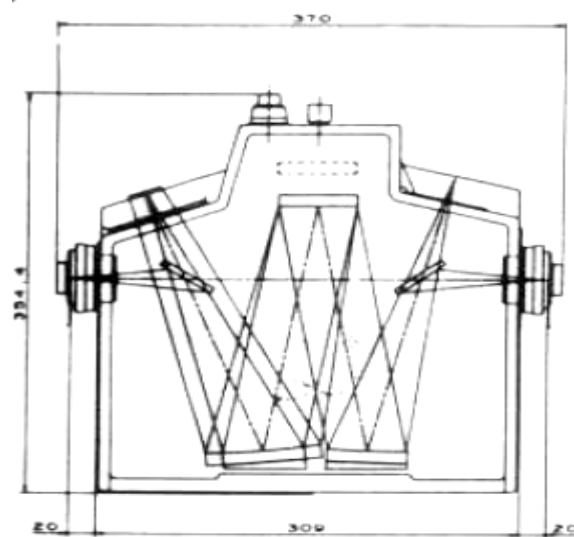
Noi usiamo uno spettrofotometro della ditta Varian modello Carry 500 che lavora dall'ultravioletto (175 nm) fino all'infrarosso (3300 nm) e tra 0 e 10 assorbanze. Per ricoprire tutto questo range di lunghezze d'onda sono utilizzate due sorgenti diverse, una lampada al deuterio ed una alogena. La macchina cambia sorgente in automatico al varcare di una certa  $\lambda$  di soglia impostata esternamente. Nella regione comprendente l'UV-visibile essa utilizza un fotomoltiplicatore R928 come rivelatore e un reticolo da 1200 linee/mm (0.98 nm/mm di dispersione) nel monocromatore interno, mentre per l'infrarosso il reticolo ha 300 linee/mm (3.2 nm/mm di dispersione) e il rivelatore è una fotocellula al PbS a 0°C. La macchina corregge ogni misura per una linea di risposta del sistema effettuata precedentemente in assenza del campione, e per tanto non ha bisogno d'ulteriori tarature.

Come si vede dalla figura 10, nel compartimento dedicato ai i campioni passano due fasci di luce identici, uno passa nel cristallo e l'altro serve da riferimento per il detector oppure per un confronto simultaneo tra due campioni biologici simili. Noi usiamo la prima configurazione e registriamo i dati tramite un computer. Dalla conoscenza della lunghezza del cristallo si ricava il coefficiente d'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda. L'intensità della luce all'interno del cristallo, secondo la legge di Lambert-Beer, decade esponenzialmente in funzione della distanza percorsa (lunghezza del cristallo). Il parametro caratteristico dell'esponenziale è, per l'appunto, proprio il coefficiente d'assorbimento.

### **2.2.2 Monocromatori**

Una volta che gli ioni di terre rare contenuti nella trasparente matrice cristallina sono stati eccitati da una appropriata sorgente di radiazione diventa necessario analizzare la risposta dello ione. Per valutare l'intensità in funzione della lunghezza d'onda della luce emessa dal cristallo in risposta all'eccitamento, il primo passo consiste nella separazione di questa nelle sue componenti spettrali. Lo strumento usato a questo scopo è un monocromatore che non è altro che la secolare perfezione del suo antico predecessore, il prisma.





**Fig.2. 5** Configurazione Czerny-Turner asimmetrica del monocromatore

Il monocromatore da noi usato è il HR 250 della Jobin Yvon. Esso lavora con uno schema Czerny-Turner asimmetrico descritto in figura 11. Questo monocromatore ha lunghezza focale di 25 cm, fenditure selezionabili da 0 fino a 2 mm in ingresso e in uscita.

Per spaziare una più ampia regione di lunghezze d'onda, dall'ultravioletto sino all'infrarosso, passando per il visibile, il monocromatore è fornito di tre diversi reticoli di diffrazione cambiabili manualmente. Ogni reticolo copre un determinato intervallo con la rispettiva dispersione ed è scelto in base alla misura che si vuole fare. I reticoli a nostra disposizione sono:

- **reticolo a 1200 linee/mm** Questo è il reticolo di base del monocromatore con blaze a 500 nm e dispersione di 3 nm/mm a 500 nm. Usato per coprire nel visibile da 400 fino ad 700 nm.

<i>Configurazione ottica</i>	<i>Czaerny-Turner asimetrica</i>
<i>Range spettrale</i>	<i>190 nm - 40 <math>\mu</math>m</i>
<i>Dispersione</i>	<i>In base al reticolo</i>
<i>Fenditure</i>	<i>0.02 – 2 mm</i>
<i>Dial</i>	<i>0.1 nm</i>
<i>Selezione dial</i>	<i>Manuale o automatica</i>

**Tabella 2. 2** *Caratteristiche del HR 250*

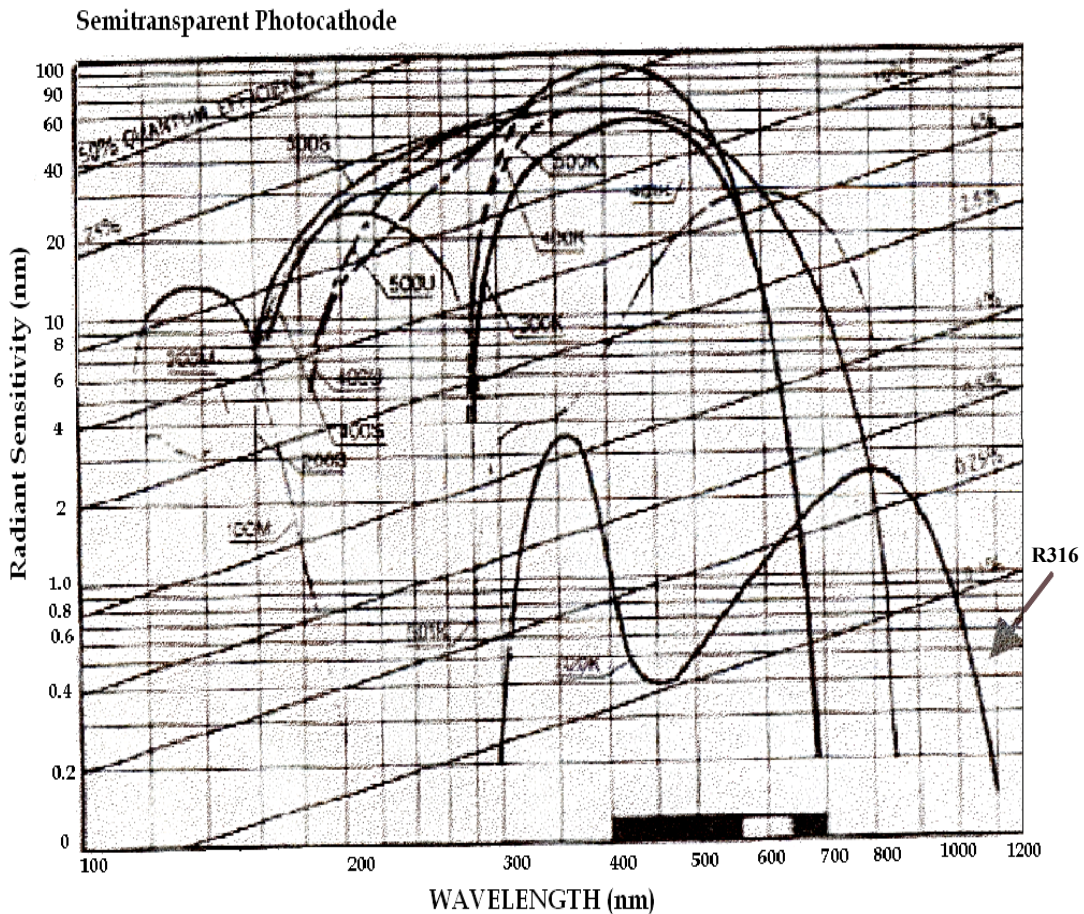
- **reticolo a 600 linee/mm** con la meta di linee per mm rispetto al precedente questo reticolo copre da ottimamente da 700 – 1000 nm con doppia dispersione (6nm/mm) al blaze fissato a 800 nm.
- **reticolo a 300 linee/mm** usato per analizzare i da 1000 – 2100 nm con blaze a 1.5  $\mu$ m, estende il suo range sino a lunghezze d'onda molto maggiori (4  $\mu$ m)

Durante le misure, la selezione della lunghezza d'onda tramite la rotazione del reticolo, è controllata dal computer che dirige un motorino passo-passo. La risoluzione è determinata dal reticolo e dall'apertura delle fenditure fino ad un massimo nominale di 0.1 nm con il 1200 l/mm e il minimo di fenditure.

### 2.2.3 Rivelatori

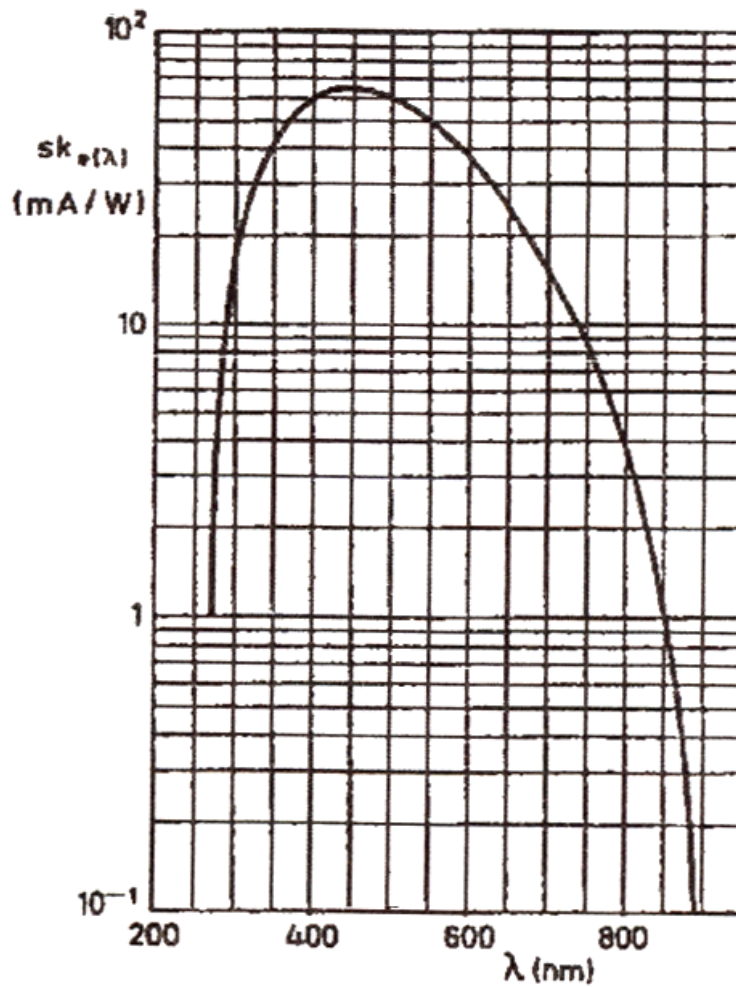
Come anticipato per il monocromatore, l'analisi della risposta della terra rara richiede la valutazione dell'intensità di luce emessa in funzione della lunghezza d'onda.

La separazione spettrale era compiuta dal monocromatore, mentre la misura dell'intensità sarà meta dei rivelatori. I rivelatori utilizzati per le misure durante questo lavoro di tesi sono:



**Fig.2. 6** *Responsività spettrale del fototubo R316*

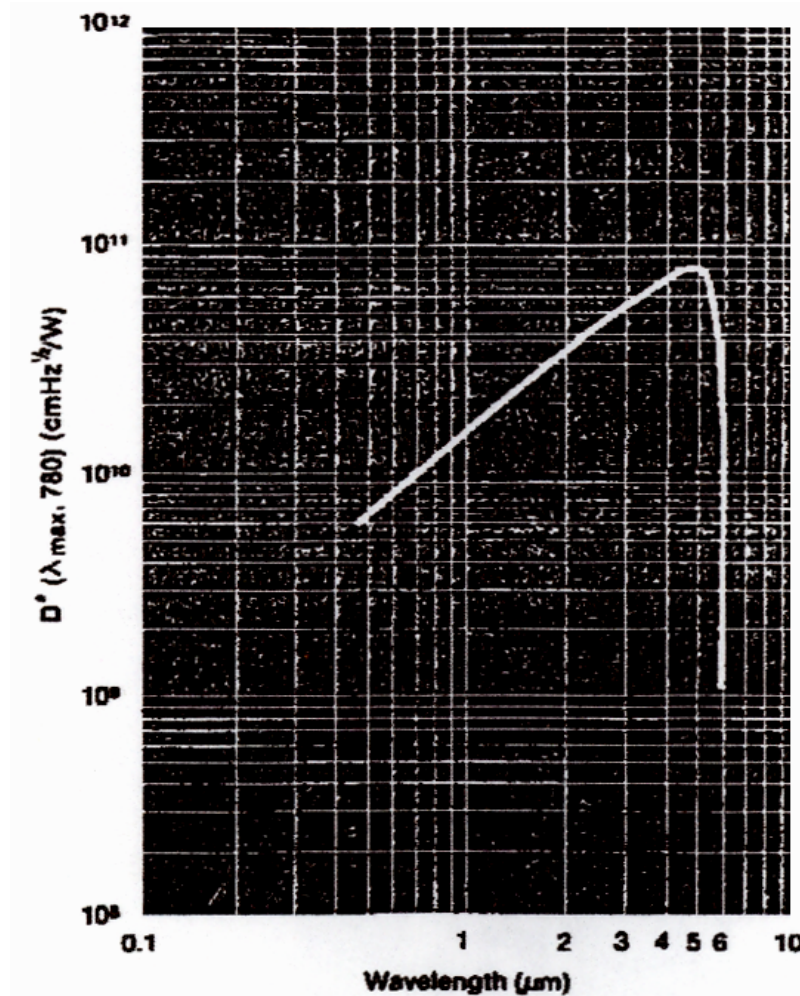
- **Fototubo R316** è un fotomoltiplicatore a catodo S1 della ditta Hamatsu che lavora sino nel vicino infrarosso (300 -1100 nm) con una sensibilità di 1.9 mA/W a 800 nm. Alimentato con 1200 V e (opzionale) raffreddato con ghiaccio secco a 210°K.



**Fig.13** *Responsività dell XP1002*

- **Fotomoltiplicatore XP1002** con il suo un catodo di tipo S20, questo fotomoltiplicatore della Philips spazia nella regione del visibile da 300 fino a 800 nm dove compete anche il S1. Ha una sensibilità spettrale di 16 mA/W a 700 nm ed è alimentato con 1200 V.
- **InSb** il nostro è il modello D-M204-R021 della ditta Eg&G Judson che usa un fotomoltiplicatore all'Antimoniuro di Indio raffreddato a 77°K da Azoto liquido. La responsività spettrale alla lunghezza d'onda di picco e di 3.6 A/W. Opera nella regione compresa tra 800 nm e 5 micron con una

dettetività spettrale alla lunghezza d'onda di picco e a 1 KHz di frequenza del chopper  $D^*(\lambda_p) = 2.15 \times 10^{11} \frac{cm\sqrt{Hz}}{W}$ . Genera in uscita un segnale di corrente che viene convertito in tensione.



**Fig.2. 7** *Risposta spettrale dell'InSb*

Il principio di base è molto semplice: ogni rivelatore è costituito da un elemento sensibile alla luce che è attivato dai fotoni incidenti. Non esistono in natura elementi sensibili a tutte le frequenze luminose, ma soltanto in alcune regioni che dipendono sia

dall'elemento, sia da altri fattori come la temperatura o altro. Basti pensare, per esempio, che un elettrone nella banda di valenza di un semiconduttore passerà in conduzione soltanto per l'assorbimento di fotoni che riescano a colmare il gap tra le due bande.

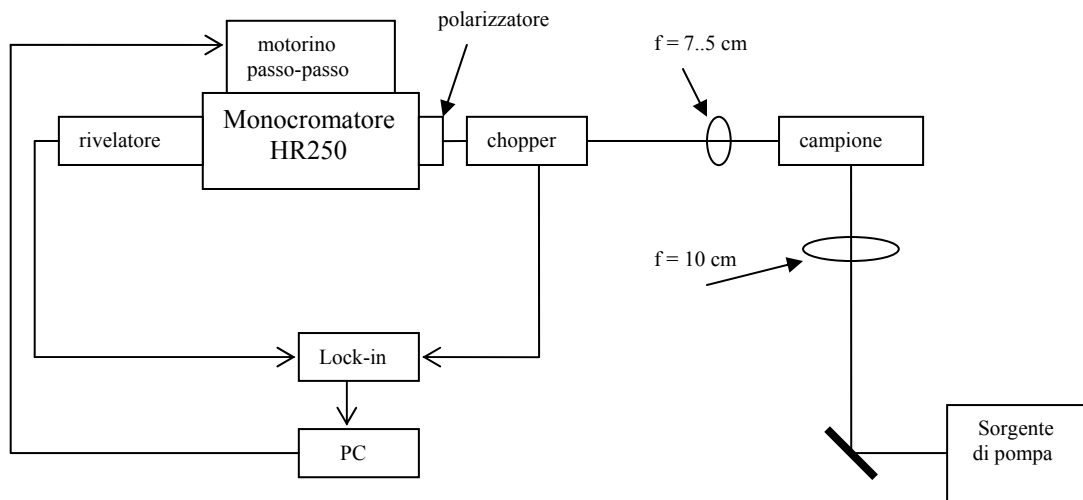
In pratica i rivelatori hanno il grandissimo merito di trasformare il segnale luminoso in ingresso in segnale elettrico (corrente o tensione) in uscita. A differenza del primo, questo secondo segnale è facilmente misurabile ed amplificabile con le elementari tecniche elettroniche. L'amplificazione, tra l'altro, ha anche un altro utilizzo: aumentare la risoluzione della lunghezza d'onda. Infatti, diminuendo l'apertura delle fenditure del monocromatore il segnale luminoso diminuisce (anche quello elettrico), ma la risoluzione della lunghezza d'onda cresce, con un piccolo svantaggio però, quello di peggiorare il rapporto segnale-rumore in uscita dal rivelatore. Per eliminare questo effetto non desiderato l'elettronica ci viene in soccorso. Il segnale luminoso, prima del monocromatore, viene interrotto periodicamente da un chopper. L'uscita in tensione generata dal rivelatore viene mandata ad un lock-in che amplifica soltanto il segnale in fase con la frequenza dell'interruttore e per tanto non il rumore ad esso associato.

## **2.3 Schemi delle misure**

Con la presentazione dei rivelatori abbiamo terminato l'introduzione ai singoli strumenti usati per le misure. Ciò che introdurremo adesso sono gli ensemble che riuniscono tutti questi elementi insieme per dare vita alla specifica misura.

### **2.3.1 Schema della misura di fluorescenza**

Il primo passo consiste nel decidere la specifica transizione tra multipletti dello ione ospite da osservare. Ad essa corrisponde una determinata differenza d'energia che, convertita in lunghezza d'onda, ci stabilisce la regione spettrale da investigare. Ricordando il debole effetto del campo cristallino sulle terre rare (piccolo splitting dei



**Fig.2. 8** *Schema delle misure di fluorescenza*

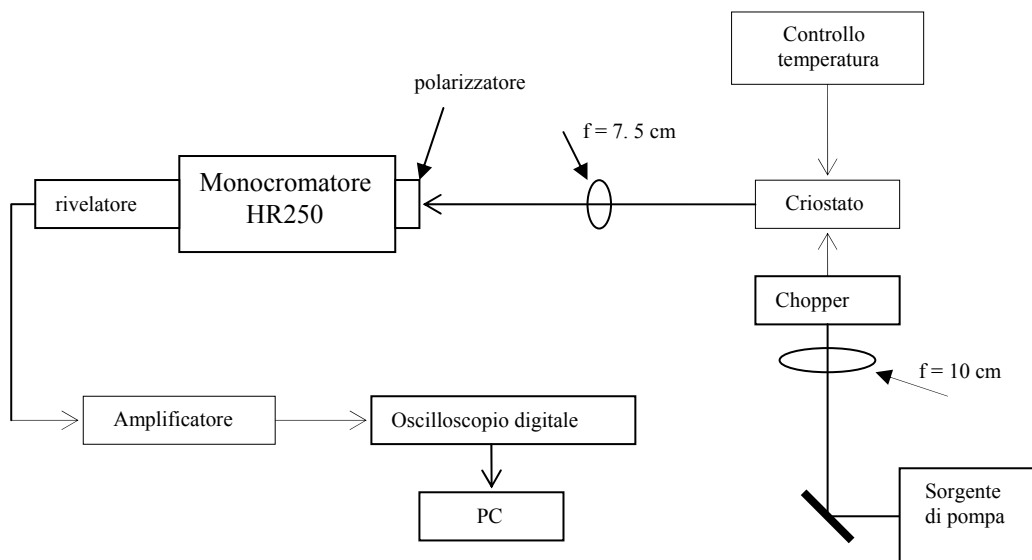
sottolivelli), ci aspettiamo che la regione non sia troppo estesa. Scegliamo, quindi, il reticolo del monocromatore e il rivelatore con la migliore risposta in questa banda.

Il passo successivo è quello di stabilire il metodo migliore con cui rendere possibile la transizione. In condizioni normali (non esposto a radiazioni) tutti gli elettroni si trovano generalmente nello stato fondamentale con qualche piccola eccezione dovuta all'eccitamento termico. Diventa chiara l'esigenza di eccitare gli elettroni tramite radiazione esterna fornita dai laser. Tramite i meccanismi generalmente prevedibili di trasferimento energetico (quelli discussi nel Capitolo 1) si determina la migliore frequenza d'eccitamento ai fini della transizione, copribile con le sorgenti di pompa a nostra disposizione.

Nella figura 15 è descritto lo schema usato per fare la misura. Quando la radiazione di pompa è mandata sul cristallo, si cerca di focalizzare il fascio il più vicino possibile ai bordi del campione per minimizzare il percorso della luce d'emissione all'interno del cristallo. Infatti, prima di uscire definitivamente, la luce può essere assorbita e riemessa più volte dal cristallo. Questo fenomeno di "radiation trapping" crea problemi nella misura (incoerenza). L'angolo d'osservazione è perpendicolare al fascio incidente sia per quanto detto sopra, sia per evitare di rilevare anche la radiazione

di pompa. Prima di mandarlo al monocromatore, il fascio viene interrotto da un chopper di cui frequenza e fase sono note anche al lock-in, focalizzato da una lente, polarizzato e filtrato da radiazioni spurie. Le componenti spettrali in uscita dal monocromatore vengono trasformate in segnale elettrico dal rivelatore e mandate al lock-in per essere mediate e amplificate. I dati di questo ultimo vengono mandati ad un computer, il quale una volta acquisito, dà il via ad un nuovo ciclo ruotando il reticolo del monocromatore.

### 2.3.2 Schema delle misure di vita media



**Fig.2. 9** *Schema delle misure di vita media*

Un'altra caratteristica molto importante ai fini di possibili applicazioni laser, sono i tempi di vita dei vari multipletti. Nelle terre rare le transizioni di dipolo elettrico tra multipletti sono (quasi) proibite. Per questo i primi livelli eccitati presenteranno dei tempi di vita media relativamente lunghi e per lo più sufficienti per un'inversione di popolazione. Lo schema per la misura di vita media è molto simile a quello usato per la fluorescenza con qualche piccola eccezione:

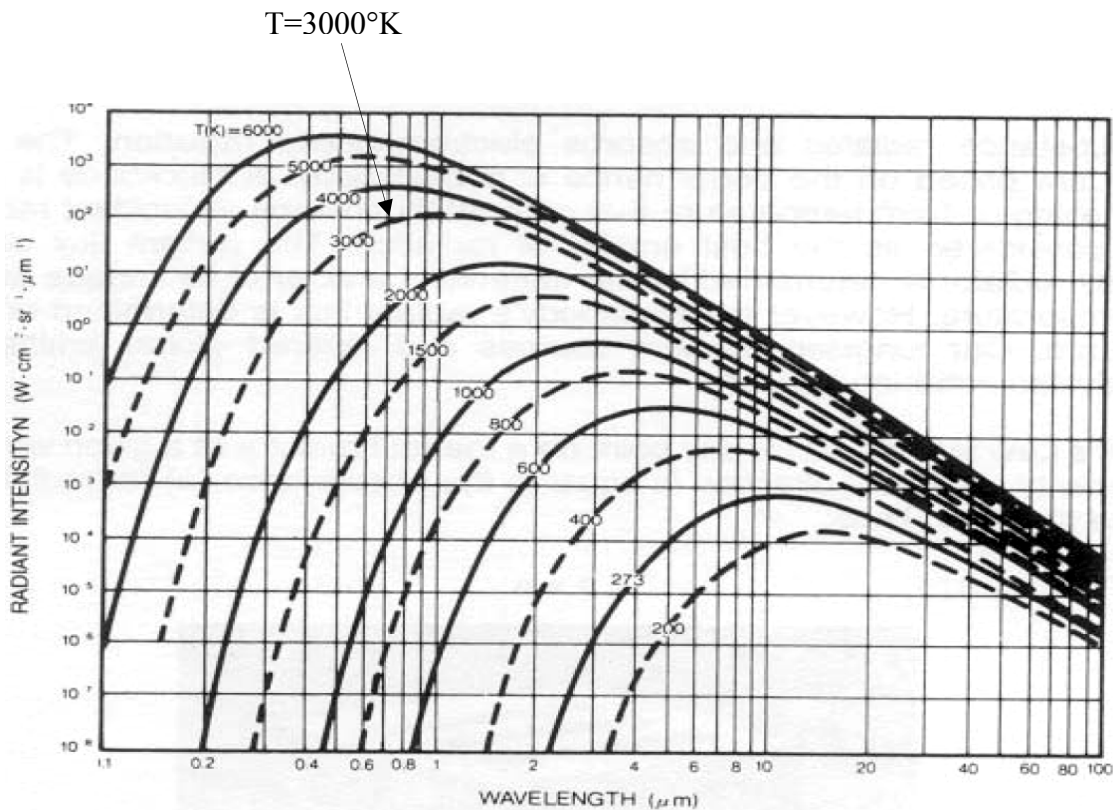


- il cristallo è posto all'interno di un criostato per descrivere le vite medie anche continuamente in funzione della temperatura (fino a 7°K).
- il segnale elettrico del rivelatore viene mandato prima ad un amplificatore e dopo all'oscilloscopio.
- il chopper si usa quando non è disponibile un laser impulsato o quando i tempi di vita sono lunghi.
- le misure si fanno soltanto alla lunghezza d'onda di picco della transizione.

Un impulso della radiazione di pompa provoca l'eccitamento di un certo numero d'elettroni ad un livello più elevato in energia. Quando l'impulso termina, gli elettroni decadono spontaneamente verso livelli più bassi con l'emissione di fotoni (e fononi) e con tempi caratteristici. Dalla misura sperimentale di quest'ultima abbiamo l'informazione sui meccanismi di decadimento e di trasferimenti energetici. La generazione dell'impulso è elementare nel caso di un laser impulsato, mentre per un continuo essa è realizzabile dalla periodica interruzione del chopper. Ci sono tuttavia dei limiti. La misura di tempi brevissimi (come nel caso del  $Ce^{3+}$ ) è proibitiva anche con l'utilizzo di un ottimo impulsato visto che il rise-time dell'amplificatore a disposizione è molto più elevato (1  $\mu$ s).

## 2.4 Taratura

A conclusione di questo capitolo, dopo avere illustrato gli strumenti e i schemi in con coi abbiamo effettuato le misure, mi propongo a descrivere la tecnica adottata per rendere i valori di queste misure indipendenti dall'apparato sperimentale usato. Per lo spettrofotometro, come già anticipato a suo tempo, successive tarature erano superflue. Quasi lo stesso si può dire anche sulle vite medie visto che la lunghezza d'onda durante la misura è costante. L'unica considerazione è che i tempi di risposta del sistema d'acquisizione devono essere i più brevi possibili.



**Fig.2. 10** *La radiazione di corpo nero*

Nelle misure di fluorescenza invece, gli strumenti adoperati erano tanti, ognuno con una sua risposta spettrale. Quello che si usa fare è di vedere la risposta di tutto il sistema rispetto ad un riferimento noto e normalizzare la misura su di essa. Come riferimento usiamo una lampada alogena tarata sulla emissione di corpo nero a 3000°K dato da:

$$W_{BB} = 2\pi hc^2 \times \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT}} - 1} \quad (2.1)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda e  $T$  la temperatura. La lampada viene posta esattamente nello stesso posto del cristallo per simulare al meglio le condizioni di misura. Un limite

viene posto dal fatto che nonostante la lampada emette come un corpo nero con banda che si estende fino a decine di micron (vedere figura 17), il quarzo che la contiene taglia sopra i 3 micron.

Non scordiamoci semplicemente di nominare i vari filtri, attenuatori di potenza, polarizzatori, lenti, specchi, sistemi di raffreddamento, sistemi di vuoto....



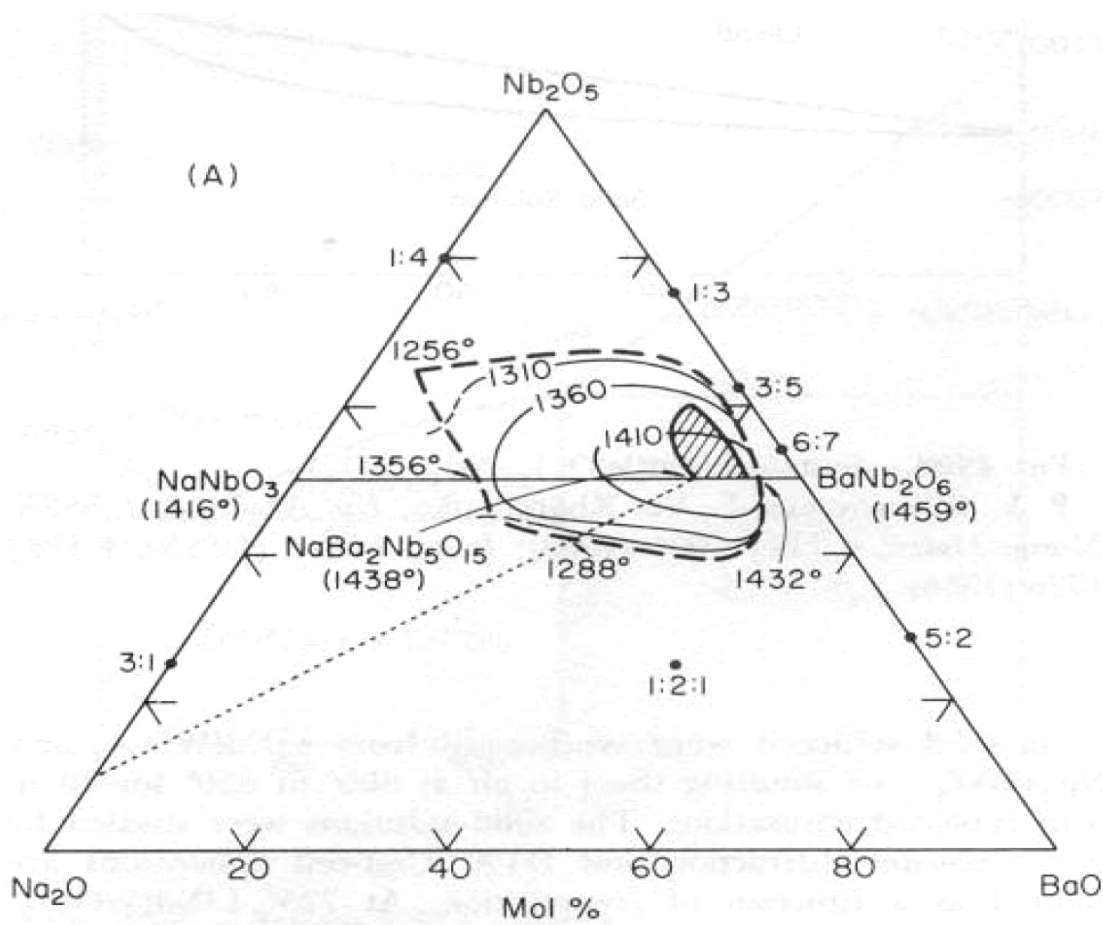
## Capitolo 3

### *3. I Cristalli*

Nella primissima parte di questa tesi abbiamo schematizzato da un punto di vista teorico i livelli energetici degli ioni trivalenti di terre rare e l'effetto del campo cristallino su di essi. In questo capitolo vogliamo entrare nel dettaglio considerando specificatamente sia la matrice cristallina, sia gli elementi droganti. I cristalli usati in questo lavoro di tesi sono tutti di Niobato di Sodio e Bario (BNN) drogati rispettivamente con Tulio (3.5%), Olmio (7.4 %) ed entrambi Tm (10%) e Ho (0.7%) .

#### **3.1 Il $Ba_2NaNb_5O_{15}$**

Negli ultimi 30 anni gli studi sul BNN, così come sui altri Niobati, hanno avuto una notevole intensificazione in vista di possibili sviluppi nell'ottica nonlineare. Il fatto di possedere un rilevante ciclo d'isteresi della polarizzazione, rende il BNN uno dei cristalli ferro-elettrici più interessanti per applicazioni che possono andare dal banale utilizzo come piezoelettrico, a laser autodoppiati in frequenza, ad interruttori per fibre ottiche, fino ad unità di memoria olografica. A questo va aggiunta anche un'alta soglia di sopportazione della radiazione.



**Fig.3. 1** *Il sistema ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$*

### 3.1.1 Diagramma di fase

La crescita dei nostri cristalli è stata fatta all'università di Parma sotto la supervisione del prof. E.Cavalli [9] con il metodo flux-growth (vedi appendice) a partire dalla terna  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  e l'aggiunta di ossidi di terre rare. Per completezza riportiamo anche la ramificazione specifica nel sistema binario  $\text{NaNbO}_3-\text{BaNb}_2\text{O}_6$ . Da un'analisi delle figure 18 e 19 si conclude che la temperatura di fusione per il BNN è di circa  $1438^\circ\text{C}$  e che la fase dominante vicina a questa temperatura è quella del Tungsteno-Bronzo.

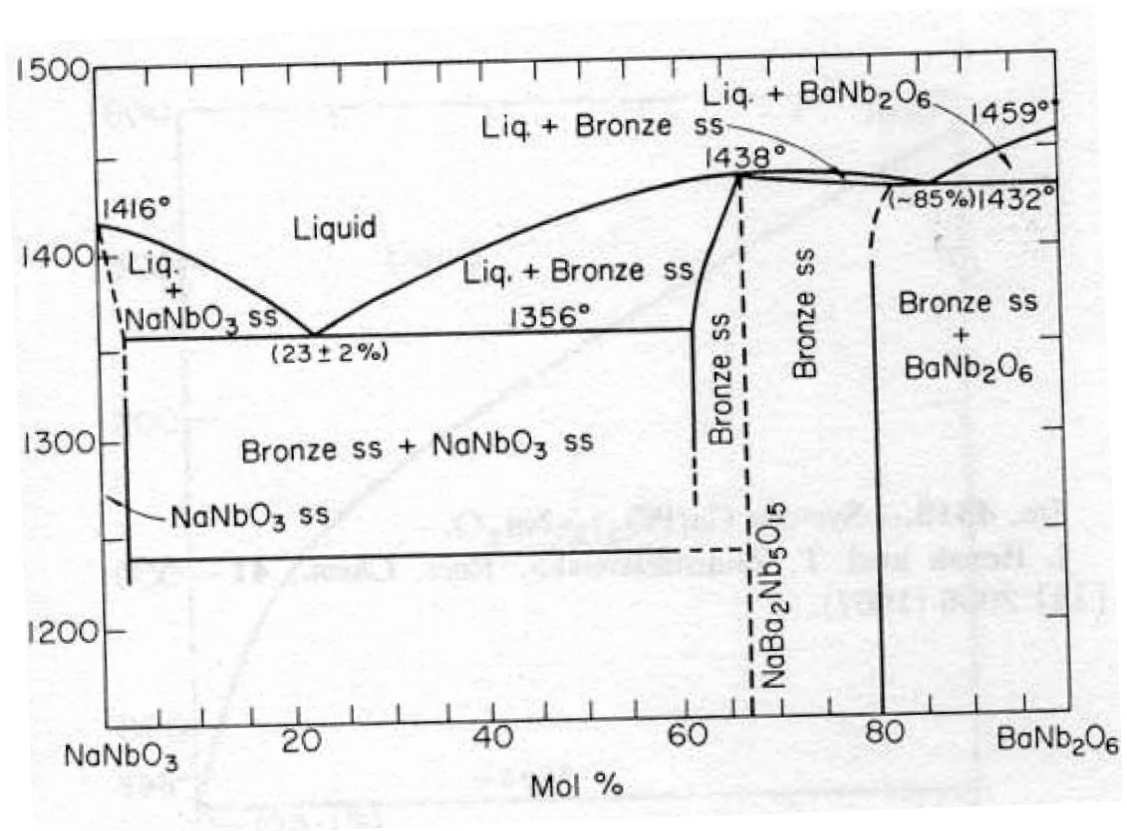


Fig.3. 2 *Diagramma di fase lungo il sistema binario NaNbO<sub>3</sub>-BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*

Generalmente le matrici drogate con ioni trivalenti di terre rare mantengono la stessa struttura cristallina del caso puro. E ancora, la presenza in piccole dosi di droganti non dovrebbe indurre nuove transizioni di fase o eliminare qualcuna di quelle già esistenti. Per il BNN questo non è sempre vero, anzi alcune delle principali caratteristiche variano drasticamente in funzione della concentrazione dei droganti. Quindi, per definire in maniera soddisfacente un diagramma di fase non possiamo basarci semplicemente nei dati fornitici dalle figure 18 e 19, ma dovremo considerare un sistema a quattro composti dove viene valutato anche il ruolo degli ossidi di terre rare. Cercando di essere un po' più espliciti: non ha molto senso parlare separatamente del BNN e della terra rara, ma soltanto della combinazione BNN – T.R., che ha caratteristiche dipendenti da entrambi. Rischiando di diventare ripetitivi sottolineiamo che questo discorso è molto più semplice per la maggiore parte dei cristalli usati come ospitanti per le terre rare e soltanto per il BNN ( Niobati in generale) va tenuto in debito

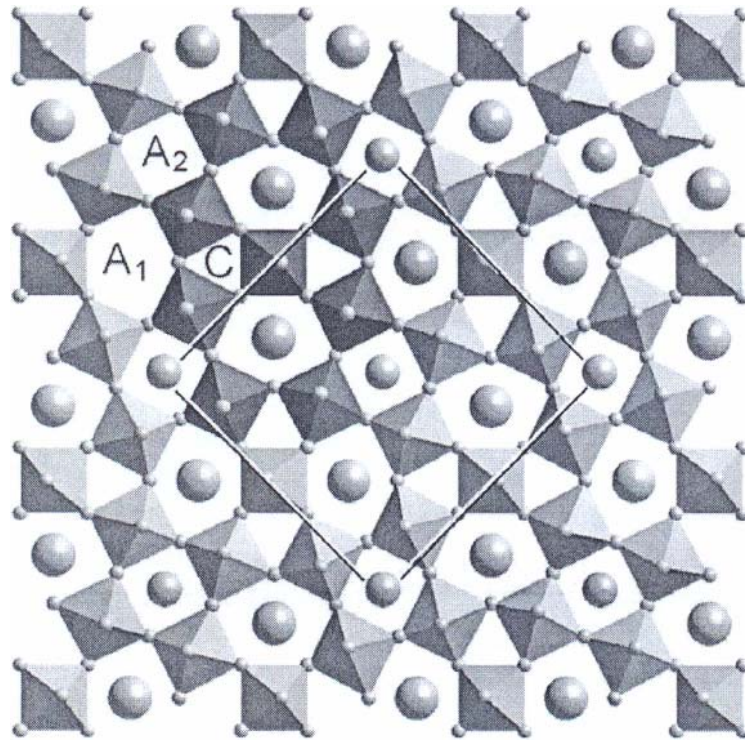
conto. Ovviamente il trattamento di sistemi così complessi non è per nulla immediato. Anche i dati disponibili in letteratura non abbondano visto che il fenomeno è stato osservato e intensificatamente investigato solo negli ultimi tempi. Quello che mi propongo a descrivere è soltanto una umile descrizione dei dati strutturali del BNN e le modifiche ad essi indotte dall'introduzione di terre rare, con unico riferimento alla raccolta dati pubblicata a riguardo.

### 3.2 Dati strutturali

Nella maggioranza delle possibili applicazioni soprannominate sul BNN è richiesto un cristallo di buone dimensioni, senza crack e monocristallino. Il metodo di crescita più indicato a tale scopo sarebbe il metodo Czochralski, ma delle caratteristiche interne del BNN rendono difficoltosa la crescita in questa maniera. Infatti, il niobato di Bario e Sodio in assenza di droganti presenta una struttura tetragonale di tipo tungsteno-bronzo ed è un materiale ferroelettrico a due fasi. In precedenti lavori [10] è stato dimostrato che nell'intervallo tra  $T_C^{(1)} \approx 830^\circ\text{K}$  e  $T_C^{(2)} \approx 530^\circ\text{K}$  la simmetria è quella del gruppo  $C_{4v}$  -4mm, per temperature superiori a  $T_C^{(1)}$  la simmetria è  $D_{4h}$  -4/m e per temperature inferiori a  $T_C^{(2)}$  la struttura cambia in ortorombica con simmetria  $C_{2v}$  -Cmm2. Durante la transizione di fase a  $830^\circ\text{K}$  si presenta una rilevante espansione termica lungo l'asse c del cristallo ed è proprio questa che genera dei "crack" durante il raffreddamento finale dei cristalli cresciuti con il metodo Czochralski rovinando la qualità ottica dei medesimi. Una delle conseguenze della transizione a  $530^\circ\text{K}$  (tetragonale→ortorombica) è quella di consentire degli scambi tra gli assi cristallini  $a$  e  $b$ . La necessità di rimuovere questi "microtwins" tramite varie procedure può portare alla formazione di nuovi crack nel cristallo.

La presenza degli ioni trivalenti di terre rare riduce notevolmente queste difficoltà nella crescita e le instabilità strutturali. In recenti lavori è stato osservato sperimentalmente che il drogaggio oltre una certa percentuale del BNN con Nd [11][12] [13], Yb [14][15] e Gd [16] rende stabile la struttura cristallina quadratica ( $a = b$ ) della





**Fig.3. 3** *Proiezione lungo c della struttura tetragonale del  $Ba_2NaNb_5O_{15}$*

fase tetragonale e riduce l'espansione termica lungo l'asse  $c$ . Le proprietà ferroelettriche (nonlineari) rimangono invariate nella fase quadratica. La transizione alla fase ortorombica non si osserva per temperature superiori a quella ambiente. Nonostante che fino adesso non sia stato dimostrato che la presenza degli ioni Tulio e/o Olmio abbia lo stesso effetto inibitorio sulla transizione alla fase ortorombica, l'intuizione suggerisce che dalla similitudine tra le Terre Rare i risultati siano paragonabili (vedere anche per l'Erbio [17]). Il metodo di conferma si basa sulla spettroscopia Raman [19-21] per i modi vibrazionali che cambiano in funzione della simmetria tetragonale od ortorombica.

Nella fase tetragonale illustrata anche nella figura di sopra (proiezione lungo l'asse  $c$ ), la struttura può essere descritta come ottaedri  $[NbO_6]^{7-}$  connessi tra loro ai vertici e che formano nel piano  $ab$  tre possibili tipi di siti: pentagonale ( $A_1$ ), quadratico ( $A_2$ ) e triangolare (C). La nomenclatura secondo Neurgaonk. [18] per le composizioni di tungsteno-bronzo è  $(A_1)_4(A_2)_2(C)_4B_{10}O_{30}$  con due formule per cella. L'occupazione dei

<i>Temperatura di fusione</i>	1438°C
<i>Indice di rifrazione</i>	2.33
<i>Struttura cristallina</i>	Tetragonale
<i>Parametri strutturali :</i> $a = b$ $c$	Due formule per cella 12.463 Å 3.990 Å
<i>Coefficiente elettro-ottico</i>	$67 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$
<i>Costante piro-elettrica</i>	$2 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$
<i>Coefficiente di nonlinearità <math>d_{33}</math></i>	$30 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	70
<i>Densità</i>	5.42636 g/cm <sup>3</sup>
<i>Calore specifico (<math>C_p</math>)</i>	$0.3 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
<i>Intervallo di trasparenza</i>	200 nm-5 µm

**Tabella 3. 1** *Caratteristiche del  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$*

siti di tipo C è possibile soltanto per ioni di piccolo raggio (come il  $\text{Li}^+$ ) e pertanto i siti C risultano quasi totalmente non occupati per il BNN. I siti  $A_1$  e  $A_2$ , con numero di coordinazione d'ossigeno rispettivamente 15 e 12, possono essere occupati in diverse percentuali dai possibili cationi. Generalmente gli ioni  $\text{Na}^+$  preferiscono disporsi in siti quadratici  $A_2$  mentre gli ioni  $\text{Ba}^{2+}$  in quelli pentagonali  $A_1$ . Le terre rare sostituiscono principalmente il Sodio in siti  $A_2$  con qualche piccola sostituzione anche del Bario che provoca la generazione di nuovi centri attivi d'emissione.

Il BNN, come anche i altri niobati, subiscono un effetto modulatore quasi commensurato nella struttura con un vettore d'onda di modulazione di circa quattro volte la direzione (110) della sottocella tetragonale fondamentale. Questa modulazione, dovuta alle oscillazioni cooperative degli ottaedri  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  che costituiscono la struttura, implica ai fini partici un certo grado non trascurabile di disordine che si manifesta nella orientazione e/o forma degli poliedri di coordinazione ossigena e pertanto anche nel campo cristallino che circonda gli ioni di terre rare. Da questo risulta

un allargamento disomogeneo nella caratteristiche ottiche anche a basse temperature che può essere utilizzato per la messa a punto di sorgenti laser con ampia gamma di sintonizzabilità. Il suo ruolo è duplice visto che permette una certa tolleranza anche per la lunghezza d'onda d'eccitamento della sorgente di pompa.

## ***Appendice A***

### ***Metodi di crescita***

*Nei precedenti capitoli abbiamo cercato di dare una descrizione abbastanza basilare delle proprietà intrinseche e non degli elementi delle terre rare. Ogni connessione di tali proprietà con dati misurabili spettroscopicamente passa attraverso le qualità fisiche e chimiche dei cristalli che ospitano le terre rare come droganti. Se da un lato abbiamo già descritto in parte alcune modifiche che il cristallo spontaneamente induce nella qualità delle misure, dall'altro, le imperfezioni nella struttura cristallina, la presenza d'impurità o una concentrazione non uniforme possono avere un ruolo critico. Ci proponiamo allora a descrivere alcuni delle tecniche maggiormente usate a crescere matrici monocristalline con buone caratteristiche ottiche e meccaniche. I metodi di crescita sono suddivisi in:*

*- Crescita da solido. Usata raramente e solo per materiali che mostrano cambiamenti di struttura in assenza di transizioni di fase.*

*- Crescita da soluzione. Il liquido sovra saturo cristallizza per nucleazione spontanea oppure attorno ad un seed. Molto dipendente dalla scelta del solvente.*

*- Crescita da melt. Il materiale fuso in condizioni di sottoraffreddamento cristallizza attorno ad un centro di nucleazione.*

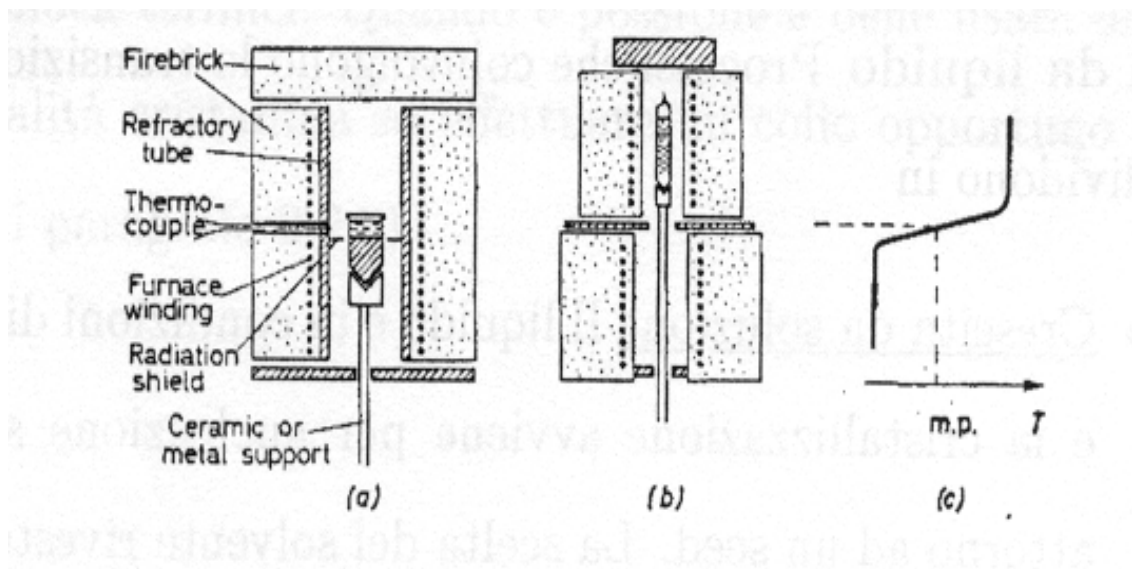
*- Crescita da vapore. Tratta processi di transizione gas-solido. Si usa nella crescita epitassiale dei semiconduttori.*

Tra tutti questi noi tratteremo soltanto la crescita da melt e in parte quella da soluzione con un particolare confronto tra il metodo Czochralski (che è quello usato nel nostro laboratorio e il più indicato alla crescita di cristalli per applicazioni laser) e il metodo flux growth con cui i nostri cristalli di BNN sono stati cresciuti.

## A 1. Crescite da melt

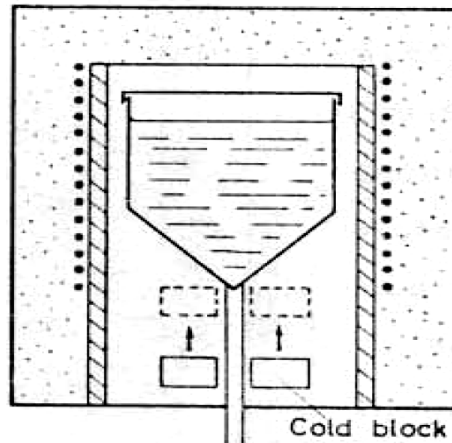
Le principali tecniche che utilizzano il principio di sottoraffreddamento, si possono suddividere in:

- **Metodo Bridgeman** Il crogiuolo che contiene il materiale fuso viene traslato lentamente all'interno di una zona in cui è presente un gradiente di temperatura costante nel tempo. Questo sottoraffredda il melt dando vita alla cristallizzazione. Un crogiuolo ad estremità conica riduce ad uno i centri di nucleazione. Il metodo offre un buon grado di controllo della forma, ma non è il più indicato per crescere cristalli ad alta purezza.



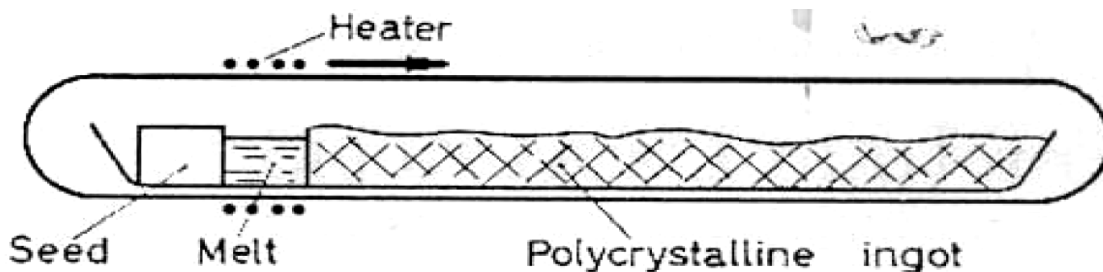
**Fig.3. 4** Il metodo Bridgeman

- **Metodo Strong** Rappresenta lo stesso principio del metodo Bridgeman, ma invece di traslare il crogiuolo si varia il gradiente di temperatura. Tramite blocchi freddi o ventilazione è possibile controllare questa variazione.



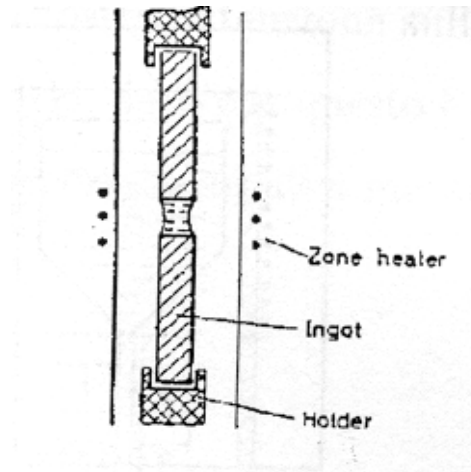
**Fig.3. 5** Metodo Strong

- **Zone melting** Il seed viene messo in un estremo del crogiuolo contenente il materiale policristallino da crescere. Una piccola zona viene fusa e spostata fino a fare contatto con il seed. Cambiando la direzione di spostamento si ha la crescita monocristallina. La forma del cristallo e parzialmente controllabile.



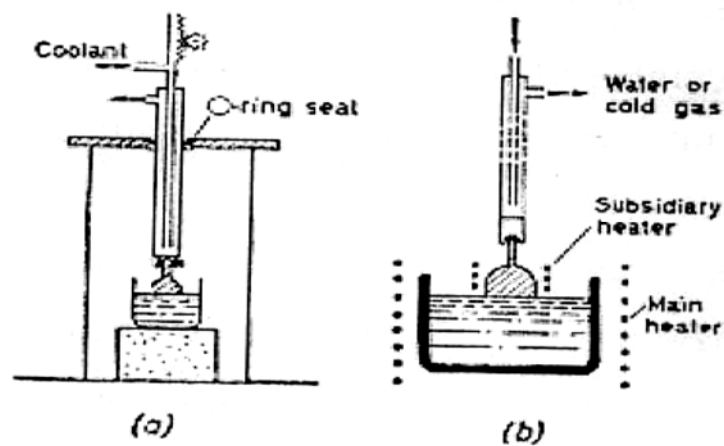
**Fig.3. 6** Metodo zone melting

- **Floating Zone** Del tutto simile al zone melting questo metodo viene usato soprattutto per materiali che reagiscono fortemente con i crogiuoli. Ponendo il cristallo verticalmente la tensione superficiale della zona fusa è sufficiente per mantenere il melt senza il bisogno di un crogiuolo.



**Fig.3. 7** Metodo floating zone

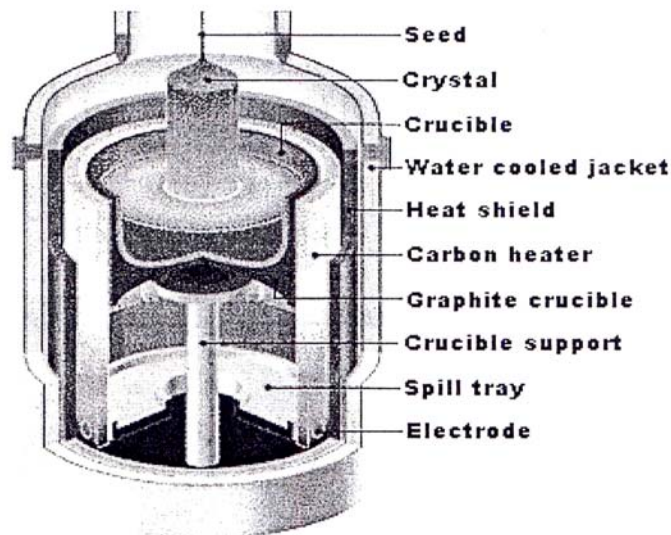
- **Crystal pulling** Mettendo in contatto il seed con il melt sottoraffreddato e tirando delicatamente il cristallo cresce. Questa tecnica la chiariremo molto meglio con la descrizione del metodo Czochralski in qui esso trova il principale esecutore.



**Fig.3. 8** Metodo crystal pulling

### ***A1.1 Il metodo Czochralski***

*Il metodo Czochralski è uno tra i più comunemente usati in quanto permette di crescere monocristalli d'ottime dimensioni e qualità ad un costo relativamente non elevato. Tuttavia, non per tutti cristalli si possono ottenere ottimi risultati con questo metodo, ma soltanto per quelli che soddisfano certe caratteristiche come: un punto di fusione congruente, alta conduttività termica per una distribuzione uniforme della temperatura, bassa pressione di vapore, bassa viscosità per favorire il mescolamento e naturalmente assenza di transizioni di fase tra punto di fusione e temperatura ambiente.*

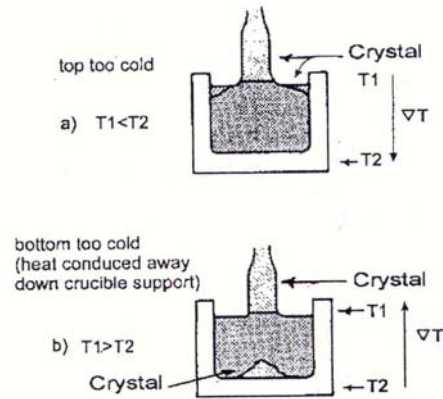


**Fig.3. 9** La fornace Czochralski

*In un primo passo il materiale viene fuso e portato a temperatura leggermente inferiore a quella di fusione. Tramite l'inserimento di retine di platino si rimuovono le impurità nella superficie del melt, e si prosegue con l'inserimento del seed. Il seed ideale sarebbe un cilindro monocristallino dello stesso materiale del melt, ma in mancanza si possono utilizzare policristalli, monocristalli d'altri materiali con struttura simile o semplicemente un filo di platino. Spesso la prima crescita serve a fornire il seed per quelle conseguenti. Per evitare shock termici il seed viene calato lentamente finché non fa contatto con il melt e una piccola parte si è sciolta. Durante tutto il tempo il melt viene mescolato con un rate di rotazione tra 5 -15 giri/min per uniformare il calore ed*

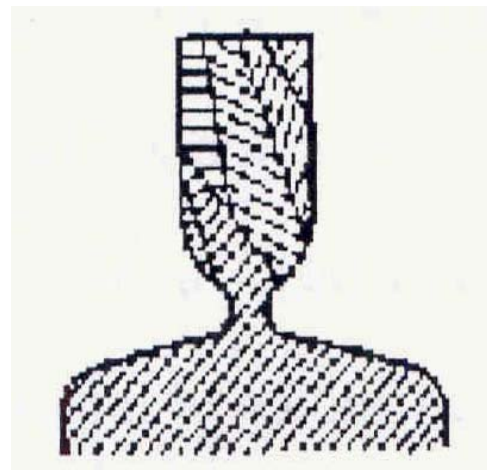
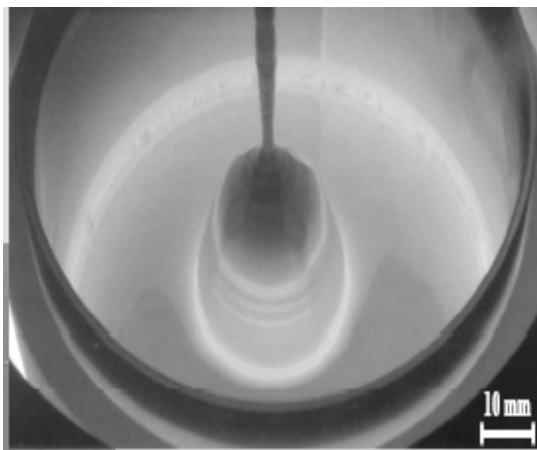


evitare solidificazioni laterali. Rate più alti inducono dei difetti nel cristallo. È necessario affinché ci sia crescita che la temperatura nell'interfaccia solido-liquido sia più bassa che nel resto del melt ma gradienti troppo alti o troppo bassi possono portare



**Fig.3. 10** Effetti del gradiente di temperatura sulla nucleazione

a solidificazioni indesiderate del melt. Determinata la giusta temperatura si comincia a tirare il cristallo che via via cresce. Ricordando che nel materiale policristallino del melt sono presenti diversi domini è normale che essi si propaghino anche nel cristallo che siamo crescendo. Per avere allora un monocristallo, quando il cristallo raggiunge qualche mm di lunghezza, si procede con il necking. Riducendo il diametro in maniera



**Fig.3. 11** Il necking

notevole fino a 1 mm (rialzando la temperatura) si può far propagare nel cristallo un unico dominio come mostrato in figura 15. Il valore del diametro può essere misurato in due modi:

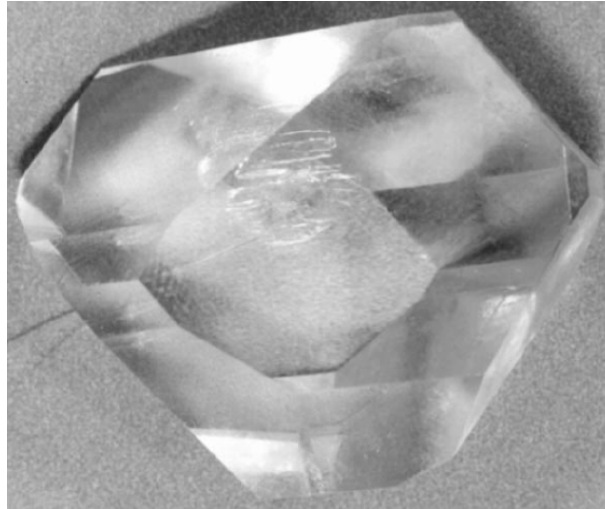
per via ottica. Una sorgente luminosa viene mandata sulla superficie del melt. Il menisco che si forma nell'interfaccia solido-liquido ne riflette la luce che è catturata da una telecamera. Un sistema d'elaborazione dell'immagine ci fornisce il valore del diametro.

tramite misure del peso. Il materiale nel crogiuolo viene pesato da una bilancia. Conoscendo il peso, la densità e la velocità di pull si ricava il diametro.

## A 2 Crescita da soluzione

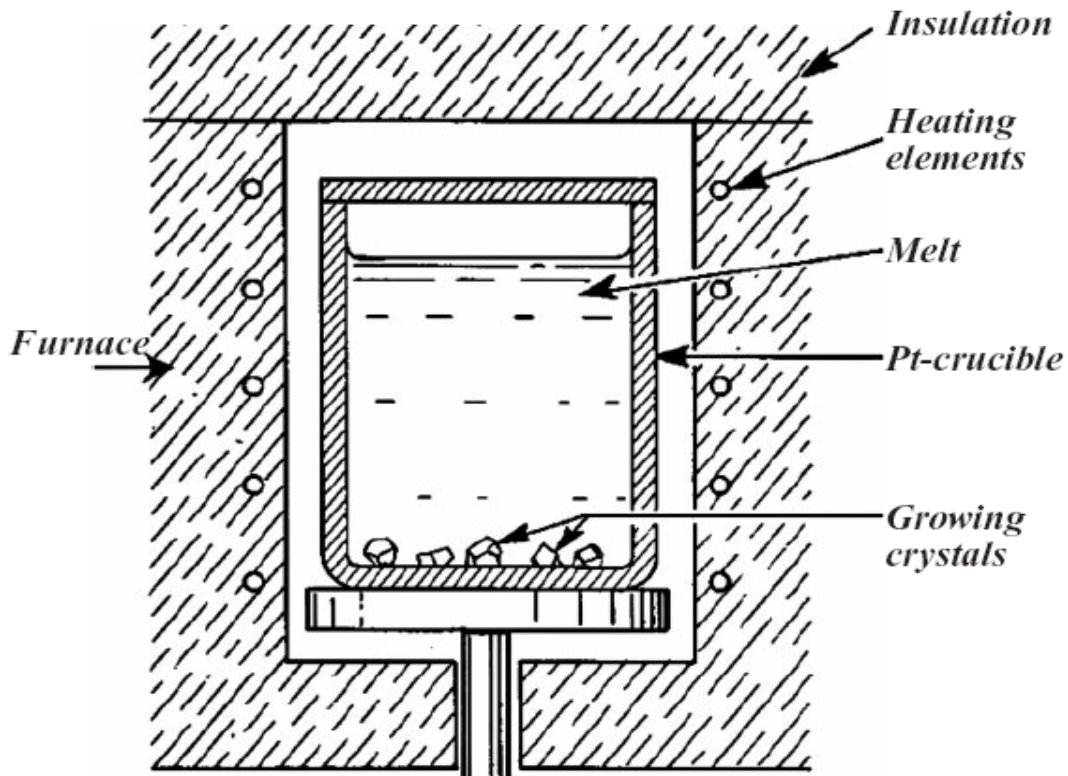
Ricadono in questa categoria le tecniche che usano il principio della soluzione in sovrasaturazione ai fini della crescita di cristalli. I principali metodi utilizzati possono essere suddivisi in:

- **Crescita idrotermale** Questa tecnica è stata perfezionata a partire dagli anni 50 per la crescita di cristalli di quarzo sintetico ( $\text{SiO}_2$ ). In questo metodo vengono richieste condizioni di alta pressione e temperatura per dissolvere i cristalli da crescere in acqua (o altre soluzioni), e un gradiente di temperatura ben controllato per mantenere la cristallizzazione attorno ad un seed. Lo sviluppo di particolari sistemi d'alta pressione (può essere necessario raggiungere anche pressioni di 350 MPa a 400°C) risulta complicato e costoso. Tra i metodi di crescita da soluzione è l'unico che consente un certo grado di controllo sulla forma del cristallo. Oltre ad essere usato per crescere cristalli di berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e zincite ( $\text{ZnO}$ ) di buone dimensioni e qualità, negli ultimi anni è stato collaudato anche per la crescita di materiali ferroelettrici come il  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{MgNb}, \text{Ti})\text{O}_3$ .



**Fig.3. 12** Tipica forma a più facce dei cristalli cresciuti da soluzione

- **Crescita da soluzione acquosa** Questa è la tecnica più elementare usata a crescere singoli cristalli. Le parti destinate a comporre il cristallo vengono dissolte in un solvente che viene successivamente fatto evaporare tramite il rialzamento della temperatura (a volte anche spontaneamente) fino a raggiungere le condizioni di sovrasaturazione che dà luogo alla cristallizzazione dei materiali in eccesso. A volte viene usata per purificare tramite ricristallizzazione. Molto spesso i cristalli cresciuti con questo metodo sono igroscopici e pertanto limitati ad applicazioni in ambienti che non contengono acqua.
- **Flux growth** Questo metodo viene generalmente usato nella crescita di cristalli con alta temperatura di fusione, congruente o meno. In questa tecnica di crescita da soluzione, la scelta dei solventi ricopre un ruolo decisivo. Usando solventi con bassa temperatura di fusione è possibile crescere materiali a temperature molto minori di quelle di fusione proprie. In pratica la temperatura di fusione del solvente si sostituisce a quella del materiale da crescere. Un requisito fondamentale del metodo



**Fig.3. 13** Crescita Flux growth

è l'informazione sulle condizioni di sovrasaturazione che controlla la anche crescita. I cristalli cresciuti con questo metodo presentano delle facce ben delineate e molto simili a quelle che spontaneamente si presentano in natura. Oltre alle crescite d'importanti materiali come i ferroelettrici e i cristalli magnetici, recentemente questa tecnica è stata usata nella crescita epitassiale di film con spessore controllabile.

Facendo un breve confronto tra il metodo Czochralski e il Flux growth ci rendiamo conto che per la crescita del BNN, il quale durante la transizione di fase a  $830^{\circ}\text{K}$  ha un'espansione termica lungo l'asse  $c$  che produce dei crack, il metodo Czochralski paga per forza di cose le conseguenze nella qualità dovute ai crack, perchè

*non può evitare di passare da quella temperatura. Lo stesso non si può dire per il metodo flux growth visto che la scelta di un solvente con temperatura di fusione inferiore a 830°K permette la cristallizzazione spontanea a temperature inferiori ed evita la formazione dei crack. Le penalità di questo secondo metodo si dimostrano nel quasi inesistente controllo sulle dimensioni del cristallo cresciuto.*



## Capitolo 4

### *4. Le misure*

Pensiamo che nei precedenti capitoli abbiamo dato una descrizione teorica soddisfacente dei fenomeni riguardanti gli ioni di terre rare in matrici cristalline e degli metodi principali con cui questi fenomeni vengono confrontati con i dati sperimentali. Un'altra parte, anch'essa ormai chiarita, riguardava l'illustrazione degli strumenti a disposizione e degli schemi in cui essi venivano usati per effettuare le misure. Per la matrice cristallina del niobato di sodio e bario, nella quale gli ioni trivalenti di terre rare venivano immersi, è stata data una elementare descrizione dei possibili metodi di crescita e delle conseguenze che il carattere disordinato riflette nello schema dei livelli degli ospiti.

Arrivati a questo punto, per valutare correttamente le opportunità di applicazioni laser nel vicino IR basate sugli ioni  $Tm^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  [22-26], presentiamo in questo capitolo i più significativi dati raccolti durante questo lavoro di tesi in tale ambito. Presenteremo gli spettri d'assorbimento d'entrambi gli ioni, sia a temperatura ambiente, sia a bassa temperatura (10°K), dagli quali classificheremo i livelli energetici con relative estensioni. Valuteremo le più opportune sorgenti di pompaggio ottico ed eseguiremo gli spettri di fluorescenza nelle regioni più interessanti per possibili applicazioni laser. Confronteremo l'intensità d'emissione e il possibile range di sintonizzabilità di queste

applicazioni dovute al grado di disordine presente nella matrice del BNN con i dati disponibili in letteratura per altre matrici. Presenteremo le misure di vita media di fluorescenza e la loro dipendenza dalla temperatura. Calcoleremo, discuteremo e confronteremo con la letteratura i vari parametri laser come le vite medie radiative, i branching ratio per i vari canali, le sezioni d'urto d'emissione e i coefficienti di trasferimento energetico tra Tulio e Olmio.

## 4.1 Spettri d'assorbimento

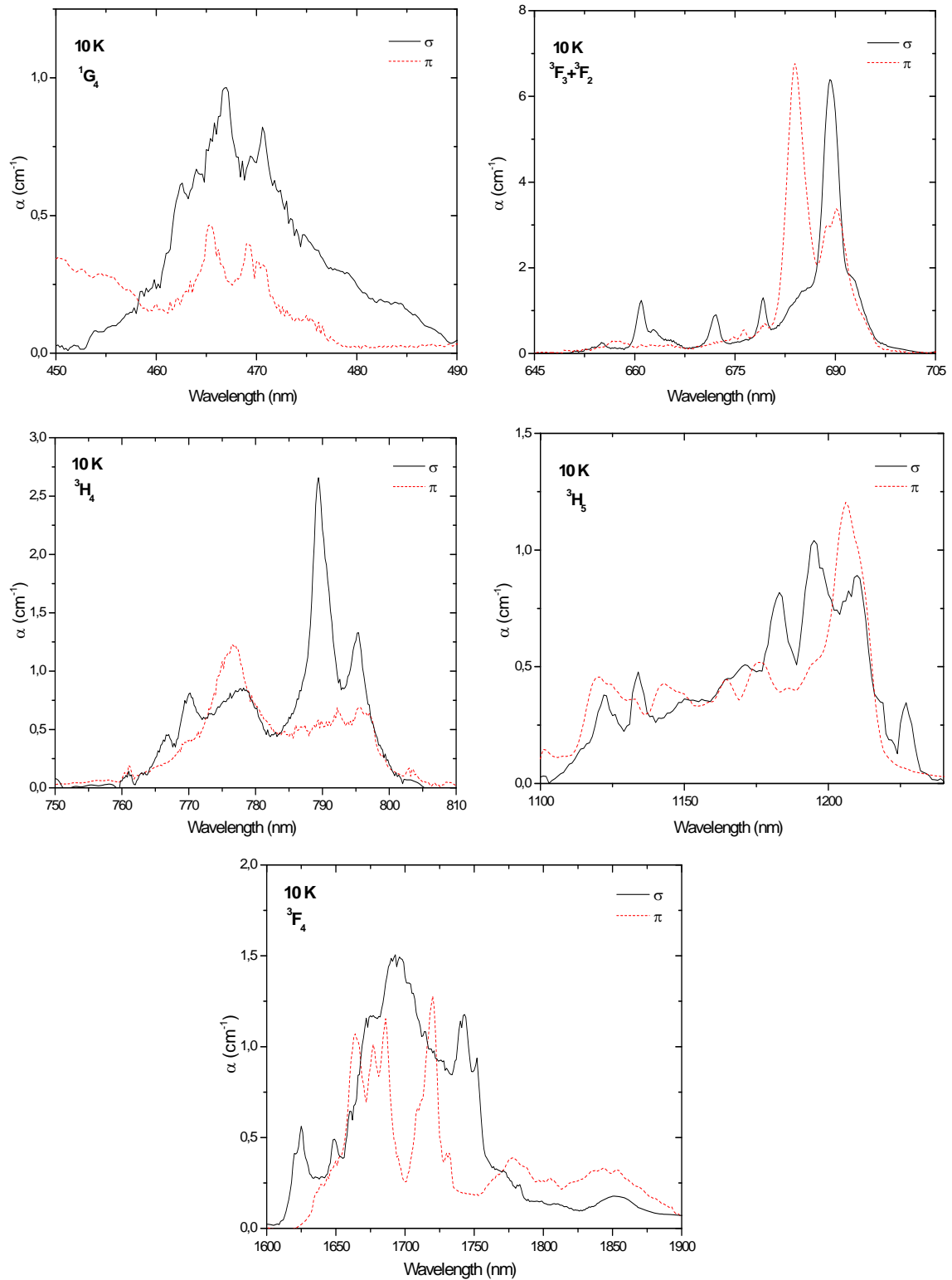
Gli spettri d'assorbimento a 10°K sono stati eseguiti dal prof. E. Cavalli presso l'università di Parma. La classificazione dei livelli energetici per gli ioni è stata fatta secondo i diagrammi energetici riportati in letteratura [27] e dagli spettri d'assorbimento a 10°K. Le densità dei droganti sono di 3.5% per il Tm e 7,4% per il Ho (spettroscopia a raggi X effettuata presso la Universidad Autonoma de Madrid).

### 4.1.1 Assorbimento del BNN:3.5%Tm<sup>3+</sup> a 10°K

Assegnazione	Lunghezza d'onda (nm)
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1853, 1775, 1743, 1720, 1692, 1674,1660, 1648, 1625
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1227, 1208, 1194, 1184, 1176, 1165, 1148, 1134, 1122, 1101
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	795.4, 789.6, 777.0, 767.0, 761.1
<sup>3</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	692.6, 689.0, 690.2, 688.8, 684.0, 679.3, 676.4, 672.2, 665.4, 663.0, 661.0, 657.2, 655.1
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	470.6, 469.0, 467.0, 462.6, 458.6

**Tabella 4. 1** Le righe osservate negli spettri d'assorbimento a 10°K del BNN:Tm<sup>3+</sup>





**Fig.4.1** Spettri d'assorbimento a 10°K del BNN:Tm<sup>3+</sup>. In solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$

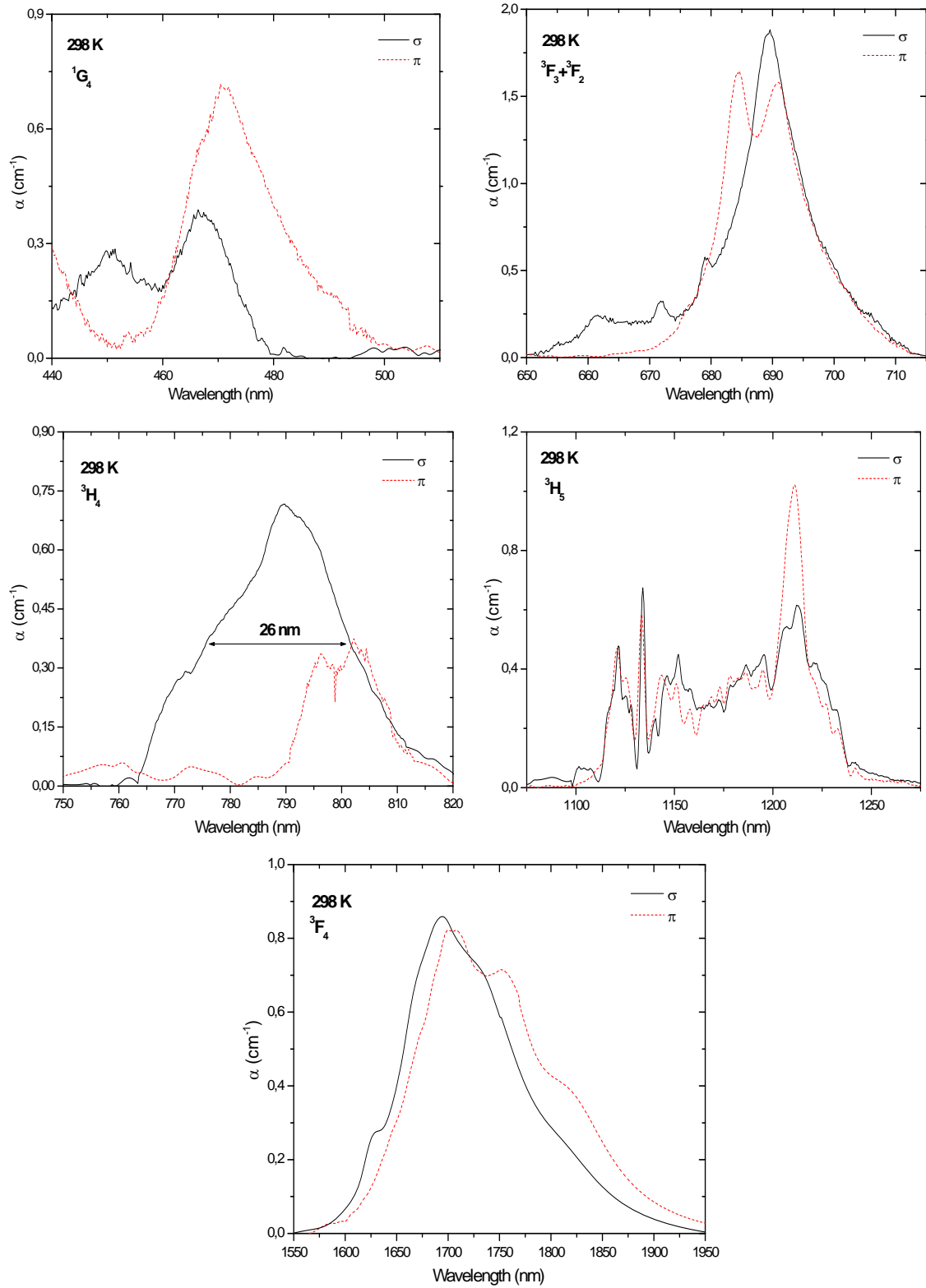
Come si può notare dagli spettri, nonostante che essi siano stati fatti a bassa temperatura, l'allargamento dovuto al carattere disordinato del BNN è comunque presente. In certe lunghezze d'onda è possibile distinguere bene la separazione dei picchi per entrambe le polarizzazioni, mentre in altre regioni c'è una sovrapposizione dei picchi. Pensiamo che questo allargamento abbia anche un altro ruolo, quello di non consentire l'osservazione sperimentale di picchi dovuti all'assorbimento di differenti centri attivi (gli ioni di Tm possono sostituire anche il Ba, oltre che il Na).

La transizione dal multipletto fondamentale  $^3H_6$  verso il  $^3H_4$  ( $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ) presenta un forte picco d'assorbimento ( $\approx 2.6 \text{ cm}^{-1}$ ) corrispondente a circa 789 nm. Questa lunghezza d'onda coincide con quella d'emissione del nostro laser a diodo.

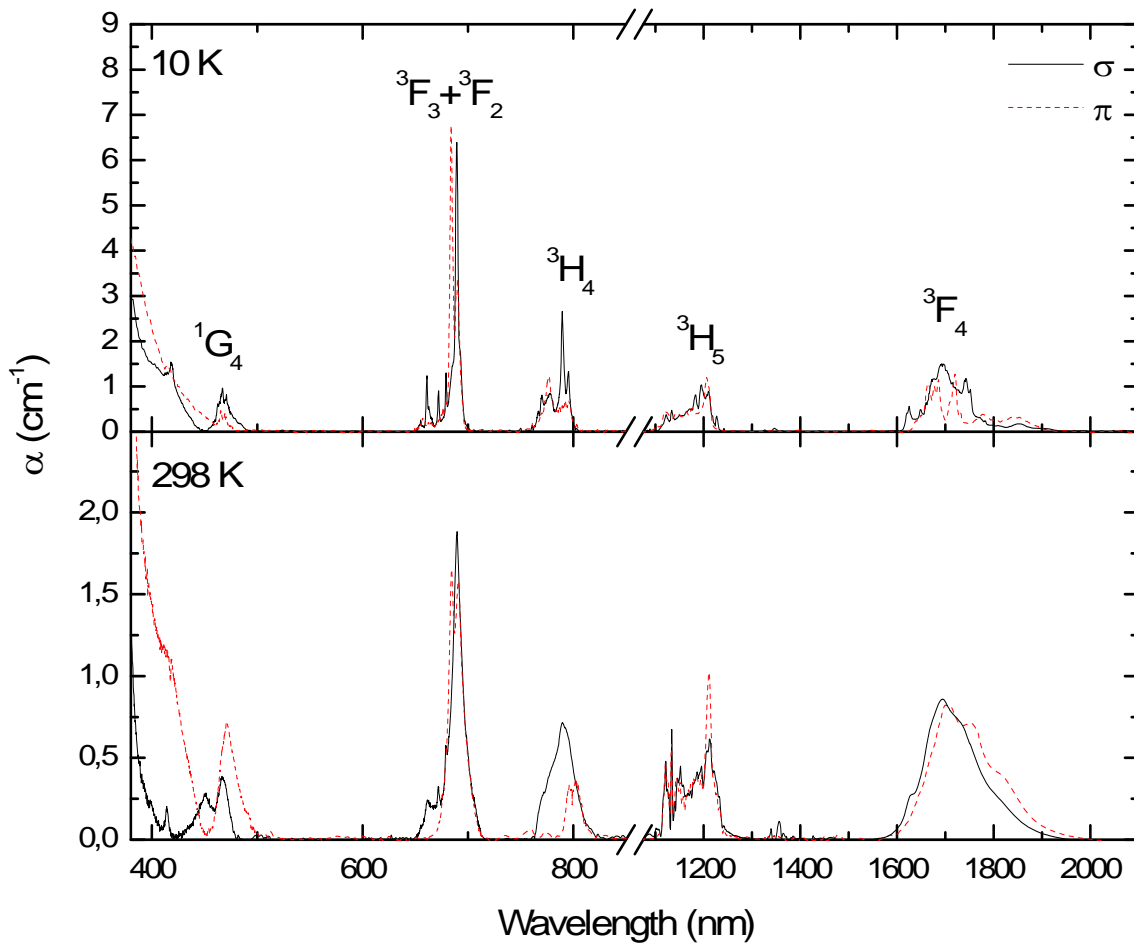
#### **4.1.2 Assorbimento del BNN:3.5%Tm<sup>3+</sup> a temperatura ambiente**

Se il fenomeno dell'allargamento disomogeneo degli spettri era presente già a basse temperature, nel passaggio a temperatura ambiente la sua manifestazione è violenta. Per tutte le lunghezze d'onda, i picchi ormai sono quasi tutti indistinguibili e raggruppati a formare delle distribuzioni simili a quelle gaussiane. Un tale comportamento è molto simile a quello che gli ioni trivalenti di terre rare presentano nelle strutture vetrose. Possiamo solo concludere che il grado di disordine nella matrice del BNN è molto elevato. Questo comporta anche dei vantaggi:

Per la transizione considerata anche a bassa temperatura, la ( $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ), il picco d'assorbimento adesso è più piccolo ( $\approx 0.8 \text{ cm}^{-1}$  per la polarizzazione  $\sigma$ ), ma anche molto più esteso. A mezza altezza il picco ha un estensione di circa 26 nm (vedere la specifica figura) è risulta molto indicato per il pompaggio con il laser a diodo, sia per la coincidenza con l'emissione di quest'ultimo, sia perchè la lunga estensione del picco copre anche i relativi spostamenti dovuti ai eventuali drift termici del diodo.



**Fig.4. 2** *Spettri d'assorbimento a 298°K del BNN:Tm<sup>3+</sup>. In solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$*



**Fig.4.3** Confronto tra gli assorbimenti a  $10^\circ\text{K}$  e temperatura ambiente per il  $\text{BNN:Tm}^{3+}$  con in solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$

Per completezza presentiamo anche il confronto a tutte le bande tra l'assorbimento a  $10^\circ\text{K}$  e quello a temperatura ambiente. Da notare che la scala non è la stessa, naturalmente l'assorbimento a  $10^\circ\text{K}$  è molto più intenso di quello a temperatura ambiente.

Dai dati raccolti possiamo adesso presentare il diagramma energetico dello ione  $\text{Tm}^{3+}$  nella matrice cristallina del BNN. Il posizionamento energetico e il relativo spessore dei multipletti sono quelli constatati sperimentalmente.

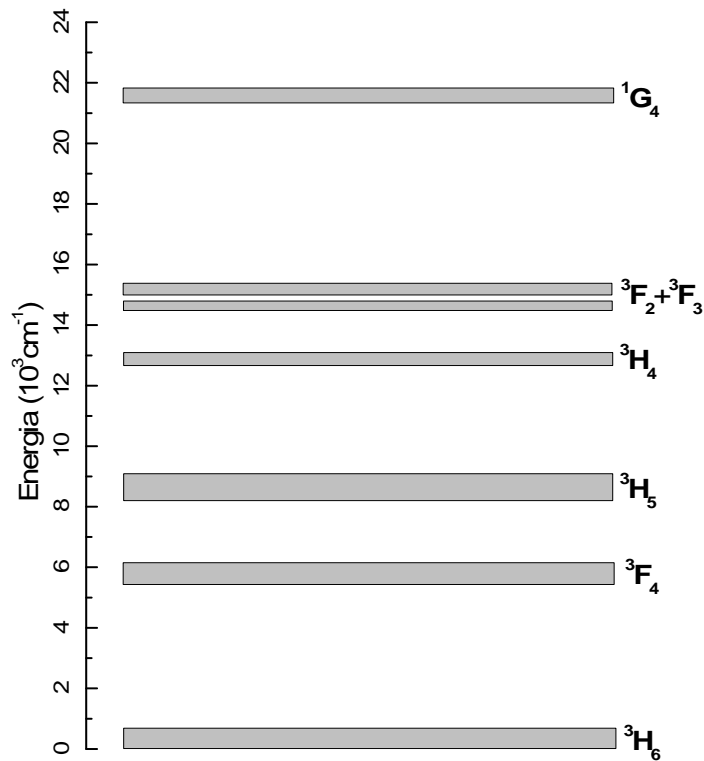
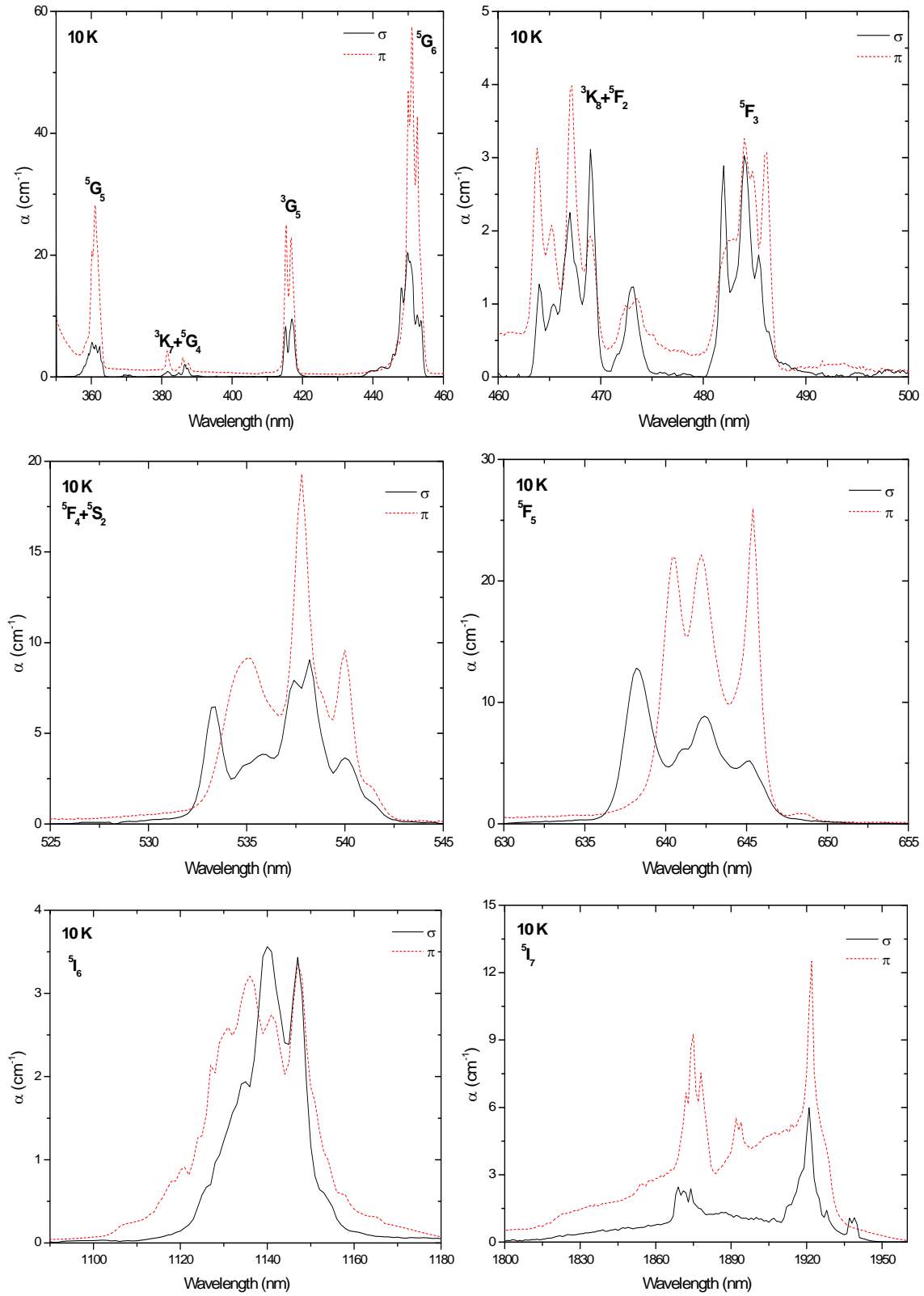


Fig.4. 4 *Livelli energetici del Tm nel BNN*

### 4.1.3 Assorbimento del BNN:7.4%Ho<sup>3+</sup> a 10°K

Assegnazione	Lunghezza d'onda (nm)
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1938, 1928, 1921, 1917, 1893, 1878, 1875, 1872, 1869
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1147, 1140, 1136, 1131, 1127, 1124, 1121
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	648.6, 645.4, 642.2, 641.1, 640.5, 638.2
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> + <sup>5</sup> F <sub>4</sub>	541.4, 540.0, 538.2, 537.4, 535.8, 534.8, 533.3
<sup>5</sup> F <sub>3</sub>	486.1, 485.4, 484.8, 484.0, 482.0
<sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> K <sub>8</sub>	473.1, 471.6, 469.0, 467.2, 465.2, 463.8
<sup>5</sup> G <sub>6</sub>	453.6, 452.6, 451.0, 450.0, 448.1, 446.9, 445.8
<sup>3</sup> G <sub>5</sub>	417.0, 415.4
<sup>5</sup> G <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	387.4, 386.5, 386.0, 384.8, 381.6
<sup>5</sup> G <sub>5</sub>	362.4, 361.0, 360.2, 359.2

Tabella 4. 2 *Le righe osservate negli spettri d'assorbimento a 10°K del BNN:Ho<sup>3+</sup>*



**Fig.4. 5** *Spettri d'assorbimento a  $10^\circ\text{K}$  del  $\text{BNN}:\text{Ho}^{3+}$ . In solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$*

Similmente a quanto si osservava per lo ione Tulio, anche per l'Olmio, gli spettri d'assorbimento sono molto allargati e i picchi non del tutto separabili. Questa è una ulteriore conferma che l'allargamento è dovuto al disordine presente nella struttura cristallina del BNN. Anche in questo caso, l'ipotesi dell'esistenza di diversi centri attivi non è dimostrabile visto che l'allargamento copre abbondantemente il fenomeno.

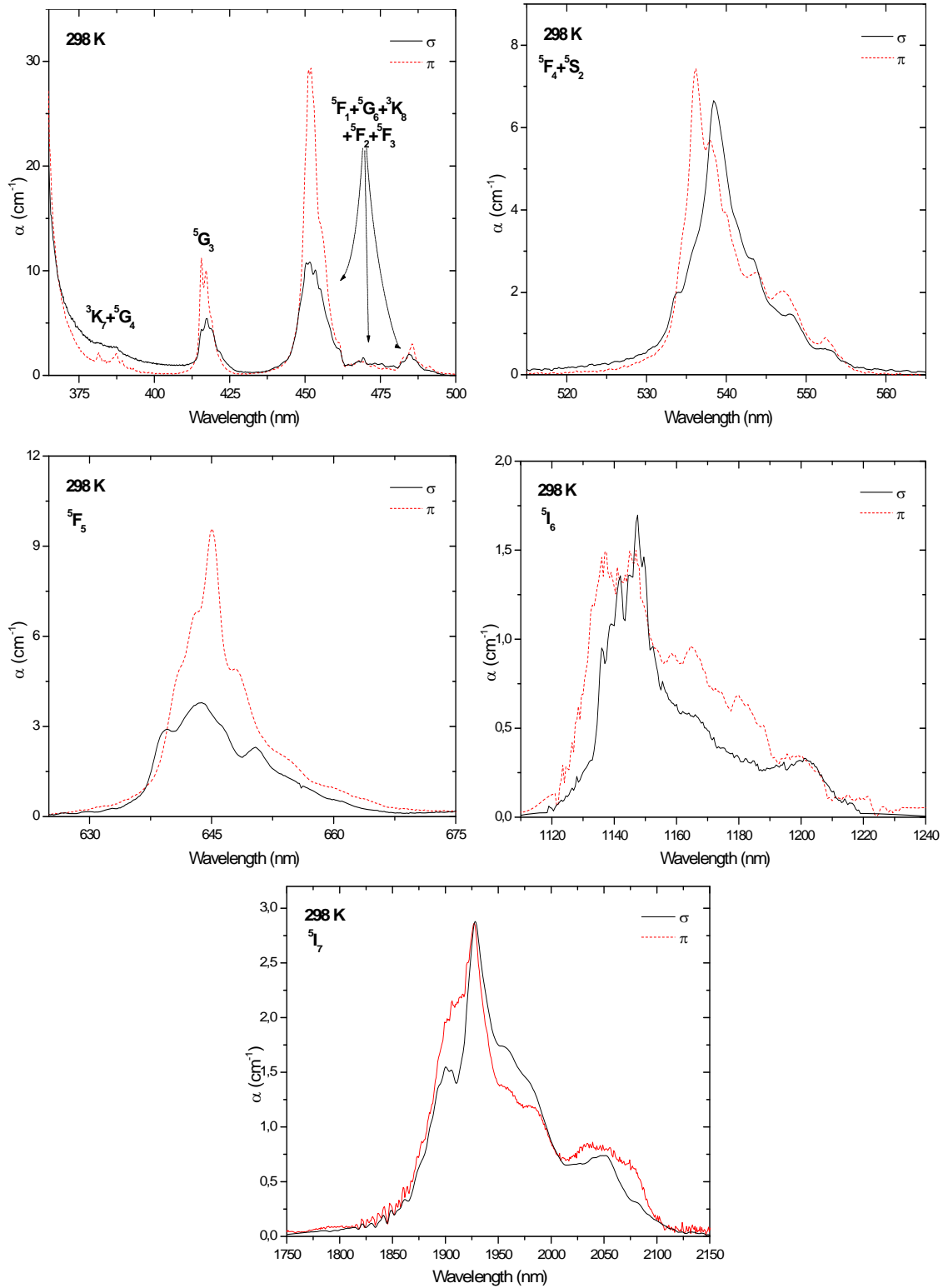
Il picco più intenso è quello a 448 nm corrispondente alla transizione ( $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ ) e il suo valore è di circa  $58 \text{ cm}^{-1}$  per la polarizzazione  $\pi$ . Da notare che due delle possibili transizioni dal livello fondamentale  $^5I_8$ , la ( $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ ) e la ( $^5I_8 \rightarrow ^5I_4$ ), sono talmente deboli che risultano ai fini pratici non rilevabili sperimentalmente.

#### **4.1.4 Assorbimento del BNN:7.4%Ho<sup>3+</sup> a temperatura ambiente**

Gli spettri d'assorbimento a 298°K dello ione Olmio presentano qualche miglioramento rispetto ai relativi spettri del Tulio. L'allargamento dovuto al disordine provoca in questo caso anche il raggruppamento di interi multipletti, soprattutto quelli più alti in energia.

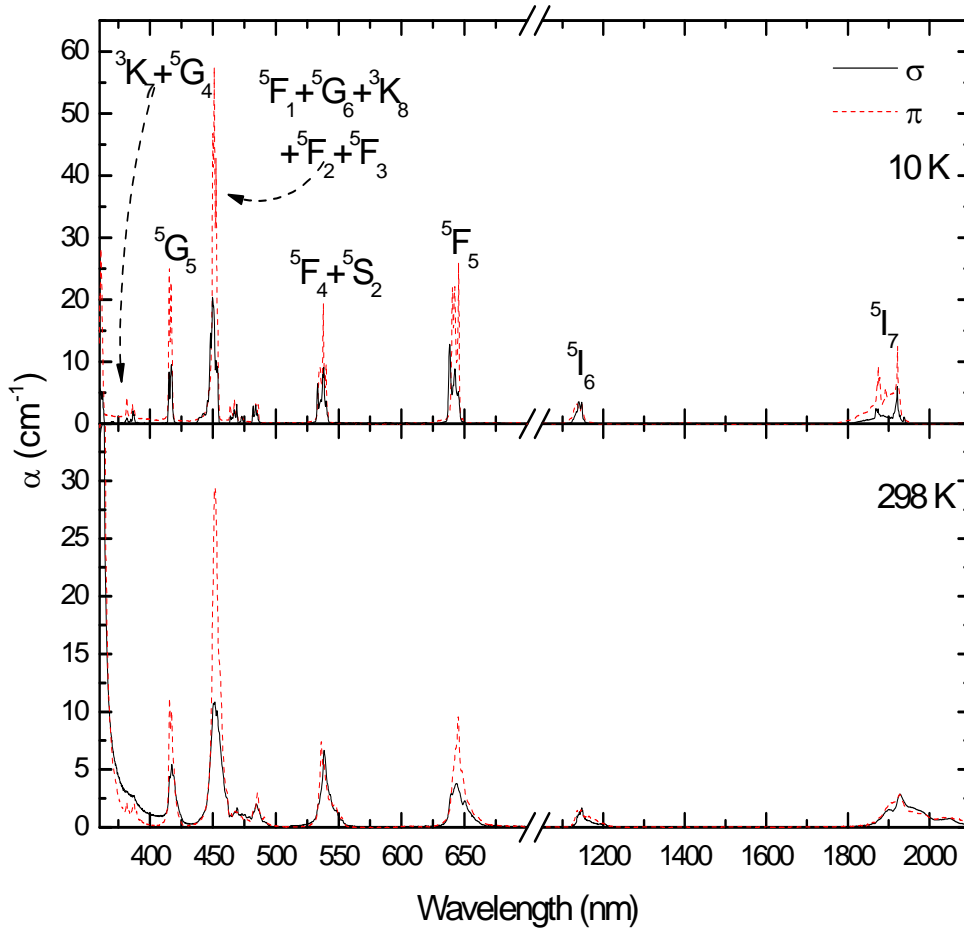
Come per gli spettri a 10°K, anche per questi a temperatura ambiente, le due transizioni ( $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ ) e ( $^5I_8 \rightarrow ^5I_4$ ) non sono state osservate sperimentalmente. Questo crea notevoli difficoltà per i successivi sviluppi, in quanto a quelle transizioni corrispondevano lunghezze d'onda ben coperte dai laser a diodo. Le uniche possibilità per eccitare sperimentalmente gli ioni dell'Olmio con le sorgenti a disposizione, sono la debole banda d'assorbimento intorno a 486 nm ( $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$ ) a cui corrisponde una delle linee più intense del laser ad Argon, e la banda intorno a 533 nm ( $^5I_8 \rightarrow ^5F_4$ ) coperta dalla seconda armonica del Nd:YAG. Visto che le suddette bande sono molto espanse per l'effetto della temperatura, sarà sempre possibile questa eccitazione nel verde.

Un metodo più efficace per eccitare l'Olmio è tramite il trasferimento energetico dal Tulio (quasi risonanza per le bande intorno a 2  $\mu\text{m}$ ). Di questo eccitamento indiretto valuteremo ampiamente l'efficacia nei prossimi paragrafi.



**Fig.4. 6** *Spettri d'assorbimento a 298 K del BNN:Ho<sup>3+</sup>. In solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$*





**Fig.4. 7** *Confronto tra gli assorbimenti a 10° K e temperatura ambiente per il BNN:Ho<sup>3+</sup> con in solido la polarizzazione  $\sigma$ , mentre in tratteggiato la polarizzazione  $\pi$*

Analogamente a quanto fatto per il Tulio, presentiamo in figura il paragone degli spettri d'assorbimento a temperatura ambiente con quelli fatti a 10°K, allo scopo di evidenziare l'allargamento termico a tutte le bande e le relative intensità.

In base ai multipletti osservati sperimentalmente e alle larghezze di questi, riportiamo il diagramma energetico dello ione Olmio nella matrice cristallina del BNN. Per completezza aggiungiamo anche il precedente diagramma del Tulio. Notiamo l'interessante sovrapposizione attorno ai 2  $\mu\text{m}$ .

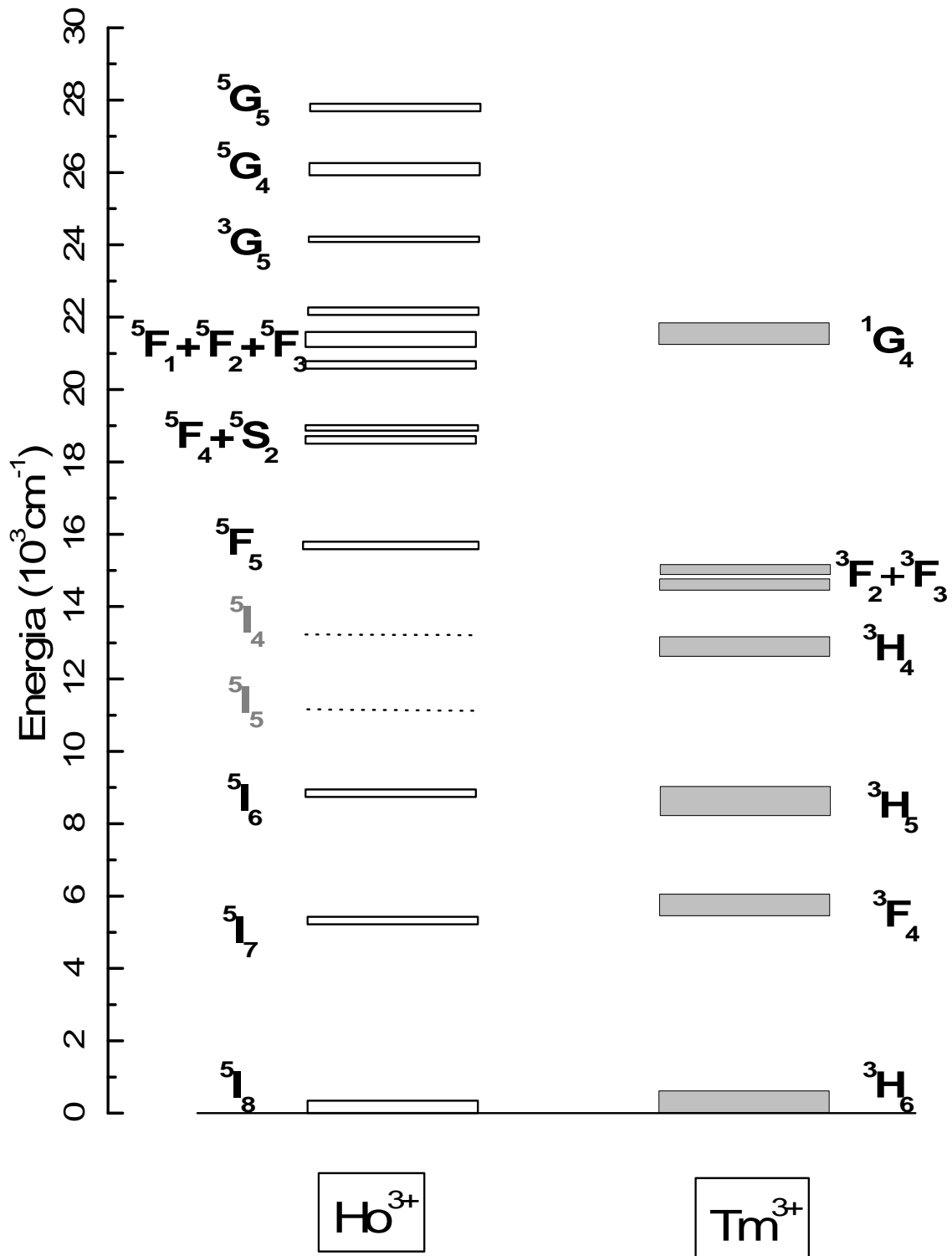


Fig.4.8 *Livelli energetici del  $\text{Ho}^{3+}$  e del  $\text{Tm}^{3+}$  nel BNN*

## 4.2 Judd-Ofelt

Dalla conoscenza degli spettri d'assorbimento a temperatura ambiente e delle concentrazioni dei droganti è stato possibile calcolare le forze d'oscillatore con il metodo raffigurato nel primo capitolo (vedere formula 1.18). Dal confronto tra i valori teorici delle forze d'oscillatore, dati dalla formula 1.17 (capitolo 1), e quelli misurati sperimentalmente è stato possibile tramite una procedura di fit stimare i tre parametri di Judd-Ofelt. Questa procedura, eseguita in cooperazione con il prof. E. Cavalli, utilizza lo schema parametrico descritto in [4] e gli elementi di matrice ridotta riportati in [27].

### 4.2.1 Calcoli di Judd-Ofelt per il $Tm^{3+}$

Presentiamo in tabella il valore delle forze d'oscillatore ( $P$ ) teoriche e sperimentali per il BNN:3.5%Tm, la deviazione standart ( $RMS$ ) e i risultati del fit per i parametri  $\Omega_i$  ( $i=2, 4, 6$ ). Da questi parametri sono stati calcolati i valori teorici per le probabilità d'emissione spontanea, i branching ratio radiativi e i tempi di vita radiativi. Nei calcoli è stato sottratto il contributo del termine di dipolo magnetico per la transizione ( $^3H_5 \leftarrow ^3H_6$ ). L'indice di rifrazione della luce usato è  $n = 2.33$ .

<u>Transizione</u>	<u>Baricentro (<math>cm^{-1}</math>)</u>	<u><math>P_{exp}</math> (<math>10^{-6}</math>)</u>	<u><math>P_{calc}</math> (<math>10^{-6}</math>)</u>
$^3F_4 \leftarrow ^3H_6$	5076	2.52	2.51
$^3H_5 \leftarrow ^3H_6$	7932	1.27	1.41
$^3H_4 \leftarrow ^3H_6$	12254	1.41	1.36
$^3F_3 + ^3F_2 \leftarrow ^3H_6$	14518	3.66	3.55

$$\Omega_2=2.25 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2, \Omega_4=2.91 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6=1.75 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$RMS = 1.81 \cdot 10^{-7}; \%RMS = 8.2$$

**Tabella 4. 3** Valori teorici e sperimentali per le forze d'oscillatore sul Tulio

<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	180.36	0.05	278.0
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	159.0	0.04	
	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	603.9	0.17	
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	304.0	0.08	
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	2350.34	0.65	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	149.8	0.12	771.6
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	197.15	0.15	
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	945.0	0.73	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5.43	0.01	1690
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	587.8	0.99	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	526.78	1	1898

**Tabella 4.4** *Stima teorica per le probabilità d'emissione spontanea (A), i branching ratio radiativi (β) e i tempi di vita radiativi (τ<sub>R</sub>) per il Tm.*

## 4.2.2 Calcoli di Judd-Ofelt per il Ho<sup>3+</sup>

Analogamente a quanto fatto per il Tulio, ripetiamo passo-passo la stessa procedura anche per l'Olmio. In questo caso sono stati sottratti dai calcoli i termini di dipolo magnetico per le seguenti transizioni dal fondamentale: (<sup>5</sup>I<sub>7</sub> ← <sup>5</sup>I<sub>8</sub>), (<sup>3</sup>K<sub>8</sub> ← <sup>5</sup>I<sub>8</sub>) e (<sup>3</sup>K<sub>7</sub> ← <sup>5</sup>I<sub>8</sub>).

<u>Transizione</u>	<u>Baricentro (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>P<sub>exp</sub> (10<sup>-7</sup>)</u>	<u>P<sub>calc</sub> (10<sup>-7</sup>)</u>
<sup>5</sup> I <sub>7</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5116	9.35	11.3
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	8631	9.65	7.62
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	15471	37.7	40.6
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> + <sup>5</sup> S <sub>2</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	18354	48.1	38
<sup>5</sup> G <sub>6</sub> + <sup>5</sup> F <sub>1</sub> + <sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> K <sub>8</sub> + <sup>5</sup> F <sub>2</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	20547	205	205
<sup>5</sup> G <sub>5</sub> + <sup>3</sup> G <sub>5</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	23885	61.6	62.2

$$\Omega_2=1.9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4=2.91 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6=5.75 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$\text{RMS} = 6.29 \cdot 10^{-7}; \% \text{RMS} = 10.2$$

**Tabella 4. 5** *Valori teorici e sperimentali per le forze d'oscillatore sull'Olmio*

Riportiamo i dati ricavati per le probabilità d'emissione spontanea, i branching ratio e i tempi di vita radiativi, oltre ai valori delle forze d'oscillatore e dei parametri d'intensità. Posticipiamo l'interpretazione dei dati, per entrambi gli ioni, ad un secondo momento in cui sarà possibile fare un confronto con dei valori sperimentali.

<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> F <sub>4</sub>	<sup>5</sup> S <sub>2</sub>	0	0	91.3
	<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	21.271	1.9 · 10 <sup>-3</sup>	
	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	34.231	3.1 · 10 <sup>-3</sup>	
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	295.213	0.027	
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	956.048	0.087	
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1.65 · 10 <sup>3</sup>	0.15	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	8.00 · 10 <sup>3</sup>	0.731	

<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> S <sub>2</sub>	<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	2.00	6.05·10 <sup>-4</sup>	303.2
	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	73.56	0.22	
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	59.16	0.18	
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	297.7	0.09	
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1.17·10 <sup>3</sup>	0.355	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	1.69·10 <sup>3</sup>	0.514	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	0.188	2.73·10 <sup>-5</sup>	145.05
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	13.45	1.95·10 <sup>-3</sup>	
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	199.05	0.029	
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1.29·10 <sup>3</sup>	0.188	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5.39·10 <sup>3</sup>	0.782	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	8.65	0.065	7498.1
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	52.28	0.392	
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	60.88	0.456	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	11.56	0.087	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	15.00	0.061	4061.4
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	124.03	0.504	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	107.2	0.435	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	33.54	0.114	3397.6
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	260.78	0.886	
<u>Stato iniziale</u>	<u>Stato finale</u>	<u>A (s<sup>-1</sup>)</u>	<u>β</u>	<u>τ<sub>R</sub> (μs)</u>
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	116.47	1	8586.2

**Tabella 4. 6** *Stima teorica per le probabilità d'emissione spontanea (A), i branching ratio radiativi (β) e i tempi di vita radiativi (τ<sub>R</sub>) per il Ho.*

### 4.3 Fluorescenze e decadimenti

Altre misure importanti ai fini di applicazioni laser, sono i spettri e tempi di fluorescenza. Presenteremo le fluorescenze per le più importanti transizioni a singolo ione, insieme ai tempi di decadimento. Confronteremo questi ultimi con i valori calcolati nel precedente paragrafo e cercheremo di quantificare il ruolo dei possibili fenomeni di spopolamento. Per ottenere tempi di fluorescenza molto vicini a quelli radiativi e minimizzare il trasferimento energetico tra ioni, abbiamo eseguito le misure su campioni diluiti ( $\approx 1\%$ ) per entrambi gli ioni. Tutti gli spettri e i tempi sono stati fatti a temperatura ambiente e a  $10^\circ\text{K}$ .

#### 4.3.1 ( $\text{Tm}^{3+}$ ) Emissione a $2\mu\text{m}$

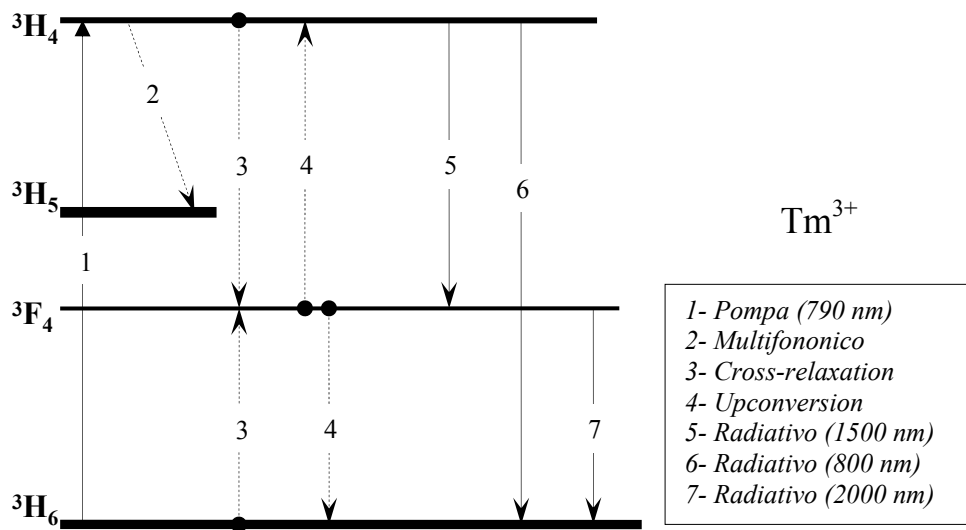


Fig.4. 9 Meccanismi di trasferimento energetico per il Tm pompato a 790 nm

L'emissione nella regione intorno a  $2\mu\text{m}$  è interessante in applicazioni mediche, meteorologiche e sensoriali (gas). In figura, la banda 1700-2200 nm corrisponde alla transizione ( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), mentre quella più debole, centrata intorno a 1500nm, riguarda

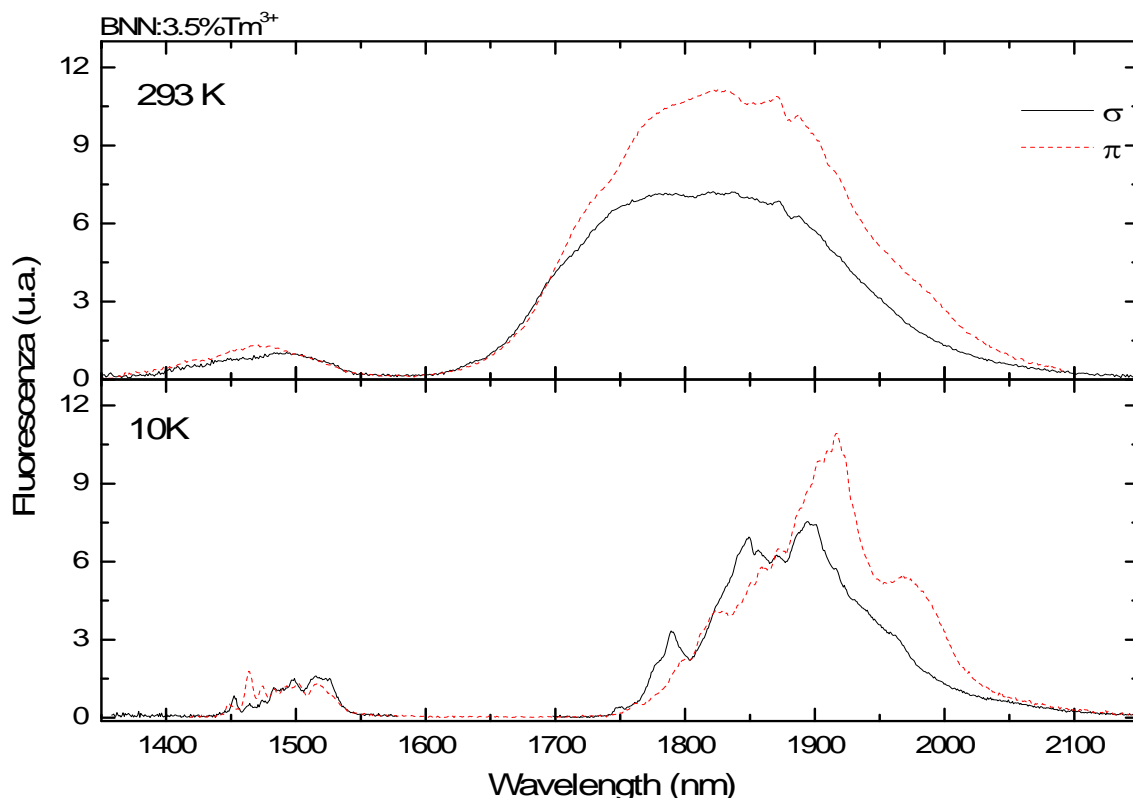


Fig.4. 10 Emissione polarizzata della transizione  $Tm^{3+}$  ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) a 10 e 298 °K

la ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ). Il sistema è stato eccitato a 790 nm con il laser diodo, direttamente sul  ${}^3H_4$ . Nelle misure a 10°K sono ancora leggermente distinguibili le varie righe, mentre a temperatura ambiente si forma un'unica banda continua. Questo è dovuto al carattere disordinato della matrice del BNN, più specificatamente al effetto modulatore della struttura cristallina. Le misure riguardanti le vite medie di fluorescenza per il livello  ${}^3F_4$  e il  ${}^3H_4$  sono presentate in figura.

Come si noterà, nel primo caso ( ${}^3F_4$ ) il decadimento si mantiene esponenziale, conferma del fatto che i processi multifononici sono poco efficienti. Infatti, essendo il gap energetico tra il  ${}^3F_4$  e il fondamentale  ${}^3H_6$  di circa  $5400 \text{ cm}^{-1}$ , sarebbe necessario l'intervento di 8 fononi massimamente energetici. Un meccanismo non radiativo (sfavorevole) che spopola questo livello è l'upconversion ( ${}^3F_4, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$ ). Il valore sperimentale della vita media di questo livello è relativamente in accordo con quello calcolato in precedenza con Judd-Ofelt.



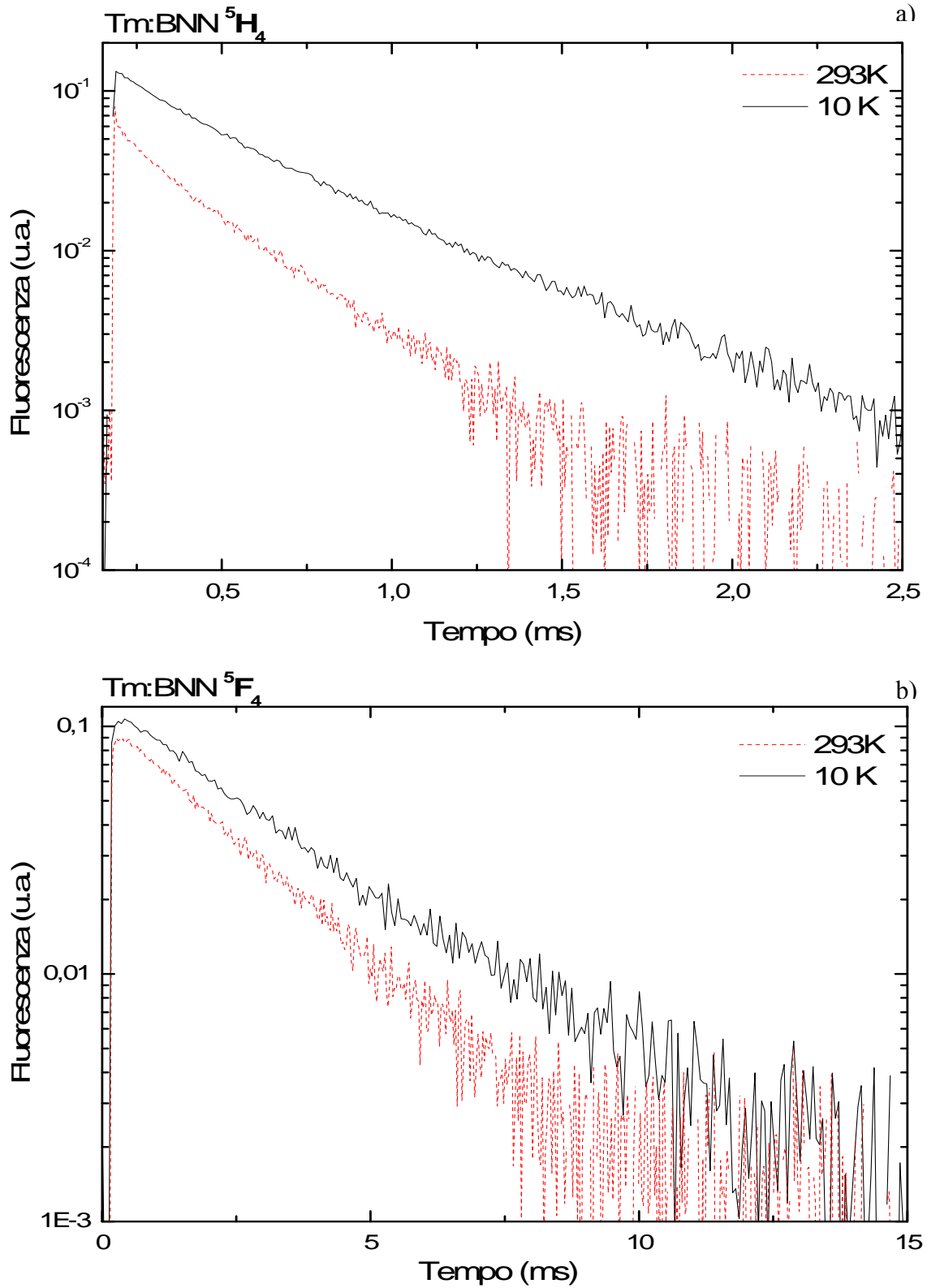


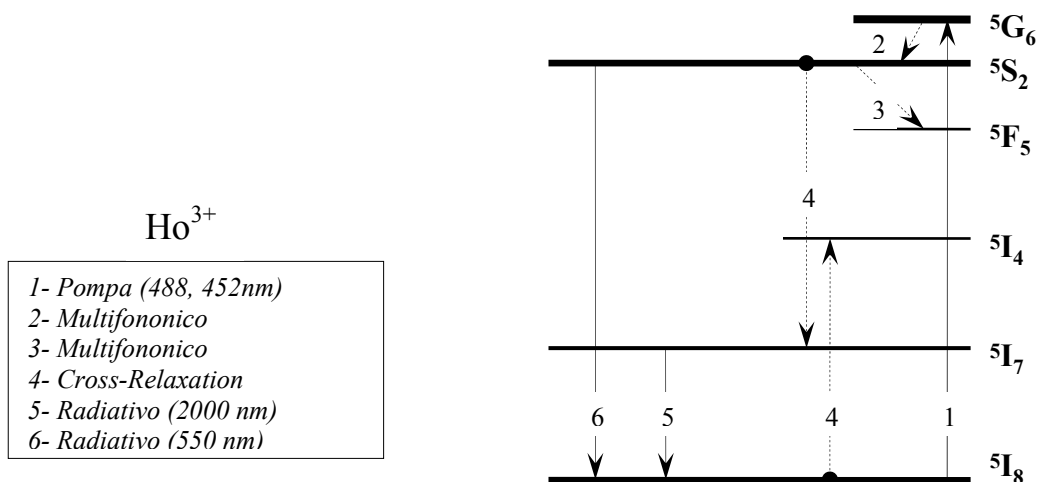
Fig.4. 11 *Decadimento del livello  $^3F_4$  (a) e  $^3H_4$  (b) in funzione della temperatura*

<i>BNN:Tm</i>	$\tau_F (\mu s)$ - misurato		$\tau_R (\mu s)$ - calcolato
<b>Livello</b>	<b>10°K</b>	<b>298°K</b>	<b>298°K</b>
$^3F_4$	2850±3%	2230±3%	1900±20%
$^3H_4$	380±5%	180±5%	770±20%

**Tabella 4.7** Vite medie teoriche ( $\tau_R$ ) e sperimentali ( $\tau_F$ ) per i livelli  $^3F_4$  e  $^3H_4$  del Tm.

Per il livello  $^3H_4$ , la vita media è molto minore di quella prevista e il decadimento non è esponenziale puro, fatti che evidenziano il contributo di meccanismi nonradiativi (lineari e non) di trasferimento. Un'analisi dettagliata che tratti tutti questi meccanismi è fuori portata, ma possiamo fare le seguenti osservazioni: a) il gap energetico di circa  $3500 \text{ cm}^{-1}$  con il livello sottostante (il  $^3H_5$ ) è colmabile con 5 fononi, e pertanto i rilassamenti multifononici non sono trascurabili; b) anche i processi di riassorbimento sono presenti; c) in assoluto il processo che spopola maggiormente questo livello è la cross-relaxation ( $^3H_4, ^3H_6$ )  $\rightarrow$  ( $^3F_4, ^3F_4$ ) verso il  $^3F_4$ . Quest'ultimo processo è molto efficace nel trasferire l'eccitazione di pompa verso il  $^3F_4$ , che è il livello di partenza per la transizione laser a  $2 \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2 ( $\text{Ho}^{3+}$ ) $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$



**Fig.4. 12** Meccanismi di trasferimento energetico per il Ho pompato a 488 o 452 n.

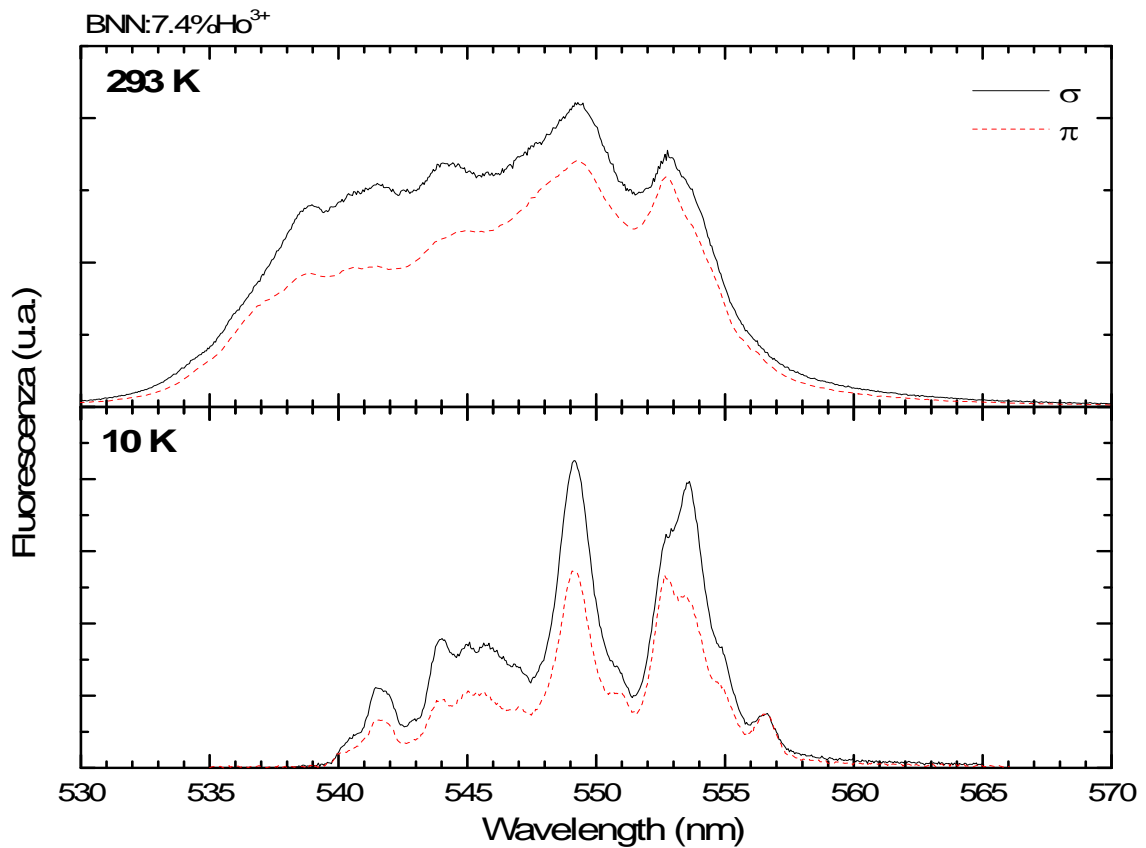


Fig.4. 13 *Emissione polarizzata della transizione ( $Ho^{3+}$ )  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  a 10 e 298 °K*

L'emissione ( $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ) nel verde del Ho risulta importante nello sviluppo di sistemi compatti di laser a stato solido, per magazzinaggio dati e applicazioni visive. Per le misure di fluorescenza, il sistema è stato eccitato con il laser ad Argon (488 nm), mentre per le vite medie, da un'altra riga dello stesso laser (452 nm) sul livello  $^5G_6$ . Nello spettro a 10°K si distinguono 5 picchi compresi tra 540 e 560 nm, che si raggruppano a formare una sola banda quando la temperatura sale. L'emissione è fortemente soggetta ai rilassamenti multifononici visto che la distanza in energia tra il  $^5S_2$  e il più vicino  $^5F_5$  è di  $2800 \text{ cm}^{-1}$ . Per il rilassamento sono sufficienti 4 fononi di energia massima ( $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ ). Questo risultato è confermato dall'andamento della vita media in funzione della temperatura, sia per il campione diluito (1%), sia per quello concentrato(7.4%). I dati sono stati fitati con l'espressione di Arrhenius:

$$\tau(T)=[\tau_0^{-1}+\tau_{nr,\infty}\exp( E_d/k_bT)]^{-1} \quad (4.1)$$

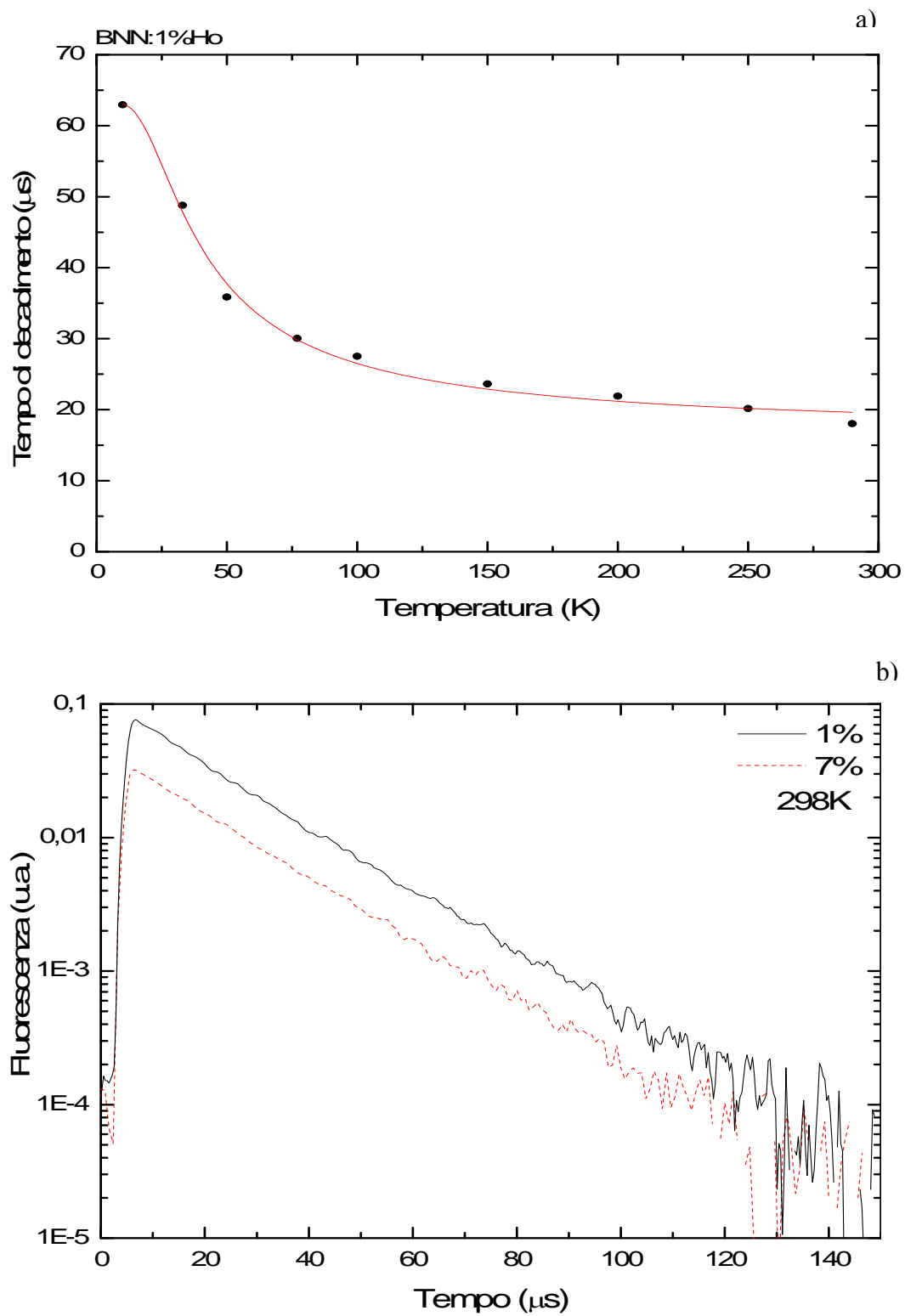
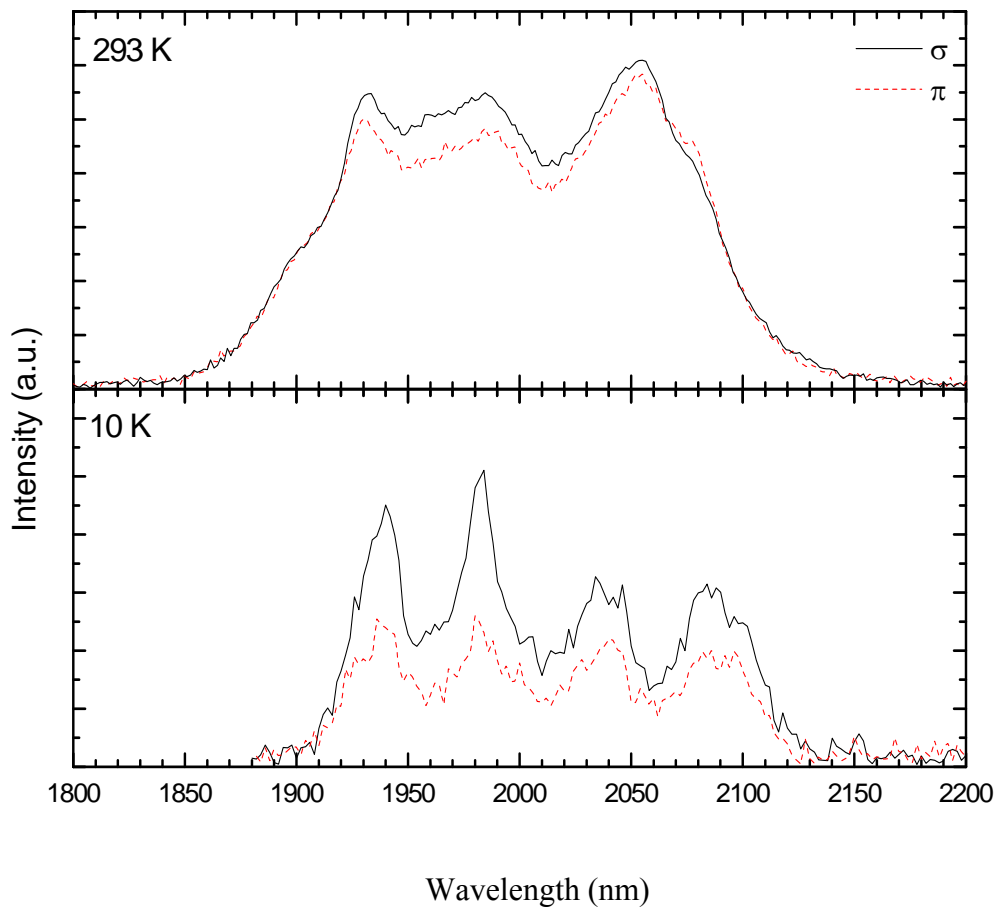


Fig.4. 14 *Variazione del tempo di decadimento del  $^5S_2$  in funzione della temperatura (a) e della concentrazione (b)*

dove  $\tau_0$  è il tempo radiativo,  $\tau_{nr,\infty}$  il rate nonradiativo per  $T \rightarrow \infty$  ed  $E_a$  è l'energia di attivazione. Abbiamo trovato  $\tau_0=63.2 \mu\text{s}$ ,  $\tau_{nr,\infty}=22.2 \mu\text{s}$  e  $E_a=50 \text{ cm}^{-1}$ . Le vite medie sperimentali passano da  $63 \mu\text{s}$  a  $10^\circ\text{K}$ , a  $20 \mu\text{s}$  a temperatura ambiente contro i  $300 \mu\text{s}$  previsti da Judd-Ofelt.

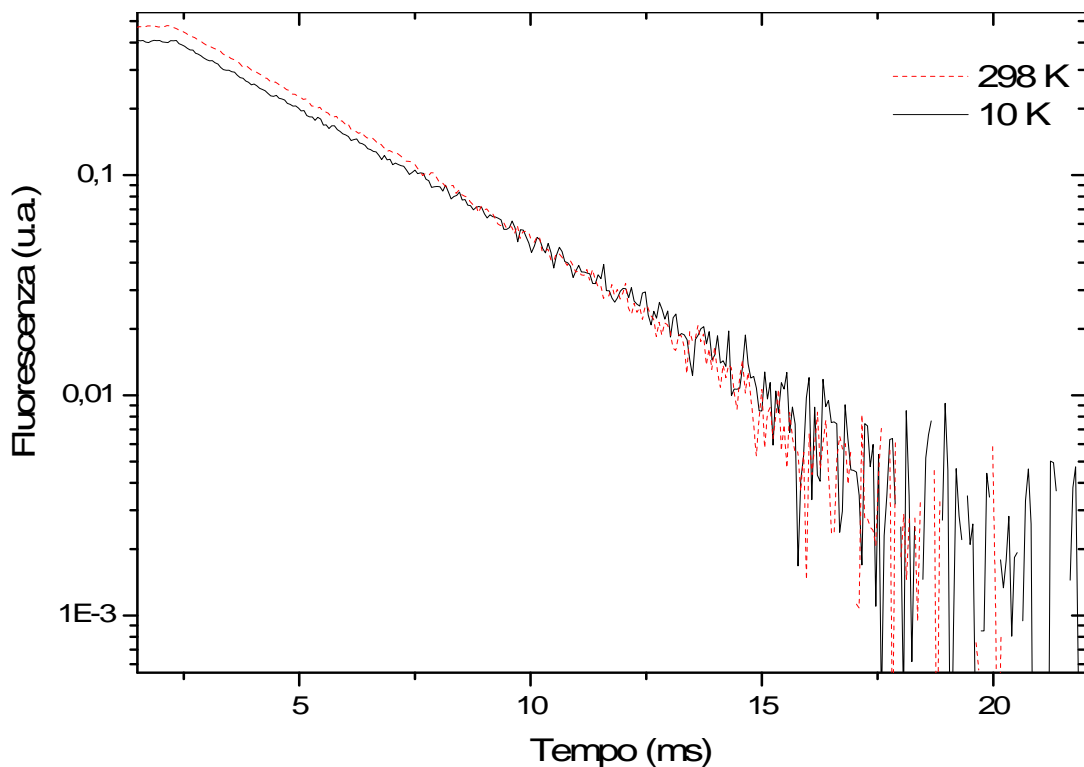
### 4.3.2 $(\text{Ho}^{3+}) \ ^5\text{I}_7 \rightarrow \ ^5\text{I}_8$



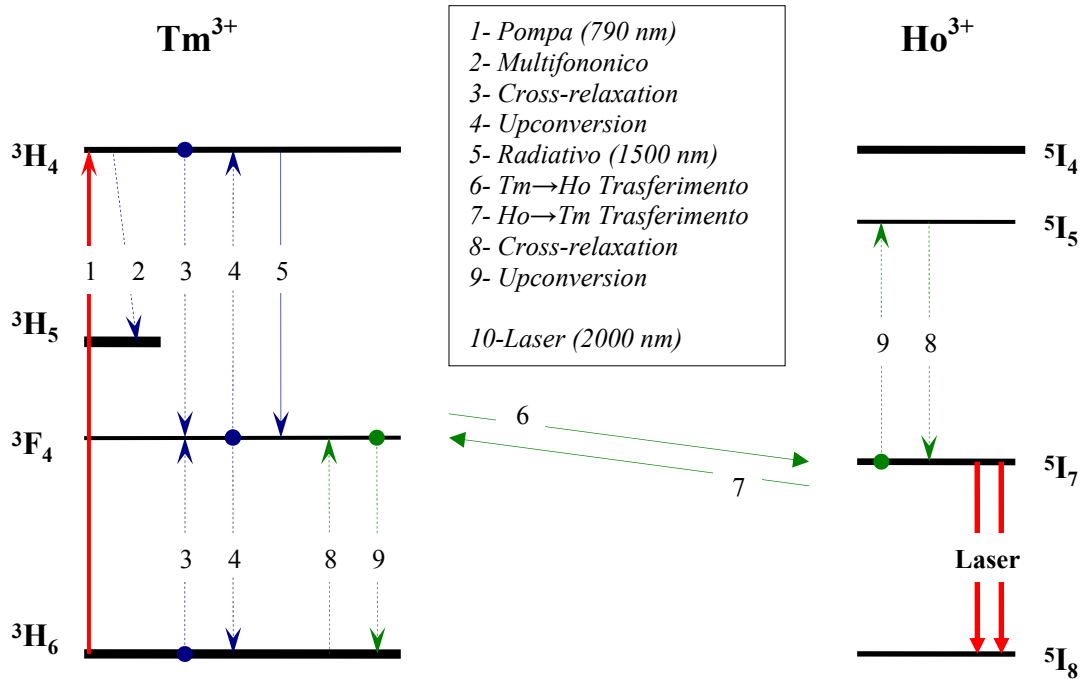
**Fig.4. 15** Emissione polarizzata della transizione  $(\text{Ho}^{3+}) \ ^5\text{I}_7 \rightarrow \ ^5\text{I}_8$  a 10 e 298 °K

Questa emissione intorno dell'Olmio a  $2 \mu\text{m}$  è molto importante a fini applicativi nell'ambito medico, e chirurgico etc, come lo era l'equivalente del Tulio. A differenza di quest'ultimo, l'emissione del Ho è estesa a lunghezze d'onda leggermente maggiori.

Nello spettro a 10°K sono distinguibili 5 picchi tra 1900 e 2200 nm, mentre a temperatura ambiente è presente una banda con allargamento a mezza altezza di circa 180 nm. Questo offre la possibilità di poter costruire sorgenti laser con alta sintonizzabilità e/o di brevi impulsi. Questo allargamento, come di norma ormai, è principalmente dovuto alla struttura quasi-commensurata del BNN. Il gap energetico tra il primo eccitato  ${}^5I_7$  e il fondamentale  ${}^5I_8$  è di circa  $5200\text{ cm}^{-1}$ , e per tanto, i rilassamenti multifononici sono poco rilevanti visto che questo gap è colmabile con l'intervento di 8 fononi. Il tempo di vita sperimentale del livello  ${}^5I_7$  risulta di 4 ms, valore che è in buon accordo anche con l'ordine tipico per gli ossidi, ma abbastanza lontano dal valore previsto in precedenza con Judd-Ofelt (8.5 ms). Questa diminuzione del tempo di decadimento lascia intendere la presenza di altri processi non adiativi come le varie upconversion.



**Fig.4. 16** Decadimento del livello  ${}^5I_7$  in funzione della temperatura nel BNN:Ho.



**Fig.4. 17** Meccanismi di trasferimento energetico per il BNN:Ho,Tm pompato a 790 nm

Abbiamo ripetuto questa misura anche sul cristallo di BNN codrogato con Tm e Ho. Lo schema energetico è descritto in figura. Rispetto alla situazione di solo Tm, le cross-relaxation e le upconversion più efficienti sono quelle che coinvolgono tutti e due gli ioni. L'energia di pompa, scaricata al livello  $^3F_4$  tramite la cross-relaxation interna del Tm (processo 3 in figura), viene successivamente trasferita al livello  $^5I_7$  del Ho (l'efficienza di questo processo sarà descritta nel prossimo paragrafo). L'emissione di quest'ultimo verso il fondamentale del Ho è quella più adatta per un laser a 2  $\mu$ m. Infatti, la vita media del  $^5I_7$  è superiore di quella del  $^3F_4$  (cristalli singolarmente drogati), quindi è più realizzabile l'inversione di popolazione su questo livello. Quando entrambi gli ioni sono presenti, ci aspettiamo che i tempi dei due livelli considerati tendano ad un valore intermedio. Questo è confermato anche dalla misura svolta.

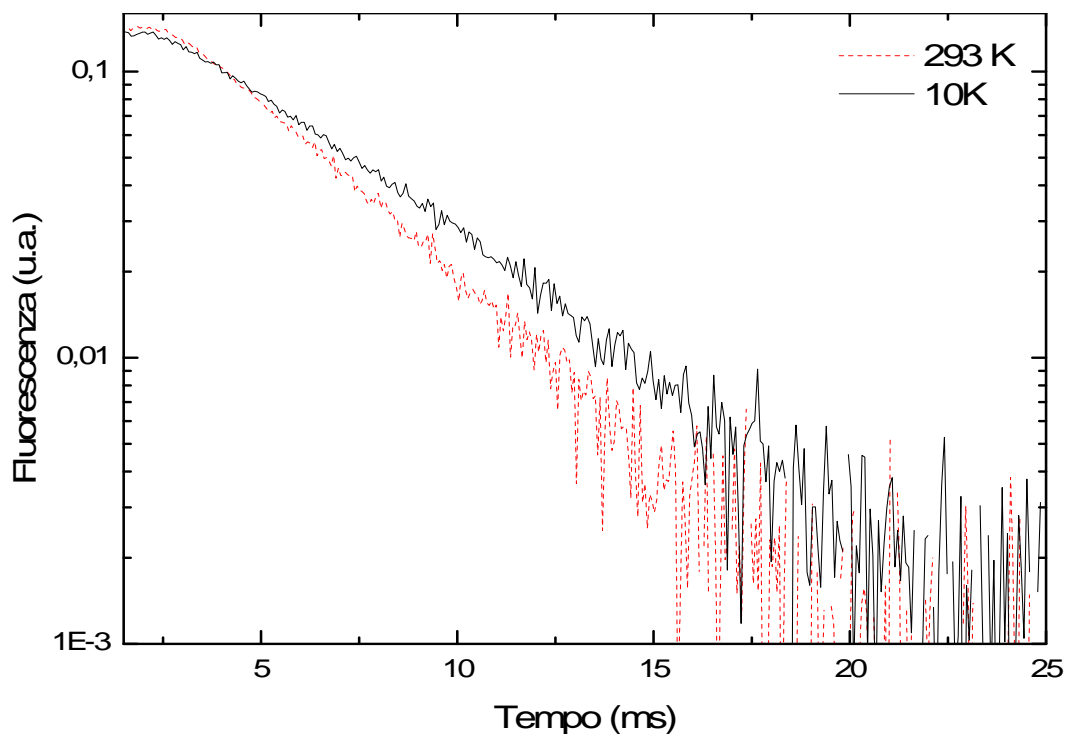


Fig.4. 18 *Decadimento del livello  $^5I_7$  in funzione della temperatura nel BNN:Tm, Ho.*

Cristallo	$\tau_F$ (ms) - misurato		$\tau_R$ (ms)- calcolato
	10 K	298 K	298 K
BNN:Tm ( $^3F_4$ )	2.85±3%	2.19±3%	1.9±20%
BNN:Ho ( $^5I_7$ )	4.47±2%	4.28±3%	8.5±20%
BNN:Tm, Ho ( $^5I_7$ )	4.75±2%	3.71±2%	(~8.5±20%)

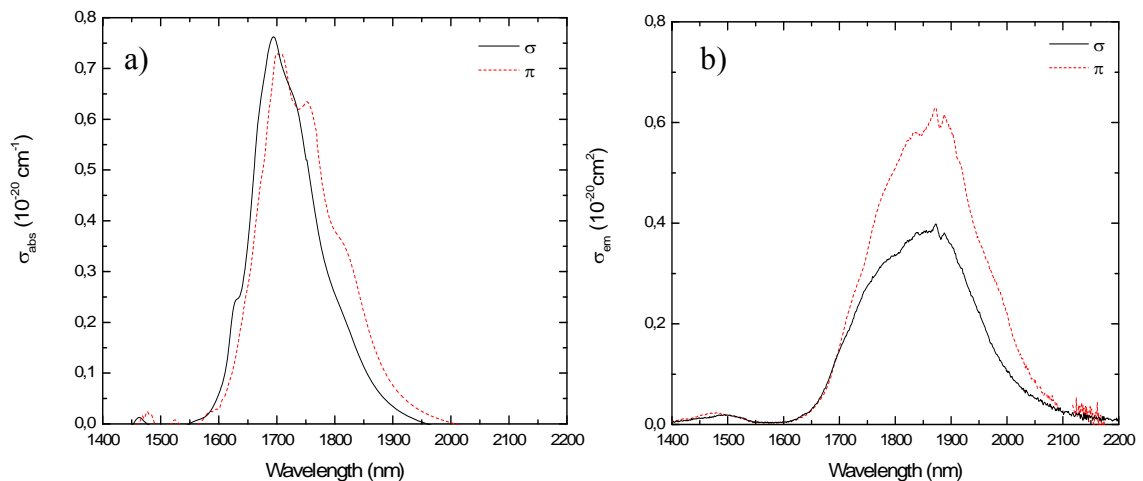
Tabella 4. 8 *Vite medie dei livelli  $^3F_4$  e  $^5I_7$  nei cristalli codrogati e non*



## 4.4 Parametri Laser

Dai dati delle misure presentiamo adesso quelli che sono i parametri rilevanti per possibili applicazioni laser nel vicino IR. Valuteremo separatamente le opportunità offerte dai singoli ioni, Tulio e Olmio, in base alle sezioni d'urto. Calcoleremo il coefficiente di trasferimento energetico dal Tulio all'Olmio e viceversa, per stimare la possibilità di un laser basato su entrambi gli ioni.

### 4.4.1 Sezioni d'urto del Tulio nel BNN



**Fig.4. 19** *Sezione d'urto polarizzata d'assorbimento (a) ed emissione (b) del BNN:Tm*

La sezione d'urto d'assorbimento e quella di emissione nella regione dei 2  $\mu\text{m}$ , sono state calcolate utilizzando le tecniche descritte nel primo capitolo. Abbiamo usato come punto di partenza gli spettri polarizzati d'assorbimento e di fluorescenza fatti a temperatura ambiente. I dati sono riportati in scala nella figura di sopra e si nota l'allargamento prodotto dal disordine strutturale. Riportiamo in tabella il picco massimo della sezione d'urto d'emissione, confrontandolo con i relativi valori presenti in letteratura per l'emissione del Tulio in vari cristalli ospiti. Costatiamo che sia il valore, sia la larghezza della sezione d'urto per il Tulio nel BNN sono molto competitivi.

Cristallo	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{em}$ ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )	FWHM (nm)	Referenza
BNN	1870	6.3	250	Questo lavoro
KYF ( $E \parallel c$ )	1918	0.9	255	[25]
KYF ( $E \perp c$ )	1864	0.8	250	[25]
KCaF <sub>3</sub>	1855	1.5		[28]
LaF <sub>3</sub>	1850	2.5		[28]
LiYF <sub>4</sub>	1902	3.3	3 picchi: $\approx 40$	[28]
YAG	2011	2.2		[28]
La <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1880	2.3	60	[28]

Tabella 4. 9 Sezione d'urto d'emissione del Tulio in vari cristalli

#### 4.4.2 Sezioni d'urto dell'Olmio nel BNN

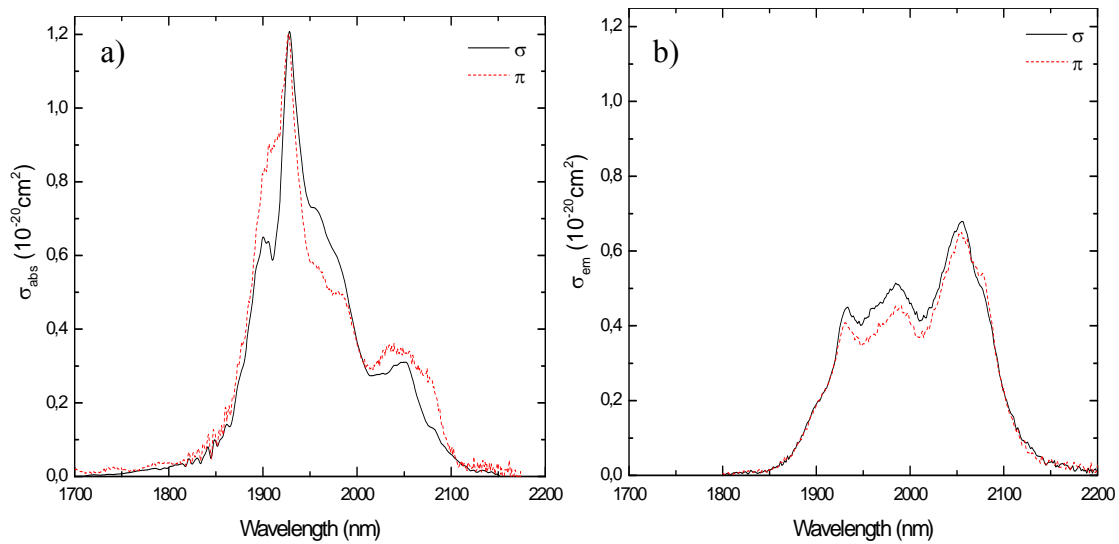


Fig.4. 20 Sezione d'urto polarizzata d'assorbimento (a) ed emissione (b) del BNN:Ho

Cristallo	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{em}$ ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )	FWHM (nm)	Referenza
BNN	2055	6.5	200	Questo lavoro
KYF ( $E \parallel c$ )	1962	3.1	185	[25]
KYF ( $E \perp c$ )	2073	3.8	186	[25]
KCaF <sub>3</sub>	2085	2.8		[28]
LaF <sub>3</sub>	2050	3.3		[28]
LiYF <sub>4</sub>	2050	18.4	20	[28]
YAG	2098	9.8	40	[28]
La <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2088	4.2	50	[28]

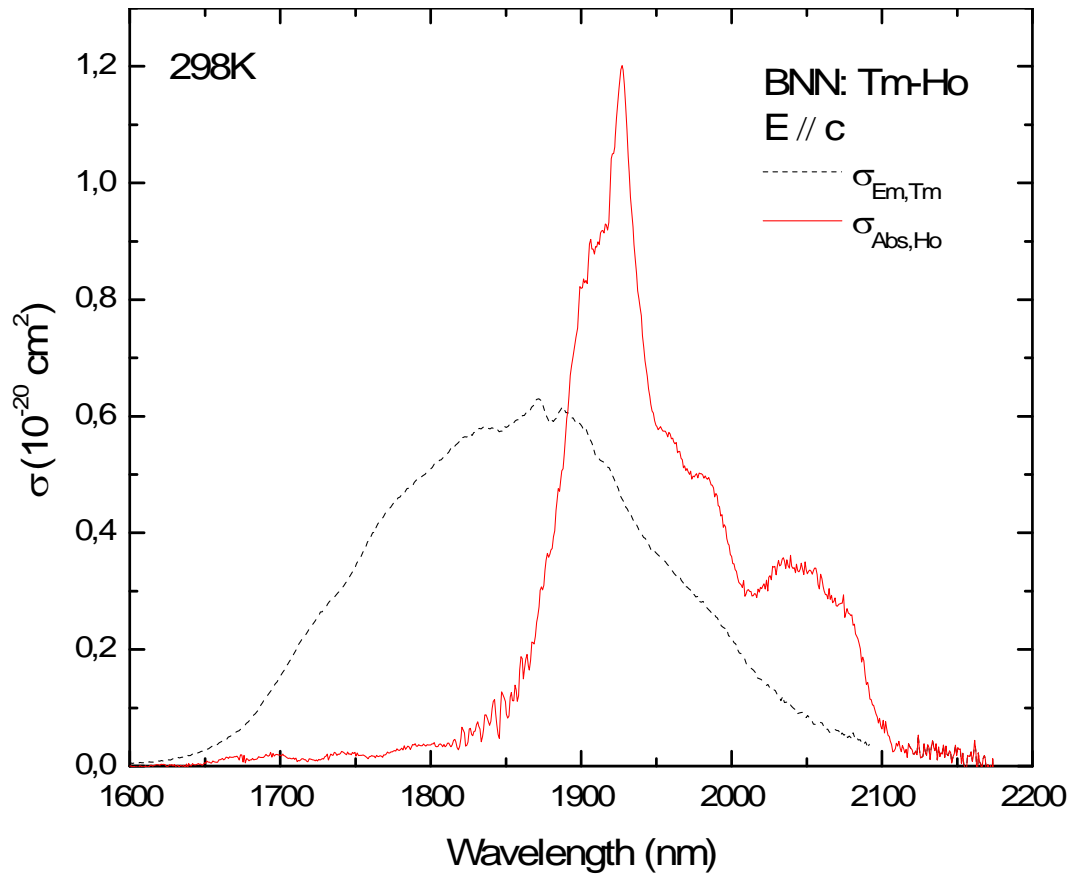
**Tabella 4. 10** *Sezione d’urto d’emissione dell’Olmio in vari cristalli*

Similmente a quanto fatto per il Tulio, riportiamo in figura le sezioni d’urto d’assorbimento e d’emissione dell’Olmio. Dal confronto con i dati analoghi presenti in letteratura, osserviamo un valore accettabile della sezione d’urto d’emissione e l’allargamento a mezza altezza (200 nm) è veramente notevole. Anche in questo caso le opportunità offerte per un laser sintonizzabile e/o impulsato sono apprezzabili.

### 4.4.3 Coefficienti di trasferimento Tm→Ho

Ulteriori informazioni riguardanti l’emissione a 2 μm sono chiaramente connesse ai processi di trasferimento tra il Tulio e l’Olmio. Tutto questo nell’ottica di una applicazione laser che sfrutti i vantaggi di entrambi gli ioni:

- il forte ed esteso assorbimento del Tulio (0,7 cm<sup>-1</sup> con 25 nm di larghezza di banda) nella regione ben coperta dai laser a diodo disponibili in commercio (790nm);
- la grande sezione d’urto d’emissione ( $0.65 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) dell’Olmio e la vita media due volte più lunga del livello <sup>5</sup>I<sub>7</sub> (Ho) rispetto al <sup>3</sup>F<sub>4</sub> (Tm).



**Fig.4. 21** *Sovrapposizione tra la sezione d'urto d'emissione del Tm (tratteggiato) e quella d'assorbimento del Ho (continuo) per la polarizzazione  $\pi$*

Alla base dello schema dei meccanismi di trasferimento energetico per il cristallo BNN:Tm-Ho (schema già stato illustrato in precedenza) troviamo la propagazione dell'energia di pompa dal Tulio verso l'Olmio e viceversa. Come descritto nel primo capitolo, l'efficienza dei processi dipende dalla sovrapposizione delle sezioni d'urto:

$$C_{Tm \rightarrow Ho} = 9\chi^2 c / 16\pi^4 n^2 \int \sigma_{em,Tm}(\lambda) \sigma_{abs,Ho}(\lambda) d\lambda$$

$$C_{Ho \rightarrow Tm} = 9\chi^2 c / 16\pi^4 n^2 \int \sigma_{em,Ho}(\lambda) \sigma_{abs,Tm}(\lambda) d\lambda$$

Dalla figura di sopra, si può notare l'abbondante sovrapposizione (allargamento indotto dal disordine strutturale del cristallo) tra la sezione d'urto d'assorbimento del Ho e quella d'emissione del Tm. Il coefficiente di trasferimento Tm  $\rightarrow$  Ho è tra i più grandi

Cristallo	$C_{Tm-Ho}$	$C_{Ho-Tm}$	$C_{Tm-Ho}/C_{Ho-Tm}$	Referenza
<u>BNN</u>	<u>36,54</u>	<u>4.1</u>	<u><math>\approx 9</math></u>	<u>Questo lavoro</u>
KYF	4.8	0.6	$\approx 8$	[25]
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Ca,Zr)	10.5	0.3	35	[29]
YLF	16.9	1.2	13.6	[24]
YAG	10	1.1	9.5	[24]
LiYF <sub>4</sub>	17	2.7	6.3	[28]
CaSGG	24	1.2	20	[23]

\* I coefficienti in  $10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

**Tabella 4. 11** Coefficienti di trasferimento energetico  $Tm \leftrightarrow Ho$  in vari cristalli

mai osservati.

Bisogna dire che anche il processo inverso (dannoso) , il trasferimento  $Ho \rightarrow Tm$ , sempre per effetto del disordine cristallino, è notevole, ma sempre inferiore al precedente. Questo è comprensibile visto che il trasferimento energetico tra gli ioni non è totalmente risonante. Essendo il livello  $^3F_4$  del Tulio più energetico del livello  $^5I_7$  dell'Olmio, il trasferimento  $Tm \rightarrow Ho$  è proporzionale alla probabilità di creare un fonone, mentre il trasferimento inverso alla probabilità di distruggerne uno.



## Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo valutato la possibilità di sviluppare un laser largamente sintonizzabile intorno a 2  $\mu\text{m}$  con elementi attivi gli ioni trivalenti di Tulio e Olmio. Per raggiungere i risultati imposti, abbiamo usufruito della natura disordinata del  $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_7$  (BNN). L'allargamento di 25 nm nella banda d'assorbimento del Tulio ( ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) a 790 nm, dovuto alla modulazione strutturale del cristallo, consente l'eccitamento del sistema con i laser a diodo disponibili in commercio anche in presenza di drift termici. Le fluorescenze a 2  $\mu\text{m}$  dei primi livelli eccitati del Tulio e dell'Olmio, presentano un allargamento ancora più esteso (200 nm) che conferma la scelta della matrice cristallina per alta sintonizzabilità. Questo effetto si ripercuote sulle sezioni d'urto d'emissione a 2  $\mu\text{m}$ , le quali oltre ad avere alti valori di picco ( $0,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) comparati con le analoghe in altri cristalli, conservano l'allargamento di circa 200 nm a metà altezza. Sempre grazie all'allargamento prodotto dal disordine, la sovrapposizione della banda d'assorbimento del Ho (Tm) con quella d'emissione del Tulio (Ho) in queste lunghezze d'onda, genera dei coefficienti di trasferimento energetico Tm $\rightarrow$ Ho (Ho $\rightarrow$ Tm) tra i più alti mai registrati ( $C_{\text{Tm}\rightarrow\text{Ho}} = 36,5410^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ). Le cinetiche di decadimento per le vite medie dei primi livelli eccitati del Tulio e dell'Olmio, hanno confermato l'ordine di grandezza degli ossidi.

In definitiva possiamo affermare le potenzialità del BNN attivizzato con Tulio e Olmio come materiale prestabile ad applicazioni sorgenti laser sintonizzabili e/o di brevi impulsi in lunghezze di interesse industriale, medico, meteorologico e ambientale.

## Referenze

- [1] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in crystals. Wiley and Sons, Inc. New York, 1968.
- [2] S.Hüfner. Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. Academic Press, NY-Lo, 1978.
- [3] L.A. Risenberg, M.J. Weber. Relaxation phenomena in rare earth luminescence. E.Wolf, Progress in Opt.,14:91, 1976.
- [4] Judd. B. R. Optical absorption intensity of rare earth ions Phys. Rev. B 127 750. 1962.
- [5] Ofelt. G. S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions J. Chem. Phys. 37 511. 1962.
- [6] B.F.Aull and H.P.Jenssen. Vibronic interaction in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross section. IEEE J. Quantum Electron., 18(5):925-930,1982
- [7] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II.  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ ," J. Chem. Phys. 49, 4412–4423. 1968.
- [8] R.S.Quimby and W.J.Miniscalco, "Modified judd-ofelt techniqur and application to optical transition in  $\text{Pr}^{3+}$  -doped glass“, Journal of Applied Physics, 75:613-615, 1994.
- [9] E. Cavalli, G. Calestani, E. Bovero, A. Belletti, and A. Migliori, "Optical spectra of Nd in niobates of the tetragonal tungsten bronze family," J. Phys. C: Condens. Matter 16, 729–739. 2004.
- [10] A. Kaminskii, V. A. Koptsik, Y. A. Maskaev, I. Naumova, L. N. Rashkovich, and S. E. Sarkisov, "Stimulated emission from  $\text{Nd}^{3+}$  ions in ferroelectric  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  crystals ("Banana")," Phys. Status Solidi A 28, K5–K10. 1975.
- [11] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M.-T. Cohen-Adad, M. Boudeulle, and G. Boulon, "Nonlinear single-crystal fibers of undoped or  $\text{Nd}^{3+}$ -doped niobates: growth by LHPG, spectroscopy and second harmonic generation," Opt. Mater. 8, 65–74. 1997.
- [12] G. Foulon, A. Brenier, M. Ferriol, M. T. Cohen-Adad, and G. Boulon, "Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of neodymium doped  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  single crystal fibers," Chem. Phys. Lett. 249, 381–386. 1996.



- [13] J. J. Romero, A. Brenier, L. E. Bausa, G. Boulon, J. G. Solé, and A. A. Kaminskii, “Excited state absorption around 1060 nm of Nd<sup>3+</sup> ions in Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> crystal,” *Opt. Commun.* 191, 371–375. 2001.
- [14] K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, F. Carillo-Romo, G. Boulon, A. Brenier, and M. T. Cohen-Adad, “Effect of Yb<sup>3+</sup> content on purity and crystal growth of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>,” *J. Cryst. Growth* 210, 655–662. 2000.
- [15] F. Carrillo-Romo, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, K. Lebbou, A. Yoshikawa, and T. F. T, “Yb<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN) growth, characterization and spectroscopy,” *Opt. Mater.* 16, 199–206. 2001.
- [16] K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, A. Brenier. “Effect of Gadolinium (Gd<sup>3+</sup>) addition on the monophased field and crystal growth of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN)” *J. Cryst. Growth* 224, 59-66. 2001.
- [17] S. Bigotta, G. Gorini, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, E. Bovero, *Opt. Mat* 28. 729. 2004.
- [18] R. R. Neurgaonkar and W. K. Cory, “Progress in photorefractive tungsten bronze crystals,” *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 274–282. 1986.
- [19] Boudou and J. Sapriel, “Raman-scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. I. Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> and related crystals,” *Phys. Rev. B* 21, 61–69. 1980.
- [20] H. R. Xia, L. J. Hu, C. J. Wang, L. X. Li, S. B. Yue, X. L. Meng, L. Zhu, Z. H. Yang, and J. Y. Wang, “Energy state of Nd<sup>3+</sup> doped in barium sodium niobate crystals,” *J. Appl. Phys.* 83, 2560–2562. 1998.
- [21] H. R. Xia, L. X. Li, H. Yu, X. L. Meng, L. Zhu, and L. J. Hu, “Raman and infrared spectra of Nd-doped barium sodium niobate crystals,” *Cryst. Res. Technol.* 34, 901–910. 1999.
- [22] Galzerano G, Sani E, Toncelli A, Della Valle G, Taccheo S, Tonelli M and Laporta P., Widely tunable continuous-wave diode-pumped 2- $\mu$ m Tm–Ho:KYF<sub>4</sub> laser *Opt. Lett.* 29, 715–7. 2004.
- [23] Toncelli, M. Tonelli, E. Zannoni, E. Cavalli, and S. Cialdi, “NIR luminescence and laser parameters of CSGG garnet host crystals activated with Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>,” *J. Lum.* 92, 237–244. 2001.
- [24] M. Walsh, N. P. Barnes, and B. D. Bartolo, “On the distribution of energy between the Tm <sup>3</sup>F<sub>4</sub> and Ho <sup>5</sup>I<sub>7</sub> manifolds in Tm-sensitized Ho luminescence,” *J. Lum.* 75, 89–98. 1997.
- [25] E. Sani, A. Toncelli, and M. Tonelli, “Spectroscopy of Tm and Ho in KYF<sub>4</sub> single crystals,” *J. Phys. C: Condens. Matter* 18, 2057–2067. 2006.
- [26] G. Özen and B. DiBartolo, “The microscopic interaction parameter for Tm-to-Ho resonant energy transfer in LiYF<sub>4</sub>,” *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 195–202. 2001.
- [27] A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, CRC press, Boca Raton, FL, 1996.
- [28] Payne S A, Chase L L, Smith L K, Kway W L and Krupke W F, Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> *IEEE J. Quantum Electron.* 28 2619–30. 1992

- [29] Brenier, G. Boulon, C. Madej, C. Pedrini, and L. Lou, "Kinetics of transfer and back transfer in thulium-holmium-doped  $Gd_3Ga_5O_{12}(Ca, Zr)$  garnet," *J. Lum.* 54, 271–277. 1993.
- [30] Dinndorf K M and Jenssen H P. Distribution of stored energy in the excited manifolds of Tm and Ho in 2 micron laser materials *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers* vol 20, ed T Y Fan and B H T Chai (Washington, DC: Optical Society of America) pp 131–5. 1994.
- [31] M.Tinkam. Group Theory and Quantum Mechanics. McGraw-Hill, 1964
- [32] W.F.Krupke and J.B.Gruber. *Phys.Rev.*, 139:2008, 1965
- [33] T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz," *Ann. d. Physik* 2, 55–75. 1948.
- [34] D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.* 21, 836–850. 1953.
- [35] J. J. Rubin, L. G. van Uitert, and H. J. Levinstein, "The growth of single crystal niobates for electro-optic and non-linear applications," *J. Cryst. Growth* 1, 315–317. 1967.
- [36] P. Labbé, H. Leligny, B. Raveau, J. Schneck, and J. C. Toledano, "X-ray structural determination of the quasi-commensurate phase of barium sodium niobate," *J. Phys. C: Condens. Matter* 2, 25–43. 1990.
- [37] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, vol. 1 of Springer Series in Optical Sciences (Springer Verlag, Berlin and Heidelberg,), 5th edn. 1999.
- [38] S. Singh, D. A. Draegert, and J. E. Geusic, "Optical and ferroelectric properties of barium sodium niobate," *Phys. Rev.B* 2, 2709–2724. 1970.
- [39] Brenier, "The self-doubling and summing lasers: overview and modeling," *J. Lum.* 91, 121–132. 2000.
- [40] K. S. Rao and K. H. Yoon, "Review: Review of electrooptic and ferroelectric properties of barium sodium niobate single crystals," *Journal of Materials Science* 38, 391–400. 2003.
- [41] V. Sudesh and J. Piper, "Spectroscopy, modeling, and laser operation of thulium-doped crystals at 2.3  $\mu m$ ," *IEEE J. Quantum Electron.* 36, 879–884. 2000.
- [42] V. Sudesh and E. M. Goldys, "Spectroscopic properties of thulium-doped crystalline materials including a novel host,  $La_2Be_2O_5$ : a comparative study," *J. Opt. Soc. Am.B* 17, 1068–1076. 2000.
- [43] M. Malinowski, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, G. Chadeyron, R. Mahiou, and M. F. Joubert, "Spectroscopy and upconversion processes in  $YAlO_3:Ho^{3+}$  crystals," *Opt. Mater.* 12, 409–423. 1999.
- [44] I. Sokólska, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, M. Baba, M. S',wirkowicz, and T. Lukasiwicz, "Spectroscopy of  $LiTaO_3:Tm^{3+}$  crystals," *jpcs* 61, 1573–1581. 2000.