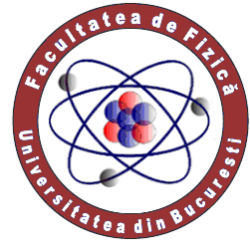




UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică



Mădălin GRECULEASA

MONOCRISTALE OPTIC NELINIARE EFICIENTE DE TIP BORAT
CRESCUTE PRIN METODA CZOCHRALSKI PENTRU SURSE LASER ÎN
INFRAROȘU APROPIAT ȘI VIZIBIL

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific
Dr. Vasile - Șerban GEORGESCU, C.Ș. I

București, 2024

INVITAȚIE

.....
Sunteți invitat(ă) în data de 18 octombrie 2024, orele 11⁰⁰, în Sala de Ședințe a Facultății de Fizică, să participați la susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul:

MONOCRISTALE OPTIC NELINIARE EFICIENTE DE TIP BORAT CRESCUTE
PRIN METODA CZOCHRALSKI PENTRU SURSE LASER IN INFRAROSU
APROPIAT SI VIZIBIL.

elaborată de **drd. Mădălin GRECULEASA**

Comisia este formată din:

Președinte	Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE	Facultatea de Fizică, Universitatea București
Conducător Științific:	C.Ș. I Dr. Vasile-Șerban GEORGESCU	Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației
Referenți	C.Ș. I Dr. Lucian GHEORGHE	Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației
	Conf. Univ. Dr. Cristina CÎRTOAJE	Facultatea de Științe Aplicate, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
	Prof. Univ. Dr. Eugen OSIAC	Universitatea de Medicină și Farmacie din Craiova

Mulțumiri

La finalizarea acestei teze de doctorat, sunt plin de recunoștință imensă și apreciere pentru sprijinul și îndrumarea incredibilă pe care le-am primit de-a lungul acestei călătorii.

În primul rând, exprim cele mai profunde mulțumiri conducătorului științific, C.Ș. I Dr. Vasile - Șerban GEORGESCU pentru viziunea și angajamentul care au fost esențiale în modelarea acestei teze de doctorat. Am o profundă datorie de recunoștință față de mentorul meu, C.Ș. I Dr. Lucian GHEORGHE pentru sprijinul, răbdarea și încurajarea neclintită care m-au menținut motivat și inspirat la fiecare pas, ceea ce a făcut posibilă această realizare.

Aș dori să-mi exprim sincera apreciere membrilor comisiei: Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE (Facultea de Fizică, Universitatea din București), președinte comisie, C.Ș. I Dr. Vasile - Șerban GEORGESCU (Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației), conducător științific, precum și domnilor referenți C.Ș. I Dr. Lucian GHEORGHE (Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației), Conf. Univ. Dr. Cristina CÎRTOAJE (Facultatea de Științe Aplicate, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București) și Prof. Univ. Dr. Eugen OSIAC (Universitatea de Medicină și Farmacie din Craiova).

De asemenea aș dori să mulțumesc colegilor din grupul de creșteri de monocristale, Dr. Alin BROASCĂ, Dr. Flavius VOICU și Laurențiu CHIRCUȘ, pentru camaraderia, sprijinul și entuziasmul care au făcut ca această călătorie să fie nu numai productivă, ci și cu adevărat distractivă. Mulțumiri doamnei C.Ș. II Dr. Cristina GHEORGHE și doamnei Dr. Ștefania HĂU pentru măsurătorile spectroscopice, domnului Dr. George STANCIU pentru măsurătorile de difracție de raze X, domnului C.Ș. I Dr. Nicolai PAVEL, șeful laboratorului ECS al INFLPR, doamnei Dr. Gabriela CROITORU și doamnei Dr. Cătălina BRÎNDUȘ pentru realizarea experimentelor laser.

De asemenea, sunt profund recunoscător prietenilor mei, a căror companie și încurajare mi-au oferit puterea de a persevera. Crediința lor neclintită în mine și disponibilitatea lor de a mă asculta au fost o sursă de mare confort și motivație.

În cele din urmă, mulțumesc din suflet familiei mele pentru dragostea necondiționată, răbdarea și sprijinul care au fost temelia pe care am construit această călătorie. De asemenea, am un gând special pentru mama mea, care a murit în 2015, prin urmare, nu a putut fi alături de mine în această lungă călătorie de finalizare a tezei mele de doctorat. Cu toate acestea, am purtat-o cu mine în fiecare cuvânt scris, în fiecare idee explorată și în fiecare provocare depășită de-a lungul acestei călători.

Această teză este un punct culminant nu numai al eforturilor mele, ci și al sprijinului colectiv și al îndrumării tuturor acestor oameni remarcabili.

Cuprins

Introducere	3
I. Elemente de Optică Neliniară (NLO)	7
II. Noțiuni fundamentale de creștere a monocristalelor prin metoda Czochralski, spectroscopie optică și emisie laser	9
III. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.721}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.781}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (4,6 at.%)	13
IV. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.64}\text{Nd}_{0.023}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3 at.%)	25
V. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.730}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.445}\text{Sc}_{2.797}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (3,5 at.%)	29
VI. Concluzii generale și perspective	35
VII. Bibliografie	37
VIII. Lista contribuțiilor proprii	43
VIII.1 Lucrări publicate în reviste	43
VIII.1.2 Lucrări publicate în reviste cotate ISI relevante pentru teză	43
VIII.1.3 Reviste non-ISI	44
VIII.2 Brevete	44
VIII.3 Lucrări prezentate la conferințe	45

Introducere

În 1917, Albert Einstein [1] a pus bazele fizicii laserelor prin elaborarea mecanismului cuantic care stă la baza efectului de emisie stimulată, creând astfel baza pentru toată tehnologia laser pe care o folosim astăzi. În 1954, Charles Townes și Arthur Schalow au creat primul maser (amplificare cu microunde prin emisie stimulată de radiație) [2]. În decembrie 1958, aceiași autori au raportat posibilitatea acțiunii maserului în spectrul infraroșu și vizibil, pe care Gordon Gould l-a numit mai târziu LASER (amplificarea luminii prin emisie stimulată de radiație) [3]. În 1960, Theodore Maiman a construit primul laser cu mediu activ în stare solidă [4]. De atunci, laserele au continuat să evolueze și să schimbe viețile oamenilor din întreaga lume. În anii 1970, oamenii de știință au găsit o modalitate de a utiliza laserele în gravarea cipurilor de siliciu [5]. În anii 1980, i-au folosit pentru a face posibilă operația cu laser a ochilor [6]. În tot acest timp, tehnologia laser a continuat să crească în aplicații precum fotolitografie [5,7], medicină [8,9], industria auto [10,11], cercetare sau în domeniul militar [12,13]. Va fi interesant să vedem cât de mult o poate împinge știința în următorii 100 de ani. Pentru a îndeplini cât mai multe dintre posibilele aplicații ale laserelor, lungimea de undă de emisie laser trebuie să acopere un interval spectral larg, de la infraroșu (IR) la ultraviolet (UV), trecând prin domeniul vizibil (VIS). În prezent, există foarte puține lasere cu mediu activ solid cu emisie directă în domeniul VIS, acestea rezumându-se la laserii acordabili [14-16] și la cei bazați pe ioni trivalenți Pr sau Tb [17-20]. O metodă alternativă de obținere a surselor laser eficiente în domeniul VIS se bazează pe conversia de frecvență în monocristale optic neliniare (NLO) adecvate emisiei laser în infraroșu cu eficiență ridicată [21]. Prin urmare, monocristalele NLO sunt esențiale pentru dezvoltarea surselor laser în intervalele spectrale în care laserele actuale nu există sau performează slab, prin conversia de frecvență a laserelor cu mediu activ solid binecunoscute în prezent. Una dintre caracteristicile esențiale ale monocristalelor NLO dopate cu ioni activi laser constă în capacitatea lor de a genera atât emisie laser directă cât și emisie laser la noi lungimi de undă bazate pe diverse procese NLO. Astfel, cercetările efectuate au evidențiat două posibilități principale de a obține emisie laser în domeniul VIS: (i) prin generarea armonicii a doua (SHG) intra-cavitate sau extra-cavitate în monocristale NLO ale emisiei laser în infraroșu apropiat (NIR), (ii) în sisteme integrate, prin autodublarea de frecvență (SFD) a emisiei laser în NIR a monocristalelor NLO dopate cu ioni activi laser.

Un monocristal bifuncțional (laser și NLO) trebuie să îndeplinească simultan mai multe criterii, printre care: fereastră de transparență la lungimile de undă de interes, eficiență cuantică ridicată, conductivitate termică bună, coeficienți NLO mari, eficiență de absorbție ridicată la lungimea de undă de pompaj, emisie laser eficientă în domeniul NIR, precum și proprietăți NLO intrinseci care să permită obținerea acordului de fază între unda fundamentală și armonica a doua. Până în prezent, au fost depuse multe eforturi atât pentru a dezvolta noi monocristale NLO cât și pentru a optimiza proprietățile NLO ale celor actual cunoscute. De asemenea, mai multe clase de monocristale NLO, cum ar fi niobații, fosfații și borații, au fost descoperite și investigate ca și convertoare de frecvență. Cu toate acestea, nu toate sunt suficient de bune pentru aplicații practice. Unele dintre cele mai importante monocristale NLO actual utilizate în aplicațiile comerciale curente includ KTiOPO_4 (KTP) [22], KH_2PO_4 (KDP), KD_2PO_4 (DKDP), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) [23], $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) [24], LiB_3O_5 (LBO), LiNbO_3 [25]. Fiecare dintre acestea

este utilizat pentru conversia frecvenței în sisteme laser compatibile specifice. În esență toate aceste monocristale au topire incongruentă, cu excepția LiNbO_3 , așa că toate acestea pot fi crescute doar prin metoda creșterii din flux, ceea ce le face destul de costisitoare și limitate ca dimensiune. Uneori, chiar și puritatea monocristalului obținut este îndoielnică.

Rezultatele experimentale au demonstrat că o adevărată sursă de monocristale cu proprietăți NLO adecvate o constituie compușii de tip borat [26,27]. De fapt, majoritatea monocristalelor NLO descoperite în ultimii 15 ani sunt compuși de tip borat, cum ar fi $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, BiB_3O_6 , $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (RCOB, R = Gd, Y, La) [28-34] $\text{LnMe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = lantanide, Me = Al, Ga, Sc) [35,36]. În prezent, sunt cunoscute două familii de monocristale de tip borat ce se topesc congruent sau pot include compuși cu topire congruentă: oxiborații de calciu și pământuri rare RCOB și borații binari $\text{LnMe}_3(\text{BO}_3)_4$ cu structură de tip huntit [37]. În această direcție, este important de menționat că monocristalele cu topire congruentă sau nu foarte îndepărtată de topirea congruentă pot fi crescute prin metoda Czochralski, una dintre puținele metode de creștere care permite obținerea de monocristale cu dimensiuni mari și calitate optică înaltă. Astfel, un interes deosebit pentru cele două familii de monocristale mai sus menționate rezultă din potențialele lor aplicații în optica neliniară și ingineria laser [35, 38-41]. Pe baza teoriei grupurilor anionice [42], este de așteptat ca borații trigonali de tip huntit să aibă proprietăți NLO excelente ca urmare a configurației lor structurale favorabile, care conține grupări anionice $(\text{BO}_3)^{3-}$ aliniate paralel. Cel mai cunoscut membru al acestei familii este monocristalul $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) deoarece prezintă cei mai mari coeficienți neliniari și, de asemenea, cel mai înalt prag de distrugere laser [24,43]. Cu toate acestea, impedimentul major în dezvoltarea monocristalului YAB pentru conversia de frecvență îl constituie dificultatea de creștere a acestuia cu dimensiuni mari și calitate ridicată. Din cauza topirii sale incongruente, monocristalul YAB poate fi crescute doar prin metoda creșterii din flux. Pentru a se evita această problemă de creștere, eforturile au fost direcționate către dezvoltarea derivaților înrudiți de tip huntit pe bază de Sc - $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ [36,44]. Borații $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ cristalizează în diferite forme alotropice în funcție de raportul dintre razele ionice ale Ln și Sc ($r_{\text{Ln}}/r_{\text{Sc}}$). De exemplu, compusul $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ - LSB (Ln = La) este centrosimetric (structură monoclinică, grup spațial $C2/c$) [45] și, prin urmare, susceptibilitatea neliniară de ordinul doi ($\chi^{(2)}$) este nulă. Pe de altă parte, compusul $\text{GdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ - GSB (Ln = Gd) este izostructural cu mineralul huntit $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ necentrosimetric (structură trigonală, grup spațial $R32$) și permite efecte neliniare de ordinul doi ($\chi^{(2)} \neq 0$) [46]. Recent s-a demonstrat că structura monoclinică a LSB poate fi convertită la forma trigonală prin doparea cu ioni de lantanide cu rază ionică mai mică decât cea a La, de exemplu $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ [47], $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ (LYSB) [48], $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ (LLSB) [49], care induce modificări ale structurii pentru anumite niveluri specifice de dopaj (valori ale parametrului compozițional „x”). Un alt exemplu foarte cunoscut este cel al monocristalului YAB dopat cu Nd - $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB) [50]. Astfel, parametrul compozițional „x” joacă un rol cheie în conversia structurii monoclinice ($C2/c$) în cea trigonală ($R32$). Deși monocristalul LSB are un comportament incongruent la topire, acesta a fost crescut cu succes prin metoda Czochralski de către Ivonina și colaboratorii, pentru prima dată [51]. În continuare, diverse monocristale LSB dopate sau codopate cu ioni de pământuri rare au fost crescute prin metoda Czochralski [36]. În funcție de raportul dintre razele ionice ale cationilor situați în pozițiile de La și raza ionilor Sc, monocristalele obținute au avut structuri cristaline diferite. De asemenea, a fost demonstrat că este necesar un exces de LaBO_3 (sau o deficiență de borat de scandiu) în compoziția topiturii pentru a se obține monocristale

de calitate bună. Recent, monocristalul LSB dopat cu Gd - $(La_{1-x}Gd_x)Sc_3(BO_3)_4$ cu structură de tip huntit a fost crescut prin metoda creșterii din flux dintr-o compoziție inițială a topiturii corespunzătoare parametrului compozițional $x = 0,4$ [52], demonstrând astfel rolul determinant al acestuia.

În domeniul laserelor cu medii active în stare solidă pompate cu diode laser (DPSS), doi ioni de pământuri rare sunt dominanți, ionul neodimiu (Nd) și ionul yterbiu (Yb) [53,54]. Ionul lantanid care a fost cel mai des folosit pentru a se obține emisie laser în domeniul vizibil prin procese de autodublare de frecvență (SFD) este ionul Nd^{3+} , studiat și în contextul acestei teze de doctorat. Nivelurile sale energetice permit emisii laser în domeniul infraroșu apropiat (NIR) la lungimile de undă $0,9 \mu m$, $1,06 \mu m$ și $1,3 \mu m$, corespunzătoare tranzițiilor ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ și respectiv ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [55]. Conform procesului de generare a armonicii a doua (SHG), aceste emisii laser în NIR pot fi convertite în emisii laser în domeniul VIS cu ajutorul unui monocristal NLO dublor de frecvență. Prin urmare, emisiile laser în NIR menționate pot fi convertite în emisii în albastru, verde și respectiv roșu [56-58].

În acest context, este foarte important de găsit un monocristal gazdă pentru ionii Nd^{3+} care să permită încorporarea de concentrații mari de ioni Nd^{3+} și totodată să evite apariția fenomenului de stingere a emisiei (quenching) ionilor Nd^{3+} , fenomen întâlnit în mod obișnuit în monocristalele dopate cu ioni Nd^{3+} , ca urmare a proceselor de transfer de energie dintre aceștia. Datorită structurii cristaline distinctive a monocristalelor de tip huntit, ionii dopanți Nd^{3+} sunt poziționați în poziții cristaline suficient de îndepărtate una de cealaltă, iar în plus aceștia sunt separați de grupările BO_3 . În această direcție, teza de doctorat își propune să aprofundeze relația complexă dintre creșterea prin metoda Czochralski a monocristalelor bifuncționale de tip huntit dopate cu ioni Nd^{3+} și proprietățile NLO și de emisie laser ale acestora. Studiul efectuat cuprinde analize teoretice, metodologii experimentale și aplicații practice, oferind o înțelegere cuprinzătoare a relației structură - proprietăți - funcționalitate, în scopul îmbunătățirii capacităților actuale ale monocristalelor bifuncționale (laser și NLO), și implicit, a optimizării și extinderii tehnologiilor laser.

În cadrul tezei de doctorat sunt investigate monocristalele de tip $La_xGd_ySc_{4-x-y}(BO_3)_4$ dopate cu ioni Nd^{3+} (LGSB:Nd) ca noi monocristale bifuncționale cu topire aproape congruentă ce pot fi crescute cu dimensiuni mari și calitate înaltă prin metoda Czochralski. Teza se concentrează pe creșterea monocristalelor și investigarea proprietăților structurale, optice, spectroscopice și de emisie laser ale monocristalelor obținute.

Teza este structurată în șase capitole, primele două abordează aspectele teoretice, următoarele trei prezintă investigațiile experimentale efectuate, iar în ultimul capitol sunt prezentate concluziile generale. Capitolul I cuprinde o introducere în optica neliniară care descrie succint proprietățile pe care trebuie să le îndeplinească un monocristal NLO. Capitolul II continuă cu noțiuni fundamentale de creștere a monocristalelor prin metoda Czochralski, spectroscopie optică și emisie laser. Următoarele trei capitole descriu partea experimentală a tezei în care sunt prezentate investigațiile și rezultatele obținute pe monocristalele LGSB:Nd (4,6 at.%) - capitolul III, LGSB:Nd (2,3 at.%) - capitolul IV, și respectiv LGSB:Nd (3,5 at.%) - capitolul V. Capitolul VI prezintă concluziile generale ale tezei de doctorat și perspectivele viitoare.

I. Noțiuni teoretice de optică neliniară (NLO)

Interacțiunea luminii cu materia se manifestă prin crearea unor dipoli electrici oscilatori, fenomen care poartă numele de polarizare. Atunci când unda incidentă are o amplitudine mică, polarizarea, de aceeași frecvență cu unda incidentă, este sursa unui câmp electromagnetic care oscilează la aceeași frecvență. Atunci există proporționalitate între câmpul electric și polarizarea mediului descrisă de relația:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.1)$$

unde, \vec{P} este polarizarea, ϵ_0 - permitivitatea vidului, χ este susceptibilitatea dielectrică, iar \vec{E} este câmpul electric al unde incidente. Sarcinile care se deplasează sunt electronii legați de atomi. Dacă aceștia se deplasează puțin în raport cu nucleul, forța de revenire va fi liniară. Polarizarea este direct proporțională cu $\chi \vec{E}$. Pe de altă parte, atunci când intensitatea câmpului electric crește, deplasarea sarcinilor este de ordinul mărimii dimensiunilor atomului, iar forța de revenire a electronilor nu mai este proporțională cu abaterea de la poziția de echilibru. În loc să avem o relație liniară simplă $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ (χ este un tensor), avem relația [59]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(4)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + etc) \quad (1.2)$$

unde $\chi^{(1)}$ este susceptibilitatea liniară și corespunde unor proprietăți optice liniare (indice de refracție, absorbție, birefringență).

Materialele neliniare sunt caracterizate prin parametrii $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ și $\chi^{(4)}$ care sunt susceptibilitățile neliniare de ordinul doi, trei și, respectiv, patru.

$\chi^{(2)}$ este responsabil pentru toate efectele de ordinul doi:

- Generarea sumei de frecvență (SFG): este un proces optic neliniar de ordinul doi prin care doi fotoni cu frecvențele ω_1 și ω_2 sunt absorbiți virtual rezultând emisia unui alt foton cu frecvența $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Schema procesului de SFG este prezentată în Figura 1.1.

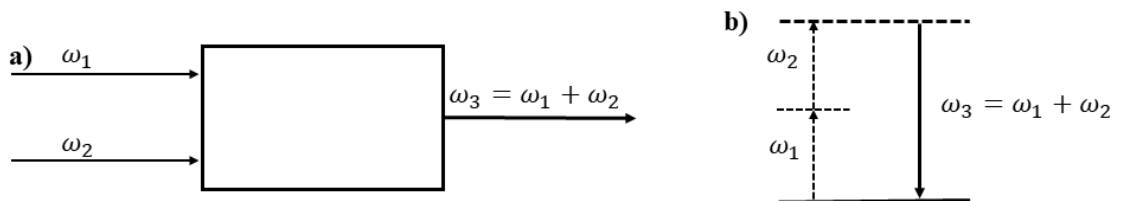


Figura 1.1: Reprezentarea schematică a SFG din punct de vedere al materialului (a) și din punct de vedere energetic (b)

În cazul particular $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, are loc procesul de generarea armoniciei a doua (SHG) prin care sunt absorbiți virtual doi fotoni cu aceeași frecvență ω și rezultă emisia unui foton cu frecvență dublă 2ω .

Solidele centrosimetrice au un coeficient $\chi^{(2)} = 0$, adică această clasă de materiale nu va putea produce emisie prin conversie de frecvență de ordinul doi. Prin urmare, ne-au interesat exclusiv materialele necentrosimetrice.

Monocristalele pot fi clasificate în două categorii, uniaxiale sau biaxiale

Monocristale uniaxiale

Monocristalele hexagonale, trigonale și tetragonale formează împreună clasa monocristalelor uniaxiale și sunt caracterizate de 2 indici de refracție principali $n_x = n_y = n_o$ și $n_z = n_e$, unde n_o se numește indicele de refracție ordinar, iar n_e se numește indicele de refracție extraordinar [60].

Diferența dintre n_o și n_e se numește birefrință, Δn , iar această mărime condiționează multe caracteristici ale monocristalelor optic neliniare.

Sunt posibile două cazuri în clasa monocristalelor uniaxiale:

- ✓ Uniaxial pozitiv cu $n_o < n_e$;
- ✓ Uniaxial negativ cu $n_o > n_e$.

➤ Monocristale biaxiale

Monocristalele ortorombice, monoclinice și triclinice formează împreună clasa monocristalelor biaxiale, ce se caracterizează prin trei indici de refracție, $n_x \neq n_y \neq n_z$. Prin analogie cu monocristalele uniaxiale, monocristalele biaxiale pot fi:

- ✓ Biaxial pozitive: când indicele de refracție cu valoare maximă corespunde direcției unghiului bisectoarei unghiului ascuțit dintre cele două axe optice;
- ✓ Biaxial negative: când indicele de refracție cu valoare maximă corespunde direcției unghiului bisectoarei unghiului obtuz dintre cele două axe optice.

II. Noțiuni fundamentale de creștere a monocristalelor prin metoda Czochralski, spectroscopie optică și emisie laser

Metoda Czochralski, concepută de omul de știință polonez Jan Czochralski în 1916 [61], este o tehnică de bază pentru creșterea monocristalelor de dimensiuni mari și cu calitate optică înaltă, depășind alte tehnici în ceea ce privește scalabilitatea și randamentul metodei. De-a lungul timpului, metoda Czochralski a fost adaptată pentru o gamă largă de compuși, incluzând, dar fără a se limita la semiconductori, oxizi și fluoruri [62-65].

Principiul de bază al metodei Czochralski implică topirea materiilor prime constituente (materialul de pornire) într-un creuzet. După topire, un germene monocristalin (sămânța) care este susținut de o tijă este adus în contact cu topitura din creuzet. Odată ce echilibrul termodinamic este realizat, germenele este tras pe verticala în sus, iar simultan este rotit în jurul propriei axe. Ansamblul acestor acțiuni permite formarea controlată a monocristalelor prin valorificarea condițiilor precise ale echilibrului termodinamic.

Montajul termic utilizat la creșterea monocristalelor prin metoda Czochralski este prezentat în Figura 2.1. Un creuzet din iridiu/platină care conține materia primă sintetizată este poziționat într-un ansamblu termic refractar pentru a se limita pierderile de căldură înspre exterior. Pentru a topi materia primă, creuzetul este apoi încălzit prin inducție electromagnetică cu ajutorul unei bobine de inducție. Germenele monocristalin, cu ajutorul căruia se inițiază creșterea, este atașat de tija de tragere care în același timp se și rotește pentru a se asigura o bună omogenizare a topiturii. Post încălzitorul are rolul de limita pierderile de căldură în sus (de deasupra topiturii) și, totodată, de a controla gradientul de temperatură din monocristalul crescut, în scopul reducerii tensiunilor termice pe parcursul răcirii sale.

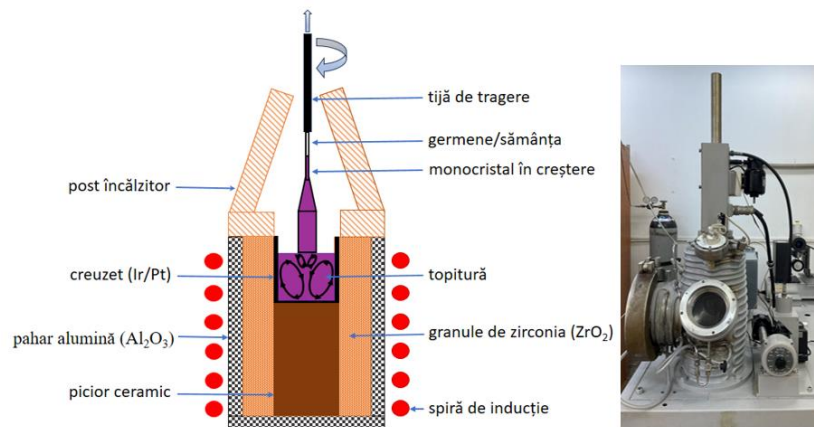


Figura 2.1: Schema montajului termic Czochralski și fotografia instalației de creștere

Creșterea de monocristale prin metoda Czochralski implică o serie de etape bine stabilite, menite să asigure succesul creșterii, după cum urmează:

- ✓ Topirea materiei prime

Procesul începe prin topirea materiilor prime constituente într-un creuzet de iridiu, platina sau grafit, în funcție de temperatura de topire a monocristalului. Creuzetul trebuie

să aibă o temperatură de topire semnificativ mai mare decât cea a monocristalului și în același să nu reacționeze cu topitura.

- ✓ Punerea în contact al germenului cu topitura (amorsarea).

În urma procesului de topire, un germene monocristalin cu orientarea cristalografică dorită, care va fi transferată monocristalului de crescut, este pus în contact cu topitura. Germenele este susținut de-o tijă care poate fi simultan rotită și translatată pe verticală în sus. Această etapă este crucială deoarece temperatura topiturii trebuie controlată foarte fin pentru a se evita topirea germenului.

- ✓ Creșterea monocristalului

După amorsare, germenul este tras pe verticală în sus și în același timp rotit pentru obținerea unei omogenizări eficiente a topiturii. Temperatura topiturii la interfața germene-topitură trebuie controlată fin astfel încât să fie ușor sub punctul de topire al germenului, ceea ce va determina în continuare aderarea topiturii la germene prin solidificare, marcând astfel debutul creșterii monocristalului. Pe parcursul creșterii, topitura cristalizează în mod controlat pe monocristalul în creștere menținând orientarea cristalografică a germenului.

- ✓ Răcirea monocristalului

Odată ce monocristalul a atins dimensiunea/lungimea dorită, procesul de creștere este oprit prin întreruperea contactului monocristalului cu topitura. După această etapă, atât monocristalul crescut cât și tot monajul termic este răcit foarte lent pentru a se evita orice șoc termic care ar putea induce formarea de dislocații sau fisuri în monocristal.

Calitatea monocristalului obținut prin metoda de creștere Czochralski depinde de diverși factori cum sunt: puritatea materiilor prime, precizia în controlul temperaturii, vitezei de tragere și de rotație a monocristalului, natura și puritatea atmosferei de creștere din incinta instalației. Avantajul major al metodei de creștere Czochralski este că permite obținerea de monocristale cu dimensiuni mari, puritate ridicată și cât mai puține defecte de creștere. Pe tot parcursul procesului de creștere, temperatura topiturii, viteza de tragere, viteza de rotație și atmosfera de creștere trebuie controlate cu foarte mare precizie. Acești parametri sunt cruciali pentru creșterea unui monocristal cu dimensiunea, morfologia și calitatea dorită. Gradientii de temperatură orizontali și verticali în montajul termic utilizat afectează definitiv atât rata de creștere cât și proprietățile structurale ale monocristalului crescut.

În cadrul metodei de creștere Czochralski a monocristalelor, parametrii implicați sunt clasificați în două categorii principale: parametrii geometrici și parametrii de creștere.

- ✓ Parametrii geometrici

Parametrii geometrici, se referă direct la configurația spațială a monocristalului, cuprinzând atributele sale de formă și dimensiune. Pe baza geometriei monocristalului, acesta este compus din patru părți distincte: gât, umăr, corp și picior, prezentate schematic în Figura 2.2.

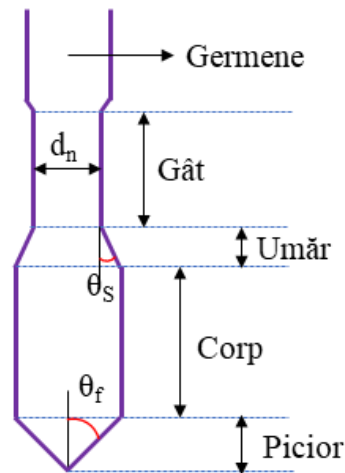


Figura 2.2: Parametri geometrici care definesc forma monocristalului

✓ Parametrii de creștere

Vitezele de tragere și rotație sunt parametrii de creștere esențiali care afectează în mod direct dimensiunea și calitatea monocristalului obținut. Asigurarea creșterii uniforme a monocristalului, minimizând în același timp defectele de creștere, necesită o monitorizare vigilentă și un control exact al gradientilor de temperatură orizontali și verticali.

Un control precis atât al vitezei de tragere cât și al vitezei de rotație, determină minimizarea defectelor structurale și totodată asigură o segregare cât mai uniformă a dopantului în monocristal.

III. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.721}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.781}(\text{BO}_3)_4$ -LGSB:Nd (4,6 at.%)

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind creșterea prin metoda Czochralski și caracterizarea monocristalului laser și optic neliniar LGSB:Nd (4,6 at.%). Ansamblul rezultatelor prezentate constituie o analiză completă a proprietăților optice liniare și neliniare, precum și de emisie laser în domeniul NIR ale monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%). Rezultatele obținute recomandă monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) pentru utilizarea cu succes în diverse aplicațiile practice [66].

Având în vedere că monocristale de tip $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ (LGSB) au topire incongruentă [104], compoziția inițială a topiturii, precum și condițiile experimentale pentru creșterea monocristalelor LGSB dopate cu Nd (LGSB:Nd) prin metoda Czochralski, trebuie optimizate cu o deosebită atenție. Considerând faptul că raza ionică a ionilor Nd^{3+} ($r_{\text{Nd}} = 0.983 \text{ \AA}$) în coordinație 6 este mai apropiată de cea a ionilor La^{3+} ($r_{\text{La}} = 1.032 \text{ \AA}$) [67] decât a ionilor Gd^{3+} ($r_{\text{Gd}} = 0.938 \text{ \AA}$), pentru dopajul cu ioni Nd^{3+} , compoziția inițială a monocristalului LGSB pur a fost ajustată considerând că ionii Nd^{3+} substituie La^{3+} în structura LGSB, iar conținutul de ioni Gd^{3+} a fost menținut constant. Astfel, încorporarea ionilor Nd^{3+} în matricea LGSB contribuie de asemenea la stabilizarea fazei trigonale (grup spațial $R32$) a LGSB [68]. Pentru creșterea monocristalelor de tip LGSB:Nd, o concentrație de ioni Nd^{3+} de 5 at.% în materia primă a fost selectată, corespunzătoare unei compoziții inițiale a topiturii $\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (5,0 at.%)

Metoda reacției în stare solidă a fost folosită pentru sinterizarea materiei prime necesară pentru creșterea monocristalelor de tip LGSB:Nd. S-au folosit pulberi oxidice de La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Sc_2O_3 cu puritate de 99,999% și B_2O_3 cu puritate de 99,98%. Un exces de 5 wt.% de B_2O_3 în raport cu cantitățile stoichiometrice a fost adăugat pentru a compensa pierderile prin evaporare din timpul sinterizării. În plus, pulberile de La_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 și Sc_2O_3 au fost inițial supuse calcinării la $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 12 ore. După această etapă, compușii respectivi au fost cântăriți conform formulei chimice, omogenizați prin măcinare și apoi presați uniaxial în pastile cilindrice. În continuare, pastilele obținute au fost tratate termic la 1300°C pentru o perioadă continuă de 24 de ore. Toate procesele termice au fost efectuate în aer atmosferic.

Spectrele de difracție de raze X pe pulberi (XRPD) au fost efectuate la temperatura camerei folosind un difractometru de raze X, PANalytic Empyrean ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), cu funcționare în configurație convențională Bragg-Brentano și interval de măsură 2θ cuprins între 10° și 70° , utilizând un pas de $0,01^\circ$ și un timp de achiziție de 120s pe pas. Spectrul de XRPD pe compusul policristalin $\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ sinterizat este prezentat în Figura 3.1 (spectrul de culoare neagră). După cum se poate observa, tranziția de la faza monoclinică (grup spațial $C2/c$) la cea trigonală (grup spațial $R32$) este realizată pentru conținutul de (Nd+Gd) existent în compusul $\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$.

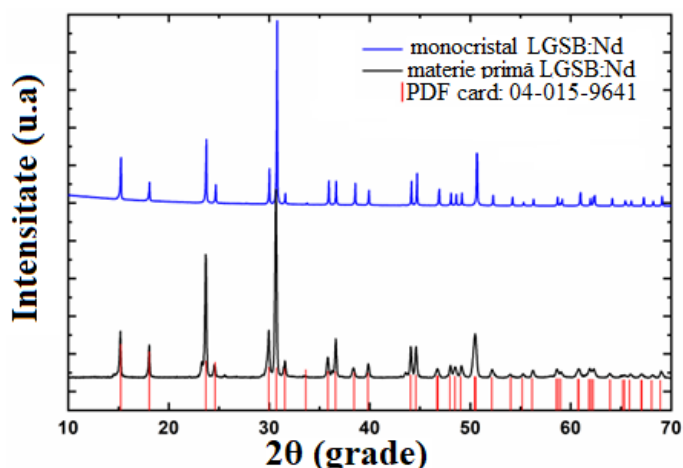


Figura 3.1: Spectre de XRPD la temperatura camerei obținute pe compusul policristalin $\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ (linia neagră) și monocristalul cu compoziția $\text{La}_{0.721}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.781}(\text{BO}_3)_4$ (linia albastră), împreună cu cardul PDF 04-018-1225 (linia roșie) al monocristalului LGSB crescut din flux [52]

Creșterea monocristalelor de tip LGBS:Nd prin metoda Czochralski necesită găsirea unui echilibru între gradientii termici și evaporări, astfel încât să fie evitat fenomenul de suprarăcire constituțională, asigurându-se astfel succesul procesului de creștere [36,68]. Pentru a reduce evaporarea B_2O_3 și elimina condensarea vaporilor pe suprafața monocristalului, au fost proiectate și optimizate mai multe configurații ale montajului termic. Originalitatea primului montaj termic (Figura 3.2.a) constă în introducerea suplimentară în montaj a unui flux de N_2 gaz pe tot parcursul procesului de creștere a monocristalului, inclusiv în faza de răcire a topiturii rămase până la solidificarea acesteia. Această tehnică a fost concepută pentru a îndepărta vaporii de B_2O_3 de la suprafața topiturii și a monocristalului în creștere. Utilizând acest montaj, diferite monocristale LGSB:Nd (5 at.%) au fost crescute și sunt prezentate în Figura 3.2.b.

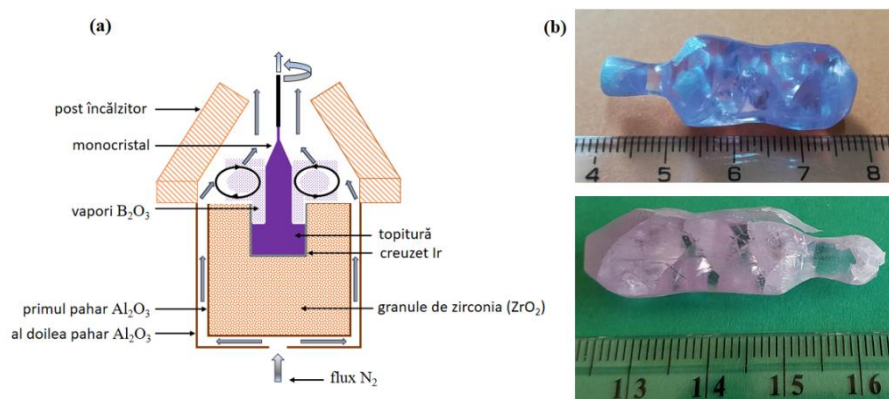


Figura 3.2: Primul montaj termic folosit pentru creșterea monocristalelor LGSB:Nd (5 at.%) (a) și monocristalele obținute (b)

După cum se poate observa, monocristalele crescute prezintă multe defecte și clivaje, cel mai probabil induse de stresul termic din timpul procesului de creștere sau de răcire a monocristalelor crescute.

În cazul celui de-al doilea montaj termic (Figura 3.3.a), inovația a constat în adăugarea unui inel de platină (Pt), poziționat la aproximativ 2 mm deasupra creuzetului, conceput pentru a minimiza gradientii termici atât la suprafață cât și în interiorul topiturii. Această

modificare s-a dovedit a fi semnificativă, determinand diminuarea clivajelor/fisurilor din volumul monocristalelor crescute (Figura 3.3.b). Cu toate acestea, în experimentele de SHG a unui fascicul laser fundamental la 1064 nm s-au observat împrăștieri a emisiei laser la 532 nm (armonica a doua), ceea ce reflectă fără îndoială prezența unor defecte cristaline precum îngemănările (zone diferite ale monocristalului pentru care structura lor corespunde unor imagini în oglindă), care acționează ca o rețea de difracție.

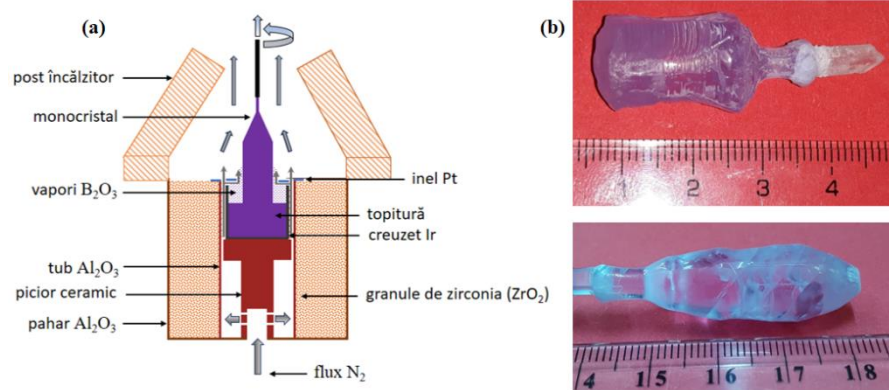


Figura 3.3: Al doilea montaj termic folosit pentru creșterea monocristalelor LGSB:Nd (5 at.%) (a) și monocristalele obținute (b)

Utilizând un al treilea montaj termic (Figura 3.4.a) s-a reușit creșterea cu succes a monocristalelor LGSB:Nd (5 at.%). Spre deosebire de configurațiile anterioare, pentru a reduce și mai mult gradientii de temperatură, în montaj a fost încorporat suplimentar un al doilea inel de Al_2O_3 , situat la 20 mm deasupra creuzetului, și s-a folosit o atmosferă statică de N_2 în incinta instalației de creștere.

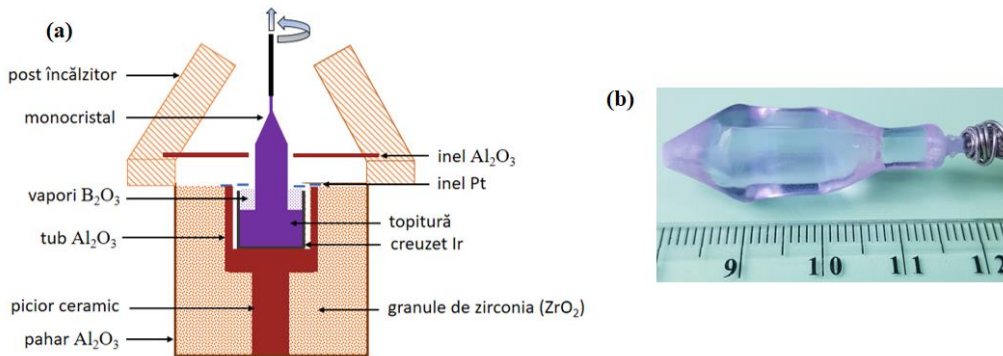


Figura 3.4: Montaj termic optimizat pentru creșterea monocristalelor LGSB:Nd (5 at.%) (a) și monocristalul obținut (b)

Astfel, modificările efectuate au permis creșterea de monocristale de calitate superioară fără defecte de împrăștiere. Valorile optime ale vitezelor de tragere și de rotație au fost determinate ca fiind 2 mm/h și respectiv $8\text{-}10\text{ rpm}$. Direcția de creștere este de asemenea un factor cheie care influențează atât morfologia cât și calitatea monocristalelor. Monocristalul prezentat în Figura 3.4.b are aproximativ 35 mm în lungime și 13 mm în diametru, este foarte transparent și nu prezintă defecte vizibile. Acesta are o secțiune transversală hexagonală prezentând clar fațete $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ și $\{11\bar{2}0\}$, tipice monocristalelor de tip huntit crescute în lungul axei c . Investigațiile ulterioare prezentate în acest capitol au fost efectuate pe acest monocristal.

Spectrul de XRPD al monocristalului LGSB:Nd crescut din materia primă cu compoziția $\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$, prezentat cu culoare albastră în Figura 3.1, demonstrează că monocristalul obținut are structura tipică de huntit (grup spațial $R\bar{3}2$), cu parametrii celulei unitare $a = 9,7965(6) \text{ \AA}$ și $c = 7,959(1) \text{ \AA}$, corespunzând unui volum al celulei unitate de $661,50 \text{ \AA}^3$. Metoda X-ray rocking curve (XRC) a fost folosită pentru a verifica calitatea cristalină a monocristalului LGSB:Nd crescut. A fost utilizată o probă tăiată paralel cu planul de reflexie (003) având grosimea de $1,20 \text{ mm}$. După cum se poate observa din Figura 3.5, vârful corespunzător acestui plan de reflexie are o formă simetrică și o lărgime maximă la semiînălțime (FWHM) de $0,018^\circ$, ceea ce demonstrează calitatea optică bună a monocristalului.

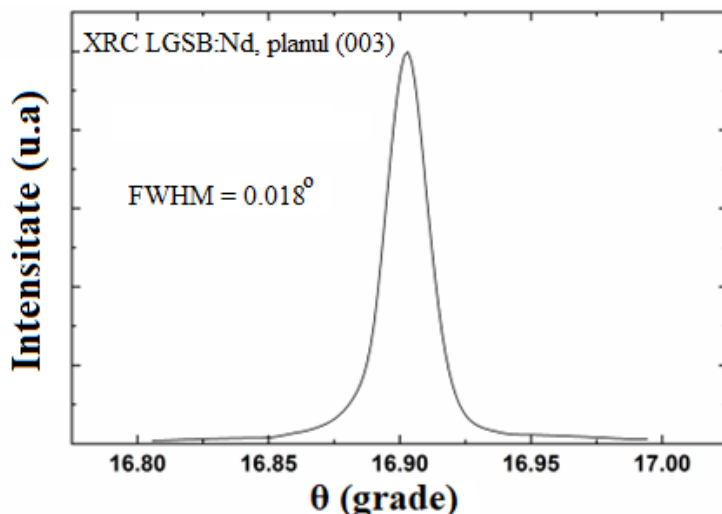


Figura 3.5: X-ray rocking curve înregistrat pe planul de reflexie (003) al monocristalului LGSB:Nd

Compoziția chimică și uniformitatea compoziției monocristalului de-a lungul direcției de creștere (axa c) au fost determinate prin metoda spectroscopiei de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP - AES). După cum este prezentat în Tabelul 3.1, compoziția monocristalului este omogenă în lungul direcției de creștere, iar compoziția chimică a fost determinată ca fiind $\text{La}_{0.721}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.781}(\text{BO}_3)_4$, cu o eroare de $\pm 0.2\%$. De asemenea, coeficientul de segregare al ionilor Nd^{3+} în matricea LGSB a fost evaluat a fi $k_{\text{eff}} = 0,92$. În consecință, concentrația efectivă a ionilor de Nd^{3+} în monocristalul crescut este de $4,6 \text{ at.}\%$ ($2,08 \times 10^{20} \text{ ioni/cm}^3$).

Tabelul 3.1: Compoziția chimică a topiturii inițiale și a monocristalului LGSB:Nd

Compoziția monocristalului LGSB:Nd	
Topitură	$\text{La}_{0.628}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$
Umăr	$\text{La}_{0.727}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.445}\text{Sc}_{2.782}(\text{BO}_3)_4$
Corp	$\text{La}_{0.719}\text{Nd}_{0.045}\text{Gd}_{0.439}\text{Sc}_{2.797}(\text{BO}_3)_4$
Picior	$\text{La}_{0.718}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.472}\text{Sc}_{2.764}(\text{BO}_3)_4$

Spectrele de absorbție și emisie ale ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd ($4,6 \text{ at.}\%$) au fost măsurate în lumină polarizată la temperatura camerei (300 K) și temperaturi joase (10 K). Experimentele au fost efectuate pe o probă din monocristal orientată în lungul axei a având o grosime $d = 0,5 \text{ mm}$ în polarizare σ (lumina incidentă este polarizată

perpendicular pe axa c) și polarizare π (polarizarea luminii incidente paralelă cu axa c). Montajele experimentale folosite au conținut în lanțul de măsură monocromatoare de tip Jarrell Ash Czerny-Turner (cu rețea de difracție centrată la $1 \mu m$) sau Horiba Jobin-Yvon (cu rețea de difracție centrată la $500 nm$) echipate cu fotomultiplicatori ($S20$ sau $S1$) sau cu detector de Ge. Semnalele electrice transmise de detectori au fost procesate de un amplificator Lock-in (SR830 Stanford Research Systems) conectat la un calculator. Pentru spectrele de absorbție a fost folosită ca sursă de excitare o lampă cu halogen cu spectru larg, iar pentru spectrele de emisie a fost folosită o lampă Xe ca sursă de excitație. Pentru măsurători la temperaturi joase, proba a fost fixată pe un suport răcit de un chiller cu circuit închis de He (ARS-2HW). Timpul de viață al nivelului emițător ${}^4F_{3/2}$ a fost măsurat la temperatura camerei în urma excitării la lungimea de undă de $808 nm$ a unui laser oscilator parametric optic (OPO).

Spectrele de absorbție ale ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) [69], corespunzătoare tranzițiilor ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ ($808 nm$) și ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ($880 nm$), de interes pentru pompaj cu diode laser, sunt prezentate în Figura 3.6 și respectiv Figura 3.7. După cum se poate observa, pentru ambele domenii spectrale, intensitățile liniilor de absorbție în polarizare σ sunt mult mai mari decât cele în polarizare π , atât la $300 K$ cât și la $10 K$. Din aceste spectre au fost calculate secțiunile eficace de absorbție (σ_{abs}), iar valorile corespunzătoare celor mai intense vârfuri în polarizarea σ și π au fost determinate ca fiind $\sigma_{abs} = 5.1 \times 10^{-20} cm^2$ la $807.8 nm$ cu $FWHM = 3.2 nm$ și respectiv $\sigma_{abs} = 1.3 \times 10^{-20} cm^2$ la $807.1 nm$ cu $FWHM = 8.3 nm$. La temperaturi joase ($10 K$), spectrele de absorbție sunt importante pentru tranziția ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (Figura 3.7.b) deoarece ne poate da informații despre centrii neechivalenți ai Nd^{3+} (încorporare a ionilor Nd^{3+} în mai multe poziții cationice diferite) în LGSB. Astfel, în spectrul de absorbție se observă doar două linii corespunzătoare nivelurilor Stark ale multipletului ${}^4F_{3/2}$, ceea ce indică faptul că ionii Nd^{3+} nu prezintă o structură de multicentru în matricea LGSB. Mai mult, ținând cont de razele ionice ale ionilor La^{3+} , Nd^{3+} și Sc^{3+} în coordinație 6 ($r_{La} = 1,032 \text{ \AA}$, $r_{Nd} = 0,983 \text{ \AA}$ și $r_{Sc} = 0,745 \text{ \AA}$) putem afirma că ionii Nd^{3+} ocupă doar pozițiile La^{3+} .

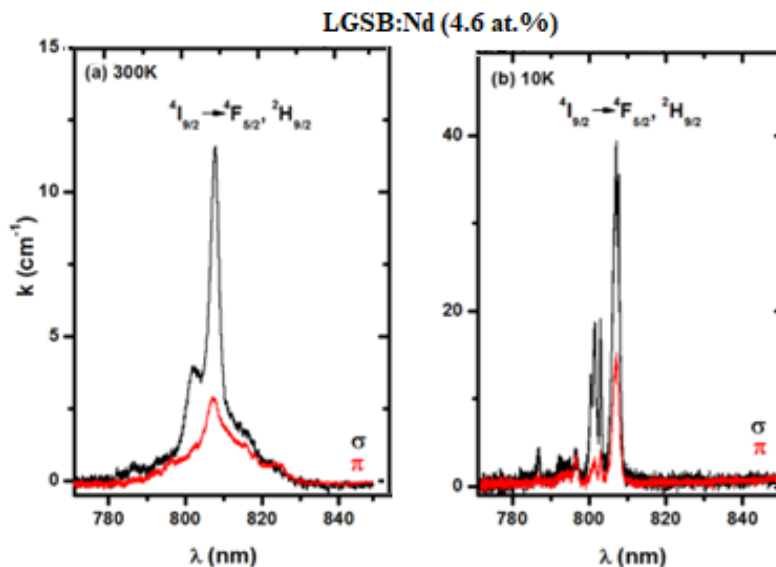


Figura 3.6: Spectre de absorbție în lumină polarizată ale ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd în domeniul $800 nm$ la $300 K$ (a) și $10 K$ (b)

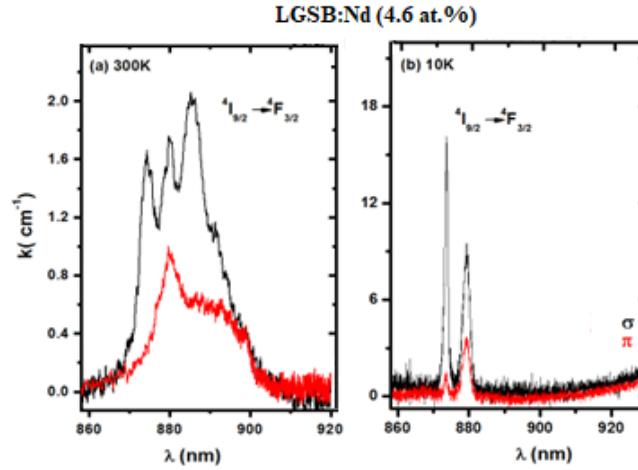


Figura 3.7: Spectre de absorbție în lumină polarizată ale ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd în domeniul 880 nm la 300 K (a) și 10 K (b)

Spectrele de emisie a ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) [69] corespunzătoare tranzițiilor ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (~ 890 nm) și ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (~ 1060 nm) au fost măsurate sub excitare la $\lambda_{ex} = 800$ nm la 300 K și 10 K. Din spectrele de emisie în lumină polarizată la temperatura camerei, s-au calculat, cu ajutorul ecuației Fuchtbauer-Ladenburg [70], secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranzițiilor ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Figura 3.8(a)) și ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Figura 3.8(b)). Cele mai mari valori ale secțiunilor eficace de emisie s-au obținut pentru $\lambda = 1063$ nm, și anume $\sigma_{em} = 2.1 \times 10^{-19}$ cm^2 în polarizare σ și $\sigma_{em} = 1.8 \times 10^{-19}$ cm^2 în polarizare π , ceea ce indică un potențial mare de a obține emisie laser eficientă la 1063 nm. Figura 3.8(c) prezintă spectrele de emisie la 10 K în intervalul 850 - 1200 nm ale aceluiași monocristal. Se poate observa că toate liniile de emisie sunt mai intense în polarizarea σ .

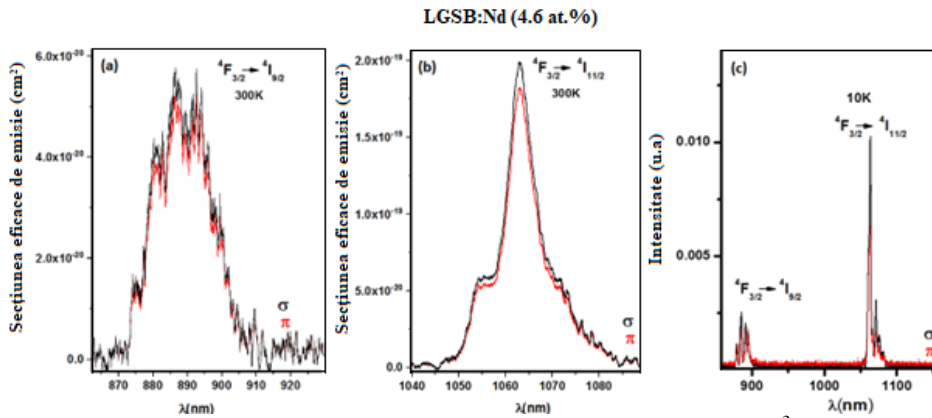


Figura 3.8: Spectre de emisie în lumină polarizată ale ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd în domeniul 850-1200 nm la 300 K (a, b) și 10 K (c)

Din spectrele de absorbție și emisie la 10 K s-a determinat o schemă parțială a pozițiilor nivelurilor de energie al ionului Nd^{3+} dopat în matricea LGSB. De asemenea s-au determinat baricentrele (B_c) și desplicarea maximă (ΔE) a nivelurilor Stark ale multipletelor ionului Nd^{3+} .

Cinetica de emisie a nivelului metastabil ${}^4F_{3/2}$ al ionului Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) a fost măsurată la temperatura camerei în urma excitării cu $\lambda_{ex} = 808$ nm (Figura 3.9). Timpul de viață experimental a fost determinat ca fiind $\tau_{exp} = 144$ μs pentru o concentrație de 4,6 at. % Nd [69]. Timpul de viață radiativ pentru monocristalul

LGSB:Nd (4,6 at.%) a fost calculat din spectrele de absorbție polarizate [70], iar valoarea determinată a fost de $\tau_{rad} = 243 \mu s$. Astfel, s-a calculat eficiența cuantică a emisiei ($\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$) iar valoarea obținută a fost de $\eta = 59,2\%$ fiind similară cu cea obținută pentru monocristalul LSB:Nd (5,0 at.%) ($\tau_{exp} = 150 \mu s$, $\tau_{rad} = 249 \mu s$, $\eta = 60,2 \%$) [71].

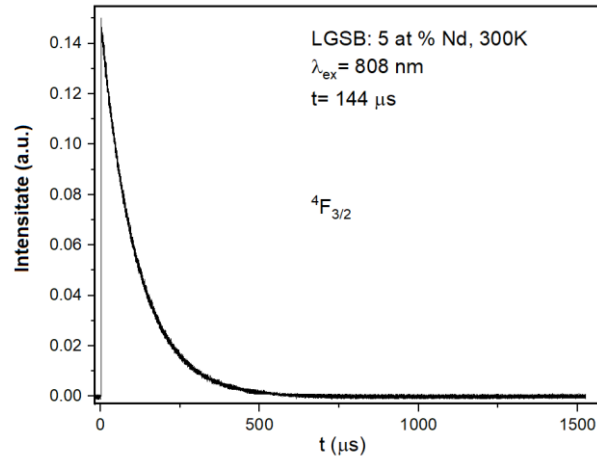


Figura 3.9. Cinetica de emisie a nivelului $^4F_{3/2}$ al ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%).

Spectrul de transmisie optică a fost înregistrat la temperatura camerei folosind un spectrofotometru Varian Cary UV-VIS-NIR pe o probă din monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) orientată \perp pe axa c având o grosime de 1,20 mm. Spectrul de transmisie optică măsurat este prezentat în Figura 3.10.

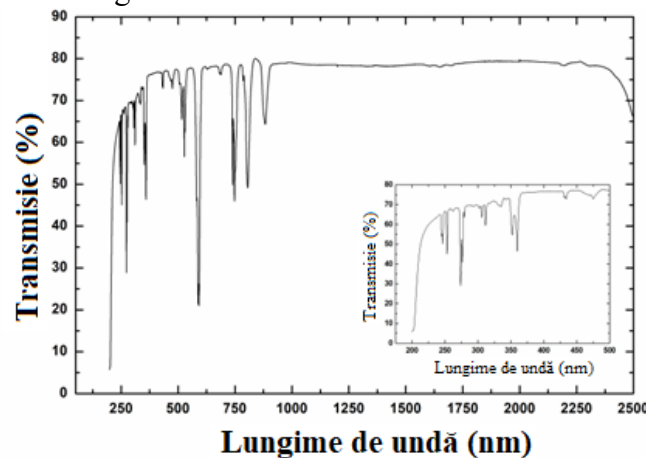


Figura 3.10: Spectrul de transmisie al monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%)
Transparența optică în domeniul spectral UV-VIS este prezentată în inserția figurii

După cum se poate observa, monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) are o fereastră de transparență optică mare, de la aproximativ 200 nm până la peste 2500 nm, având o lungime de undă de transmisie minimă în UV mai mică de 200 nm, aflată sub limita de rezoluție a spectrofotometrului utilizat. Vârfurile de absorbție în UV (în domeniul 270 - 315 nm) ale spectrului de transmisie sunt caracteristice tranzițiilor de absorbție ale Gd^{3+} din starea fundamentală $^8S_{7/2}$ către stări excitate [33], în timp ce liniile de absorbție din intervalul de lungimi de undă 330 - 900 nm sunt atribuite tranzițiilor $f-f$ ale ionilor Nd^{3+} din starea fundamentală $^4I_{9/2}$ pe stări excitate.

Măsurătorile indicilor de refracție în funcție de lungimea de undă au fost realizate folosind metoda deviației minime într-o prismă tăiată din monocristalul crescut, cu axa prisme paralelă cu axa c , având un unghi la vârf de $58^{\circ}54'$ și fețele de intrare și ieșire șlefuite la calitate laser. Ca surse de lumină, au fost folosite diferite lămpi cu descărcare în gaz (Cd, Na, Zn, Hg) cu emisie în domeniul VIS și trei diode laser cu emisie la lungimile de undă 808, 877 și respectiv 974 nm. Valorile experimentale ale indicilor de refracție au fost apoi fitate cu ecuații de dispersie Sellmeier (3.1) și (3.2)

$$n_o^2(\lambda) = 3.3317 + \frac{0.0312}{\lambda^2 - 0.0162} - 0.0240\lambda^2 \quad (3.1)$$

$$n_e^2(\lambda) = 3.0391 + \frac{0.0258}{\lambda^2 - 0.0145} + 0.0042\lambda^2 \quad (3.2)$$

După cum se poate observa, LGSB:Nd (4,6 at.%) este un monocristal uniaxial negativ, $n_e < n_o$, unde $n_o = n_x = n_y$ și $n_e = n_z$. Așa cum era de așteptat, valorile indicilor de refracție obținute sunt apropiate de cele raportate pentru monocristalul LGSB pur [68]. Curbele de dispersie a indicilor de refracție sunt prezentate în Figura 3.11.

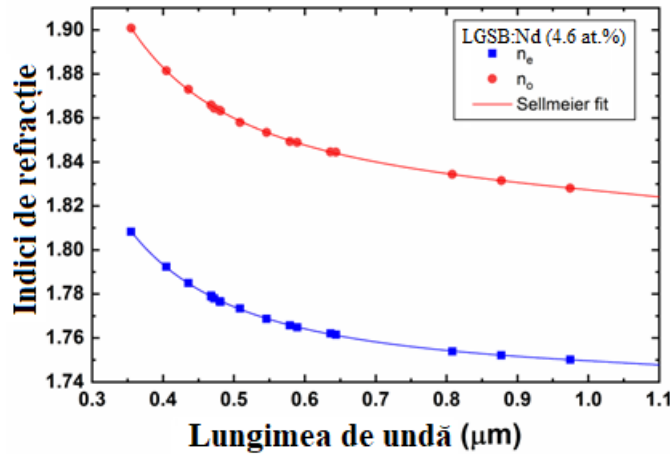


Figura 3.11: *Dependența indicilor de refracție de lungimea de undă pentru monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%)*

Pe baza ecuațiilor Sellmeier și a formulelor de calcul prezentate în Tabelul 1.3, au fost determinate curbele de acord de fază de tip I și tip II pentru SHG în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%), prezentate în Figura 3.12. Valoarea unghiului de acord de fază pentru SHG de tip I a radiației laser la 1064 nm ($\theta = 35,3^{\circ}$) a fost confirmată experimental prin teste de SHG pe monocristalul crescut. Este important de menționat că valoarea acestui unghi este apropiată de cea raportată pentru monocristalul LGSB pur ($35,8^{\circ}$) [68]. După cum se poate observa, lungimea de undă fundamentală minimă a cărei armonica a doua poate fi generată prin procese de SHG de tip I în LGSB:Nd este de 570 nm, fiind mai mare decât cea raportată pentru monocristalul YAB (490,5 nm).

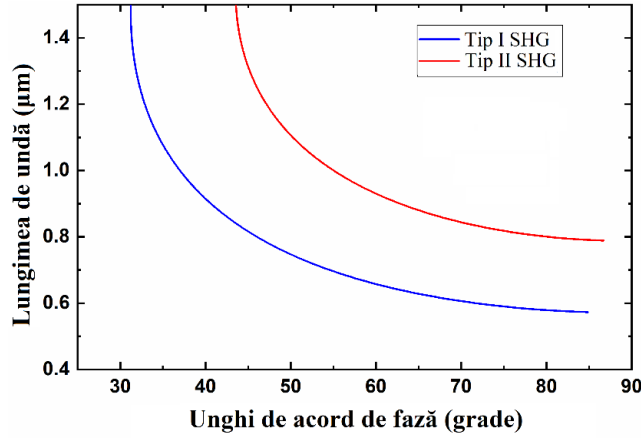


Figura 3.12: Curbele de acord de fază de tip I și tip II pentru SHG în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%)

Prin urmare, armonica a patra a emisiei laser fundamentale de 1064 nm (la 266 nm), nu poate fi obținută prin SHG a emisiei la 532 nm, fiind sub valoarea minimă a lungimii de undă pentru SHG. Cu toate acestea, radiație laser la 355 nm (armonica a treia a lungimii de undă fundamentală de 1064 nm) poate fi generată prin suma de frecvență de tip II (SFG, $\omega + 2\omega$) a radiațiilor la 1064 și 532 nm (Figura 3.13) la $\theta = 64,7^\circ$.

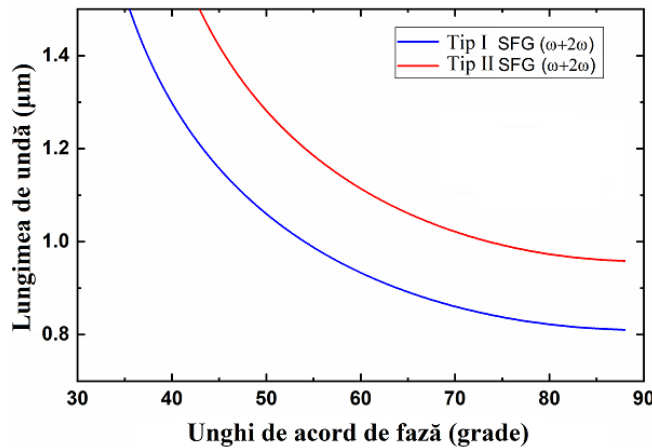


Figura 3.13: Curbele de acord de fază de tip I și tip II pentru SFG ($\omega + 2\omega$) în monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%)

Pe baza valorilor indicilor de refracție, au fost determinate unghiurile de acord de fază (θ , φ), unghiul de walk-off, ρ , și acceptanțele unghiulare ($\Delta\theta \times L$) și spectrale ($\Delta\lambda \times L$) pentru SHG a lungimii de undă fundamentală de 1064 nm în acord de fază de tip I [71]. De asemenea, a fost calculată și valoarea coeficientului neliniar d_{11} conform metodei descrise în referința [48]. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2: Parametrii NLO pentru SHG de tip I a emisiei laser fundamentale la 1064 în monocristalele LGSB și LGSB:Nd (4,6 at.%) crescute prin metoda Czochralski și în monocristalul YAB obținut prin metoda creșterii din flux

Monocristal	(θ, φ) (grade)	Δn	ρ (grade)	$\Delta\theta \times L$ (grade \times cm)	$\Delta\lambda \times L$ (nm \times cm)	d_{11} (pm/V)
LGSB [68]	(35.8, 60)	0.078	2.60	0.030	0.79	1.35

LGSB:Nd (4,6 at.%)	(35.3, 60)	0.077	2.43	0.033	0.71	1.35
YAB [72]	(30.8, 60)	0.071	2.23	0.035	1.43	1.69 [73]

Experimentele laser pentru obținerea de emisie la lungimea de undă $1,06 \mu\text{m}$ (λ_{em}) au fost efectuate pe două probe din monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) nedepuse antireflex. Probele utilizate au avut orientări și lungimi diferite, după cum urmează: proba N_1 a avut o orientare c -cut și o lungime de $6,14 \text{ mm}$, în timp ce proba N_2 a avut o orientare a -cut și o lungime de $2,96 \text{ mm}$. Pompajul a fost realizat la 807 nm (λ_p) folosind radiația provenită de la o diodă laser ce a funcționat în regim de undă cvasi-continu (cvasi-cw) (durata pulsului de $250 \mu\text{s}$ și o rată de repetiție de 2 Hz). Radiația a fost apoi cuplată într-o fibră optică cu diametrul de $600 \mu\text{m}$ și apertură numerică $NA = 0,22$. Lărgimea de bandă (FWHM) a spectrului de emisie al diodei a fost de 5 nm . Fasciculul de pompaj a fost focalizat în probe utilizând o pereche de lentile asferice cu aceeași distanță focală de 40 mm . Fiecare monocristal a fost învelit într-o foiță de indiu și fixat într-un suport de cupru. Răcirea a fost realizată printr-un sistem de circulație a apei, echipat cu un element Peltier, asigurându-se astfel o răcire optimă. A fost utilizat un rezonator scurt plan-plan liniar (lungime de 10 mm). Oglinda cu reflectivitate ridicată (HRM) prin care s-a efectuat pompajul optic, a fost depusă antireflex (reflectivitate, $R > 0,998$) la λ_{em} și cu transmisie ridicată HT (transmisie, $T > 0,98$) la λ_p . Oglinzi de extracție (OCM) având diferite transmisii ($T = 0,01, 0,03, 0,05, 0,10, 0,20$ și $0,40$) la λ_{em} au fost folosite pentru a obține emisie laser cu eficiență ridicată. O cameră Spiricon (model SP620U, interval spectral $190 - 1100 \text{ nm}$) a fost folosită pentru a înregistra distribuția de intensitate a fascicului laser. Polarizarea fascicului laser a fost determinată folosind un polarizator Glan-Taylor (raport de extincție mai mare de $100.000:1$). În Figura 3.14 este prezentată o schiță a configurației experimentale utilizată pentru a genera emisie laser în domeniul spectral NIR la $1,06 \mu\text{m}$.

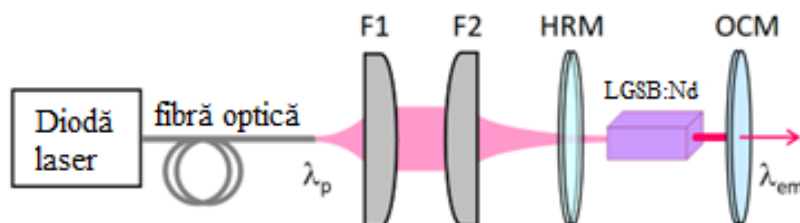


Figura 3.14: Reprezentare schematică a montajului folosit pentru experimentele laser. $F1, F2$ - lentile; HRM - oglinda cu reflectivitate ridicată; OCM - oglinda de extracție; λ_p : lungimea de undă de pompaj; λ_{em} : lungimea de undă de emisie

Atunci când a fost utilizată o OCM cu $T = 0,05$, monocristalul N_1 a produs pulsuri laser cu o energie $E_p = 24,5 \text{ mJ}$. Energia absorbită a pulsului de pompaj a fost, $E_{abs} = 35,6 \text{ mJ}$, determinând o eficiență optică, η_{oa} de $0,69$. După cum se arată în Figura 3.15(a), laserul a funcționat cu o pantă a eficienței, $\eta_{sa} = 0,71$. Eficiența de absorbție a fascicului de pompaj, η_a a fost determinată ca fiind de $\sim 95\%$. Pulsuri laser cu $E_p = 22,5 \text{ mJ}$ și $E_p = 22,9 \text{ mJ}$ au fost obținute când în rezonator s-a folosit o OCM cu $T = 0,03$ și respectiv $T = 0,10$, pentru același nivel de pompaj, iar panta eficienței a atins valoarea de $\eta_{sa} = 0,64$ și, respectiv, $\eta_{sa} = 0,70$. După cum este arătat în Figura 3.15(b), cele mai bune performanțe pentru proba monocristalină N_2 au fost măsurate pentru o OCM cu transmisie $T = 0,05$. Energia pulsului laser a fost $E_p = 17,6 \text{ mJ}$ pentru $E_{abs} = 25,4 \text{ mJ}$ (de unde $\eta_{oa} = 0,69$), iar panta eficienței s-a îmbunătățit la $\eta_{sa} = 0,73$. Această probă a absorbit $\sim 66\%$ din fasciculul

de pompaj. Pentru a evalua pierderea reziduală L_i dus-întors a rezonatorului, a fost efectuată o analiză Findlay-Clay [74] pentru fiecare mediu laser. Pierderea L_i a fost $\sim 1\%$ pentru mediul N_1 și sub 1% ($\sim 0,8\%$) pentru proba N_2 , indicând (în cadrul erorilor acestei metode de evaluare) calitatea optică foarte bună a ambelor probe laser LGSB:Nd (4,6 at.%). Pentru ambele probe investigate, profilul laser de ieșire a avut o formă simetrică, așa cum este ilustrată în inserțiile din Figura 3.15, similară cu o distribuție gaussiană. Ținând cont de faptul că spectrul de absorbție al monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%) este centrat la $807,8\text{ nm}$ având o FWHM de $3,2\text{ nm}$ (în polarizare π), eficiența de absorbție al fasciculusului de pompaj ar putea fi crescută prin utilizarea unei diode laser cu o emisie mai îngustă, centrată în jurul valorii de 808 nm . De asemenea, spectrul emisiilor laser obținute a fost înregistrat și analizat. În cazul OCM cu $T = 0,05$, la nivel maxim de pompaj, spectrele de emisie al ambelor probe au vârfurile (maximele) la $1061,97\text{ nm}$ cu o lățime de bandă $\Delta\lambda_{em}$ de $1,59\text{ nm}$. Mai mult, a fost determinată și starea de polarizare a emisieii laser. În cazul probei N_1 (c -cut) a fost obținut un fasciculus laser polarizat aleatoriu, în timp ce fasciculusul furnizat de proba de N_2 (a -cut) este polarizat liniar, cu un raport de polarizare de $\sim 100:1$.

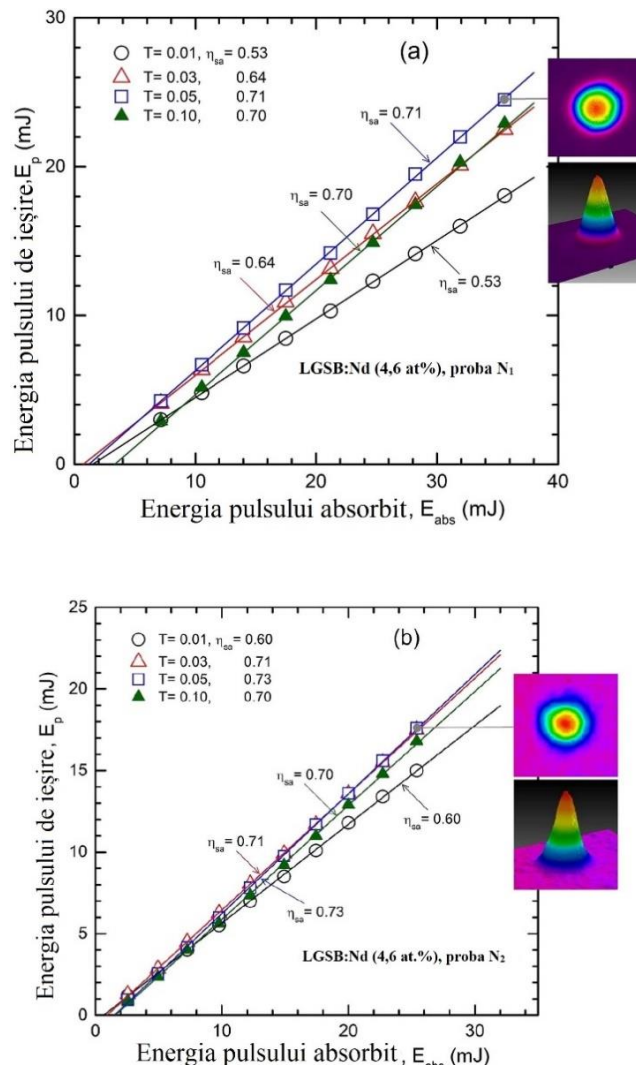
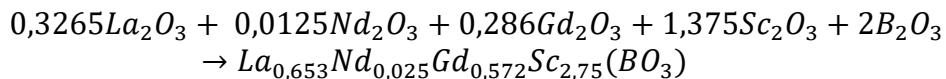


Figura 3.15: Energia pulsului laser, E_p , funcție de energia pulsului absorbit, E_{abs} , pentru probele N_1 (a) și N_2 (b) din monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%). Liniile reprezintă fitul liniar al datelor experimentale. Distribuția fasciculusului laser este prezentat în inserția fiecărei figuri pentru valoarea maximă a energiei laser de ieșire

IV. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.64}\text{Nd}_{0.023}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3 at.%)

În esență, în acest capitol sunt prezentate creșterea prin metoda Czochralski a monocristalului $\text{La}_{0.64}\text{Nd}_{0.023}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3 at.%), proprietățile de emisie laser în domeniu NIR (la $1,06 \mu\text{m}$), și, pentru prima dată, generare de emisie în domeniul spectral verde ($0,53 \mu\text{m}$) prin procese de SFD într-un monocristal bifuncțional de tip LGSB:Nd [75].

Monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%) a fost crescut prin metoda Czochralski în aceleași condiții experimentale descrise în capitolul III. Ținând cont de valoarea coeficientului de segregare al ionilor de Nd^{3+} în monocristalul LGSB ($k_{\text{eff}} = 0,92$) [66], compoziția topiturii inițiale a fost selectată ca fiind $\text{La}_{0,653}\text{Nd}_{0,025}\text{Gd}_{0,572}\text{Sc}_{2,75}(\text{BO}_3)_4$, corespunzătoare unei concentrații de ioni Nd^{3+} de 2,5 at.% în matricea LGSB (în raport cu ionii La^{3+}). Compușii inițiali au fost sintetizați prin metoda reacției în stare solidă. Pentru obținerea materiei prime în vederea creșterii monocristalului s-au folosit pulberi oxidice de La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 și Sc_2O_3 de puritate 99,999% și B_2O_3 de puritate 99,98%, în cantități stoichiometrice conform reacției chimice:



Un exces de B_2O_3 (5 wt.%) a fost adăugat în raport cu cantitățile stoichiometrice pentru a compensa pierderile prin evaporare din timpul sinterizării. Tratamentul termic al materiilor prime a fost efectuat în atmosfera de aer și este prezentat în Figura 4.1.

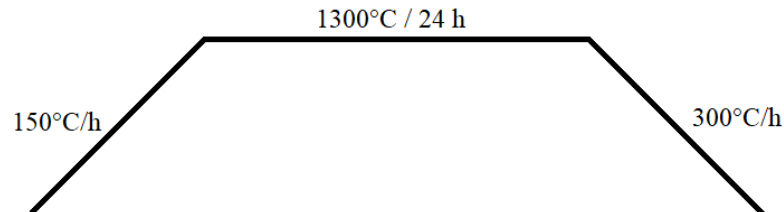


Figura 4.1: *Tratamentul termic folosit pentru sinterizarea compusului $\text{La}_{0.653}\text{Nd}_{0.025}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$*

Compusul de pornire sinterizat prin reacție în stare solidă a fost încărcat într-un creuzet de Ir cu dimensiunile de 30 mm în înălțime și 30 mm în diametru (identic cu cel utilizat pentru creșterea monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%) prezentat în capitolul anterior) și topit prin încălzire (prin inducție electromagnetică) în atmosferă de N_2 cu puritatea de 99,999%. Temperatura de creștere a monocristalului a fost în intervalul $1480 - 1510^\circ\text{C}$, iar vitezele de tragere și rotație au fost de 2 mm/h și, respectiv, de 8 până la 10 rpm . Ca germene (sămânță) a fost utilizată o probă monocristalină din LGSB:Nd (4,6 at.%) având orientarea $\langle 001 \rangle$ (paralela cu axa c). Monocristalul crescut (Figura 4.2) a fost răcit de la temperatura de creștere la temperatura camerei cu o rată mică de răcire ($\sim 30^\circ\text{C/h}$) pentru a reduce stresul termic și a evita fisurile pe parcursul răcirii acestuia.

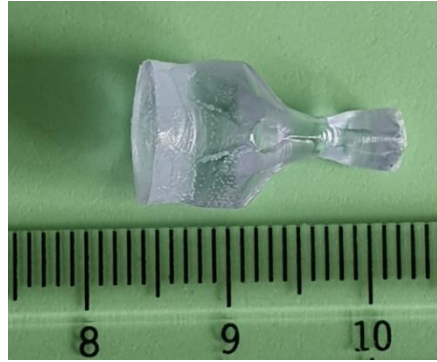


Figura 4.2: Monocristalul $La_{0.64}Nd_{0.023}Gd_{0.41}Sc_{2.95}(BO_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3%) crescut prin metoda Czochralski

Proba monocristalină utilizată a fost decupată din monocristalul obținut și orientată conform condiției de acord de fază pentru SHG de tip I a emisiei laser fundamentale la $1,06 \mu m$ ($\theta = 35,3^\circ$, $\varphi = 60^\circ$), fără a fi depusă antireflex. Proba a fost fixată într-un suport de cupru și menținută la o temperatură de $22^\circ C$ cu ajutorul unui sistem de recirculare a apei, echipat cu un element Peltier. Configurația generală a montajului experimental utilizat este prezentată în Figura 4.3.

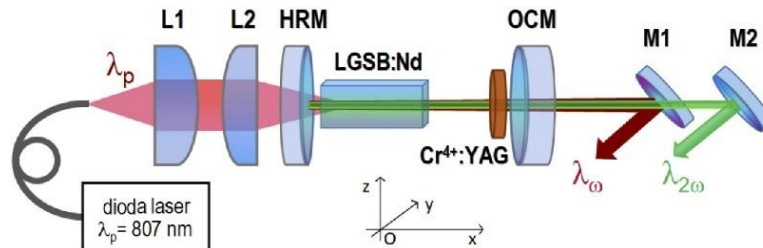


Figura 4.3: Reprezentare schematică generală a montajului folosit pentru experimentele laser. Cr^{4+} :YAG: absorbant saturabil; L_1 , L_2 : lentile; HRM: oglindă cu reflectivitate mare; OCM: oglindă de extracție; M_1 , M_2 : oglinzi dicroice la λ_ω și respectiv $\lambda_{2\omega}$, λ_p : lungimea de undă de pompaj

Pompajul optic a fost realizat la $\lambda_p = 807 \text{ nm}$ folosind o diodă laser cuplată într-o fibră (LIMO GmbH, Germania) cu diametrul de $100 \mu m$ și apertură numerică $NA = 0,22$. Lungimea rezonatorului a fost de 10 mm . Oglinda cu reflectivitate ridicată (HRM) prin care s-a efectuat pompajul optic a fost depusă antireflex (HR, reflectivitate $R > 99,9\%$) atât la lungimea de undă laser, $\lambda_\omega = 1,06 \mu m$, cât și la a armonica a doua, $\lambda_{2\omega} = 0,53 \mu m$, totodată având o transmisie mare (HT, $T > 90\%$) la lungimea de undă de pompaj, λ_p . Pentru emisia laser în NIR, s-a folosit o oglindă de extracție (OCM) cu transmisie $T = 2,4\%$ la λ_ω (în cazul unui rezonator plan-plan), precum și o OCM cu raza de curbura 100 mm și $T = 5\%$ la λ_ω (în cazul unui rezonator plan-concav). În cazul generării de emisie laser în verde prin procese de SFD, o OCM dicroică plană depusă HR ($R > 99,9\%$) la λ_ω și HT ($T > 99\%$) la $\lambda_{2\omega}$. Două monocristale Cr^{4+} :YAG cu absorbție saturabilă și transmisie inițială T_i de $0,89$ și $0,84$ la λ_ω au fost folosite pentru Q-switch pasiv. Ambele monocristale au fost depuse antireflex, AR ($T > 99,7\%$) la $1,06 \mu m$. Monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%) a fost poziționat cât mai aproape de HRM, în timp ce fiecare monocristal Cr^{4+} :YAG SA a fost poziționat aproape de OCM. Fasciculul de pompaj a fost focalizat în monocristalul LGSB:Nd folosind două lentile acromatice, L_1 și L_2 . În cadrul experimentelor au fost utilizate două diametre ale fasciculului de pompaj, $2\omega_p = 100 \mu m$ și respectiv $2\omega_p = 150 \mu m$, pentru a obține performanțe superioare în configurația investigată. Pentru a selecta

doar emisia laser în NIR (la $1,06 \mu m$) sau respectiv emisia în VIS (la $0,53 \mu m$), au fost utilizate două oglinzi dicroice, M_1 și M_2 , poziționate după rezonatorul optic.

Principalele caracteristici ale emisieii laser obținute utilizând monocristalul bifuncțional LGSB:Nd (2,3 at.%) în ceea ce privește funcționarea la lungimile de undă de $1,06 \mu m$ și $0,53 \mu m$, în regim de undă continuă, precum și în regim Q-switch pasiv folosind Cr^{4+} :YAG SA, sunt rezumate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1: Caracteristici ale emisieii laser obținute din monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%)

Mod de funcționare: CW							
Lungimea de undă de emisie (μm)	Diametrul fasciculului de pompaj, $2\omega_P$ (μm)	Putere de ieșire P_{out}	Puterea de pompaj absorbită $P_{abs}(W)$	Eficiența optică, η_{OA}	Eficiența pantei, η_{SA}		
1.06	150	1.43 W	2.83	~ 0.50	0.55		
0.53	100	3.3 mW	1.95				

Mod de funcționare: Q-switch							
Lungimea de undă de emisie (μm)	Diametrul fasciculului de pompaj, $2\omega_P$ (μm)	Cr^{4+} :YAG Ti	Putere medie de ieșire P_{ave} (mW)	$P_{abs}(W)$	Energia pulsului E_P (μJ)	Durata pulsului τ_P (ns)	Puterea la vârf P_P
1.06	100	0.89	229	1.78	13.4	4.8	2.8 kW
0.53	100	0.89	7.8	1.95	0.21	4.8	43.7 W

V. Creșterea și caracterizarea monocristalului $\text{La}_{0.730}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.445}\text{Sc}_{2.797}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (3,5 at.%)

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind creșterea prin metoda Czochralski și caracterizarea monocristalului laser și optic neliniar LGSB:Nd (3,5 at.%). Ansamblul rezultatelor prezentate constituie o analiză a proprietăților optice liniare și neliniare, precum și de emisie laser în domeniile spectrale NIR și VIS prin procese de emisie laser directă și respectiv de SFD ale monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%) [76].

Monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) a fost crescut prin metoda Czochralski folosind condițiile de creștere optimizate descrise în capitolele III și IV. Ținând cont de valoare coeficientul de segregare al ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB de $k_{eff} = 0,92$ [66], compoziția topiturii inițiale a fost selectată ca fiind $\text{La}_{0,640}\text{Nd}_{0,038}\text{Gd}_{0,572}\text{Sc}_{2,75}(\text{BO}_3)_4$, corespunzătoare unei concentrații de ioni Nd^{3+} de 3,8 at.% în matricea LGSB (în raport cu ionii La^{3+}). Un monocristal de tip LGSB:Nd de calitate înaltă (din punct de vedere al transparenței și al defectelor de creștere), cu dimensiuni relativ mari de aproximativ 12 mm în diametru și 35 mm în lungime a fost crescut folosind un germene monocristalin orientat $\langle 001 \rangle$ (în lungul axei c). Monocristalul crescut este prezentat în Figura 5.1. Temperatura de creștere a fost situată în intervalul $1490^\circ\text{C} - 1520^\circ\text{C}$, iar vitezele de tragere și rotației au fost de 2 mm/h și respectiv 8 rpm pe întregul parcurs al procesului de creștere. Monocristalul crescut are morfologia tipică mineralului huntit ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$), prezentând fațete clar dezvoltate cu forma unor prisme romboedrice caracteristice grupului spațial $R32$. De asemenea, monocristalul crescut prezintă stabilitate din punct de vedere chimic și mecanic care permit o șlefuire relativ ușoară.

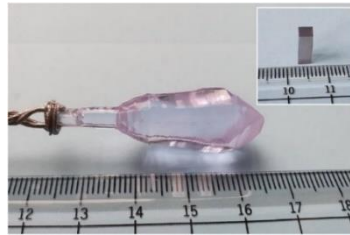


Figura 5.1: Fotografie a monocristalului LGSB:Nd. Inserția prezintă un mediu activ LGSB:Nd utilizat în experimente laser

Compoziția chimică a monocristalului crescut a fost determinată prin metoda ICP - AES. Uniformitatea compoziției a fost determinată prin investigarea de probe tăiate din umărul, corpul și piciorul monocristalului crescut. Tabelul 5.1 prezintă compozițiile chimice ale topiturii și ale probelor investigate. Astfel, analiza compoziției chimice a condus la formula chimică $\text{La}_{0.733}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.78}(\text{BO}_3)_4$ pentru monocristalul crescut, cu o eroare de $\pm 0,2\%$. De asemenea, concentrația ionilor de Nd^{3+} în monocristalul crescut este de 3,5 at.% ($1,22 \times 10^{20} \text{ ioni/cm}^3$), confirmând încă o dată valoarea coeficientului de segregare $k_{eff} = 0,92$ [66] stabilită anterior.

Tabelul 5.1: Analiza elementală a monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%)

Element chimic	Topitura inițială	Monocristal		
		Umăr	Corp	Picior
La	0.640	0.738	0.730	0.729

Nd	0.038	0.035	0.034	0.035
Gd	0.572	0.445	0.439	0.472
Sc	2.750	2.782	2.797	2.764

Metoda Rietveld a fost folosită pentru a rafina structura monocristalului, investigând pozițiile atomice și gradul de ocupare al acestora în monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%). Analiza a fost efectuată cu ajutorul software-ului X'Pert HighScore Plus. Pentru achiziția spectrului de raze X, pulberea de monocristal a fost inițial măcinată și apoi cernută printr-o sită din oțel inoxidabil cu ochiuri de $75 \mu\text{m}$. Măsurătorile au fost efectuate într-un interval $2\theta = 10^\circ - 145^\circ$ folosind un pas de $0,01^\circ$ și un timp de achiziție de 240 s pe pas. Intensitatea maximelor de difracție măsurate și calculate sunt prezentate în Figura 5.2(a), iar profilul diferențelor în urma rafinării Rietveld este prezentat în Figura 5.2(b). Parametrii de fiabilitate al rafinării au fost determinați ca fiind $R_p = 1,86$, $R_{wp} = 2,51$, $R_{exp} = 1,25$ și $GoF = 2,00$, indicând astfel calitatea bună a rafinării structurale. Diferența dintre intensitățile maximelor de difracție experimentale și calculate poate fi atribuită orientării preferențiale a probei analizată.

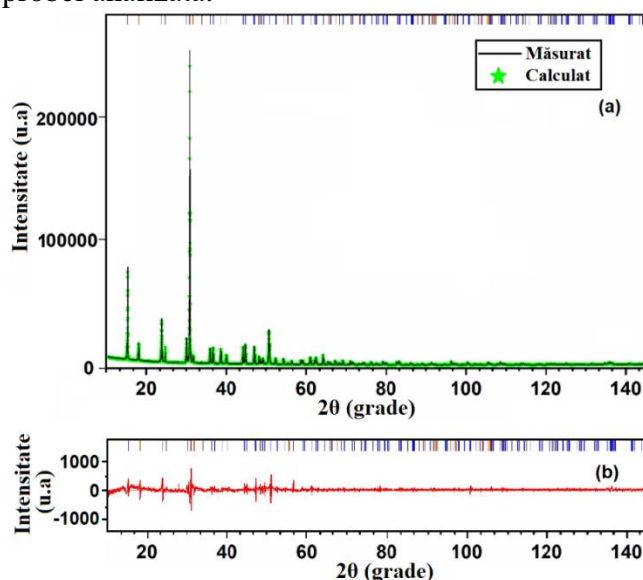


Figura 5.2: Rafinarea Rietveld a spectrului XRPD al monocristalului de LGSB:Nd (3,5 at.%): (a) maxime de difracție măsurate și calculate și (b) profilul diferențelor după rafinarea Rietveld

Pozițiile atomice și gradul de ocupare al acestora sunt prezentate în Tabelul 5.2. Gradul de ocupare al pozițiilor atomilor La, Gd și Sc au fost fixate la valorile determinate prin analiza compozițională ICP-AES. Pe baza valorilor razelor ionice ale ionilor Nd^{3+} , La^{3+} și Sc^{3+} în coordinație 6 ($r_{\text{Nd}} = 0,983 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}} = 1,032 \text{ \AA}$ și $r_{\text{Sc}} = 0,745 \text{ \AA}$) [67], se poate considera că ionii Nd^{3+} substituie doar ionii La^{3+} .

Tabelul 5.2: Pozițiile atomice (x , y , z) obținute prin rafinarea Rietveld și gradele de ocupare al acestora în monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%)

Atom	x	y	z	Poziție Wyckoff	Grad de ocupare
La	0	0	0	3a	0.733
Gd(La)	0	0	0	3a	0.232

Nd	0	0	0	3a	0.035
Sc	0.45213	0	0	9d	0.92667
Gd(Sc)	0.45213	0	0	9d	0.07333
B1	0	0	0.5	3b	1
B2	0.54937	0	0.5	9e	1
O1	0.1403	0	0.5	9e	1
O2	0.1913	0.2114	0.1807	18e	1
O3	0.4104	0	0.5	9e	1

Proprietățile optice ale monocristalelor de tip borat depind de tipul de grupări anionice constituate [77]. Monocristalele de tip LGSB:Nd aparțin sistemului trigonal, grup spațial $R32$, având o rețea romboedrală cu straturi aproape plane de grupări anionice $[\text{BO}_3]^{3-}$ situate în planul ab . Celula unitate a monocristalului este prezentată în Figura 5.3 (vedere în lungul axei c). Ionii de La^{3+} , Nd^{3+} și o fracție semnificativă a ionilor Gd^{3+} (a se vedea Tabelul 5.2) ocupă poziții trigonale prismatice cu simetrie $D_3(32)$ în rețeaua cristalină și au coordinație 6. Aceste prisme sunt legate între ele prin intermediul grupărilor $[\text{BO}_3]^{3-}$. Prin urmare, ionii Nd^{3+} sunt situați la o distanță mare unul de celălalt, de $6,2347(5)$ Å, oferind astfel posibilitatea utilizării unor niveluri mari de dopaj cu ioni Nd^{3+} fără apariția efectului de stingere a emisiei.

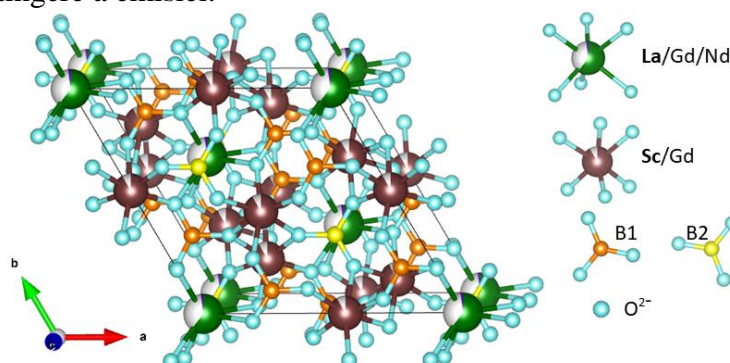


Figura 5.3: Structura cristalină a monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%)

Ionii Sc^{3+} și o mică fracție de ioni Gd^{3+} ocupă poziții octaedrice cu simetrie $C_2(2)$. După cum se poate vedea în Figura 5.5, există două tipuri de grupări BO_3 în celula unitate a monocristalului, notate cu $B1$ și $B2$ diferențiate prin poziții diferite ocupate în celula unitate.

Spectrele de absorbție și emisie la temperatură joasă (10 K) au fost măsurate în lumină nepolarizată pe o probă de monocristal cu grosimea $d = 0,6\text{ mm}$, orientată în lungul direcției de acord de fază pentru SHG a radiației fundamentale la $\lambda = 1062\text{ nm}$ ($\theta = 35,3^\circ$, $\varphi = 60^\circ$). Proba a fost măsurată în condiții experimentale similare cu cele descrise anterior în capitolul III. Pentru a confirma că ionii Nd^{3+} înlocuiesc doar ionii La^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%), au fost analizate spectrele la 10 K corespunzătoare tranzițiilor $^4I_{9/2} \leftrightarrow ^4F_{3/2}$ în intervalul $11000\text{--}11500\text{ cm}^{-1}$. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 5.4. După cum se poate observa, spectrul de absorbție arată doar cele două niveluri Stark corespunzătoare multipletului $^4F_{3/2}$, fără alte linii adiționale. De asemenea, spectrul de emisie prezintă doar cele cinci niveluri Stark corespunzătoare multipletului fundamental

$^4I_{9/2}$, ceea ce indică faptul că la 10 K doar primul nivel Stark al multipletului $^4F_{3/2}$ este populat. Astfel, spectrele analizate confirmă prezența unui singur centru activ Nd^{3+} în poziție de La^{3+} .

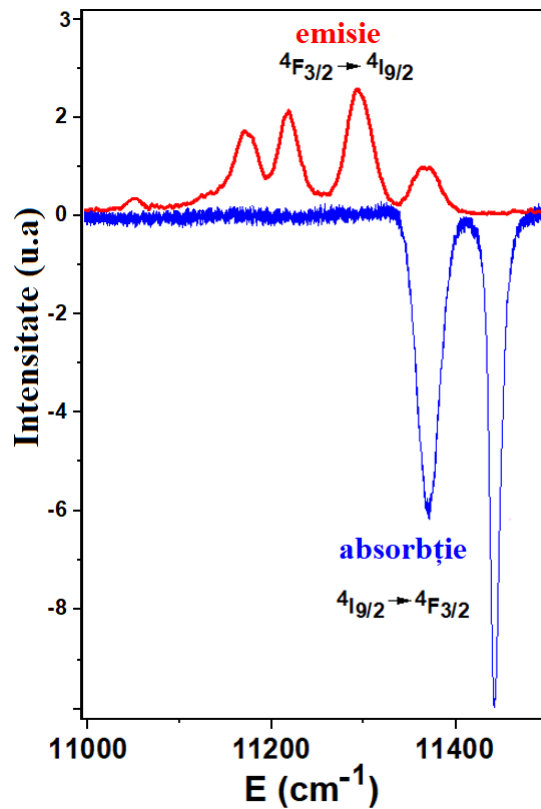


Figura 5.4: Spectre de absorbție și emisie a ionilor Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) la temperaturi joase (10 K)

Monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) este de asemenea un monocristal uniaxial negativ ($n_{ordinar} > n_{extraordinar}$, n = indice de refracție), având axa optică paralelă cu axa cristalografică c . Indicii de refracție au fost măsurați la temperatura camerei folosind metoda deviației minime într-o prismă cu unghiul la vârf de $59^{\circ}50'$, având axa prisme orientată în lungul axei c . Măsurătorile au fost efectuate la 15 lungimi de undă diferite în regiunile spectrale VIS și NIR, folosind mai multe lămpi cu emisie în domeniul VIS (Cd, Na, Zn și Hg) și diode laser cu emisii la 808 nm, 877 nm și respectiv 975 nm. Valorile măsurate ale indicilor de refracție au fost fitate cu ecuațiile Sellmeier de tipul:

$$n_i^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (5.1)$$

unde, i reprezintă indicii, ordinari (o) sau extraordinari (e), λ este lungimea de undă exprimată în μm și A, B, C și D sunt coeficienții Sellmeier. După cum era de așteptat, valorile coeficienților Sellmeier sunt foarte apropiate de cele ale monocristalului LGSB pur [68] și similare cu cele ale monocristalului de LGSB:Nd (4,6 at.%) [66], astfel confirmând încă o dată că încorporarea diferitelor concentrații de ioni Nd^{3+} în pozițiile prismatice trigonale ale matricei LGSB are o influență foarte mică asupra proprietăților NLO ale monocristalului gazdă. Figura 5.5 prezintă dependența spectrală a indicilor de refracție. Curba de acord de fază pentru SHG de tipul I în monocristalul LGSB:Nd (3,5

at.%) este prezentată în insertia figurii. Valoarea experimentală a unghiului de acord de fază (θ_{pm}) pentru SHG de tip I la lungimea de undă fundamentală de 1062 nm a fost confirmată ca fiind $\theta_{pm} = 35,3^\circ$.

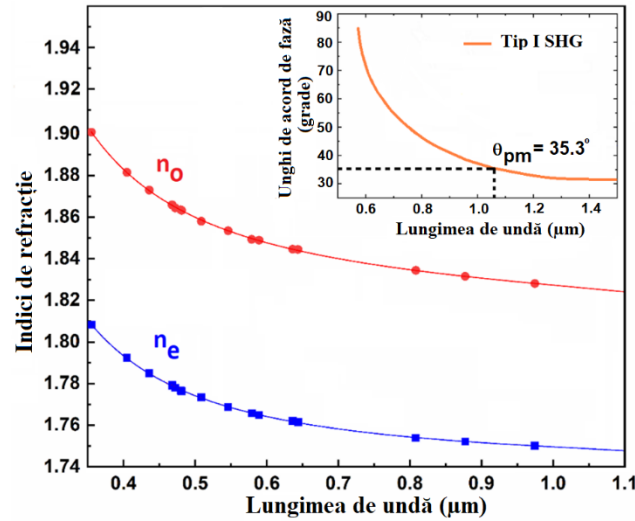


Figura 5.5: Dependența spectrală a indicilor de refracție ai monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%). Punctele reprezintă datele experimentale, iar curbele reprezintă fitarea cu ecuații Sellmeier a punctelor experimentale. Insertia prezintă curba de acord de fază pentru SHG de tip I în monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%)

Experimente laser în regim de funcționare în undă continuă au fost efectuate pe o probă din monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) cu dimensiuni de $3 \times 3 \times 6$ (lungime) mm^3 , nedepusă antireflex, orientată în lungul direcției de acord de fază pentru SHG de tip I a radiației fundamentale la 1062 nm ($\theta = 35,3^\circ$, $\varphi = 60^\circ$). Reprezentarea schematică a montajului laser utilizat este prezentată în Figura 5.6.

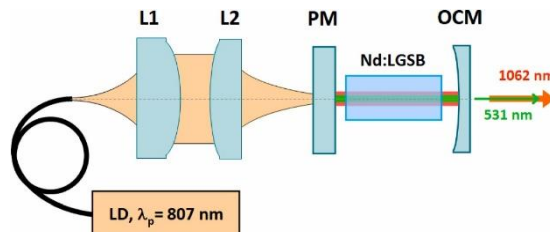


Figura 5.6: Reprezentarea schematică a montajului laser experimental. L1, L2: lentile, PM: oglindă plană, OCM: oglindă de extracție, λ_p : lungimea de undă de pompaj

Performanțele emisiei laser la 1062 nm ale monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%) sunt prezentate în Figura 5.7. Eficiența de absorbție a fasciculului de pompaj a mediului laser a fost determinată ca fiind 97%. Analiză Findlay-Clay [74] a puterii de pompaj la prag față de transmisiile OCM a concluzionat că pierderea dus-întors a rezonatorului a fost $Li \sim 1\%$. Toate aceste rezultate dovedesc proprietățile intrinseci bune ale monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%) de a genera emisie laser în NIR cu eficiență ridicată în direcția de acord de fază pentru SHG de tip I la 1062 nm. Comparativ cu rezultatele anterioare obținute pe monocristalele LGSB:Nd (2,3 at.%) [75] și LGSB:Nd (4,6 at.%) [66], performanța laser a monocristalului LGSB:Nd (3,5 at.%) este semnificativ mai bună. În consecință, sunt de așteptat îmbunătățiri ulterioare prin optimizarea lungimii mediului activ LGSB:Nd (3,5 at.%), precum și prin acoperirea antireflex a acestuia. De asemenea, se poate observa că eficiența pantei obținute, $\eta_{sa} = 56\%$, este de aproximativ 1,5 ori mai

mare decât cea a monocristalului YAB:Nd (6 at.%) ($\eta_{sa} = 37,5\%$), în condiții similare în ceea ce privește orientarea probei monocristaline și montajul experimental [78].

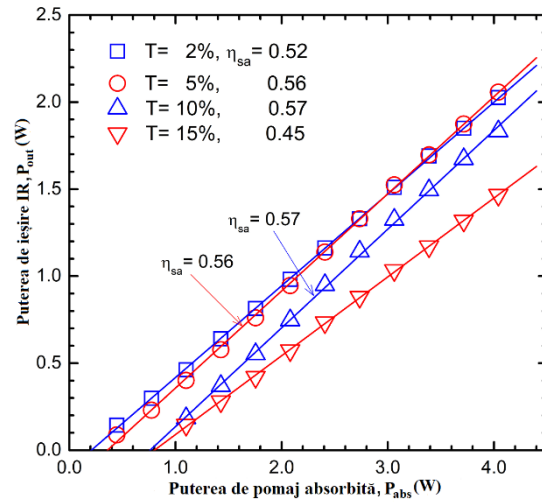


Figura 5.7: Performanțele de emisie laser la 1062 nm în regim de undă continuă obținute cu un monocristal LGSB:Nd (3,5 at.%) nedepus antireflex

De asemenea au fost efectuate experimente laser de SFD utilizând aceeași probă monocristalină nedepusă antireflex. Puterea maximă în verde obținută a fost de 47 mW pentru o $P_{abs} = 3,94$ W, utilizând oglinda de ieșire concavă cu $\rho = 100$ mm. Atunci când monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) a fost poziționat într-un rezonator plan-plan, s-a atins o putere de ieșire în verde $P_{out} = 48$ mW (Figura 5.8) cu stabilitate bună, la un nivel similar de putere de pomaj. Acestea sunt cele mai mari puteri de emisie verde obținute în regim de undă continuă prin procese de SFD în monocristalele bifuncționale de tip LGSB:Nd pompate cu diodă laser. În comparație cu studiile SFD anterioare efectuate pe monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%), unde s-a obținut o putere de emisie în verde de 3,3 mW în regim de undă continuă la un nivel de putere absorbită a pompei de 1,95 W [75], rezultatele obținute pe monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) sunt semnificativ îmbunătățite. Astfel, eficiența de conversie pomaj - VIS a crescut de la 0,17% la 1,2% (de aproximativ 7 ori) demonstrând că optimizarea dopajului cu ioni Nd^{3+} în monocristalul LGSB:Nd constituie un element definitoriu pentru îmbunătățirea performanțelor de SFD a monocristalelor bifuncționale de tip LGSB:Nd.

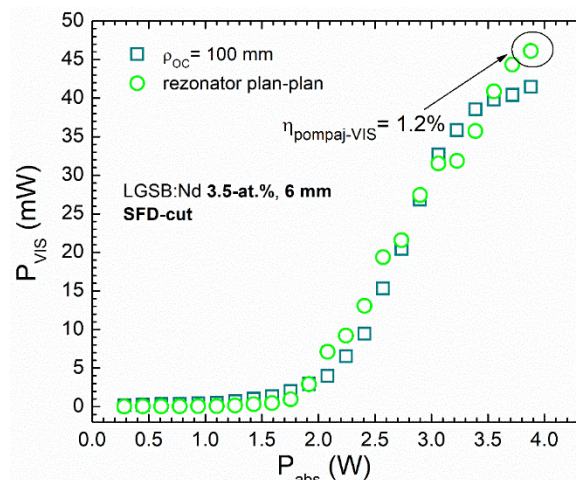


Figura 5.8: Performanțele de emisie laser la 531 nm în regim de undă continuă obținute cu un monocristal LGSB:Nd (3,5 at.%) nedepus antireflex

VI. Concluzii generale și perspective

Obiectivul principal al tezei de doctorat este de a deschide noi oportunități privind dezvoltarea tehnologiei de creștere prin metoda Czochralski, cu calitate optică înaltă și dimensiuni mari, a monocristalelor bifuncționale cu topire incongruentă de tip LGSB:Nd, constituind astfel o premieră la nivel internațional. De asemenea, caracterizarea proprietăților structurale, NLO, spectroscopice și de emisie laser a monocristalelor obținute reprezintă un alt obiectiv principal al tezei de doctorat.

Teza de doctorat și-a propus să aprofundeze relația complexă dintre creșterea prin metoda Czochralski a monocristalelor bifuncționale (laser și NLO) LGSB:Nd și proprietățile NLO și de emisie laser ale acestora. Studiul efectuat cuprinde analize teoretice, metodologii experimentale și aplicații practice, oferind o înțelegere cuprinzătoare a relației structură - proprietăți - funcționalitate, în scopul îmbunătățirii capacităților actuale ale monocristalelor bifuncționale și implicit a optimizării și extinderii tehnologiilor laser.

Principalele rezultate experimentale obținute, prezentate în capitolele III-V, sunt după cum urmează:

1. Monocristalul $\text{La}_{0.721}\text{Nd}_{0.046}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.781}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (4,6 at.%)

Monocristalul bifuncțional, laser și optic neliniar, LGSB:Nd (4,6 at.%) cu topire incongruentă și structură de tip de tip huntit (grup spațial $R32$) de calitate optică înaltă a fost crescut pentru prima dată prin metoda Czochralski. În urma optimizării montajului termic utilizat, s-a reușit creșterea cu succes, pentru prima dată la nivel internațional, a monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%) cu dimensiuni de ~ 13 mm în diametru și 35 mm în lungime. Investigațiile spectroscopice la temperatură joasă asupra monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%) au arătat că ionii Nd^{3+} ocupă doar pozițiile cationilor La^{3+} în structura LGSB. Proprietăți NLO ale monocristalului LGSB:Nd (4,6 at.%) au fost găsite a fi similare cu cele ale monocristalului LGSB pur și comparabile cu cele ale monocristalului YAB. Rezultatele experimentelor laser obținute pe probe din monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) au arătat ca pentru o energie de pompaj absorbită de $25,4$ mJ s-au obținut pulsuri laser la ~ 1062 nm cu o energie maximă de $17,6$ mJ și o pantă a eficienței foarte mare de 73%. Ansamblul rezultatelor obținute arată că monocristalul LGSB:Nd (4,6 at.%) crescut prin metoda Czochralski constituie un nou mediu activ laser cu performanță mare în domeniul NIR.

2. Monocristalul $\text{La}_{0.64}\text{Nd}_{0.023}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3 at.%)

Monocristalul bifuncțional $\text{La}_{0.64}\text{Nd}_{0.023}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$ - LGSB:Nd (2,3 at.%) de calitate optică înaltă a fost crescut pentru prima dată prin metoda Czochralski. Au fost investigate atât proprietățile de emisie laser directă în domeniul NIR la $1,06$ μm , cât și proprietățile de emisie laser în verde la $0,53$ μm prin procese de SFD. Astfel, în regim de funcționare în undă continuă, s-a obținut o putere maximă de ieșire de $1,43$ W la lungimea de undă de $1,06$ μm , cu o eficiență a pantei de emisie de 55%, în urma pompajului cu diodă laser la lungime de undă 807 nm. Experimente de generare a emisiei în verde ($0,53$ μm) prin procese de SFD, în regim de undă continuă, au permis obținerea unei puteri de

maxime de ieșire de 3,3 mW pentru o putere de pompaj absorbită de 1,95 W. Folosind un absorbant saturabil Cr⁴⁺:YAG cu $T_i = 0,89$, în regim de Q-switch pasiv, monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%) a furnizat o putere medie de 229 mW la 1,06 μm . Energia și durata pulsului au fost de 13,4 μJ și, respectiv, 4,8 ns, indicând o putere la vârf a pulsului de 2,8 kW. Emisia laser în verde prin procese de SFD, în regim de funcționare pulsant, a atins o putere medie de 7,8 mW. Durata pulsului laser a fost de 4,8 ns, iar energia a fost limitată la 0,21 μJ , pentru o putere la vârf a pulsului laser de 43,7 W. Rezultatele obținute privind generarea de emisie laser în verde sunt relativ modeste (eficiența de conversie pompaj - VIS de 0,17%), dar încurajatoare având în vedere că monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%) este un monocristal nou descoperit, aflat într-o primă etapă de dezvoltare.

3. Monocristalul La_{0.730}Nd_{0.035}Gd_{0.445}Sc_{2.797}(BO₃)₄ - LGSB:Nd (3,5 at.%)

Monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) cu topire incongruentă a fost crescut pentru prima dată prin metoda Czochralski cu calitate ridicată și dimensiuni de 12 mm în diametru și 35 mm în lungime. Experimente laser efectuate au permis obținerea de emisie laser eficientă la 1062 nm (în lungul direcției pentru SHG de tip I a lungimii de undă fundamentală de 1062 nm) în pompaj cu o diodă laser cu emisie centrată la 807 nm cuplată în fibră optică. Laserul a funcționat cu o eficiență a pantei ridicată de 56%, iar cea mai mare putere de ieșire obținută a fost de 2,1 W pentru o putere de pompaj absorbită de 4,04 W. Experimente de SFD au permis obținerea unui maxim de putere a emisiei laser în verde de 48 mW cu o eficiență de conversie pompaj-VIS de 1,2%. În comparație cu studiile SFD efectuate pe monocristalul LGSB:Nd (2,3 at.%), rezultatele obținute pe monocristalul LGSB:Nd (3,5 at.%) sunt semnificativ îmbunătățite. Eficiența de conversie pompaj - VIS a crescut de la 0,17% la 1,2% (de aproximativ 7 ori) demonstrând astfel că atât optimizarea dopajului cu ioni Nd³⁺ cât și a lungimii mediului activ constituie elemente definitorii pentru îmbunătățirea performanțelor de SFD a monocristalelor bifuncționale de tip LGSB:Nd.

Perspective:

Investigațiile viitoare asupra monocristalelor de tip LGSB:Nd se vor concentra în principal pe următoarele direcții de cercetare:

- îmbunătățirea performanțelor de emisie laser în domeniul NIR (~ 1062 nm) prin optimizarea în continuare a concentrației de ioni dopanți Nd³⁺ și, de asemenea, prin depunerea antireflex a mediilor active utilizate în montajele laser experimentale;
- creșterea performanțelor de emisie în domeniul VIS (~ 531 nm) prin procese de SFD, urmărindu-se optimizarea dopajului cu ioni Nd³⁺ și a lungimii mediului activ. De asemenea, atât depunerea antireflex a mediilor active cât și optimizarea configurației rezonatorului laser vor fi considerate ca măsuri pentru îmbunătățirea performanțelor de emisie;
- bazat pe rezultatele obținute în cazul matricei LGSB dopată cu ioni Nd³⁺, doparea cu ioni Yb³⁺ în scopul obținerii de noi monocristale SFD eficiente de tip LGSB:Yb va fi de asemenea luată în considerare.

Bibliografie

- [1] A. Einstein (1917) Zur Quantentheorie der Strahlung, *Physikalische Zeitschrift* **XVIII**, 121.
- [2] J.P. Gordon, H.J. Zeiger, C.H Townes (1954) Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH₃, *Phys. Rev.* **95**, 282.
- [3] A.L. Schallow, C.H. Townes (1958) Infrared and optical masers, *Phys. Rev.* **112**, 1940.
- [4] T.H. Maiman (1960) Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, **187**, 493.
- [5] H.G. Rhee (2010) *Direct Laser Lithography and Its Applications*, Lithography. InTech.
- [6] A. Bernatskyi, V. Khaskin (2021) *The history of the creation of lasers and analysis of the impact of their application in the material processing on the development of certain industries*, History of science and technology.
- [7] D. Radtke, U.D. Zeitner (2007) Laser-lithography on non-planar surfaces, *Optics express*, **15(3)**, 1167-1174.
- [8] W. Bäumlner, K.T. Weiß (2019) Laser assisted tattoo removal—state of the art and new developments, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **18**, 349-358.
- [9] R. Sroka, L. Lilge (2016) Laser-advanced new methods for diagnostics and therapeutics, *Photonics & Lasers in Medicine* **5(1)**, 1-4.
- [10] K. M. Hong, Y. S. Yung (2017) Prospects of laser welding technology in the automotive industry: A review, *Journal of Materials Processing Technology* **245**, 46-69.
- [11] J. R. Deepak, R. P. Anirudh, S. S. Sundar (2023) Applications of lasers in industries and laser welding: A review, *Materials Today PROCEEDINGS*.
- [12] K.C. Garg, P. Padhi (2001) A study of collaboration in laser science and technology, *Scientometrics* **51**, 415-427.
- [13] J. Qiang, S. Zong, J. Yang (2020) Application and development trend of laser technology in military field, *ICOSM 2020: Optoelectronic Science and Materials*. Vol. **11606**. Second International Conference on Optoelectronic Science and Materials (ICOSM 2020), Hefei, China.
- [14] R. Scheps, J.F. Myers, H.B. Serreze, A. Rosenberg, R.C. Morris, M. Long (1991) Diode-pumped Cr:LiSrAlF₆, *Laser Opt. Lett.* **16**, 820-822.
- [15] J. M. Evans, V. Petričević, A.B. Bykov, A. Delgado, R. R. Alfano (1997). Direct diode-pumped continuous-wave near-infrared tunable laser operation of Cr⁴⁺: forsterite and Cr⁴⁺: Ca₂GeO₄. *Optics letters*, **22(15)**, 1171-1173.

- [16] I. Baali, B. Sumpf, G. Erbert, A. Leitenstorfer, A. Sennaroglu, U. Demirbas (2013) Tapered diode-pumped continuous-wave alexandrite laser, *JOSA B*, **30**, 3184–3192.
- [17] S. Sattayaporn, P. Loiseau, G. Aka, D.T. Marzahl, C. Kränkel (2018), Crystal growth, spectroscopy and laser performances of $\text{Pr}^{3+}:\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{19}$ (Pr:ASL), *Opt. Express* **26(2)** 1278-1289.
- [18] P.W. Metz, K. Hasse, D. Parisi, N.O. Hansen, C. Kränkel, M. Tonelli, G. Huber (2014) Continuous-wave $\text{Pr}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ and $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ lasers in the cyan-blue spectral region, *Opt. Lett.* **39(17)** 5158-5161S.
- [19] E. Castellano-Hernández, S. Kalusniak, P.W. Metz, C. Kränkel (2020) Diode-Pumped Laser Operation of $\text{Tb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ in the Green and Yellow Spectral Range, *Laser Photonics Rev.* **14(2)** 1900229.
- [20] H. Chen, H. Uehara, H. Kawase, R. Yasuhara (2020) Efficient visible laser operation of $\text{Tb}:\text{LiYF}_4$ and LiTbF_4 , *Opt. Express*, **28(8)**, 10951-10959.
- [21] D. N Nikogosyan, (2006) *Nonlinear optical crystals: a complete survey*, Springer Science & Business Media.
- [22] Z. Y. Ou, S. F. Pereira, E. S. Polzik, H. J. Kimble (1992). 85% efficiency for cw frequency doubling from 1.08 to 0.54 μm , *Optics letters*, **17(9)**, 640-642.
- [23] L. K. Cheng, W. R. Bosenberg, C.L. Tang (1990). Growth and characterization of nonlinear optical crystals suitable for frequency conversion, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **20(1-2)**, 9-57.
- [24] N. I. Leonyuk, L. I. Leonyuk (1995) Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **31(3-4)**, 179-278.
- [25] A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, L. Gheorghe (2023) Pure and Yb-Doped $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ Crystals: A Review of Recent Advances, *Crystals*, **13(2)**, 169.
- [26] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y.K. Yap, T. Kamimura (2000) Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light, *Math. Sci. Eng.* **30**, 1-54.
- [27] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohatý (1999) Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB_3O_6 , *J. Cryst. Growth*, **203**, 149-155.
- [28] C. Chen, Z. Lin, Z. Wang (2005) The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals, *Applied Physics B* **80**, 1–25.
- [29] R. Bubnova, S. Volkov, B. Albert, S. Filatov (2017) Borates-Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations, *Crystals*, **7(3)**, 93.

- [30] C. Zhang, J. Wang, X. Hu, H. Jiang, Y. Liu, C. Chen (2002) Growth of large $K_2Al_2B_2O_7$ crystals, *J. Cryst. Growth*, **235**, 1-4.
- [31] J. Lu, G. Wang, Z. Xu, C. Chen, J. Wang, C. Zhang, Y. Liu (2001) High-efficiency fourth harmonic generation of KBBF crystal, *Optic Commun.* **200**, 415-418.
- [32] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki (1997) Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re= Y or Gd) as new nonlinear optical material, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L276.
- [33] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.P. Damelet (1997) Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3$, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2238–2247.
- [34] H.J. Zhang, H.D. Jiang, J.Y. Wang, X.B. Hu, G.W. Yu, W.T. Yu, L. Gao, J.A. Liu, S. J. Zhang, M.H. Jiang (2004) Growth and characterization of a $LaCa_4O(BO_3)_3$ crystal, *Appl. Phys. A* **78**, 889-893.
- [35] G.A. Peterson, D.A. Keszler, T.A. Reynolds (2000) Stoichiometric, trigonal huntite borate $CeSc_3(BO_3)_4$, *Int. J. Inorg. Mater.* **2** 101-106.
- [36] S.T. Durmanov, O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E. K. Nesynov, V.L. Panyutin, YuP. Rudnitsky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, V.I. Chizhikov (2001) Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers, *Opt. Mater.* **18**, 243-284.
- [37] A.D. Mills (1962) Crystallographic data for new rare earth borate compounds, $RX_3(BO_3)_4$, *Inorg. Chem.* **1**, 960-961.
- [38] A.V. Malakhovskii, A.D. Vasil'ev, V.N. Zabluda, A.A. Leont'ev, V.L. Temerov, I. A. Gudim(2009) Violation of axial symmetry of optical properties in the trigonal crystal $Nd:GdFe_{2.1}Ga_{0.9}(BO_3)_4$, *Lett. ASFOR* **373**, 1683-1686.
- [39] N.A. Tolstik, G. Huber, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, N.V. Kuleshov (2008) Excited state absorption, energy levels, and thermal conductivity of $Er^{3+}:YAB$, *Appl. Phys. B* **92**, 567-571.
- [40] A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzerà, N. Magnani, I. F'oldv'ari, E. Beregi (2007) Hyperfine interactions in $YAB:Ho^{3+}$: a high-resolution spectroscop investigation, *Phys. Rev. B* **76**, 165130_1–165130_10.
- [41] N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, J. Li, H.J. Zhang, J.X. Zhang, J. Y. Wang, (2005) Growth and characterization of (Tm, Y) $Al_3(BO_3)_4$ and (Yb, Y) $Al_3(BO_3)_4$ crystals, *J. Cryst. Growth*, **277**, 252-252.
- [42] C. Chen, N. Ye, J. Lin, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu (1999) Computer-assisted search for nonlinear optical crystals, *Adv. Mater.* **11**, 1071-1078.
- [43] N.I. Leonyuk (1995) Recent developments in the growth of $RM_3(BO_3)_4$ crystals for science and modern applications, *Prog. Cryst. Growth Char.* **31**, 279-312.

- [44] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, V.V. Podbel'skiy, N.K. Chuykin (2018) Structural instability in single-crystal rare-earth scandium borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$, *Cryst. Growth Des.* **18**, 1571-1580.
- [45] I. A. Kaurova, D.M. Gorshkov, G.M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov (2018). Composition and Structure of the Huntite-Family Compounds, *Fine Chemical Technologies*, **13(6)**, 42-51.
- [46] G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B.J. Henderson (1996) The growth and optical assessment of Cr^{3+} -doped $\text{R}_x(\text{BO}_3)_4$ crystals with $\text{R} = \text{Y, Gd}$; $\text{X} = \text{Al, Sc}$, *Cryst. Growth* **163**, 272–278.
- [47] Y. Li, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien (2001) Phase transition, growth, and optical properties of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals, *J. Mater. Res.* **16**, 38-44.
- [48] N. Ye, J.L. Stone-Sundberg, M.A. Hruschka, G. Aka, W. Kong, D.A. Keszler (2005) Nonlinear optical crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$), *Chem. Mater.* **17**, 2687-2692.
- [49] W. Li, L. Huang, G. Zhang, N. Ye (2007) Growth and characterization of nonlinear optical crystal $\text{Lu}_{0.66}\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{2.39}(\text{BO}_3)_4$, *J. Cryst. Growth* **307**, 405-409.
- [50] S.T. Jung, J.T. Yoon, S.J. Chung (1996) Phase transition of neodymium yttrium aluminum borate with composition, *Mater. Res. Bull.* **31**, 1021-1027.
- [51] N. P. Ivonina, S. A. Kutovoi, V. V. Laptev, I.N. Simonova (1991). Preparation and Investigation of Single Crystals of Rare Earth Scandoborates. *ChemInform*, **22(21)**.
- [52] X. Xu, N. Ye (2011) $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$: A new nonlinear optical crystal., *J. Cryst. Growth* **324**, 304-308.
- [53] D. Brown (1997) Ultrahigh-average-power diode-pumped Nd:YAG and Yb:YAG lasers, *IEEE J. Quant. Electron.* **33**, 861-873.
- [54] W. Krupke (2000) Ytterbium solid-state lasers. The first decade, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **6**, 1287-1296.
- [55] O. M. Ozturk, M. M. Bayer, M. S. Anwar, M. Zakwan, A. Serpengüzel (2017) Spectroscopy of a Nd:YVO₄ diode pumped solid state laser, *Microw. Opt. Technol. Lett.*, **59**, 1636-1639.
- [56] W. Wang, H. Lu, J. Su, K. Peng (2013) Broadband tunable single-frequency Nd:YVO₄/LBO green laser with high output power, *Appl. Opt.*, **52**, 2279-2285.
- [57] Y.L. Li, H. L. Jiang, T. Y. Ni, T. Y. Zhang, Z. H. Tao and Y.H. Zeng (2011) Diode-pumped CW frequencydoubled Nd:GSAG-LBO blue laser at 471 nm, *Laser Phys. Lett.*, **8**, 259-262.
- [58] P. F. Zhu, B. Lic, W. Q. Liub, c, T. H. Liub, c, C. X. Fangb, c, Y. Zhaob, c, and Q. Zhengb (2012) All Solid State Continuous Wave Frequency Doubling

Nd:YAG/LBO Laser with 8.2 W Output Power at 660 nm, *Optics and Spectroscopy*, **113**, 560-564.

- [59] W. Ubachs (2001) *Nonlinear optics*, Vrije Universiteit Amsterdam.
- [60] D. A. Roberts (1992) Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions, *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**(10), 2057-2074.
- [61] J. Czochralski (1918) *Z. Phys. Chemie*, **92**, 219.
- [62] R. Fornari (2011) *Bulk Crystal Growth of Semiconductors: An Overview* Comprehensive Semiconductor Science and Technology.
- [63] C.D. Brandle (2004) Czochralski growth of oxides, *Journal of Crystal Growth*, **264**(4), 593-604.
- [64] N. Sarukura, T. Nawata, H. Ishibashi, M. Ishii, T. Fukuda (2015) *Czochralski Growth of Oxides and Fluorides*, Handbook of Crystal Growth.
- [65] Galazka, Zbigniew. (2022) Growth of bulk β -Ga₂O₃ single crystals by the Czochralski method, *Journal of Applied Physics*, **131.3**, 1-22.
- [66] M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, G. Stanciu, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe (2020) Bifunctional La_xNd_yGd_zSc_{4-x-y-z}(BO₃)₄ crystal: Czochralski growth, linear and nonlinear optical properties, and near-infrared laser emission performances, *Opt Laser. Technol.*, **131**, 106433.
- [67] R. Shannon (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751-767.
- [68] L. Gheorghe, F. Khaled, A. Achim, F. Voicu, P. Loiseau, G. Aka (2016) Czochralski growth and characterization of incongruent melting La_xGd_ySc_z(BO₃)₄ (x + y + z = 4) nonlinear optical crystal *Cryst. Growth Des.*, **16**, 3473-3479.
- [69] L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, G. Croitoru, C. A. Brandus, C. Gheorghe, F. Khaled, P. Loiseau, G. Aka (2020) Czochralski-grown La_xGd_yR_zSc_{4-x-y-z}(BO₃)₄ (R = Yb, Nd) crystals - A review of recent developments, *Opt. Mat. X* **7**, 100052.
- [70] W.F. Krupke (1974) Induced-emission cross-sections in neodymium laser glasses, *IEEE J. Quantum Electron.* **10**, 450-457.
- [71] D.K. Sardar, F. Castano, J.A. French, J.B. Gruber, T.A. Reynolds, T. Alekel, D.A. Keszler, B.L. Clark (2001) Spectroscopic and laser properties of Nd³⁺ in LaSc₃(BO₃)₄ host, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4997-5001.
- [72] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, C. Chen (2012) Crystal growth and optical properties of YAl₃(BO₃)₄ for UV applications *J. Cryst. Growth*, **341**, 61-65.

- [73] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, V. Wesemann (2008) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths Proc. SPIE, Solid State Lasers and Amplifiers III, 6998
- [74] D. Findlay, R.A. Clay (1966) The measurement of internal losses in 4-level lasers Phys. Lett., **20**, 277-278.
- [75] C.A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, N. Pavel (2021) Diode-pumped bifunctional Nd:LGSB laser passively Q-switched by a Cr^{4+} :YAG saturable absorber Opt. Mater. Express, **11** (3), 685-694
- [76] A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C.A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe, (2022) Growth and characterization of 3.5 at.% Nd: LGSB bifunctional crystal, Optical Materials, **123**, 111832.
- [77] P. Becker (2001) A contribution to borate crystal chemistry: rules for the occurrence of polyborate anion types, Z. für Kristallogr, Cryst. Mater., **216**, 523-533
- [78] H.D. Jiang, J.Y. Wang, X.B. Hu, H.J. Zhang, B. Teng, C.Q. Zhang, J. Li, J. Liu, S.T. Li (2002) Spectroscopic properties and diode laser-pumped operation of Nd: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal, Phys. Status Solidi, **189** (1), 253-260.

VIII. Lista contribuțiilor proprii

VIII.1 Lucrări publicate în reviste

VIII.1.1 Lucrări publicate în reviste cotate ISI relevante pentru teză

9. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, G. Stanciu, A. Petris, P. Gheorghe, F. Albota, A. Serban, L. Gheorghe (2024) LGYSB:Nd - high-performance lasing in the near-infrared region, *J. Am. Chem. Soc.* **146(3)**, 2196-2207. (AIS = 3.848, IF = 14.4)
8. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, L. Gheorghe (2023) Pure and Yb-Doped $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ Crystals: A Review of Recent Advances, *Crystals* **13(2)**, 169. (AIS = 0.448, IF = 2.670)
7. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe (2022) Pr:LGSB as a new nonlinear optical crystal: Czochralski growth and optical characterization, *J. Alloys & Comp.* **908**, 164633. (AIS = 0.700, IF = 6.371)
6. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C. A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe (2022) Growth and characterization of 3.5 at.% Nd:LGSB bifunctional crystal, *Opt. Mat.* **123**, 111832. (AIS = 0.427, IF = 3.754)
5. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, N. Pavel (2021) Diode-pumped bifunctional Nd:LGSB laser passively Q-switched by a Cr^{4+} :YAG saturable absorber, *Opt. Mater. Express* **11(3)**, 685-694. (AIS = 0.563, IF = 3.074)
4. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe (2020) Efficient near-infrared laser emission and nonlinear optical properties of a newly developed Yb:LYSB laser crystal, *J. Alloys & Comp.* **844**, 156143. (AIS = 0.716, IF = 5.316)
3. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, G. Stanciu, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe (2020) Bifunctional $\text{La}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ crystal: Czochralski growth, linear and nonlinear optical properties, and near-infrared laser emission performances, *Opt. & Laser Techn.* **131**, 106433. (AIS = 0.589, IF = 3.867)
2. C. A. Brandus, S. Hau, A. Broasca, M. Greculeasa, F. M. Voicu, C. Gheorghe, L. Gheorghe, T. Dascalu (2019) Efficient 1 μm Laser Emission of Czochralski-Grown Nd:LGSB Single Crystal, *Materials* **12(12)**, 2005. (AIS = 0.541, IF = 3.057)
1. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. Gaiduk (2019) Incongruent Melting $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$: LYSB Nonlinear Optical Crystal Grown by the Czochralski Method, *ACS Appl. Mat. Interfaces* **11(23)**, 20987-20994. (AIS = 1.685, IF = 8.758)

TOTAL AIS = 9.517

TOTAL IF = 51.267

Autorul a contribuit, de asemenea, și la următoarele publicații

4. C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, M. Enculescu (2024) Growth and spectroscopic properties of $\text{Ca}_3(\text{Ta,Ga})_5\text{O}_{12}\text{Pr}^{3+}$ single crystal as a promising new laser material in the visible domain, *Opt. Mater.* **150**, 115286. (AIS = **0.478**, IF = **3.5**)
3. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, G. Stanciu, A. Broasca, M. Enculescu (2019) Spectroscopic investigations of Pr^{3+} ions doped CNGG and CLNGG single crystals, *J. Alloy. Compd.* **799**, 288-301. (AIS = **0.541**, IF = **3.748**)
2. L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, A. M. Vlaicu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk (2018) Crystal growth and structural characterization of Sm^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} -doped CNGG and CLNGG single crystals, *Opt. Mater.* **84**, 335-338. (AIS = **0.629**, IF = **4.650**)
1. C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, M. Enculescu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk (2018) Yellow laser potential of cubic $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ and $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ single crystals *J. Alloys & Comp.* **739**, 806-816. (AIS = **0.629**, IF = **4.650**)

VIII.1.2 Reviste non-ISI

1. L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, G. Croitoru, C. A. Brandus, C. Gheorghe, F. Khaled, P. Loiseau, G. Aka (2020) Czochralski-grown $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{R}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ (R = Yb, Nd) crystals - A review of recent developments, *Opt. Mat. X* **7**, 100052.

VIII.2 Brevete de invenție

2. Gheorghe Lucian-Marian, Broască Alin-Constantin, Greculeasa Mădălin, Voicu Flavius-Marian, Gheorghe Cristina-Petruța, Hău Ștefania, Croitoru Gabriela, Stanciu George, “Cristal laser de tip borat și sistem laser cu emisie eficientă în domeniul infraroșu apropiat,” cerere de Brevet de Invenție depusă la OSIM cu nr. de înregistrare A/00743 din data de 24 noiembrie 2023.
1. Gheorghe Lucian-Marian, Broasca Alin-Constantin, Greculeasa Madalin, Voicu Flavius-Marian, Chircus Gheorghe-Laurentiu, “Metoda de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire incongruentă $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ (Nd:LYSB),” cerere de Brevet de Invenție depusă la OSIM cu nr. de înregistrare A/00730 din data de 15 noiembrie 2022.

VIII.3 Lucrări prezentate la conferințe

42. L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Stanciu, G. Croitoru, N. Pavel, Nd:LYSB as a new laser and nonlinear optical crystal grown by the Czochralski method, The 2nd International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology (ICLPR-ST), 16-21 June 2024, Danube Delta, Crișan, Romania (P2-O1, prezentare tip poster).
41. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, LGYSB:Nd - a new laser crystal with enhanced performance for high-efficiency laser applications in the near-infrared region, The 2nd International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology (ICLPR-ST), 16-21 June 2024, Danube Delta, Crișan, Romania (P2-O2, prezentare tip poster).
40. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, G. Stanciu, C.A. Brandus, N. Pavel, L. Gheorghe, Crystal growth and characterization of Nd:LGSB as bifunctional laser and nonlinear optical crystals, The 2nd International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology (ICLPR-ST), 16-21 June 2024, Danube Delta, Crișan, Romania (P2-O3, prezentare tip poster).
39. F. Voicu, L. Gheorghe, C. Gheorghe, S. Hau, M. Greculeasa, A. Broasca, G. Stanciu, M. Enculescu, Growth and spectroscopic properties of $\text{Ca}_3(\text{Ta,Ga})_5\text{O}_{12}\text{Pr}^{3+}$ single crystal, The 2nd International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology (ICLPR-ST), 16-21 June 2024, Danube Delta, Crișan, Romania (P2-O4, prezentare tip poster).
38. L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, G. Stanciu, C. A. Brandus, N. Pavel, Czochralski-grown LGSB crystals as high-performance NIR laser crystals and SFD crystals in the VIS spectral range, International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-20, 30 July - 04 August 2023, Naples, Italy (prezentare tip poster).
37. C. Gheorghe, S. Hau, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, M. Enculescu, L. Gheorghe, $\text{Ca}_3(\text{Ta,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ as potential laser crystal emitting in the blue and red spectral domains, International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-20, 30 July – 04 August 2023, Naples, Italy; (prezentare tip poster).
36. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Stanciu, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, Growth and optical properties of Nd:LYSB as a new laser and nonlinear optical borate crystal, International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-20, 30 July - 04 August 2023, Naples, Italy; (prezentare orală).
35. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, Development of LYSB and Yb-doped LYSB crystals as new candidates for the next generation of nonlinear optical and/or laser crystals, International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-20, 30 July - 04 August 2023, Naples, Italy; (**prezentare orală**).
34. G. Croitoru, I. Anghel, F.-M. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, L.-M. Gheorghe, N. Pavel, Buried Depressed-Cladding Waveguides Fabricated in $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$

- Laser Crystals using Direct Laser Writing Technique, 2023 Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe – European Quantum Electronics Conferences (CLEO®/Europe-EQEC 2023), 26-30 June 2023, (prezentare tip poster).
33. L. M. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Croitoru, S. Hau, C. Gheorghe, N. Pavel, Yb- and Nd-doped $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ (LGSB) as new high performance near-infrared laser crystals, The 9th Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference 2022, 19-21 April 2023, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (prezentare tip poster).
 32. G. Croitoru, I. Anghel, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, L. M. Gheorghe, N. Pavel, Waveguides realized in $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$ laser crystals by direct writing with a fs-laser beam, The 9th Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference 2022, 19-21 April 2023, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (prezentare tip poster).
 31. L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, Czochralski growth and characterization of newly developed Pr:LGSB nonlinear optical and laser crystal, 7th European Conference on Crystal Growth - ECCG7, 25-27 July 2022, Paris, France; (prezentare orală).
 30. S. Hau, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, D. Avram, M. Enculescu, L. Gheorghe, C. Gheorghe, Pr^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{Ta}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ single crystal as potential laser material in the visible range, 7th European Conference on Crystal Growth - ECCG7, 25-27 July 2022, Paris, France; (prezentare tip poster).
 29. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, G. Stanciu, M. Enculescu, Spectroscopic Characterizations of Pr^{3+} and Dy^{3+} doped Calcium Tantalum Gallium Garnet- $\text{Ca}_{2.85}\text{Ta}_{1.80}\text{Ga}_{3.10}\text{O}_{12}$ Single Crystals, 20th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP 2022), July 12-145, Constanta, Romania; (prezentare tip poster).
 28. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, Growth and optical properties of the newly developed Pr:LGSB bifunctional crystal, 10th EPS-QEOD EUROPHOTON Conference, 28 Aug. - 2 Sept. 2022, Hannover, Germany; (prezentare tip poster).
 27. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C.A. Brandus, N. Pavel, L. Gheorghe, Development of Czochralski-grown $\text{La}_{0.733}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ as a new bifunctional laser and nonlinear crystal, 10th EPS-QEOD EUROPHOTON Conference, 28 Aug. - 2 Sept. 2022, Hannover, Germany; (prezentare tip poster).
 26. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C.A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe, Crystal Growth and Characterization of $\text{La}_{0.733}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.78}(\text{BO}_3)_4$ as a New Bifunctional Laser and Nonlinear Optical Crystal, International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; (prezentare tip poster).

25. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, Czochralski Growth and Characterization of new Pr:LGSB Nonlinear Optical Crystal, International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; (prezentare tip poster).
24. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, G. Stanciu, D. Avram, M. Enculescu, Luminescence and optical thermometry of the Pr³⁺ ions doped Ca₃(M,Ga)₅O₁₂ (M⁵⁺ = Nb, Ta) garnet phosphors, International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; (prezentare tip poster).
23. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, LYSB and Yb-Doped LYSB crystals: Czochralski growth, optical characterization and laser emission performances, OSA Laser Congress Virtual Event, 03 Oct. - 07 Oct. 2021; (prezentare orală).
22. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Brandus, G. Stanciu, C. Gheorghe, L. Gheorghe, RE-doped LGSB (RE = Nd, Yb) as new high performance near-infrared laser crystals, 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe - European Quantum Electronics Virtual Conferences (CLEO®/Europe-EQEC 2021), 21-25 June 2021, (prezentare tip poster).
21. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu and L. Gheorghe, Self-frequency-doubling Nd:LGSB laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber, OSA Laser Congress, 13 - 16 Oct. 2020, (prezentare orală).
20. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, Infrared and self-frequency doubling emission characteristics of diode-pumped Nd:LGSB laser crystal, 9th EPS-QEOD Europhoton Virtual Conference, 30 August - 4 September 2020; (prezentare tip poster).
19. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, New Yb:LYSB bifunctional crystal for efficient near-infrared laser emission and self-frequency doubling conversion, 9th EPS-QEOD Europhoton Virtual Conference, 30 August - 4 September 2020; (prezentare tip poster).
18. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C. Brandus, G. Croitoru, N. Pavel, Undoped, Yb- and Nd-doped LGSB Czochralski-grown nonlinear and laser crystals, Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29. September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, (prezentare orală).
17. C. A. Brandus, A. Broasca, M. Greculeasa, L. Gheorghe, and T Dascalu, Ultrashort ps-order Pulse Generation from a SESAM Mode-Locked Czochralski-Grown Nd:LGSB Laser Crystal, OSA Laser Congress, Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29 September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, (prezentare tip poster).
16. A. Broasca, L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, Czochralski growth and characterization of pure

and Yb-doped $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ nonlinear and laser crystal, OSA Laser Congress, Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29 September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, (prezentare tip poster).

15. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, and C. Gheorghe, “Yb³⁺ - doped $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ as bifunctional laser and nonlinear optical crystal, Excited States of Transitions Elements Conference - ESTE 2019, 08-13 September 2019, Kudowa Zdrój, Poland, presentation O-10 (prezentare orală).
14. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, G. Stanciu, A. Broasca, and M. Enculescu, Optical properties of Pr³⁺ ions doped garnet crystals, Excited States of Transitions Elements Conference - ESTE 2019, 08-13 September 2019, Kudowa Zdrój, Poland (prezentare tip poster).
13. C. A. Brandus, C. Gheorghe, S. Hau, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, L. Gheorghe, N. Pavel, Highly efficient laser emission from a Novel Nd:LGSB crystal, CLEO Europe – EQEC 2019 Conference, 23-27 June 2019, München, Germany, (prezentare tip poster).
12. M. Porębski, M. Kowalczyk, L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, J. Sotor, Passively mode-locked self-frequency doubling Yb:LGBS laser, CLEO Europe - EQEC 2019 Conference, 23-27 June 2019, München, Germany, (prezentare tip poster).
11. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, Pure, Yb- and Nd-doped $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ Czochralski-grown nonlinear optical and laser crystals, TIM 19 Physics Conference, 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania, presentation CM-I02 (prezentare invitată).
10. A. Broasca, L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, Czochralski growth and optical properties of nonlinear $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ - LYSB single crystal, TIM 19 Physics Conference, 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania, (prezentare tip poster).
9. F. M. Voicu, L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, C. Gheorghe, S. Hau, G. Croitoru, Nd³⁺ doped $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ as bifunctional laser and nonlinear crystal, TIM 19 Physics Conference, 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania, (prezentare tip poster).
8. M. Greculeasa, L. Gheorghe, A. Broasca, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, G. Stanciu, Czochralski growth and characterization of Yb-doped LYSB single crystals, TIM 19 Physics Conference, 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania, (prezentare tip poster).
7. M. Greculeasa, L. Gheorghe, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, A. M. Vlaicu, Crystal growth and structural investigation of Sm³⁺, Dy³⁺-doped CNGG and CLNGG crystals for lasers in the visible range, ECCG6 Sixth European Conference on Crystal Growth, Varna, Bulgaria, 16-20 September 2018 (prezentare tip poster)
6. L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, F. Khaled, P. Loiseau, G. Aka, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, Pure and Nd-doped Czochralski-grown $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_4$

- $x-y(\text{BO}_3)_4$ nonlinear optical single crystals, ECCG6 Sixth European Conference on Crystal Growth, Varna, Bulgaria, 16-20 September 2018, S02-P15 (prezentare tip poster)
5. L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, F. Khaled, P. Loseau, G. Aka, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, Czochralski growth and optical properties of pure, Yb- and Nd-doped $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ nonlinear optical and laser crystals, 8th EPS-QEOD EUROPHOTON CONFERENCE, Solid State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources, 02-07 September, 2018, Barcelona, Spain, (prezentare tip poster)
 4. M. Greculeasa, L. Gheorghe, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau, A. M. Vlaicu, Growth and characterization of Sm- and Dy-doped CNGG and CLNGG single crystals for laser emission in the yellow - orange spectral range, 8th EPS-QEOD EUROPHOTON CONFERENCE, Solid State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources, 02-07 September, 2018, Barcelona, Spain, (prezentare tip poster)
 3. L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, F. Khaled, P. Loiseau, G. Aka, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, Czochralski growth, NLO properties and laser performances of pure and Nd-doped $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ -LGSB single crystals, (TIM 18 Physics Conference), 24 – 26 May 2018, Timisoara, Romania (prezentare orală)
 2. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, G. Stanciu, M. Enculescu, Optical properties of Pr^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ single crystal, (TIM 18 Physics Conference), 24 - 26 May 2018, Timisoara, Romania (prezentare tip poster)
 1. M. Greculeasa, L. Gheorghe, F. Voicu, C. Gheorghe, S. Hau M. Enculescu, Growth and spectroscopic properties of Dy^{3+} -doped CNGG and CLNGG crystals for lasers in the yellow spectral region, (TIM 18 Physics Conference), 24 - 26 May 2018, Timisoara, Romania (prezentare tip poster).