

Relazione scientifica sull'attività svolta dal Dr. Guido Toci

Programma Short Term Mobility 2016

Date: dal 4/11/2016 al 25/11/2016

Sede: Institute of Low Temperature and Structure Research (INTiBS) della Accademia delle Scienze Polacca, Wroclaw, Polonia

Descrizione delle attività svolte:

L'attività svolta durante il soggiorno di studio presso l'INTiBS ha riguardato i seguenti punti:

- 1) Caratterizzazione spettroscopica approfondita di granati con struttura disordinata (granati di Gallio-Alluminio-Gadolinio, GAGG) con drogaggio Yb per applicazioni laser;
- 2) Indagine preliminare sulle possibili applicazioni laser di ortosilicati di Gadolinio e Lutezio con vari droganti;
- 3) Discussione su possibili iniziative su progetti di interesse comune: preparazione di proposta per il bando per progetti bilaterali CNR-PAN 2017-2019.

L'attività è stata svolta in collaborazione con il Prof. Witold Ryba-Romanowski (Deputy Director in Charge of Research) e con l'assistenza dei membri del suo gruppo di ricerca, in particolare il Dr. Jarosław Komar (Assistant Professor) e il Dr. Adam Strzep (Assistant Professor).

Infine, durante il soggiorno è stato tenuto un seminario sulle attività in corso presso INO-CNR per lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi materiali laser cristallini e ceramici.

1) Caratterizzazione di granati tipo GAGG con drogaggio Yb

L'attività svolta ha riguardato l'effettuazione di misure di caratterizzazione spettroscopica di granati con composizione $\text{Yb:Gd}_3(\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5})_5\text{O}_{12}$, con drogaggio Yb pari al 2% e 10%. L'interesse in questo materiale risiede nel fatto che la presenza simultanea di Al e Ga nel reticolo cristallino introduce un grado di disordine nel reticolo e determina l'allargamento in omogeneo delle bande di assorbimento e di emissione del drogante otticamente attivo (in questo caso Yb). I campioni sono stati cresciuti col metodo Czochralski presso le strutture dell' Accademia delle Scienze polacca. Le misure effettuate hanno riguardato in particolare:

- La misura dello spettro di emissione e del tempo di decadimento da polveri, a temperatura ambiente su campioni con drogaggio Yb 2% e 10%;
- La misura dello spettro di assorbimento, di emissione e dei tempi di decadimento da campione *bulk* con drogaggio Yb al 10% a temperatura ambiente e a temperatura criogenica (5 K).

Le misure sono state finalizzate in particolare ad individuare eventuali differenze nelle caratteristiche spettroscopiche dell' Yb ai vari livelli di drogaggio, indice di una modificazione della struttura cristallina indotta dal drogante stesso.

Le misure di emissione, sia su materiali bulk che su polveri, sono state effettuate impiegando una sorgente di tipo Oscillatore Parametrico (OPO) (Opotek mod. Opolette 355) in grado di generare impulsi laser accordabili nel vicino IR tra 900 e 970 nm, con energia di ~ 1 mJ, durata circa 5 ns, larghezza di riga ~ 7 cm^{-1} . Per la rivelazione, è stato impiegato un doppio monocromatore (GDM1000) con focale 1 mt. Per la misura dei tempi di decadimento è stato impiegato un fotomoltiplicatore IR connesso con un oscilloscopio digitale Tektronix (banda passante 500 MHz),

mentre per l'acquisizione degli spettri è stato impiegato un sensore GaAs accoppiato ad un sistema di digitalizzazione tipo *boxcar averager*.

Nelle misure su polveri, il campione è stato ottenuto mediante macinazione meccanica di una porzione della *boule* cresciuta col metodo Chzochralski; nelle misure su materiale *bulk* è stato impiegato un campione di dimensioni 10x10x2 mm , con facce lavorate otticamente.

Le misure a bassa temperatura sono state effettuate ponendo il campione *bulk* in un criostato ad elio liquido, dotato di finestre ottiche per l'illuminazione del campione e la raccolta del segnale.

L'immagine di Figura 1 mostra un dettaglio dell'apparato sperimentale impiegato per l'effettuazione delle misure qui descritte.



Figura 1 – Dettaglio dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di emissione. Sono visibili il doppio monocromatore GDM1000, il criostato (il cilindro blu verticale) con le connessioni di ingresso e uscita dell'He, e l'oscilloscopio digitale Tektronix (sulla destra).

Lo spettro di emissione da polveri a temperatura ambiente (295 K), sui campioni di Yb:GAGG con drogaggio 2% e 10% è mostrato nella Figura 2.

Lo spettro di fluorescenza mostra la caratteristica presenza di un picco principale di emissione a circa 1026 nm, e del picco attorno a 970 nm, ascrivibile alla cosiddetta *zero phonon line*. Nonostante il diverso drogaggio, i due spettri non presentano marcate differenze. Si può osservare che nel caso del campione con drogaggio al 10% l'emissione sulla *zero line* è proporzionalmente più bassa rispetto all'emissione sul picco principale a 1026 nm, in confronto alla stessa emissione

del campione con drogaggio 2%. Questo è essenzialmente dovuto al maggior effetto di riassorbimento dell'emissione a questa lunghezza d'onda, dovuto alla parziale sovrapposizione dello spettro di assorbimento e di emissione. D'altra parte, la posizione dei principali picchi di emissione coincide, indicando che il campo cristallino non è significativamente perturbato dalla accresciuta concentrazione di Yb.

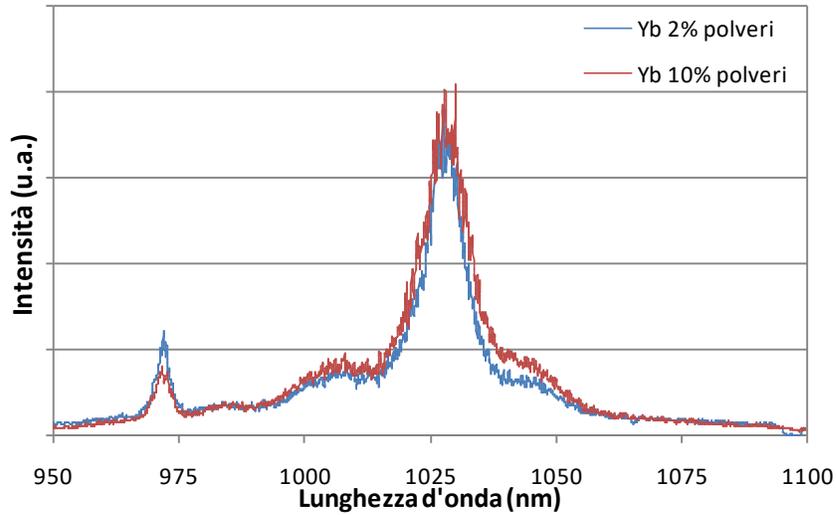


Figura 2 – Spettro di emissione da polveri per il Yb:GAGG con drogaggio 2% e 10%. Lunghezza d'onda di eccitazione 919 nm. Spettri normalizzati allo stesso valore di picco.

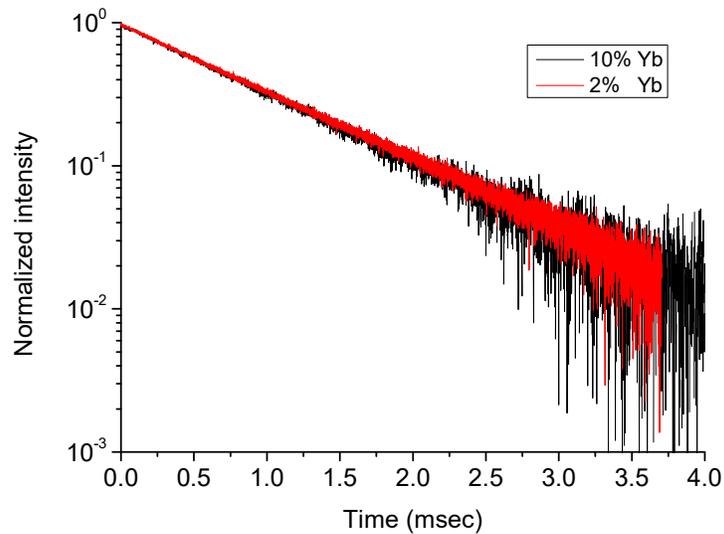


Figura 3 – Andamento del decadimento della fluorescenza da polveri per il Yb:GAGG con drogaggio 2% e 10%. Lunghezza d'onda di eccitazione 944 nm, rivelazione a 1029 nm. Andamenti normalizzati allo stesso valore di picco.

Il decadimento della fluorescenza a temperatura ambiente nei due campioni con differente drogaggio è mostrato nella Figura 3. Il tempo di decadimento della fluorescenza nei due campioni è risultato molto simile (circa 0.90 msec per il campione con 10% di drogaggio, circa 0.92 msec per il campione con il 2% di drogaggio). In considerazione del fatto che il campione con 10% di drogaggio è maggiormente affetto da effetti di *radiation trapping* questo indica che nel campione con maggiore drogaggio la vita media del livello superiore del drogante è sensibilmente più corta, suggerendo la possibile presenza di effetti di *concentration quenching* dovuti alla accresciuta concentrazione di Yb.

Per quanto riguarda il campione *bulk*, su questo campione sono state effettuate misure di spettro di assorbimento, spettro di fluorescenza e decadimento della luminescenza sia a temperatura ambiente che a basse temperature.

A bassa temperatura (5 K) il campione *bulk* con drogaggio 10% ha mostrato una vita media della fluorescenza di circa 0.92 msec, ovvero leggermente più lunga di quella riscontrata a temperatura ambiente (Figura 4). Considerando che a bassa temperatura l'effetto di *radiation trapping* è molto minore che a temperatura ambiente (a causa della minor sovrapposizione degli spettri di emissione e fluorescenza), questo indica che a bassa temperatura la vita media del livello superiore dell'Yb è sensibilmente maggiore che a temperatura ambiente. Si può quindi concludere che a bassa temperatura si ha una disattivazione almeno parziale dei canali di decadimento non radiativo del livello eccitato dell' Yb.

Lo spettro di fluorescenza del campione *bulk* con drogaggio Yb 10% acquisito a bassa temperatura (5 K) è mostrato nella Figura 5. Si può notare che la larghezza a mezza altezza del picco principale è sensibilmente minore (6.4 nm) rispetto alla larghezza a mezza altezza riscontrata a T ambiente (si veda Figura 2), pari a circa 13.5 nm, a causa dell'effetto di diminuzione della temperatura. Inoltre, la riduzione della larghezza dello spettro porta in evidenza una struttura fine

del picco principale, indicando la possibile presenza di almeno due siti cristallografici distinti per l'Yb (possibilmente corrispondenti a siti cristallini con preponderanza di Al o di Ga tra i primi vicini).

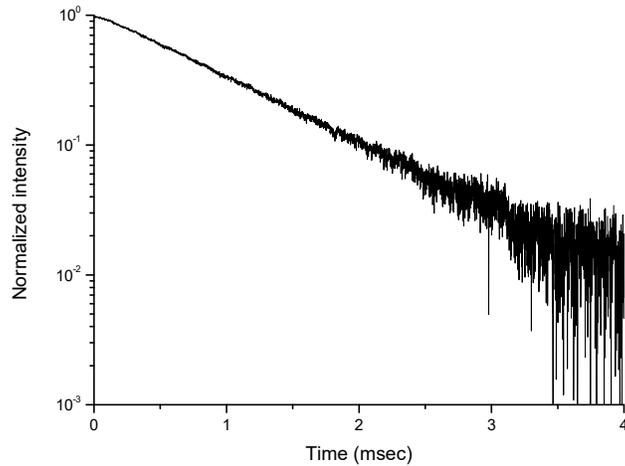


Figura 4 – Andamento del decadimento della fluorescenza da polveri per il Yb:GAGG con drogaggio 10%. Lunghezza d'onda di eccitazione 944 nm, rivelazione a 1029 nm.

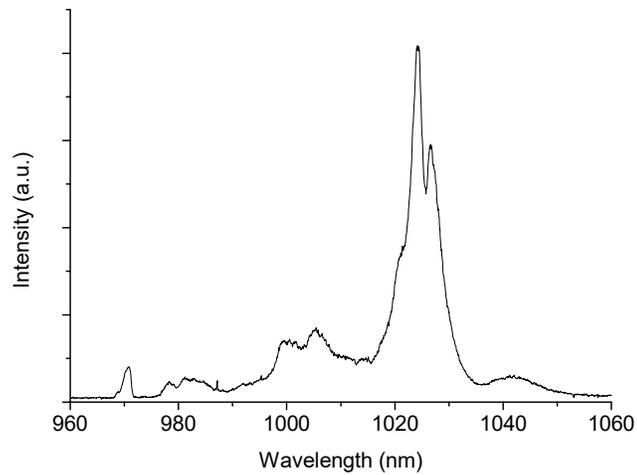


Figura 5 –Spettro di fluorescenza del campione Yb:GAGG bulk con drogaggio 10%, a T=5K, con eccitazione a 932 nm.

Dall'indagine effettuata, si può concludere che nel GAGG le caratteristiche spettroscopiche dell' Yb non cambiano in modo significativo al variare della concentrazione di quest'ultimo, e in particolare non si evidenzia la formazione di nuovi siti cristallografici all'aumentare della concentrazione di Yb. In termini di applicazioni laser, ci si attende quindi che le prestazioni laser

del materiale ad alto drogaggio siano confrontabili con quelle del materiale a basso drogaggio, che ha già mostrato caratteristiche interessanti. Un elemento potenzialmente critico è dovuto all'insorgere di effetti di *concentration quenching* che potrebbero rivelarsi sfavorevoli all'azione laser. Questi aspetti verranno ulteriormente investigati nel prosieguo della collaborazione tra INO e INTiBS.

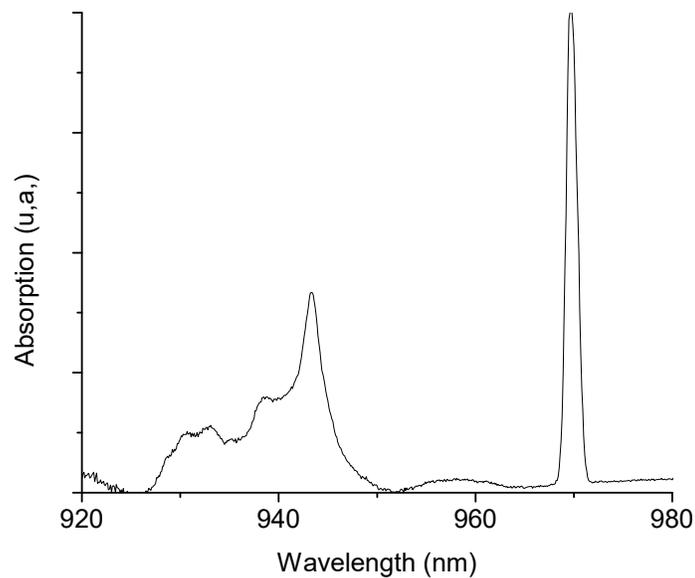


Figura 6 – Spettro di assorbimento del campione Yb:GAGG bulk con drogaggio 10%, a T=5 K

2) Indagine preliminare sulle proprietà ottiche di ortosilicati di Gadolinio e Lutezio con vari droganti, per possibili applicazioni laser;

Durante il soggiorno presso INTiBS è stata delineata una attività comune di ricerca volta alla caratterizzazione delle proprietà spettroscopiche e delle caratteristiche di emissione laser di cristalli disordinati appartenenti alla classe dei cosiddetti ortosilicati, con formula generica M_2SiO_5 . Di particolare interesse risultano le formulazioni di tipo $(Gd_xLu_{1-x})_2SiO_5$ (GLSO), in cui il catione

trivalente è costituito da percentuali variabili di Gd e Lu, dando origine a soluzioni solide con struttura cristallina disordinata.

E' noto in letteratura che questo tipo di composizione è un interessante ospite per ioni di terre rare trivalenti (in particolare Yb, Er e Tm) per la realizzazione di materiali luminescenti e laser. Una peculiarità di questo tipo di materiali è la presenza di due possibili siti cristallografici che possono ospitare lo ione trivalente, con differente simmetria. Questo determina una differente struttura dei livelli dello ione otticamente attivo, con conseguente allargamento delle bande di emissione e di assorbimento. Ci si attende che la struttura disordinata possa introdurre un ulteriore allargamento inhomogeneo della struttura dei livelli, con ulteriore allargamento di banda dello ione otticamente attivo.

In questo contesto, l'ortosilicato di Lutezio (LSO) si è già dimostrato un ospite molto interessante, sebbene presenti alcuni svantaggi, legati alla elevata temperatura di fusione e al costo relativamente alto delle polveri di Lutezio. Per contro, l'ortosilicato di Gadolinio (GSO) presenta scarse caratteristiche meccaniche che lo rendono inadatto come materiale laser. Ci si attende che l'uso di composizione miste con varie percentuali di Lu e Gd possa ovviare agli inconvenienti mostrati dalle due composizioni pure.

Durante il soggiorno presso INTiBS è stata svolta un'indagine preliminare sulle caratteristiche strutturali di tali ortosilicati, impiegando campioni già in possesso di INTiBS. In particolare, si è verificato che l'aggiunta di una percentuale superiore al 17% di Lu al GSO provoca una variazione della struttura cristallina di quest'ultimo dal gruppo di sp. P21/c al gruppo C2/c proprio del LSO. Questo provoca un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale rispetto al GSO, rendendole più simili a quelle del LSO.

E' stata quindi pianificata un'attività di indagine su questa classe di materiali. In particolare si intende studiare le caratteristiche spettroscopiche e di emissione laser di varie terre rare

trivalenti, in particolare Yb per emissione intorno a 1 μm , Er per emissione intorno a 1.6 μm , Tm per emissione intorno a 2 μm , e Sm per emissione intorno a 600 nm. Inoltre, si intende studiare l'effetto delle differenti composizioni (rapporto Gd/Lu) sulle proprietà spettroscopiche dei droganti in esame.

Inoltre, è stato progettato il metodo di misura che permetterà di determinare l'orientamento degli assi dielettrici dei campioni: questa caratterizzazione è necessaria perché questi materiali sono otticamente anisotropi, così che le proprietà di assorbimento e fluorescenza dipendono dalla direzione della polarizzazione rispetto agli assi dielettrici stessi. Questa caratterizzazione è pertanto fondamentale per le successive misure spettroscopiche e di caratterizzazione di emissione laser.

La caratterizzazione verrà effettuata mediante misure di tipo polarimetrico, e di dispersione ottica su prismi ottenuti tagliando i campioni secondo orientamenti noti rispetto agli assi cristallini. Date le caratteristiche di simmetria del materiale saranno necessari almeno due prismi per ciascuna composizione, per ottenere in modo non ambiguo la determinazione dell'orientamento degli assi dielettrici.

3) Discussione su possibili iniziative su progetti di interesse comune. Preparazione di proposta per il bando per progetti bilaterali CNR-PAN 2017-2019.

Nel periodo immediatamente precedente all'inizio del soggiorno è stato emesso il bando per progetti bilaterali tra il CNR e l'Accademia delle Scienze della Polonia, per il triennio 2017-2019. Il bando aveva scadenza 2/12/2016.

L'attività di definizione di attività progettuali comuni si è quindi focalizzata sulla preparazione di una proposta congiunta dei due Istituti coinvolti per la partecipazione a tale bando.

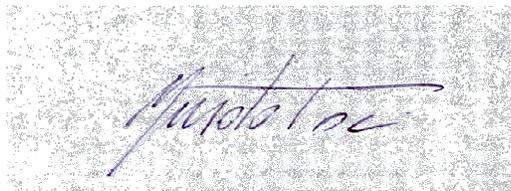
In continuità con le attività intraprese nell'ambito della partecipazione al programma STM 2016, la proposta è volta allo studio e allo sviluppo di nuove formulazioni di cristalli per applicazioni laser, in particolare con formulazione $\text{Re}^{3+}:\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_5\text{O}_{12}$ e $\text{Re}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Lu}_{(1-x)})_2\text{SiO}_5$, (Re = Yb, Tm, Er, Sm), e per valutare le loro proprietà spettroscopiche e laser. Più in dettaglio, il progetto è rivolto a condurre uno studio sistematico dell'impatto delle varie composizioni e livelli dopanti sulla struttura cristallina e sulle proprietà spettroscopiche degli ioni di emissione di laser. Questo al fine di individuare le composizioni e i livelli di drogaggio più adatti differenti applicazioni laser, in termini di caratteristiche spettroscopiche e parametri termomeccanici; in particolare la parte di caratterizzazione delle proprietà laser sarà dedicata alla determinazione delle caratteristiche di potenza di uscita, efficienza, accordabilità dell'emissione, impatto del carico termico, e potenzialità per la generazione di impulsi ultracorti.

La ripartizione delle attività del progetto prevede che INTiBS si occupi della preparazione dei campioni di materiali e della loro caratterizzazione spettroscopica, mentre INO si occuperà della effettuazione delle caratterizzazioni ottiche e soprattutto della effettuazione delle caratterizzazioni relative all'emissione laser.

La proposta è stata sottoposta al CNR e al PAN nei limiti di tempo previsti, ed è attualmente in corso di valutazione.

Sesto Fiorentino, 29/12/2016

Dr. Guido Toci

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Guido Toci", is centered on a light gray, textured background.