



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI
Școala doctorală de inginerie chimică și biotehnologii

Materiale anorganice cu proprietăți luminescente

Liviu Dudaș

Teză prezentată pentru obținerea titlului de
Doctor în filosofie

Versiune prescurtată

Sub consultața:

Profesor Daniela-Cristina BERGER

2024

Cuvinte cheie

Ceramică oxidică, Pământuri rare, Er^{3+} , Yb^{3+} , Conversie superioară, Iluminare NIR, 980 nm.

Cuprins (versiunea prescurtată)

Numele capitolului	Numar pagină
A0 Scopuri si obiective	2
A1a Literatură: Studiu privind materialele anorganice luminescente	2
A1b Literatură: Stadiul actual al materialelor oxidice fotoluminescente	3
A2 Concepte: pământuri rare	4
A3 Concepte: luminiscenta lantanidelor	5
A4 Concepte: Luminiscenta de conversie superioară	6
A5 Metode: sinteza ceramicilor oxidice	7
A6 Metode: caracterizarea probelor de ceramici oxidice	9
A7 Aplicatii practice realizabile in laborator	9
A8 Compoziții studiate, metodele de sinteză, aspecte țintă	10
B0 Sumarul articolelor publicate (contribuții originale)	11
C Concluzii	14
D Contribuții personale	17
E Referințe (prescurtat)	18

Introducere la rezumatul tezei de doctorat

Tipul de materiale specificate în titlul lucrării (materiale anorganice) formează o categorie foarte largă, însă această generalitate a fost limitată, datorită posibilităților de sinteză, la câteva ceramici oxidice, care erau mai ușor de produs în laborator.

De asemenea, tipul de luminescență studiat a fost limitat la cel generat de ionii Er^{3+} la conversia superioară a radiației incidente de 980 nm în spectrul vizibil.

Astfel, lucrarea se axează pe sinteza, caracterizarea și măsurarea spectrelor de emisie ale unor gazde ceramice cristaline oxidice în care principalii ioni metalici sunt din seria lantanidelor, aceștia fiind substituiți de Er și Yb în concentrații suficient de mici pentru a nu deforma faza cristalină principală.

Metalele de substituție au fost Y, Gd și La, iar compușii oxidici au fost Y_2O_3 , $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, BaY_2ZnO_5 , $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ și Y_2TiO_5 .

Teza este structurată ca o scurtă prezentare pentru oricine dorește să pătrundă în studiul luminescenței elementelor de pământuri rare ca dopanți în diverse gazde cristaline și are trei părți.

Prima parte, capitolele A1-A7, tratează literatura de specialitate, conceptele utilizate, metodele de sinteză, caracterizarea structurală a ceramicii oxidice și metoda de măsurare a spectrelor de upconversie.

Primele capitole, A1a A1b, conțin recenzii ale literaturii de specialitate pentru studiile care tratează compușii anorganici luminescenți, cu accente asupra ceramicii oxidice. Capitolul A2 prezintă câteva generalități despre elementele utilizate pentru proprietățile lor luminescente: pământurile rare. Capitolele A3 și A4 vorbesc despre luminescența lantanidelor, prezentând principalele tipuri de transfer de energie și mecanismele implicate în upconversie.

Capitolele A5 și A6 descriu metodele generale de sinteză a ceramicii luminescente, în timp ce capitolul A7 oferă câteva exemple de aplicații practice generale ale luminescenței acestora. Capitolul A8 oferă indicații cu privire la unele aplicații practice care sunt rapid realizabile în laborator pentru a dovedi valoarea economică a cercetării.

A doua parte a tezei, capitolele B1 - B6, prezintă rezultatele cercetării organizate sub forma unei liste de articole, fie publicate în reviste ISI, fie în formă de preprint.

A treia parte, ultimele capitole (C, D), se referă la concluzii și perspective și evidențiază contribuțiile personale. O listă a unor referințe relevante (capitolul E) încheie lucrarea.

Justificarea alegerii temei

Principala justificare a tematicii tezei este acumularea de cunoștințe privind luminescența ionilor de lantanide atunci când sunt încorporați în compuși oxidici.

Aceste cunoștințe au două direcții principale: prima este sinteza compușilor oxidici, fie pulberi, fie ceramică; a doua este studiul conversiei superioare a radiației ușor accesibile, cum ar fi 980 nm, în domeniul vizibil, cu ajutorul ionilor de lantanide, în principal de către Er^{3+} sensibilizat de Yb^{3+} .

Aceste cunoștințe sunt foarte importante deoarece aplicațiile lor sunt foarte largi, începând de la fosfori de toate tipurile (panouri de afișaj sau surse de lumină), la imagistică medicală in vivo la scară nanometrică, senzori de temperatură, administrarea de medicamente in-situ, până la amelioratori de eficiența fotovoltaici care colectează, din lumina solară care intră, un spectru mult mai larg decât cel utilizat în prezent.

Ca atare, obiectivele tezei au fost următoarele:

- Stăpânirea sintezei și caracterizării compușilor oxidici, pulberilor sau ceramicii cristaline, care acționează ca matrici de încorporare pentru ionii de pământuri rare.
- Studierea luminescenței lantanidelor ca dopanți în ceramicele de mai sus și înțelegerea mecanismelor intime legate de:
 - ⊙ transferurile interne de energie, intra-ionice, sau între ionii implicați si/sau cu rețeaua,
 - ⊙ separarea în câmp cristalin a nivelurilor de energie, dependența de temperatură,
 - ⊙ controlul nuanței (culorii) (componentele spectrului vizibil) emisiilor rezultate
 - ⊙ stabilitatea în timp a compușilor.

Următoarele pagini sunt un rezumat al tezei, în care au fost extrase informațiile absolut relevante. Pentru informațiile extinse, rog cititorul să consulte textul integral.

(A0) Scopul și obiectivele lucrării

Scopul lucrării (IA-A1)

Acest studiu a urmărit să înțeleagă metodele de sinteză și proprietățile materialelor anorganice, cu accent pe obiectivele accesibile și fezabile din punct de vedere economic, datorită complexității sale.

Studiul s-a axat pe oxizii metalici dopați cu pământuri rare și pe metodele de sinteză a ceramicii oxidice, comparând rezultatele și eficiența. Ionii Er^{3+} au fost aleși pentru luminescența în conversia superioară a luminii laser de 980 nm. Ionii Er^{3+} , utilizați în mod obișnuit ca activatori, sunt studiați ca dopanți individuali sau în combinație cu ionii Yb^{3+} , dar interacțiunile lor energetice rămân puțin cunoscute.

Studiul a urmărit să îmbunătățească eficiența luminescenței în ceramica oxidică dopată prin găsirea celei mai ieftine și mai simple metode, înțelegând în același timp mecanismele de transfer energetic. după stăpânirea sintezei gazdei oxidice, s-au depus eforturi ample pentru a înțelege interacțiunile energetice dintre activatori, sensibilizatori și matricea gazdă de încorporare. Cercetarea, aflată încă în stadiu incipient, a dat rezultate semnificative, deschizând calea pentru explorări ulterioare în vederea preparării mai eficiente a compuşilor și a aplicațiilor practice.

Obiectivele lucrării

Obiectivul 1. Utilizarea de metode neconvenționale pentru a obține sisteme oxidice complexe dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} , caracterizate din perspective microstructurale și testate pentru ceramici în diferite condiții de sinterizare.

Obiectivul 2. Examinarea proprietăților luminescente ale sistemelor oxidice, cu accent pe emisiile de conversie superioară pentru lumina NIR, eliminând LaPO_4 și $\text{CaGd}_2\text{ZnO}_5$ din cauza eficienței scăzute.

Obiectivul 3. Compararea emisiei de conversie superioară a Er^{3+} sensibilizat cu Yb^{3+} în diferite matrici de oxid cristalin, concentrându-se pe eficiență și minimizarea concentrațiilor totale de dopant pentru a evita modificările structurale ale matricilor gazdă.

Obiectivul 4. Înțelegerea comportamentului și a mecanismelor de transfer de energie în timpul conversiei luminii NIR incidente în radiații vizibile.

(A1) Literatură: Studiu privind materialele anorganice luminescente

Capitolul prezintă un studiu general cuprinzător al literaturii de specialitate, subliniind cele mai recente tendințe și date pentru cercetări ulterioare, în ciuda complexității sarcinii datorate cercetărilor extinse de-a lungul deceniilor.

Introducere generală

Ca exemplu, se poate începe cu excelenta recenzie a lui Zheng et al. [1], unde se pot găsi nu numai informații generale despre pământurile rare, ci și tabele care enumeră sinteza și materialele de dopare implicate în cercetarea și aplicațiile nanomaterialelor anorganice dopate cu pământuri rare.

Articolul discută dezvoltarea nanomaterialelor cu aplicații multidisciplinare în bioimagistică, terapie, administrarea de medicamente, neuroștiințe, detectare, cataliză, emisie de lumină, stocarea informațiilor, criptare, nanolasing și comunicare optică. Sunt evidențiate provocările legate de controlul arhitecturilor nanostructurate, modularea dimensiunii cristalelor, a morfologiei și a funcționalității suprafeței, precum și utilizarea simulărilor mecanice cuantice și a învățării automate.

Zhou și colab. [2] analizează materialele organice pentru nanoparticulele de conversie superioară (UCNP), cercetările viitoare concentrându-se pe optimizarea fotostabilității, dezvoltarea materialelor pe bază de TTA (anihilare triplet-triplet) emițătoare în infraroșul apropiat și investigarea nanotoxicității UCNP-urilor cu lantanide.

Aplicații medicale

Pentru utilizarea luminescenței cu conversie superioară în medicină, Bian și colab. [3] au raportat despre progresele în fototerapia tumorală și proiectarea de UCNP-uri și explică modul în care materialele luminescente cu conversie ascendentă oferă avantaje în fototerapie prin combinarea medicamentelor livrate și fotosensibile cu proprietățile optice unice ale UCNP-urilor;

Pentru terapiile împotriva cancerului, Xu și colab. [4] au dezvoltat nanosfere biodegradabile din silicat de Cu/Mn acoperite cu nanoparticule dopate cu lantanide pentru terapia sinergistică ghidată de imagistica trimodală.

Shwetabh și colab. [5] au studiat nanoparticulele în fază hexagonală de $\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ acoperite cu polietilen glicol și au arătat că eficiența conversiei foto-termice ar putea fi utilizată pentru tratamentul cancerului, fiind o bună detectare in-situ a temperaturii.

Termometrie în bioaplicații

Un studiu privind nanotermometrele pentru aplicații biologice a fost realizat de Jurga et al. [6] Aceștia au oferit o listă de nanoparticule UC dopate cu Nd^{3+} utilizate pentru biotermometrie și au indicat, de asemenea, proiectarea nanotermometrelor pentru lungimi de undă optime de excitare și emisie, arătând că acestea ar putea detecta emisiile din țesuturi mai profunde dincolo de intervalele raportate. Au fost descrise numeroase compoziții de UCNP-uri dopate cu pământuri rare.

Imagistica și administrarea de medicamente

Pentru administrarea de medicamente in vivo, Li și colab. [7] au dezvoltat nanosfere pentru imagistică și administrarea de medicamente împotriva cancerului; aceștia au produs nanosfere uniforme, monodisperse și nucleu-invelis formate din nanoparticule individuale acoperite cu siliciu mezoporos.

Pentru imagistica in vivo, Maji și colab. [8] au utilizat UCNP ca complexe de incluziune cu α -ciclodextrină în bioimagistica in vivo.

Terapia fotodinamică a fost realizată de Chatterjee [9] prin realizarea de UCNP-uri monodisperse asociate cu antigeni tumorali.

Îmbunătățirea conversiei fotovoltaice

Aplicarea UC în îmbunătățirea fotovoltaică este un subiect de interes, astfel încât Ju & Li [10] au prezentat o revizuire cuprinzătoare în care au analizat aplicațiile tehnologiilor de conversie superioară, conversie inferioară și transfer-inferior (down-shifting) luminescent în celulele solare.

În mod specific, Ju & Li au discutat despre tehnologia de conversie superioară utilizată în celulele solare cu strat subțire, celulele perovskite, celulele sensibilizate cu coloranți și celulele solare sensibilizate cu puncte cuantice. Doparea cu Er^{3+} în matricea NaYF_4 ca strat de conversie superioară arată că banda sa de emisie variază de la 523 nm la 669 nm, de la lumină verde la roșie, iar banda de excitație de la 800 nm la 1550 nm.

Materiale piezoelectrice

Chen et al. în [11] au realizat o analiză extinsă în care au comparat diferite materiale piezoelectrice dopate cu RE și au indicat dezvoltarea ceramicii fără plumb cu deformare mare și conversie energetică ridicată.

Termometrie în industrie

Shang et al. [12] au arătat că filmele de silicat dopate cu Li Er, Yb pot fi utilizate în termometrie pentru un interval de temperatură de 80 - 460 K. Lee et al. [13] au studiat $\text{K}_5\text{Y}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ dopat cu Er și Yb pentru proprietățile sale termometrice observând o sensibilitate excelentă de 1,01%/K la 293 K. Liu et al. [14] au obținut fosfori $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Er}:\text{Yb}$ prin metoda reacției în stare solidă. Li și Zhu [15], au arătat cum fosforii $\text{Tm}@\text{Yb}@\text{Er}$ nucleu@înveliș pot manipula conversia superioară. Wang și colab. [16] au sintetizat fosfori pe bază de $\text{Ba}_5\text{Zn}_4\text{Y}_8\text{O}_{21}$ și au arătat o îmbunătățire a culorii de emisie și a performanței de detectare a temperaturii. Wang și colab. [17] au sintetizat probe de $\text{Y}_2\text{O}_3: 5\%\text{Yb}^{3+}, 0,5\%\text{Tm}^{3+}, z\%\text{Ho}^{3+}$ utilizând o metodă de topire a zonei cu laser CO_2 , un proces cu costuri reduse.

Fosfori pentru ecrane

Yang et al. [18] au sintetizat nanocristale de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Tm},\text{Er}$ și au studiat transferurile de energie de la ionii de Yb la Tm și Er prin absorbția stărilor terestre și excitate. Etchart și colab. [19], au găsit randamente UC de 5% la temperatura camerei pentru $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Yb},\text{Er}$ și $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er},\text{Yb}$, care sunt mai mari decât cele ale $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$. Zhou și colab. [20], au arătat cum UCNP-uri dopate cu lantanide prezintă relaxare încrucișată și upconversie eficientă a transferului de energie. Drizdowski și colab. [21] au sintetizat fosfori cu luminescență persistentă cu nanoparticule nucleu@înveliș $\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{LiYF}_4$ cu upconversie care prezintă un comportament dual-modal. Zhu și colab. [22] au produs nanocristale $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Ho}$ cu structură nucleu@înveliș realizate din obținerea unei emisii roșii pure sub excitație de 1550 nm, constatând trecerea spre galben la creșterea puterii luminii incidente de 980 nm.

Mecanisme de transfer de energie

Berry și May [23] au discutat mecanismul prin care NIR incident este transformat în roșu vizibil de Er^{3+} ca dopant în NaYF_4 . Yin și colab. [24] au utilizat nano-bare de aur (AuNR) pe cristale fotonice PMMA Opal. Liu și colab. [25] au sintetizat $\text{NaGdF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ bifuncțional optic-magnetic. Vetrone și colab. [26] au discutat despre deplasarea spre roșu a emisiei UC a Y_2O_3 dopat cu Er^{3+} atunci când crește concentrația de Yb^{3+} . Rivera-Lopez și colab. [27] au sintetizat fosforii $\text{YBO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ prin stare solidă.

(A1) Literatură: Stadiul actual al materialelor oxidice fotoluminescente

Acest capitol oferă o prezentare generală a literaturii recente privind compuşii oxidici luminescenți, comparând obiectivele, metodele, compuşii și aspectele cercetării din lucrare, demonstrând o integrare clară a acestora în literatura de specialitate.

Hu și colab. [28] au preparat $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2: 0,1\% \text{Er}^{3+}$ autoactivat utilizând o tehnică de reacție în stare solidă la temperatură ridicată (HT-SSR).

Wang și colab. [29] au preparat cu succes fosfori $\text{Y}(\text{Nb},\text{Ta},\text{V},\text{P})\text{O}_4$ dopați cu Er^{3+} folosind metoda HT-SSR.

Sarkar și colab. [30] au preparat fosfori YVO_4 și GdVO_4 dopați cu $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ și au constatat că ambele tipuri de probe de compuşii au avut o conversie superioară bună.

Du și colab. [31] au studiat luminescența multimodală și multicoloră în fosforii $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ prin utilizarea de capcane și centre emițătoare de pământuri rare pentru controlul emisiilor.

Zhang și colab. [32] au studiat materialele multifuncționale de conversie a fotonilor pentru celulele solare din siliciu (SSC) și au prezentat pentru prima dată $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ care combină conversia superioară, taierea cuantica și detectarea temperaturii pentru a îmbunătăți performanța SSC.

Makumbane et al. [33] au depus filme subțiri de $\text{Y}_{2-x-y}\text{O}_3:\text{Ho}_{x=0,005},\text{Yb}_{y=0,05}$ pe substraturi de sticlă sodocalcaroasă utilizând tehnica de depunere cu laser pulsant (PLD).

Jin și colab. [34] au fabricat fosfori $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ dopați cu Ho^{3+} utilizând tehnica în stare solidă, observând că conținutul de dopare nu a avut niciun efect substanțial asupra fazei $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

De și colab. [35] au preparat nanofosfori $\text{BaWO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ folosind metoda hidrotermală, au înregistrat emisiile verzi și roșii ale tranzițiilor Er^{3+} și au reglat concentrația Er^{3+} pentru intensitatea maximă a fluorescenței la 3% și pentru Yb^{3+} la 5%.

Borges și colab. [36] au preparat nanoparticule de $Ta_2O_5:Er^{3+},Yb^{3+}$ prin tratarea mai întâi a etoxidului de tantal în etilenglicol pentru a forma un precursor stabil de tantal și l-au amestecat în acetona, controlând astfel morfologia și dimensiunea particulelor de precursor între 164 și 302 nm.

Hu și colab. [37] au preparat pentru prima dată nanofosforul $Ba_3Sc_2WO_9$ co-dopat cu Yb^{3+},Er^{3+} pentru luminescență roșie UC. Ei au constatat că concentrațiile optime de dopare sunt de 10% pentru Yb^{3+} și 3% pentru Er^{3+} , cu rapoarte de intensitate roșu-verde de până la 23,06. Hu și colab. [38] au preparat, de asemenea, fosfor $Sc_6WO_{12}:Yb^{3+},Er^{3+}$ pentru luminescență UC roșu aprins atunci când este excitat cu un laser în infraroșu apropiat de 980 nm.

Jung și colab. [39] au utilizat tehnica pirolizei prin pulverizare pentru a produce particule sferice de fosfor ($Ti_{1-x}Si_xO_2:Er,Yb$). Ei au demonstrat prin examinarea XRD și FTIR că includerea de Si îmbunătățește stabilitatea termică.

Singh et al. [40] au sintetizat fosfori $CaTiO_3$ dopați cu Er^{3+} și codopați cu Er^{3+},Yb^{3+} utilizând SSR la 1473 K. Ei au arătat că fosforii au o fază ortorombică în grupul spațial $Pnma-62$, iar cristalitele și dimensiunea particulelor cresc în prezența ionilor Er^{3+} și Yb^{3+} .

Jiang și colab. [41] au sintetizat fosfori Y_2O_3 monodisperși utilizând o tehnică de precipitare omogenă.

Roy et al. [42] au produs, utilizând metoda SSR, $Y(Vn,Nb,Ta)O_4$ dopat cu Ho^{3+} și Yb^{3+} cu combinațiile $YTa_{1-0,25}V_{0,25}O_4$, $YTa_{1-0,5}Nb_{0,5}O_4$ și $YNb_{1-0,75}V_{0,75}O_4$. Ei au observat cum $YVO_4:Ho^{3+};Yb^{3+}$ și $YNbO_4:Ho^{3+};Yb^{3+}$ cristalizează ca faze pure, în timp ce $YTaO_4:Ho^{3+};Yb^{3+}$ prezintă vârfuri de impuritate datorate YTa_7O_{19} .

Singh et al. [43] au sintetizat fosforul $CaMoO_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ co-dopat cu ioni Bi^{3+} și au constatat că luminozitatea UC este sporită prin co-doparea cu Bi^{3+} . Ei au observat că structura generală tetragonală a $CaMoO_4$ este menținută, dar se produc distorsiuni locale și că emisia UC este sporită de asimetria din jurul ionilor Er^{3+} .

Singh et al [44] au preparat fosfor pe bază de $CaTiO_3$ prin SSR la 1473 K, l-au dopat cu Sm^{3+} și l-au co-dopat cu $Li^+, K^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Gd^{3+}, Bi^{3+}$. Aceștia au observat, utilizând XRD și SEM, că ordinea $Li^+, Mg^{2+}, Gd^{3+}, K^+, Bi^{3+}, Ba^{2+}$ este cea în care acești moderatori determină scăderea dimensiunilor cristalitelor și particulelor.

Dutta et al [45], utilizând metoda SSR, au sintetizat $Zn_2TiO_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ și au constatat că razele ionice incompatibile cauzează deformarea rețelei, care modifică dimensiunea medie a cristalitelor și că 145,66 nm a fost dimensiunea medie a particulelor determinată prin analiza HR-TEM.

Cheng și colab. [46] propun un model de transfer de energie între activatori și sensibilizatori numit modelul "migrație de energie în conversia superioară" (EMU). Ei arată că procedura EMU elimină nevoia de activatori cu niveluri energetice de tip scară, iar abordarea EMU permite conversia superioară pentru mai mulți ioni de lantanidă simultan.

(A2) Concepte: pământuri rare

Generalități și proprietăți ale pamanturilor rare

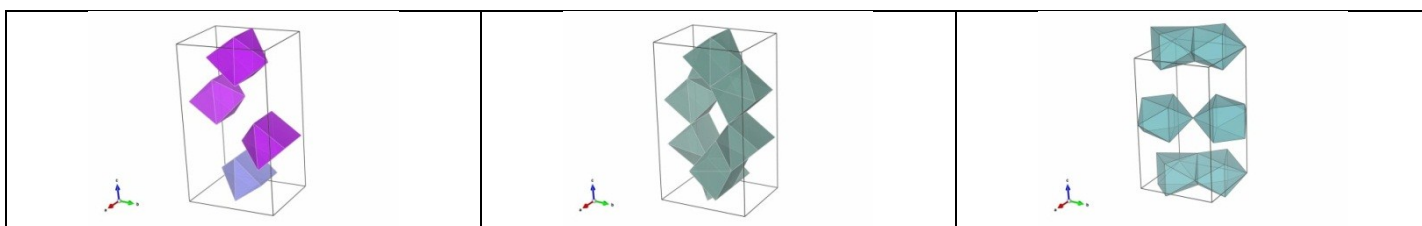
Elementele pământurilor rare (RE) aparțin grupului Lantanide din tabelul periodic, împreună cu scandiul și ytriul, care se găsesc în aceleași minerale ca și lantanidele. Proprietățile pământurilor rare sunt cruciale în tehnologia modernă, fiind utilizate în diverse aplicații, cum ar fi motoarele electrice, panourile de afișare, fibrele optice, bateriile, ceramica, ochelarii optici și fosforii cu raze X. Mineralele conțin concentrații scăzute ale acestor elemente, ceea ce face ca extracția să fie costisitoare și rareori un produs secundar al unor procese mai profitabile, cum ar fi toriul, titanul sau bauxita.

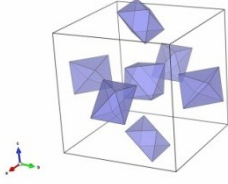
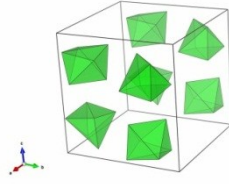
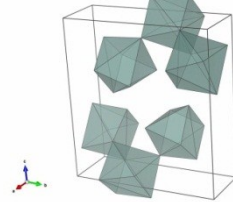
Lantanidele, pământurile rare cu un înveliș 4f deschis, sunt asemănătoare din punct de vedere chimic și în principal trivalente, tetravalentele (ceriu, praseodim, terbiu) și divalente (samariu, europiu, ytterbiu) fiind cele mai importante. Un înveliș 4f, având mulți electroni, are și un număr mare de stări cuantice, astfel încât numărul de niveluri energetice pentru o configurație electronică este mare. De exemplu, pentru Er^{3+} cu $4f^{11}$, există 17 termeni LS, 41 de niveluri energetice, iar Gd^{3+} are 119 termeni LS și 327 de niveluri energetice.

Compuși oxidici cristalini cu pamanturi rare

Cercetarea aceasta se concentrează asupra compușilor oxidici de Y, Gd și La dopați cu Er și Yb, examinând modul în care acești compuși acceptă poliedrul de coordonare și simetria punctuală a sitului de substituție din matricei gazdă. Grupul punctual de simetrie al unui sit influențează semnificativ probabilitățile de tranziție energetică ale unui ion, deoarece configurațiile electronice finale trebuie să se conformeze cu reprezentările ireductibile ale grupului punctual al sit-ului. În tabelul A2.1 sunt prezentate celulele unitare ale oxizilor cristalini pe care i-am studiat.

Tabel A2.1. Exemple de poliedre de coordonare. Din motive de claritate, pentru o celulă unitară sunt prezentate doar unele dintre ele. Se specifică formula oxidului, grupul cristalin, forma poliedrului, numărul de coordonare al ionului substituit și grupul punctual al ionului substituit.



<ul style="list-style-type: none"> • BaGd₂ZnO₅: substituted: Gd³⁺ • Pnma-62 (orthorhombic) • Square pyramid attached to a 3-prism. • Coordination VII: all sites • Point group is C_{2v}: all sites 	<ul style="list-style-type: none"> • BaY₂ZnO₅: substituted Y³⁺ • Pnma-62 (orthorhombic) • Square pyramid attached to a 3-prism. • Coordination VII: all sites • Point group is C_{2v}: all sites 	<ul style="list-style-type: none"> • BaLa₂ZnO₅: substituted La³⁺ • I4/mcm (tetragonal) • Two square pyramids attached to a 3-prism. • Coordination VIII: all sites • Point group is C_{2v}: all sites
		
<ul style="list-style-type: none"> • Y₂O₃. substituted: Y³⁺- optic inactive sites • Ia-3 (cubic) • Two parallel antisymmetrical equilateral triangles with edges to the closest point. • Coordination VI: all sites • Point group is C_{3i}: 1/4 of all sites 	<ul style="list-style-type: none"> • Y₂O₃: substituted: Y³⁺- optic active sites • Ia-3 (cubic) • Two tilted 4 pyramids symmetrically attached to a common trapezoid bottom • Coordination VI: all sites • Point group is C_{2v}: 3/4 of all sites 	<ul style="list-style-type: none"> • Y₂TiO₅: substituted Y³⁺ • Fd-3m (cubic) • An irregular 9-hedron. • Coordination VIII: all sites • Point group: C₁

Grup punctual, grup de cristal, raze ionice, raze cristaline, stari de oxidare

Trebuie făcută întotdeauna o distincție: grupul de simetrie al cristalului este diferit de grupul punctual al poliedrelor de coordonare. Într-un cristal, multipletelor J al nivelurilor de energie ale ionului le este ridicată degenerarea de către câmpul electric al cristalului (efectul Stark). Ca exemplu, din tabelul A2.1, vedem că grupul punctual principal al situsurilor optice active din cristalele pe care le-am caracterizat este C_{2v}, care are reprezentările ireductibile A₁, A₂, B₁, B₂. Am studiat spectrele Er³⁺, care are 11 electroni în învelișul 4f fiind un ion cu J_{total} neîntreg, starea fundamentală având J=15/2. Este obligatoriu să se ia în considerare razele ionice sau cristaline ale ionilor la sintetizarea și inserarea dopanților în diferitele oxizi. Din cauza diferențelor dintre aceste raze, substituțiile ionilor dopanți ar putea da naștere la defecte cristaline. **Tabelul A2.2** prezintă razele ionice pentru Er³⁺ și Yb³⁺.

Ion	Coordinare	Raza cristalina	Raza ionica
Er	VI	1.030	0.890
	VII	1.085	0.945
	VIII	1.144	1.004
Yb	VI	1.008	0.868
	VII	1.065	0.925
	VIII	1.125	0.985

(A3) Concepte: luminescența lantanidelor

Tipuri de luminescență

Luminescența ionilor de lantanide este influențată de mediul care îi înconjoară. Fazele gazoase au linii spectrale clare cu o precizie de 0,01 cm⁻¹. Fazele lichide determină lărgirea spectrelor și absorbția, în timp ce mediile solide, cum ar fi sticlele cristaline sau amorse, influențează semnificativ spectrele.

Tranzițiile energetice ale lantanidelor în solide (radiative și non-radiative)

O tranziție radiativă într-un solid are loc atunci când diferența dintre cele două niveluri de energie depășește cel puțin patru până la cinci energii ale fononilor. De-excitarea neradiativă implică două etape: excitarea unui fonon dintr-un mod promotor și pierderea restului energiei în alte moduri, rata de de-excitare multifononică fiind direct proporțională cu probabilitatea de ocupare a modurilor. Cuplarea cu parametrii de rețea ai stărilor electronice E₁ și E₂ influențează probabilitățile de tranziție multifononică, cu numere de ocupare crescute pentru modurile fononice afectate de temperatură. Cunoașterea energiei fononice maxime este crucială pentru proiectarea eficienței luminescenței, deoarece o diferență mică de energie ΔE duce la o de-excitare rapidă cu emisie fononică directă. Transferul de energie către un mod fononic cu energie ridicată, de obicei mod optic, duce la o termalizare rapidă datorită răspândirii energie pe alte moduri, rezultând benzi fononice anti-Stokes slabe.

Tipuri de tranziții luminescente

Intensitatea luminescenței și lărgirea liniei depind de tipul de tranziție electronică care o generează, ale cărei tipuri sunt prezentate mai jos.

Regulile de paritate pentru ionii liberi interzic de obicei tranzițiile intraconfiguraționale 4fⁿ-4fⁿ, dar atunci când sunt încorporați în solide, simetria de paritate este ruptă, permițând tranziții forțate de tip dipol electric. Funcțiile de undă inițiale și finale sunt un amestec de configurații 4fⁿ și 4fⁿ⁻¹5d, cu o forță de obicei cu 3-4 ordine de mărime mai slabă decât cea a dipolului electric complet permis. Tranzițiile în situsurile ionice cu simetrie de inversiune necesită cuplarea funcțiilor de undă cu simetrii impare ale modurilor vibronice, deoarece aceasta anulează paritatea impară a operatorului de dipol electric. Tranzițiile de la bandă la bandă au loc atunci când un electron este excitat în banda de conducție,

transferând energie ionului, care devine fluorescent datorită suprapunerii cu nivelurile superioare ale ionului de lantanidă. Tranzițiile interconfiguraționale ($4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$) care prezintă și efecte de lărgire datorită complexității interacțiunilor, fiind implicate interacțiuni vibronice. Tranzițiile de transfer de sarcină care au loc atunci când Ln^{3+} primește un electron de la norul de ligand, creând un gol, și se transformă în Ln^{2+} , rezultând o stare vibrațională de energie înaltă și o emisie extinsă. Tranzițiile care apar datorită încorporării Ln^{3+} în locuri speciale, cum ar fi interfețe, zone de segregare, faze structural diferite sau interacțiuni de suprafață cu ioni hidroxil. Aceste tranziții, cu caracteristicile lor distincte, sunt cruciale în evaluarea purității unui compus, deoarece servesc drept semnaturi ale defectelor sau impurităților.

(A4) Concepte: Luminescența de conversie superioară

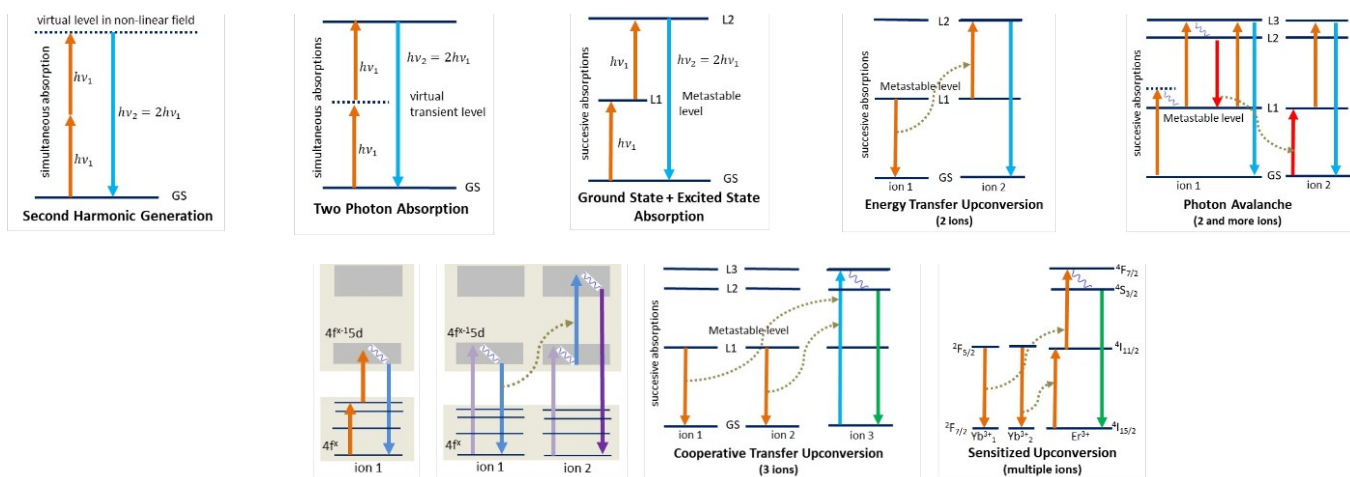
Definiție

Conversia superioară (UC) este procesul prin care un sistem cu mai multe niveluri de energie metastabile absoarbe energie fonică sau fononică, sare prin evenimentele de absorbție și se de-excită într-o stare inferioară cu cuante de energie mai mare decât cele absorbite. Procesul necesită selectarea Ln^{3+} cu niveluri de energie stabile care previn de-excitarea înainte de absorbția fotonilor sau fononilor, permițând astfel creșterea constantă a energiei ionului.

Este important să se aleagă o matrice gazdă adecvată de încorporare a ionului Ln^{3+} , care să nu faciliteze dezintegrările neradiative nedorite.

Mecanisme

Procesele de upconversie se realizează prin mai multe mecanisme dintre care le voi prezenta pe cele mai importante:



Generarea armonicilor duble (SHG) generează fotoni cu energie dublă față de cei absorbiți. **Absorbția cu doi sau mai mulți fotoni (TPA/MPA)** este atunci când doi fotoni din câmpul laser sunt absorbiți printr-o stare virtuală, tranzitorie. **Absorbția în stare fundamentală + stare excitată (GSA+ESA)** presupune extragerea a doi fotoni din câmpul laser în evenimente în succesiune rapidă. **Conversia superioară prin transfer de energie (ETU)** implică doi ioni cu transfer de energie prin relaxare încrucișată. Toate procesele cu doi fotoni menționate mai sus, TPA, GSA+ESA și ETU, sunt ușor detectabile prin trasarea corelației log-log a intensității de emisie măsurate față de puterea laserului. Un factor de aproximativ 2 indică un proces cu doi fotoni. **Avalanșa fonică (PA)** este mai bine explicată prin imagine și implică câteva etape: *a*) un foton $\hbar\omega$ este absorbit nerezonant de primul ion care sare de la GS la L1, diferența de energie ($\hbar\omega - E_B$) fiind absorbită în rețea, *b*) primul ion, aflat în starea L1, absoarbe un al doilea foton sărind în starea L3, *c*) primul ion se descompune la L2 neradiativ, *d*) are loc o relaxare încrucișată între primul și al doilea ion, ambele ajungând în starea L1. *e*) ambii ioni efectuează ESA și decad la GS prin emisie stimulată. **Transferul cooperativ de energie (CET)** implică doi ioni care, atunci când se de-excită simultan, transferă energia către un al treilea care sare la un nivel a căru energie este suma fotonilor virtuali emiși. Conversia superioara 4f-4f \rightarrow 4f-5d se poate realiza implicând configurații 4f-5d prin absorbția succesivă a fotonilor, care poate împinge nivelul de energie în benzile 4f-5d, de unde de-excitarile sunt fie către nivelul fundamental, fie prin unele reacții încrucișate care împing alți ioni tot în banda 4f-5d. **Conversia superioara senzitivată**, atunci când prezența Yb^{3+} facilitează tranziția lui Er^{3+} la niveluri superioare, deoarece Yb^{3+} absoarbe foarte bine radiația de 976 nm prin tranziția $4F_{5/2} \leftarrow 4F_{7/2}$ și o transferă la Er^{3+} , fie ca relaxare încrucișată unu la unu, fie ca transfer de doi ioni de la o pereche de Yb^{3+} la un Er^{3+} care devine excitat direct la $4F_{7/2}$.

Aplicații generale ale conversiei superioare

Fosforii pentru lampile cu fluorescență, culorile sunt ușor ajustabile datorită tranzițiilor ionilor RE, având o gamă largă de culori, se pot alege ionii RE care dau nuanțele de culoare dorite. Exemple de compuși sunt $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{BaCl}_2:\text{Er}^{3+}$, $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ și $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSi}_3\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$.

Tăierea cuantică prin care un foton cu energie mare este absorbit, punând ionul într-o stare de energie mare, iar dezintegrarea la starea fundamentală se realizează într-un singur eveniment prin emisia a doi sau mai mulți fotoni, fiecare dintre ei cu o energie mai mică decât cea a celui absorbit. Exemple de compuși utilizați sunt: Tm/Tb/Pr și fosforii oxidici co-dopați cu Yb, (Tm³⁺, Yb³⁺) și GdNbO₄ activat cu Bi³⁺ sau Y₂O₃ co-dopat cu Tm³⁺/Yb³⁺.

Detectoare în care fosforii de lantaninde sunt excitați de tunuri de microelectroni. Exemple de sisteme sunt filme subțiri pe bază de Gd.

Afișaje cu plasmă în care fosforii dopați cu Ln³⁺ sunt excitați de plasmă generată de descărcări de gaze inerte; exemplele sunt: YAG:Eu³⁺, YAG:Tb³⁺ și BAM:Eu²⁺, (Y,GD) BO₃:Eu³⁺/NaLa(PO₃)₄:Tb³⁺:Eu³⁺.

În **domeniul medical**, pentru a numi doar câteva aplicații, cum ar fi calculul ADN (ADN computing), imagistica limfatică, imagistica celulelor canceroase, administrarea de medicamente controlată in situ cu lumină NIR, detectarea și etichetarea bacteriilor patogene etc. Exemple sunt: tetrametilbenzidină legată de UCNPs, NaLuF₄:Yb,Tm acoperit cu acid oleic, NaYF₄:Y:Er oleat UCNPs + proteină 4D₅ scFv-Bn, NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄:Nd,Yb UCNPs pe fotovoltaiice organice, NaYF₄:Yb,Er UCNPs atașate la nanoparticule magnetice oligonucleotide, NaYF₄:Yb/Er@SiO₂@mezoporos SiO₂-Ca.

Nanoparticule luminescente care sunt utilizate pentru imagistica de înaltă definiție (la microscop) sau pentru bioetichetare. Exemplele sunt: NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄ UCNP funcționalizate cu NH₂, tetrazină sau acid folic, BaGdF₅:Yb/Er cu polietilenglicol, (NaYF₄:Yb30%,Tm0.5%,Nd5%)@(NaYbF₄)@(NaYF₄:Nd30%)+azobenzen+polimer de foto-izomerizare, NaGdF₄:Yb/Er@SiO₂-NH₂ și acid mercaptopropionic +glutaciona, nanodoturi de Ag₂S, NaYF₄ co-dopat cu Yb/Tm.

Diode organice emițătoare de lumină. Exemple de compuși sunt: metil-fenilpenten-dionă:Er³⁺, alil-oxo-butanoat:Er³⁺, tetrakis β-diketonă ai complecșilor cu La, thienil-trifluoroacetono-Eu.

Scintilatoare pentru raze gamma, cu randament ridicat, exemple sunt scintilatorul cu conversie superioara ZnO-TiO₂ conținând Er³⁺ și Yb³⁺, Y₂O₃:Yb(2%):Er(1%).

Creșterea eficienței panourilor fotovoltaice, care încearcă să aducă în domeniul de absorbție al Si (1100 nm banda de absorbție) benzile de energie care sunt fie prea energetice (deci, se folosește conversia inferioara), fie infraroșii (se folosește conversia superioara); exemple de compuși sunt: LiYF₄:Yb³⁺,Er³⁺, vitroceramica dopată cu Er³⁺:Yb³⁺ pentru celule solare GaAs sau Ba₂F₈:30%Er³⁺ pentru celule solare Si, NaGdF₄:Yb/Er, LaEr(MoO₄)₃ sau BaTiO₃:Yb/Er.

Nanoparticule ajustabile în care dispersia fononilor este controlată prin controlarea dimensiunilor particulelor și, astfel, a tranzițiilor nonradiative ale Ln³⁺. Exemplele sunt: GdOF:Yb³⁺/Er³⁺@(Au nanodots@bovine serum albumin (BVS))-doxorubicin-acid folic, NaYF₄:Y78%:Yb20%:Er2%) cu copolimeri, Gd₂O₃ dopat cu Ln.

Nivelurile de energie ale Er³⁺

Tabelul A5.1 prezintă valorile energiilor nivelurilor Er³⁺ precum și diferențele între acestea, exprimate în cm⁻¹.

Nr	Energy	Term	differences from level to those below cm-1							differences between levels cm-1								
			to 0	to 1	to 2	to 3	to 4 to virt 1	to 5	to 6	x to -1	x to -2	x to -3	x to -4	x to -5	x to -6	x to -7		
0	0	4I(15/2)	0															
1	6516	4I(13/2)	6516	0							6516							
2	10150	4I(11/2)	10150	3634	0						3634	10150						
3	12384	4I(9/2)	12384	5868	2234	0					2234	5868	12384					
4	15267	4F(9/2)	15267	8751	5117	2883	0				2883	5117	8751	15267				
	16762	Virtual 1	16762	10246	6612	4378	1495	0			1495	4378	6612	10246	16762			
5	18403	4S(3/2)	18403	11887	8253	6019	3136	1641	0		1641	3136	6019	8253	11887	18403		
6	19167	2H(11/2)	19167	12651	9017	6783	3900	2405	764	0	764	2405	3900	6783	9017	12651	19167	
7	20516	4F(7/2)	20516	14000	10366	8132	5249	3754	2113	1349	1349	2113	3754	5249	8132	10366	14000	
8	22200	4F(5/2)	22200	15684	12050	9816	6933	5438	3797	3033	1684	3033	3797	5438	6933	9816	12050	
9	22519	4F(3/2)	22519	16003	12369	10135	7252	5757	4116	3352	319	2003	3352	4116	5757	7252	10135	
10	24500	2H(9/2)	24500	17984	14350	12116	9233	7738	6097	5333	1981	2300	3984	5333	6097	7738	9233	
	25900	Virtual 2	25900	19384	15750	13516	10633	9138	7497	6733	1400	3381	3700	5384	6733	7497	9138,1	
	Excitation energy		980nm = 10200 cm ⁻¹															
	Thermal energy		300K = 209 cm ⁻¹															

(A5) Metode: sinteza ceramicilor oxidice

Metode de sinteză a oxizilor

Metoda de sinteză asigură amestecarea uniformă la nivel atomic a constituenților pentru faza cristalină dorită, fără segregări, modificări ale stoichiometriei, defecte cristaline sau buna substituție de către ionii dopanți. Mai jos sunt prezentate mai multe metode utilizate pentru sinteza pulberilor de oxizi.

Metoda în stare solidă

Metoda în stare solidă constă în amestecarea oxizilor sau carbonaților metalici în raporturile stoichiometrice corespunzătoare. Uneori, se poate adăuga un agent de dispersie sau un aditiv pentru o mai bună omogenizare a amestecului de reacție prin măcinare folosind un mortar sau o moară cu bile. Măcinarea și mărunțirea amestecului în stare solidă durează de obicei câteva ore. O etapă de cernere poate fi utilizată pentru a asigura selectarea particulelor cu o distribuție îngustă a dimensiunilor. Un avantaj al acestei metode este simplitatea sa, dar este adecvată numai pentru sistemele oxidice, care sunt stabile la temperaturi ridicate. Principalul dezavantaj este legat de consumul mare de energie, deoarece de obicei necesită o temperatură ridicată și o perioadă lungă de timp, deoarece cinetica reacției chimice dintre reactivii în stare solidă este foarte lentă, la fel ca și particulele mari care se formează.

Metoda combustiei

Metoda combustiei pentru sinteza nanomaterialelor oxidice se bazează pe o reacție redox exotermică între nitrații metalici, care sunt agenți oxidanți, și un compus organic numit combustibil, de obicei un acid carboxilic, un aminoacid sau uree, care acționează fie ca agent reducător, fie ca agent chelant. Raportul molar în care combustibilul trebuie adăugat la amestecul de nitrați metalici se calculează pe baza valențelor oxidante/reducătoare utilizate în chimia combustibilului. Atunci când se utilizează reactanți solizi, se atinge o temperatură ridicată pentru reacțiile care se autopropaghează. Chiar dacă este o tehnică veche (45 de ani) și este utilizată la scară industrială, aceasta implică costuri ridicate și are o eficiență scăzută.

Metoda solvotermală

Această metodă este adecvată pentru cazurile în care se dorește o anumită fază cristalină oxidică sau salină, iar parametrii: temperatură, durată, pH și tipul de solvent (atunci când se utilizează apă, metoda se numește hidrotermală, iar atunci când mediul de reacție este un alt solvent, metoda se numește solvotermală) sunt acordați pentru obținerea compusului cristalin dorit. De obicei, oxizii metalici se prepară din diferite săruri dizolvate în apă, urmată de precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi corespunzători folosind o soluție apoasă concentrată a agentului de precipitare, urmată de un tratament hidrotermic/solvotermic sub presiune autogenă sau o presiune suplimentară de gaz (de exemplu, presiune suplimentară de gaz inert) folosind un reactor, care poate fi un reactor din oțel inoxidabil căptușit cu teflon/sticla. La sfârșitul acestui proces, reactorul este răcit brusc sau lent, iar compusul format sub formă de precipitat de microcristale este spălat cu apă deionizată, filtrat și uscat. Această metodă nu este adecvată pentru obținerea pulberilor de oxizi dopați, deoarece cristalizarea diferitelor oxizi are viteze diferite.

Metoda coprecipitării

Soluțiile care conțin săruri metalice (nitrați, acetati etc.) se amestecă sub agitare magnetică, apoi se toarnă un agent de precipitare (de obicei amoniac, hidroxizi alcalini) sub agitare constantă până când toți ionii metalici precipită sub formă de hidroxizi sau oxihidroxizi. Uneori, pentru a preveni agregarea particulelor, se poate adăuga un agent tensioactiv. Parametrii care influențează structura și morfologia compusului rezultat sunt concentrația de sare metalică și agent de precipitare, temperatura pH a amestecului de reacție etc. Metoda este simplă, temperaturile sunt moderate, iar morfologia poate fi controlată și, de obicei, temperaturile de calcinare sunt mai scăzute decât în cazul metodei în stare solidă. Cu toate acestea, uneori este dificil să se controleze stoechiometria în timpul etapei de precipitare dacă există mai mulți ioni metalici în sistem. Pentru a preveni carbonatarea accidentală cu CO₂ din aer, operațiunile ar putea fi efectuate fie în gaz inert protector, fie cel puțin într-o atmosferă închisă.

Descompunerea termică a precursorilor complecși

Unul dintre cei mai cunoscuți agenți chelanți pentru ionii metalici, în special pentru metalele alcalino-pământoase, este acidul etilen-diamino-tetra-acetic (EDTA), capabil să formeze compuși complecși care se descompun termic la temperaturi mai mici de 1000 °C. Acesta este, de asemenea, utilizat pentru extragerea ionilor metalici din diferite medii, cum ar fi solurile contaminate, datorită capacității sale de a forma compuși complecși stabili.

Metoda citrat - EDTA

Metoda citrat - EDTA este considerată un tip de metodă sol-gel și se aplică de obicei pentru obținerea de sisteme oxidice complexe în care se află fie metale alcalino-pământoase, fie metale de tranziție. Această metodă utilizează acidul citric (AC), care poate forma chelați stabili cu metalele de tranziție, și EDTA, care formează compuși complecși cu metalele alcalino-pământoase a căror stabilitate depinde de tipul ionului metalic.

Metoda Pechini

Metoda Pechini a fost aplicată cu succes pentru a obține numeroase sisteme oxidice pure sau dopate. Metoda Pechini este considerată un tip de tehnică sol-gel. În această metodă pot fi utilizate diferite săruri metalice sau alcoxizi metalici dizolvați în apă, alcool sau chiar în etilenglicol. Ca agent de complexare, se utilizează acidul citric, deoarece acesta poate forma chelați stabili cu mai mulți ioni metalici. A treia grupă carboxilică a acidului citric este implicată în reacția de esterificare cu etilenglicol sau alt polihidroxialcool, care are loc la 130°-140°C cu formarea unui precursor de tip polimeric, în care ionii metalici sunt distribuiți uniform. Partea organică este îndepărtată printr-un tratament termic. În figura A6.1 este prezentată o schemă a unei proceduri Pechini generale modificate. Această metodă permite obținerea pulberilor oxidice la temperaturi mai scăzute decât alte metode, inclusiv sistemele oxidice dopate. Această metodă este cea mai avantajoasă pentru ceea ce aveam nevoie, deoarece este flexibilă, varietatea compușilor oxidici obținuți este mare, se pot utiliza diverse tipuri de reactivi de pornire (nitrați, carbonați, cloruri etc.), asigură distribuția omogenă a ionilor metalici prin chelație într-un domeniu larg de pH. Cu toate acestea, durata procesului este lungă, iar în timpul tratamentului termic se degajă gaze (unele toxice).

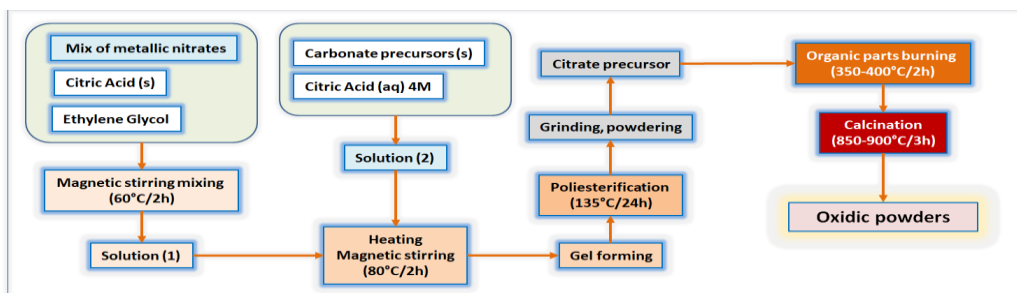


Figura A6.1. Schema parcurșului de lucru pentru metoda Pechini modificată.

Obținerea pastilelor ceramice**Presarea pulberilor oxidice**

Pulberile oxidice obținute prin metoda sol-gel cu citrat descrisă mai sus au fost introduse într-o matriță de oțel cu diametrul de 13 mm în etape succesive de "adăugare câte puțin, apoi presare" pentru a elimina aerul prins între particule. Aerul prins este întotdeauna o problemă și ar trebui evitat în totalitate, deoarece induce clivajul și pastila se va rupe. Pastilele au fost trecute prin numărul corespunzător de cicluri de presare și măcinare până când s-au format pastile stabile și bine compactate. S-a avut întotdeauna mare grijă să nu se contamineze probele cu reziduuri din diverse surse. Forțele de presare utilizate au fost cuprinse între 100kN și 200kN. De obicei, prima etapă de presare a fost efectuată la 200 kN timp de 2 minute, apoi granula rezultată a fost rectificată și presată din nou la 100 kN timp de 1 minut, după care rezultatul a fost satisfăcător.

Sinterizarea pastilelor oxidice

Condițiile nu ne-au permis decât metoda convențională de tratare în cuptor la temperaturi înalte. Trebuie avută grijă la orificiul de aerisire al cuptorului, care, lăsat deschis, ar putea modifica dramatic profilurile temperaturii de sinterizare. Aceasta a fost o problemă care a fost descoperită ulterior, după ce unele sinteze au dat rezultate necorespunzătoare. Temperatura și durata de sinterizare trebuie corelate cu energia de formare/atom a diferiților compuși pentru ca aceștia să nu se secrete în faze diferite. Cei cu energii de formare mai mici tind să secrete și, ca atare, în loc să avem o singură structură cristalină omogenă, obținem un amestec de compuși oxidici diferiți. Trebuie consultată diagrama de fază, dacă este disponibilă, și trebuie cunoscute constantele de difuzie în stare solidă ale constituenților.

(A6) Metode: caracterizarea probelor de ceramici oxidice**Aparaturile utilizate pentru caracterizarea probelor****Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD)**

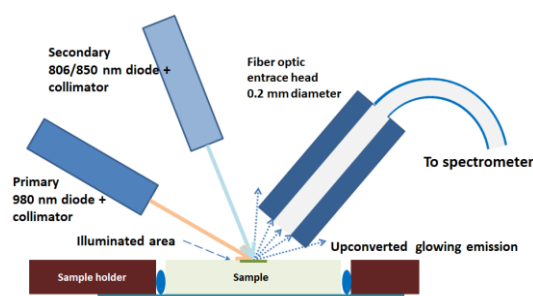
Razele X utilizate de difractometru sunt cele din radiația caracteristică a Cu, în special linia Cu-K α 1 cu lungimea de undă de 1,54056 Å. Această linie este generată prin bombardarea unei ținte de Cu cu electroni în intervalul 20-60 keV și curent de 5-100 mA. Toate măsurătorile XRD au fost efectuate cu un difractometru cu raze X Rigaku Miniflex II din Tokyo, Japonia

Caracterizarea prin microscopie electronica cu scanare (SEM)

Înainte de investigația SEM propriu-zisă, probele trebuie să fie pregătite într-un mod specific, prin atașarea lor la un suport de probe prin intermediul unei benzi adezive conductive. Acest suport de probe va fi introdus într-o platformă rotativă pentru probe multiple în interiorul microscopului. În al doilea rând, sonda este acoperită cu un strat atomic de Au prin depunere cu plasmă de argon. Acest lucru ajută electronii să fie împrăștiați de sondă și să formeze o imagine. În caz contrar, aceștia vor fi absorbiți de sondă, iar imaginea va fi neagră. Pentru a investiga compoziția atomică și a verifica dacă stoichiometria probei sintetizate a fost cea dorită, s-au măsurat spectrogramele de dispersie energetică cu raze X (EDS). Acest lucru se face prin măsurarea radiației caracteristice a elementelor din probă, folosind același fascicul de electroni utilizat pentru achiziționarea imaginilor SEM, dar în acest caz revolverul probei este înclinat spre detectorul EDS. Toate măsurătorile SEM au fost efectuate cu un microscop Tescan Vega 3LM din Brno, Republica Cehă, echipat cu un spectrometru pentru spectroscopie energetică dispersivă cu raze X (EDS).

Măsurarea spectrelor de emisie fotoluminiscentă

Pentru măsurarea spectrelor de conversie superioară, a fost utilizat un spectrometru de la Ocean Optics (Orlando, FL, SUA), USB4000CG-UV-NIR. Software-ul de comandă a spectrometrului a fost OceanView versiunea 1.6.7. Această versiune mai veche s-a dovedit a fi mai bună decât cele mai noi. Intrarea în spectrometru s-a făcut printr-o fibră optică specială cu absorbție redusă în domeniul lungimilor de undă ale spectrometrului. Diodele NIR utilizate au fost din seria LCUXXE042Ap și au fost acționate cu controlul curentului și al puterii de emisie și introduse într-un pat cu temperatură controlată. Stabilizarea termică a permis reglarea lungimii de undă IR cu o precizie bună (sub-nanometru), deoarece lungimea de undă laser variază cu temperatura. Colimarea razei laser a fost realizată cu un focalizator laser standard, care a fost ținut pe o suprafață de aproximativ 0,5 mm². Această procedură a permis investigarea microcristalelor de suprafață individuale. Capul fibrei optice, utilizat pentru colectarea semnalului emis, a fost poziționat cât mai aproape de spotul iluminat (3 mm) pentru a colecta maximul de emisie, iar diametrul de intrare al fibrei optice a fost de 200 μm. Figura din dreapta arată pozițiile relative ale colimatoarelor NIR, ale probei și ale capului de intrare cu fibră optică al spectrometrului.

**(A7) Aplicații practice realizabile în laborator**

- **Monitorizarea fără fir a temperaturii** pieselor metalice industriale în timpul recoacerii sau sinterizării. Sistemul constă în mini-ținte oxidice cu conversie superioară distribuite pe suprafața piesei, în locurile de interes. Aceste mini-ținte sunt iluminate cu lasere cu lungimi de undă corespunzătoare și se măsoară răspunsul UC, care depinde de temperatură. În acest fel, procesul de tratament termic poate fi monitorizat fără a fi nevoie de sonde cu fir care sînt costisitoare.

- **Afișare pe suprafețe.** Dispozitivul constă dintr-o foaie de plastic aderentă, încastrată cu particule de UC, foaie care este tăiată și lipită pe diferite suprafețe cu diferite utilizări, semne, butoane, afișaje, planșe etc. Această foaie este apoi iluminată cu un fascicul laser cu impulsuri în funcție de o imagine digitizată etc., iar petele vizate de laser încep instantaneu să devină fluorescente.
- **Afișaje de tip e-ink** realizate cu particule UC. Aceste particule ar putea fi ajustate pentru a emite în diferite culori și iluminate cu o rază NIR cu camp larg de la o singură diodă laser. În acest fel se pot realiza afișaje foarte ieftine.
- **Ecrane** realizate din panouri acoperite cu o vopsea care conține oxizi emițători roșii/verzi/albaștri, care sunt scanate cu trei fascicule laser de excitație corespunzătoare (gama UV) ale căror pixeli sint țintiți prin rotirea unor oglinzi (în stil imprimanta laser).
- **Detector de nivel al bateriei** prin introducerea la anod a nanoparticulelor cu conversie ascendentă $BaY_2O_4:Er:Yb$ și utilizarea faptului că ionii Li^+ , care difuzează în matricea BaY_2O_4 , modifică răspunsul la conversie superioară ale UCNP.
- **Senzori de deformare** care constau în foi subțiri de ceramică cristalină densă (sau chiar monocristale) dopate cu Er:Yb. Aceste foițe sunt lipite pe suprafața a cărei deformare urmează să fie măsurată și, la iluminarea cu 980 nm, se măsoară raportul emisiilor roșu/verde prin conversie superioară. Deoarece raportul roșu/verde depinde de interdistanța ionică Er-Yb, gradul de deformare poate fi dedus.

(A8) Compoziții studiate, metodele de sinteză, aspecte țintă

Compozitii studiate (IA-B1).

Nr	Clasa compusului	Compozitie	Etichet
1	Y_2O_3 doped with Er, Yb	$Y_{1.98}Er_{0.02}O_3$	YO 1-0
2		$Y_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}O_3$	YO 1-2
3		$Y_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}O_3$	YO 1-4
4		$Y_{1.82}Er_{0.02}Yb_{0.16}O_3$	YO 1-8
5	$BaGd_2ZnO_5$ doped with Er, Yb	$BaGd_{1.98}Er_{0.02}ZnO_5$	BGZ 1-0
6		$BaGd_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}ZnO_5$	BGZ 1-2
7		$BaGd_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}ZnO_5$	BGZ 1-4
8		$BaGd_{1.82}Er_{0.02}Yb_{0.16}ZnO_5$	BGZ 1-8
9		$BaGd_{1.88}Er_{0.04}Yb_{0.08}ZnO_5$	BGZ 2-4
10		$BaGd_{1.80}Er_{0.06}Yb_{0.14}ZnO_5$	BGZ 3-7
11	$BaLa_2ZnO_5$ doped with Er, Yb	$BaLa_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}ZnO_5$	BLZ 1-2
12		$BaLa_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}ZnO_5$	BLZ 1-4
13	BaY_2ZnO_5 doped with Er, Yb	$BaY_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}ZnO_5$	BYZ 1-2
14		$BaY_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}ZnO_5$	BYZ 1-4
15	Y_2TiO_5 doped with Er, Yb	Y_2TiO_5	YTO 0-0
16		$Y_{1.98}Er_{0.02}TiO_5$	YTO 1-0
17		$Y_{1.98}Yb_{0.02}TiO_5$	YTO 0-1
18		$Y_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}TiO_5$	YTO 1-2
19		$Y_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}TiO_5$	YTO 1-4
20		$Y_{1.82}Er_{0.02}Yb_{0.16}TiO_5$	YTO 1-8
21		$Y_{1.88}Er_{0.04}Yb_{0.08}TiO_5$	YTO 2-4
22		$Y_{1.84}Er_{0.08}Yb_{0.08}TiO_5$	YTO 4-4
23		$Y_{1.88}Er_{0.06}Yb_{0.12}TiO_5$	YTO 3-6
24	BaY_2O_4 doped with Er, Yb	$BaY_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}O_4$	BYO 1-2
25		$BaY_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}O_4$	BYO 1-4
26	$BaY_2O_4MgO_5$ doped with Er, Yb	$BaY_{1.94}Er_{0.02}Yb_{0.04}MgO_5$	BYMO 1-2
27		$BaY_{1.90}Er_{0.02}Yb_{0.08}MgO_5$	BYMO 1-4

Metode de sinteza ale ceramicilor (IA-B2).

Compound Class	Precursors	Method	Sintering
Y_2O_3 doped with Er, Yb	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ NaOH	coprecipitation precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1300 °C / 4h
$BaGd_2ZnO_5$ doped with Er, Yb	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	citrate EDTA precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1250 °C / 3h

	Ba(CH ₃ COO) ₂ citric acid EDTA		
BaLa ₂ ZnO ₅ doped with Er, Yb	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Er(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Yb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Ba(CH ₃ COO) ₂ citric acid ethylene-glycol EDTA	sol-gel + EDTA precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1250 °C / 3h
BaY ₂ ZnO ₅ doped with Er, Yb	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Er(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Yb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Ba(CH ₃ COO) ₂ citric acid ethylene-glycol EDTA	sol-gel + EDTA precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1250 °C / 3h
Y ₂ TiO ₅ doped with Er, Yb	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Er(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Yb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Ti butoxide ethylene-glycol citric acid	sol-gel precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1350 °C / 16h
BaY ₂ O ₄ doped with Er, Yb	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Er(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Yb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Ba(CH ₃ COO) ₂ citric acid ethylene-glycol EDTA	sol-gel + EDTA precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1200 °C / 3h
BaY ₂ O ₄ MgO ₅ doped with Er, Yb	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Er(NO ₃) ₃ .6H ₂ O Yb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O C ₆ H ₅ O ₇ .Mg _{1.5} .9H ₂ O Ba(CH ₃ COO) ₂ citric acid ethylene-glycol EDTA	sol-gel + EDTA precalcination 400 °C /3h calcination 900°C / 3h	1200 °C / 3h

Aspecte urmărite la sinteza ceramicilor oxidice (IA-B3).

La sintetizarea compușilor oxidici au fost vizate următoarele aspecte:

- costul scăzut al substanțelor precursorare
- ușurința și rapiditatea sintezelor
- faze cristaline în etapele intermediare și finale (vârfuri clare în XRD)
- fără segregări de faze nedorite (fără alte vârfuri suplimentare decât cele dorite)
- defecte cristaline reduse (observate în pozițiile vârfurilor XRD)
- dimensiunea mare a nanocristalelor (observată în lățimea vârfurilor XRD)
- omogenitatea compușilor (distribuții uniforme observate în EDAX)
- substituție uniformă Er, Yb (distribuții uniforme observate în EDAX)
- ușurința de manipulare a pulberilor oxidice
- formarea corespunzătoare a pastilelor ceramice, porozitate și coeziune reduse
- omogenitatea pastilelor ceramice (fără variații ale densității)
- absența defectelor interne ale pastilelor ceramice care ar putea duce la spargere.
- fără deformări ale pastilelor.
- rezistență mecanică bună pentru manipulare, lustruire și introducere în instalația de măsurare.

(B0) Sumarul articolelor publicate (contribuții originale)

1. MECHANISM FOR THE UPCONVERSION PROCESS FOR Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ PHOSPHORS

Această lucrare raportează obținerea și caracterizarea fosforilor de ytriu co-dopați cu Er, Yb. Mecanismul de transfer de energie între ionii dopanți și upconversia fotonilor NIR de către Er³⁺ atunci când sunt sensibilizați de Yb³⁺ nu este pe deplin înțeles. Studiul a utilizat nitrați de ytriu, erbiu și ytterbiu și hidroxid de sodiu pentru a sintetiza pulberi de ytriu co-dopați cu Er, Yb. În cazul metodei hidrotermale, soluția apoasă de nitrați metalici în raport molar adecvat a fost mai întâi precipitată cu ajutorul unei soluții apoase de NaOH și apoi amestecul de reacție a fost tratat hidrotermic la 160 °C timp de 24 h. Pentru obținerea de ytriu co-dopați cu Er, Yb, a fost necesară o etapă de calcinare la 500 °C, 3h. Metoda de coprecipitare a implicat precipitarea nitraților metalici corespunzători dizolvați în

apă cu o soluție apoasă concentrată de NaOH, urmată de o etapă de îmbătrânire a amestecului de reacție la 60 °C timp de 20 h. De asemenea, în acest caz, s-a efectuat o etapă de calcinare la 800 °C timp de 3 ore. Pulberile oxidice rezultate au fost apoi presate și sinterizate la 1300 °C timp de 4 ore. Pulberile și pastilele ceramice sinterizate au fost caracterizate prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM), înainte și după calcinare și sinterizare. Peletele ceramice au fost iluminate folosind o diodă laser de 976 nm cu o putere de emisie a luminii NIR de 50 mW.

Metoda hidrotermală a produs cristale aciculare și tubulare cu un diametru mediu de 1 μm și o lungime de 10 μm. După calcinare la 500 °C, au fost identificate o fază de ytriu cu simetrie cubică și o fază secundară de Er₂O₃, indicând segregarea Er₂O₃. Prin urmare, au fost măsurate spectrele de fotoluminescență ale fosforilor Y₂O₃:Er,Yb obținuți prin ruta de co-precipitare. Acestea au arătat un câmp cristalin puternic care ridică degenerarea nivelurilor energetice ale Er³⁺ implicate în procesul de upconversie. Popularea termică a ²H_{11/2} indică o temperatură locală de aproximativ 57 °C. Banda laterală a fononilor este uniformă numai atunci când ionii Er³⁺ nu sunt sensibilizați de ionii Yb³⁺. Prezența ionilor Yb³⁺ modifică semnificativ dispersia fononilor, promovând direcții preferențiale în rețeaua cristalină. Studiul a utilizat spectrele PL intense pentru fitare, rezultând curbe cu o suprapunere strânsă a datelor măsurate. Linii de emisie au prezentat o structură complexă a funcțiilor de undă pentru niveluri de energie și tranziții. Centrele liniilor au aproximat energia subnivelurilor Stark individuale, cu o precizie de aproximativ 5 cm⁻¹. Sunt necesare rafinări suplimentare pentru a lua în considerare intensitățile, grupul punctual de simetrie local și separarea dintre tranzițiile de dipol electric și magnetic. Au fost efectuate simulări pentru ionul Er³⁺ liber, utilizând valorile medii pentru nivelurile de energie neseperate în procesul de conversie ascendentă. Au fost enumerate valorile parametrilor atomici aleși și au fost prezentate pentru prima dată primele 17 compoziții ale funcțiilor de undă ale nivelurilor de energie, rezultate din simulări. Au fost făcute două observații: energiile determinate în această lucrare sunt mai mici decât datele din literatură, iar amestecul puternic al nivelurilor J contrazice bogăția spectrelor PL, sugerând că modelul de simulare este fie limitat, fie are nevoie de mai multe date de intrare. Prezența ionilor Yb³⁺ influențează semnificativ eficiența procesului de upconversie, YO1-2 prezentând o creștere bruscă, iar YO1-4 ajungând de 8,3 ori mai mare decât YO1-0. Creșterea concentrației de Yb³⁺ conduce la efecte de stingere (quench), ceea ce duce la scăderea intensității luminescente în domeniul vizibil. Cu toate acestea, atunci când sunt prezenți ioni sensibilizatori Yb³⁺, raportul intensităților roșu/verde se modifică liniar cu logaritmul concentrațiilor de Yb³⁺, favorizând emisia roșie și crescând probabilitatea populării nivelului ⁴F_{9/2}.

Această lucrare contribuie la înțelegerea mecanismului de conversie superioară. Ea arată că intensitatea spectrelor vizibile de upconversie este cea mai mare în YO1-4, ionii Yb³⁺ influențând semnificativ procesul. Prezența Yb³⁺ sporește populația nivelului ⁴F_{9/2} al Er³⁺, crescând probabilitatea de absorbție a radiației NIR incidente și de tranziție la nivelul ²G_{9/2}. Aceasta conduce la formarea liniei de 415 nm și implică existența unui nivel energetic intermediar între ⁴F_{9/2} și ⁴S_{3/2}.

2. NONLINEARITY OF THE UPCONVERSION RESPONSE OF Er³⁺ IN Y₂TiO₅:Er³⁺,Yb³⁺ CERAMICS WHEN VARYING THE WAVELENGTH OF INCIDENT NIR EXCITATION RADIATION

Studiul a investigat eficiența UC a Er³⁺ în radiația infraroșie apropiată utilizând perechea activator-sensibilizator Er³⁺:Yb³⁺. Folosind ceramica Y₂TiO₅ dopată cu Er³⁺ și Yb³⁺, studiul a dezvăluit, pentru prima dată, un comportament neliniar în procesul UC. Gazda Y₂TiO₅ a prezentat o sensibilitate ridicată la lungimea de undă laser IR incidente, rezultând schimbări notabile în compoziția spectrală. Această cercetare ar putea fi utilă în indicatorii de lungime de undă laser, modificările structurale, detectarea falsurilor și senzorii doppler.

Pulberile Y₂TiO₅ dopate cu Er și Yb au fost sintetizate prin metoda Pechini folosind nitrat de erbiu pentahidrat, nitrat de yterbiu pentahidrat, nitrat de ytriu hexahidrat, n-butoxid de titan(IV) 97%, acid citric și etilenglicol. Concentrațiile de dopant au fost alese pentru a minimiza distorsiunile rețelei. Pulberile de oxid rezultate au fost calcinate la 900 °C timp de 3 h și au fost presate și sinterizate la 1250 °C timp de 16 h.

Analiza XRD a pulberii de oxizi obținută la 900 °C a evidențiat formarea unei singure faze cu simetrie cubică, în timp ce în cazul probelor sinterizate la 1250 °C timp de 16 h s-a obținut faza ortorombică Y₂TiO₅ cu simetrie P1, cu goluri mari care pot duce la defecte de rețea, concentrațiile mari de Yb³⁺ au dus la formarea de Y₂Ti₂O₇ fluorit și Y₂TiO₅ hexagonal deoarece Yb³⁺ are o rază ionică mai mică decât Y³⁺. Investigațiile SEM au evidențiat aspecte similare ale ceramicii, indiferent de concentrația de dopanți.

Acest studiu prezintă emisia de conversie ascendentă a ceramicii cu ajutorul luminii laser IR la două lungimi de undă. Ceramica a prezentat variații locale ale luminozității datorate dimensiunii cristalelor și câmpului laser neuniform. Studiul are o abordare nouă a mecanismului de upconversie, formulând ipoteza că sensibilitatea sa este legată de transferul de energie rezonantă cu detuning între ionii Er³⁺ și Yb³⁺. Sensibilitatea ridicată a ceramicii Er,Yb:YTO diferă de alte ceramici testate care prezintă spectre de upconversie similare cu dependență liniară.

Spectrele de upconversie ale ceramicii Er,Yb:Y₂TiO₅ au arătat că interacțiunile fononice au influențat de-excitarea ionilor Er³⁺. UC din Y₂TiO₅ a fost slabă atunci când a fost prezent doar Er³⁺, dar s-a observat o eficiență crescută în prezența ionilor Yb³⁺. Picurile fitate lorentzian au indicat că ionii Er³⁺ au fost

prinși într-o fază cristalină. Ceramica YTO 1-2 a prezentat un comportament unic, cu un spectru de upconversie aproape identic cu Y_2O_3 dopat cu 1% Er^{3+} și 2% Yb^{3+} . Eficiența upconversiei pentru matricea Y_2TiO_5 este mai mică decât cea a Y_2O_3 și creșterea concentrației de Yb^{3+} facilitează tranziția de la ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

O idee originală a fost raportată prin analizarea corelației dintre distanțele dopanților Er^{3+} și Yb^{3+} într-o rețea cubică de Y_2TiO_5 . S-a constatat că interacțiunea $Er^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ trebuie luată în considerare pentru proiectarea eficienței UC. Studiul a măsurat, de asemenea, intensitățile integrale fotoluminescente pentru emisia verde și roșie a radiației laser IR la diferite lungimi de undă. Puterea de ieșire se saturează dincolo de 100 mW la 975,5 nm, indicând faptul că ionii Er^{3+} preferă alte canale de de-excitare sau absorb fotoni, ceea ce reprezintă, de asemenea, o ipoteză originală.

Intensitățile verde-roșu emise nu sunt liniare, iar simulările au arătat că stingerea (quench) are loc atunci când Er^{3+} este de 4%, indiferent de concentrația Yb^{3+} . Această sensibilitate are aplicații practice în inginerie, inclusiv reglarea lungimii de undă a diodei laser și controlul calității.

3. COMPARISON BETWEEN UPCONVERSION RESPONSE OF Er^{3+} SENSITISED WITH Yb^{3+} IN VARIOUS OXIDIC CERAMIC HOSTS

Această lucrare preprint prezintă, pentru prima dată, o evaluare comparativă a perechii activator - sensibilizator $Er:Yb$ în ceramica oxidică ternară: $BaGd_2ZnO_5:Er,Yb$ (BGZ), $BaY_2ZnO_5:Er,Yb$ (BYZ), $BaLa_2ZnO_5:Er,Yb$ (BLZ), $Y_2TiO_5:Er,Yb$ (YTO) și $Y_2O_3:Er,Yb$ (YTO) utilizate ca material de referință și arată corelația dintre creșterea intensității de emisie în roșu a Er^{3+} atunci când crește concentrația de Yb^{3+} , fapt neexplicat încă în literatura de specialitate. Pulberile de oxid au fost sintetizate folosind tehnicile citrat-EDTA sau Pechini și calcinate la 900 °C timp de 3 h. Apoi, pulberile de oxid rezultate au fost presate sub formă de granule și sinterizate la temperaturi și durate specifice., Corpurile ceramice au fost caracterizate prin XRD și SEM. Sunt furnizate vizualizări ale structurilor cristaline.

Studiul s-a axat pe obținerea spectrelor fotoluminescente de conversie ascendentă ale diferitelor ceramici oxidice dopate cu Er^{3+} , Yb^{3+} . Puterea de iluminare și timpul de achiziție a spectrelor au fost ajustate pentru a obține diferite intensități de emisie. BLZ a avut cea mai mică eficiență, în timp ce BYZ a avut cea mai mare. Timpul de achiziție a fost ales pentru a evita saturația în domeniul vizibil. Spectrele au arătat un semnal puternic în regiunea IR de 950-1050 nm, indicând faptul că proba a disipat energia incidentă în loc să o convertească în fotoni cu energie mai mare. Procentul de intensitate a emisiei roșii a crescut odată cu concentrația de Yb^{3+} , indicând că Yb^{3+} promovează nivelul ${}^4F_{9/2}$ al Er^{3+} . Variația intensității roșu este corelată liniar cu logaritmul concentrației de Yb^{3+} , dezvăluind transferuri de energie între Er^{3+} și Yb^{3+} . Acest studiu comparativ prezintă, pentru prima dată, spectre UC detaliate și suprapuse comparativ pentru compuși diferiți și poate servi drept punct de plecare pentru cercetări ulterioare.

Acest studiu dezvăluie, într-un mod inedit, modul în care componenta roșie a luminescenței de upconversie Er^{3+} în gazdele ceramice oxidice este îmbunătățită cu mai mulți ioni sensibilizatori Yb^{3+} , în timp ce emisia verde scade, și subliniază, pentru prima dată, modul în care acest comportament este consecvent în toate gazdele cristaline, guvernat de distanța medie dintre ionii Er^{3+} și Yb^{3+} . Distanța interionică medie depinde de concentrațiile de Er^{3+} și Yb^{3+} , care pot fi evaluate prin simulări pe calculator. Studiul a concluzionat că ionii Yb^{3+} acționează ca niște cavități de oglindire, crescând eficiența captării radiației de 980 nm primite. Spectrele de upconversie au arătat că raportul de emisie roșu/verde crește liniar odată cu creșterea concentrației relative $Yb:Er$, indicând faptul că efectul de sensibilizare a ionilor Yb^{3+} asupra ionilor Er^{3+} este determinat de distanța interionică. Intensitatea emisiilor a fost, de asemenea, comparată. BYZ a fost cel mai eficient, cu o intensitate de aproape patru ori mai mare decât YO.

4. INTERIONIC DISTANCE DISTRIBUTIONS BETWEEN Er^{3+} AND Yb^{3+} AS DOPANTS IN SOME CRYSTAL MATRIX HOSTS USED FOR UPCONVERSION LUMINESCENCE

Componenta roșie a emisiei de conversie ascendentă a Er^{3+} este sporită atunci când ionii Yb^{3+} sunt prezenți, cu concentrații crescute, în probele ceramice oxidice dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Acest comportament este consecvent pentru toate gazdele cristaline, indiferent de caracteristicile lor. Acest studiu a raportat modul în care distanțele medii dintre ionii Er^{3+} și Yb^{3+} guvernează acest fenomen, distanțe care sunt de obicei mai mari decât dimensiunile celulei unitare a cristalului. Evaluarea acestor distanțe interionice medii este esențială pentru înțelegerea fenomenului de deplasare spre roșu. Se iau în considerare dimensiunile medii ale cristalitelor, iar pentru simulare se utilizează un cub cu latura de 400 nm. Matricea cristalină este umplută cu celule unitare, iar pozițiile ionilor substituiți sunt înregistrate într-o listă. Numărul corespunzător de ioni dopanți pentru fiecare caz de concentrație este distribuit cu ajutorul unui generator de numere aleatorii. Distanțele față de alți dopanți sunt calculate pentru fiecare poziție aleatorie, iar mediile aritmetice sunt construite din aceste distanțe. Lista mediilor finale este utilizată pentru a atribui numărul de ioni dopanți cu cei mai apropiați n vecini la distanța medie în fiecare interval.

Pe măsură ce concentrația de Yb^{3+} crește, distribuția se deplasează spre valori mai mici, fiecare Er^{3+} fiind mai înconjurat de Yb^{3+} . Distribuțiile sunt de tip Poisson, cu parametri diferiți pe baza distribuțiilor spațiale 3D și a specificității datelor CIF inițiale.

Valoarea pe abscisă a unui vârf de distribuție indică raze medii egale pentru raporturile relative de concentrație $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ de 1:2, 1:4 și 1:8, cu $R_{4^{1:2}}=R_{8^{1:4}}=R_{16^{1:8}}$. Pentru prima dată, pe baza acestor distanțe, pot fi construite modele simple de vecinătate pentru a estima transferul de energie între ionii activatori și sensibilizatori. Celula unitară învecinată aleasă depinde de distribuția maximă a distanțelor dintre Er^{3+} din centru și Yb^{3+} înconjurători.

Simulările au arătat că intensitățile raportului roșu/verde sunt direct legate de numărul de sensibilizatori Yb^{3+} pe o sferă cu rază fixă. Ionii Er^{3+} interacționează cu ionii Yb^{3+} învecinați, formând o oglindă cu anumite grade de reflectivitate. Interacțiunile fononice rămân constante indiferent de concentrație, deoarece ionii dopanți nu perturbă puternic structura benzii fononice a cristalului gazdă. $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ are o eficiență de upconversie mai mare decât Y_2O_3 , ceea ce indică faptul că ar trebui luați în considerare parametrii specifici ai gazdei.

5. NONSTATIONARY BEHAVIOR OF THE UPCONVERSION PROCESSES OF $\text{Er}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$ IONS PAIR DOPING THE Y_2O_3 CERAMIC ILLUMINATED WITH 976 NM LASER LIGHT

Iluminarea pastilelor de Y_2O_3 (YO) 1-2 cu lumină laser IR cu lungimea de undă de 976 nm a dus la conversia superioară în spectre din domeniul vizibil. Ceramica a fost fie încălzită la 70 °C și răcită la temperatura camerei, fie răcită la 0 °C și apoi încălzită la temperatura camerei (25 °C). Spectrele au fost împărțite în patru părți, fiecare corespunzând unei emisii de la o tranziție specifică. Scopul a fost de a evalua intensitatea tranziției individuale și de a compara raporturile relative, în timp. Experimentul a fost pur evaluativ, permițând o mai bună înțelegere a fenomenului și este pentru prima dată când a fost raportat acest tip de comportament. O analiză FFT a oscilațiilor pentru un interval de 300 de secunde a arătat cea mai mare amplitudine la o frecvență de 38,3 mHz. Intensitatea upconversiei pentru emisia $^2\text{H}_{11/2}$ s-a dovedit a fi aproape constantă în funcție de temperatură, doar emisia $^4\text{S}_{3/2}$ variind, ceea ce a fost o surpriză, deoarece $^2\text{H}_{11/2}$ este populată termic din $^4\text{S}_{3/2}$.

Proba YO 1-2 a fost, de asemenea, monitorizată timp de 30 de minute la o temperatură constantă de 30 °C, integrând toată gama vizibilă (510-700 nm). Banda anti-Stokes a Yb^{3+} a fost, de asemenea, monitorizată în acest interval de timp, prezentând o integrală aproape constantă în timpul monitorizării. Acest lucru dovedește că variabilitatea emisiei conversie superioara provine exclusiv din interacțiunea ionilor Er^{3+} cu câmpul fonic înconjurător, cu o amplitudine de variație relativ mare, de aproximativ 20 %, din emisia totală.

Interacțiunea activator-sensibilizator este similară în toate tipurile de matrice gazdă, iar efectul ar putea fi o suprapunere a oscilațiilor Rabi ale unui ion Er^{3+} înconjurat de Yb^{3+} . Ionii activatori sunt prinși în cavități formate de sensibilizatori Yb^{3+} , iar QED-ul cavității ar putea explica fenomenul, aceasta fiind o idee originală.

Acest fenomen oscilatoriu ar putea fi util în generatoarele de joasă frecvență, în modularea laserului sau în generatoarele de semnal controlate termic.

6. THE EFFECT OF MgO INSERTION INTO THE INTERSTITIAL SPACES OF BaY_2O_4 ON THE UPCONVERSION RESPONSE OF $\text{Er}^{3+}\text{:Yr}^{3+}$ AT ILLUMINATION WITH 976 NM EXCITATION LIGHT

Materialele cristaline cu formula generală $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ sunt studiate pentru proprietățile de upconversie ale ionilor Er^{3+} ca dopanți. Celulele unitare ale $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ (BGZ) și BaY_2ZnO_5 (BYZ) au structură ortorombică similară. Cu toate acestea, BYZ are o intensitate a emisiei de conversie ascendentă mai puternică decât BGZ datorită frecvențelor diferite ale fononilor în BYZ.

Studiul prezintă un nou tip de material BaY_2O_4 cu MgO interstițial. Energia fononilor afectează probabilitatea tranzițiilor asistate de multifononi între nivelurile energetice ale ionilor de pământuri rare. Pentru a crește eficiența procesului UC, frecvența fononilor trebuie să fie controlată și redusă. Pentru a modifica energiile fononilor, ionul Zn^{2+} a fost înlocuit cu un ion similar cu sarcină +2, incolor și având o rază ionică similară pentru coordonarea penta.

Metoda citrat-EDTA a fost utilizată pentru prepararea ceramicii $\text{BaY}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ și BaY_2O_4 . Parametrii au fost aleși pentru a preveni segregarea Y_2O_3 de BaY_2O_4 , deoarece Y_2O_3 are o energie de formare mai mică per mol.

Modelele XRD ale BYO 1-2 și BYO-MgO 1-2 comparate cu cel simulat pentru BaY_2O_4 , cu ioni Mg^{2+} introduși, aliniați cu direcția a^* a cristalului, nu au arătat urme de MgO segregat. Acest material $\text{BaY}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ nu este raportat în literatura de specialitate și ar putea avea aplicații viitoare. Celula unitară BaY_2O_4 , cu simetrie Pnma-62 , are goluri suficiente de mari pentru a găzdui MgO , după cum arată difractogramele cu raze X. Raza cristalină a Mg^{2+} este suficient de mică pentru a ocupa aceste goluri, ceea ce o face o structură nouă, deoarece literatura de specialitate și baza de date nu conțin date despre aceasta. Sunt prezentate spectrele de upconversie pentru BYO 1-2, BYO-MgO 1-2 și, în scopuri comparative, Y_2O_3 1-2, cu spectrul Y_2O_3 redus la 33% din cauza semnalului de upconversie mai mare pentru aceeași putere de iluminare.

Noutatea acestui studiu arată modul în care MgO în BYO modifică dispersia fononilor și răspunsul de up-conversie al Er^{3+} , rezultând o eficiență UC mai scăzută pentru aceeași putere injectată. Picurile anti-Stokes ale Yb^{3+} arată că, deși energiile fononilor sunt similare, intensitatea câmpului cristalin este mai mare în BYO și BYO-MgO.

(C) Concluzii Conclusions

Concluziile trase în urma studiilor particulare.

Ceramica de Yttria dopată cu ioni Er^{3+} și Yb^{3+} în diferite raporturi și procente absolute a fost obținută la 1300 °C din pulberile corespunzătoare preparate prin metoda coprecipitării. Această metodă s-a dovedit a fi adecvată pentru acomodarea ionilor RE în rețeaua cubică cristalină a matricei gazdă Y_2O_3 . Ceramica $\text{Er,Yb:Y}_2\text{O}_3$ a fost utilizată pentru a investiga procesul de upconversie (UC) al iradierii NIR incidente cu o lungime de undă de 976 nm prin ioni Er^{3+} sensibilizați de ioni Yb^{3+} și a fost sugerat un mecanism. Au fost determinate nivelurile de energie implicate în transferurile de energie upconversoare și au fost calculate funcțiile de undă pentru primele 17 niveluri de energie. Cu toate acestea, pentru o mai mare precizie, intensitatea câmpului cristalin care determină divizarea nivelurilor Stark va fi identificată în studii viitoare.

Ceramica din titanat de ytriu dopat cu erbiu și yterbiu a fost obținută la 1250 °C folosind pulberi de oxid preparate prin metoda sol-gel. SEM și XRD au arătat că microstructura și compoziția fazelor ceramicii Y_2TiO_5 dopate au fost foarte sensibile la concentrațiile de dopant. Atunci când concentrația de Yb^{3+} crește, se formează mai multe faze hexagonale și fluorite, limitând concentrația maximă de Yb^{3+} la 10% (mol).

Probele au fost iradiate la 973,5 și 975,5 nm, iar spectrele vizibile UC rezultate au fost obținute și descrise. În cazul $\text{Y}_2\text{TiO}_5:1\%\text{Er}^{3+},2\%\text{Yb}^{3+}$ s-a observat că nivelul Stark superior de $^4\text{S}_{3/2}$ al Er^{3+} devine mai populat atunci când este iluminat la 973,5 nm față de 975,5 nm, rezultând o schimbare semnificativă a nuanței și a intensității vârfurilor în răspunsul UC. În plus, intensitățile verde-roșu emise, atât relative, cât și absolute, pentru probele cu altă compoziție au fost măsurate și comparate pentru iradierea la 973,5 și 975,5 nm, relevând diferențe semnificative care nu au fost observate în alte rețele cristaline testate sau găsite în literatura de specialitate.

Curbele care raportează intensitatea emisă la puterea de excitație a radiației incidente nu au fost liniare, cu o tendință de saturație peste 100 mW pentru verde (515-575 nm) în cazul iradierii la 973,5 nm și pentru roșu (640-700 nm) în cazul iluminării la 975,5 nm.

Au fost efectuate simulări pentru distribuțiile distanțelor interionice pentru $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ și $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$, iar probele au fost clasificate în funcție de distanța maximă pentru fiecare concentrație de dopant. Stingerea $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ apare la 4% Er^{3+} , indiferent de concentrația Yb^{3+} , indicând faptul că transferurile de energie $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ sunt mai frecvente decât cele dintre Er^{3+} și Yb^{3+} . Nivelul Stark superior al $^4\text{S}_{3/2}$ este mai populat atunci când este iluminat cu 973,5 nm față de 975,5 nm. Acest lucru este ciudat, deoarece diferența dintre cele două niveluri ale $^4\text{S}_{3/2}$, separate de câmpul cristalin al Y_2TiO_5 , este mai mare de 20 cm^{-1} , care este diferența de energie dintre 973,5 nm și 975,5 nm.

Vor fi efectuate cercetări suplimentare pentru a determina sursa acestei diferențe de energie; cu toate acestea, sensibilitatea efectului implică aplicații tehnice precise. Printre acestea se numără reglarea lungimii de undă a diodei laser, controlul calității diodelor laser ieftine, indicatorii lungimii de undă a laserului, indicatorii modificării structurii cristaline atunci când YTO este încorporat în alte materiale ceramice în solid, senzori doppler ieftini cu o precizie de detecție de sub 2 nm pentru giroscopurile neinerțiale cu fibre optice și, în sfârșit, prevenirea falsificării prin includerea anumitor nanopuncte YTO în probele protejate.

De asemenea, a fost efectuat un studiu comparativ general pe diferite tipuri de gazde ceramice oxidice cu aceleași cantități de Er^{3+} și Yb^{3+} .

Spectrele de conversie superioară au fost măsurate pentru ceramici cu raporturi molare ale dopanților Er:Yb de 1:2, 1:4 și 1:8, iar procentul relativ de roșu/verde din emisia totală vizibilă a fost trasat.

Comparația a demonstrat, pentru prima dată, că proporția emisiilor roșii față de cele verzi crește liniar cu logaritmul concentrației relative de Yb-Er , un model care este consecvent pentru toate tipurile de gazde cristaline. Această constatare demonstrează fără echivoc că impactul sensibilizării ionilor Yb^{3+} asupra ionilor Er^{3+} este un fenomen determinat de distanța interionică.

Intensitatea emisiilor sub iluminare constantă a fost, de asemenea, măsurată și comparată. BYZ a fost cel mai eficient, cu o intensitate de aproape patru ori mai mare decât cea de referință, YO, în timp ce BLZ a fost comparabil cu YTO, cu o eficiență de doar o treime din cea a YO.

A fost observat un comportament neobișnuit al procesului de conversie ascendentă a Er^{3+} . Spectrele au fost împărțite în intervale, fiecare interval corespunzând emisiei cauzate de tranziția de la nivelul definit excitat al Er^{3+} la starea fundamentală $^4\text{I}_{15/2}$.

Integrala pentru fiecare interval, adică intensitatea emisiilor respective, a fost măsurată la intervale de 50 ms, iar punctele de date au fost colectate timp de până la 1200 de secunde.

S-a crezut, inițial, ca intensitățile trebuiau să rămână constante în timp; cu toate acestea, ele au oscilat. Pentru a investiga în continuare acest comportament, probele au fost încălzite la 70 °C sau răcite la 0 °C înainte de a fi introduse în sistemul de măsurare, iar intensitățile de conversie superioară au fost evaluate în timpul răcirii (încălzirii) la temperatura camerei, care a fost de 25 °C. Temperatura exactă a probelor nu a fost măsurată; a fost evaluat doar comportamentul lor general.

Răcirea favorizează conversia superioară, în timp ce încălzirea se opune acesteia prin intermediul de-excitarilor nonradiative multifononice. Trebuie remarcat faptul că intensitatea tranziției de la $^2\text{H}_{11/2}$, GRNA (emisie verde de la 516 la 544 nm), este practic constantă în funcție de temperatură, în timp ce doar intensitatea $^4\text{S}_{3/2}$ variază (GRNB de la 544 la 568 nm), rezultând o relație exponențială între GRNA și GRNB, așa cum ar trebui să fie deoarece $^2\text{H}_{11/2}$ este populat termic de $^4\text{S}_{3/2}$. De ce GRNA este aproape constant este un subiect pe care cercetările viitoare vor încerca să îl rezolve.

Acest fenomen oscilatoriu are o varietate de utilizări, inclusiv generatoare de joasă frecvență, o modalitate ieftină de modulare a unui laser într-o buclă de control externă și generatoare de semnal de explozie atunci când sunt controlate frecvențe mai înalte.

De asemenea, pentru prima dată, un material nou a fost identificat și utilizat ca gazdă pentru ionii Er^{3+} . Ceramica BaY_2O_4 și BaY_2O_4-MgO dopată cu $Er^{3+}:Yb^{3+}$ au fost obținute prin presarea și sinterizarea amestecului de oxizi metalici sintetizat prin procesul sol-gel.

Difracția de raze X a arătat că BaY_2O_4 și BaY_2O_4-MgO au difractograme de raze X aproape identice, ionii Mg^{2+} fiind bine acomodați în golurile interne ale BaY_2O_4 .

În plus, ionii dopanți au fost bine acomodați în matrice, înlocuind ionii Y^{3+} fără nicio dovadă de segregare suplimentară a fazelor.

Din cunoștințele noastre, aceasta este prima dată când compusul BaY_2O_4-MgO (BYMO) a fost caracterizat, neexistând informații anterioare în literatura de specialitate.

Probele au fost expuse la un laser NIR la 976 nm și au fost măsurate spectrele de emisie prin conversie ascendentă ale Er^{3+} .

Picurile din spectrele pentru BYMO 1-2 au fost mai puțin pronunțate decât cele pentru BYO 1-2, indicând faptul că ionii Mg^{2+} reduc eficiența upconversiei prin introducerea unor noi canale de pierdere de energie. Pozițiile vârfurilor, care sunt identice cu cele ale Y_2O_3 , indică faptul că câmpul cristalin în BaY_2O_4 și BaY_2O_4-MgO este la fel de puternic ca cel din Y_2O_3 .

În plus, banda anti-Stokes a Yb^{3+} este consecventă în toate cazurile de BYO, BYMO și Y_2O_3 , prezentând o energie fononică medie de 620 cm^{-1} pentru toate aceste ceramici oxidice. BYMO inhibă emisia de Er^{3+} din $4F_9/2 \rightarrow 4I_{13/2}$, iar ionii Mg^{2+} plasați în BYO sunt cu siguranță cauza.

Mecanismul prin care Mg afectează UC a Er^{3+} în BYO va fi investigat în continuare, atât experimental, cât și prin studierea dispersiei fononilor în BYO și BYMO folosind tehnici de calcul ab-initio.

În plus, s-a stabilit că sensibilizarea Er^{3+} de către Yb^{3+} este determinată de interdistanța lor relativă. Aceste constatări au ca aplicație generală reglarea fină a răspunsului Er^{3+} UC la 980 NIR prin ajustarea nivelului de Mg în matricea BYO. O altă aplicație ar fi detectarea prezenței și/sau concentrațiilor de ioni Mg^{2+} care penetrează matricea BYO și apoi compararea spectrului UC rezultat cu cel al BYO pur.

Comportamentul de creștere a raportului componentelor roșii/verzi ale emisie de conversie ascendentă a Er^{3+} asistată de Yb^{3+} , atunci când concentrația acestuia din urmă este crescută, indiferent de matricea gazdă de incorporare, se datorează distanțelor interionice. Ca atare, pentru prima dată, au fost realizate simulări, care au oferit o perspectivă importantă asupra motivului pentru care intensitățile raportului roșu (640-700 nm)/verde (510-580 nm) sunt direct legate de numărul de sensibilizatori Yb^{3+} pe o sferă cu rază fixă, demonstrând că, cel puțin la concentrații mici, ionii Er^{3+} interacționează cu ionii Yb^{3+} vecini, formând un fel de oglindă cu diferite grade de reflexie.

Interacțiunile fononice ar trebui să fie aceleași, indiferent de concentrațiile de dopant, care au fost sub 10%. Acest lucru se datorează faptului că ionii dopanți, care înlocuiesc ionii Gd^{3+} sau Y^{3+} din rețea, nu perturbă în mod semnificativ structura de bandă fononică a cristalului gazdă.

Un alt motiv este că concentrațiile de dopant sunt insuficiente pentru a provoca deformări ale rețelei sau modificări structurale. Rezultatele arată că $BaGd_2ZnO_5$ are raze $R_{4^{1,2}}$, $R_{8^{1,4}}$, $R_{16^{1,8}}$ cu 20% mai mari decât Y_2O_3 , dar primul este mai eficient. Acest lucru demonstrează că, pe lângă distanțele medii, parametrii specifici fiecărui caz de gazdă cristalină trebuie luați în considerare la calcularea valorii absolute a eficienței upconversiei (cum ar fi energiile fononilor sau constanta dielectrică).

Accentuarea rezultatelor obținute (IA-C1).

Din studiul Y_2O_3 , rezultatele obținute au fost:

- găsirea unei metode optime de sintetizare a Y_2O_3 dopat și observarea cât de sensibilă este structura finală la energia de formare a diferitelor faze de cristalină.
- caracterizarea detaliată a spectrelor de upconversie ale Y_2O_3
- din pozițiile vârfurilor au fost deduse nivelurile de energie ale Er^{3+} în Y_2O_3
- au fost calculați coeficienții funcțiilor de undă
- distribuția culorilor a fost corelată cu concentrația de Yb^{3+} și
- a fost evidențiat un mecanism de upconversie și s-a remarcat necesitatea existenței unui nivel intermediar între $^4S_{3/2}$ și $^4F_{9/2}$.

Din studiile $BaGd_2ZnO_5$, BaY_2ZnO_5 și $BaLa_2ZnO_5$, rezultatele obținute au fost:

- găsirea metodei optime pentru sintetizarea compușilor dopați cu $BaLn_2ZnO_5$
- observarea distribuțiilor de culori și a intensităților răspunsului de conversie ascendentă a Er^{3+}
- observarea faptului că randamentele sunt foarte diferite între compușii cu aceeași formulă stoichiometrică, datorită diferențelor dintre celele unitare cristaline
- observarea modului în care densitatea materialelor și masele ionilor care alcătuiesc celula unitară cristalină influențează transferurile de energie între nivelurile Er^{3+} .

Din studiul Y_2TiO_5 , rezultatele obținute au fost:

- găsirea metodei optime pentru sintetizarea compușilor dopați cu Y_2TiO_5
- observarea modului în care celula unitară cristalină este distorsionată de diferite concentrații de dopanți
- observarea neliniarității răspunsului de upconversie al Er^{3+} la iluminarea cu lungimi de undă NIR cu diferențe mici de 2 nm
- observați puterea de stingere între ionii Er^{3+} , demonstrând că utilizarea concentrațiilor de Er^{3+} mai mari de 2% nu este eficientă.

- observați efectul de saturație al emisiilor UC în cazul concentrațiilor mari de Yb^{3+} , demonstrând că un număr prea mare de sensibilizatori împiedică UC.

Din studiul comportamentului oscilatoriu, rezultatele au fost:

- observarea modului în care efectul UC în Y_2O_3 are o dependență de temperatură și, de asemenea, un comportament nestaționar, chiar dacă puterea de excitație este constantă în timp.
- acest comportament sugerează foarte clar mecanisme de transfer de energie care nu sunt documentate în literatură și a căror mai bună înțelegere ar putea duce la noi descoperiri și la un control mai bun al upconversiei Er^{3+} asistată de Yb^{3+} .

Din studiul de calcul al distanțelor interionice, rezultatele au fost următoarele

- observarea modului în care se comportă distribuțiile distanțelor interionice atunci când variază concentrația de dopanți în diferitele gazde cristaline
- demonstrarea faptului că o variație geometrică a concentrației de Yb^{3+} conduce la același model de variație a influențelor pe care le au sensibilizatorii Yb^{3+} asupra Er^{3+} și acest lucru se corelează cu variația liniară a compoziției roșu/verde a spectrelor UC în toate probele observate.

Din studiul BaY_2MgO_5 , rezultatele au fost:

- găsirea metodei unei bune inserții a MgO în BYO prin utilizarea citratului de Mg în locul altor săruri de Mg.
- observarea faptului că ionii de Mg care intră în interstițiile BYO modifică răspunsul de conversie ascendentă a Er^{3+} și acest lucru se datorează modificării energiilor fononilor
- identificarea unei modalități de reglare a energiilor fononilor într-un cristal și, prin aceasta, deschiderea unei ferestre către aplicații care se bazează pe acest efect, cum ar fi senzorii termici sau senzorii concentrației de Mg.

(C) Diseminare

Publicații

Reviste ISI:

1) Dudas, L.; Berger, D.; Matei, C. Mechanism for the upconversion process for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors U.P.B. Sci. Bull., Series B (2023), 85(4)

IF = 0.35

2) Dudaș, L., Berger, D., & Matei, C. (2024). Nonlinearity of the upconversion response of Er^{3+} in $\text{Y}_2\text{TiO}_5:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ceramics when varying the wavelength of incident NIR excitation radiation. Materials, 17(16), 3994. <https://doi.org/10.3390/ma17163994>

IF = 3.1

Preprints:

1) Dudaș, L. (2024). Interionic distance distributions between Er^{3+} and Yb^{3+} as dopants in some crystal matrix hosts used for upconversion luminescence. Pre-print. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.17875> [cond-mat.mtrl-sci]

2) Dudaș, L., (2024). Comparison between upconversion response of Er^{3+} sensitised with Yb^{3+} in various oxidic ceramic hosts <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.02177> [cond-mat.mtrl-sci]

3) Dudaș, L., (2024). The effect of MgO insertion into the interstitial spaces of BaY_2O_4 on the upconversion response of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ at illumination with 976 nm excitation light. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.16568> [cond-mat.mtrl-sci]

4) Dudaș, L., (2024). Nonstationary behavior of the upconversion processes of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ions pair doping the Y_2O_3 ceramic illuminated with 976 nm laser light. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.15921> [cond-mat.mtrl-sci]

Prezentări la conferințe

1) Dudaș, L., Enachi, A., Berger, D., & Matei, C. Analysis of Upconversion Luminescence in $\text{Y}_2\text{O}_3:(\text{Er}, \text{Yb})$ Phosphors Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering (NanoBioMat) 22 - 24 June 2022.

2) Dudaș, L., Relative interdistance distributions between Er^{3+} and Yb^{3+} dopant ions in some crystal matrix hosts used for upconversion luminescence Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering (NanoBioMat) 24 – 26 November 2022.

3) Dudaș, L., Nonstationary behaviour of the upconversion processes for the Y_2O_3 ceramic doped with $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ions pair. Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering (NanoBioMat) 28 - 30 June 2023.

EOF

(D) Contribuții personale

1. Determinarea celor mai bune metode de sinteză a compusilor oxidici

Ca fizician, am reușit să înțeleg procesele intime ale sintezei compusilor oxidici complecși prin metoda chimiei ușoare, care implică controlul multor parametri. Unii dintre aceștia sunt:

Controlul de precizie al stoichiometriei, care este foarte predispusă la erori chiar de la începutul experimentelor.

Controlul precis al solvenților adăugați

Controlul parametrilor de sinteză, cum ar fi temperaturile și vitezele de agitare a amestecului.

Monitorizarea continuă a pH-ului este extrem de importantă pentru o bună complexare/chelație a ionilor metalici.

Cea mai bună metodă s-a dovedit a fi metoda sol-gel, Pechini sau citrat-EDTA.

2. Construirea sistemului de măsurare a spectrelor.

Am achiziționat personal spectrometrul HR4000CG-UV-NIR, am realizat propriul meu sistem de măsurare a spectrelor, suporturi pentru probe, care permit manipularea rapidă, sigură și curată a probelor, precum și sondarea probelor cu o precizie extremă la nivel de microcristal.

Controlerele diodei laser NIR de 980 nm au fost realizate de mine, având o buclă de control al curentului, o buclă de control al puterii și o buclă de control termic, au permis reglarea subnanometrică a emisiei laser, ceea ce a permis descoperirea unui nou fenomen.

Nimic din toate acestea nu ar fi fost posibil în alte instalații mai scumpe și mai complexe, deoarece acestea nu dispun de versatilitatea de care dispun acum.

3. *Calcularea nivelurilor de energie ale ionului de Er³⁺*

Am achiziționat și am configurat personal sistemele informatice și programele utilizate pentru determinarea nivelurilor de energie ale Er³⁺ găzduit în Y₂O₃, o sarcină care consumă foarte mult timp și resurse, deoarece necesită putere de calcul, deoarece spațiul parametrilor, pe lângă faptul că este foarte mare, nu este foarte neted.

4. *Programele pentru simularea distribuțiilor de dopanți*

Am realizat software-ul pentru simulările distribuțiilor de dopanți în materialul în vrac, ceea ce m-a ajutat să înțeleg mai bine transferurile de energie între dopanți și să verific dovezile experimentale în raport cu teoriile acceptate. Această lucrare este în curs de desfășurare și constituie baza pentru viitoarele experimente și lucrări științifice.

5. *Gasirea fenomenului de oscilație al răspunsului de conversie superioară a Er³⁺*

Configurația spectrometrului, care a fost realizată în întregime de mine, mi-a permis să descopăr noul fenomen al comportamentului oscilatoriu continuu al upconversiei.

Acest comportament este un indiciu important pentru mecanismul UC al Er³⁺ sensibilizat de Yb³⁺, care încă nu este clar după atâția ani și progrese în domeniu.

6. *Analiza unui nou material gazdă Y₂TiO₅ și a emisiilor ionului de Er³⁺ ca dopant al acestuia*

Aceeași configurație versatilă a spectrometrului care permite reglarea fină a liniei spectrale a diodei laser de 980 nm mi-a permis să descopăr răspunsul nelinier al upconversiei lui Er³⁺ atunci când este găzduit în Y₂TiO₅, un material care, oricum, nu a fost studiat ca gazdă cristalină pentru Er³⁺ sensibilizat cu Yb³⁺. Acest nou fenomen ar putea avea aplicații importante datorită fineții și sensibilității sale. Ca exemple de aplicații pot indica:

- protecția împotriva contrafacerii prin încorporarea nanoparticulelor activate în materialele care trebuie protejate
- modificări structurale ale materialelor prin inserarea nanocristalelor Y₂TiO₅ dopate în locurile cu tensiuni ridicate.

7. *Gasirea unui nou material BaY₂MgO₅*

Am sintetizat BaY₂MgO₅, un material care nu este documentat, nici la Materials Project, nici în altă parte, l-am dopat cu Er³⁺ și i-am verificat spectrul UC. Acest material gazdă nu a fost caracterizat deloc în literatura de specialitate și va fi punctul de plecare pentru cercetările viitoare.

8. *Comparatie extinsă a fenomenului de conversie superioară a Er³⁺ ca dopant in diverse ceramici oxidice cristaline.*

Prin compararea spectrelor multiple pentru gazdele ceramice studiate, am arătat că comportamentul comun al creșterii emisiei roșii în raport cu cea a emisiei verzi se corelează cu concentrația de Yb³⁺ în multe matrici gazdă. Acest comportament de creștere are aceeași lege de variație indiferent de tipul de gazdă și mi-am propus să văd cum acest comportament este corelat cu distanța interionică dintre Er³⁺ și Yb³⁺. Acesta este punctul de plecare pentru o teorie a transferurilor de energie între Er³⁺ și Yb³⁺, care va fi expusă în publicații viitoare.

(E) Referinte (versiunea prescurtata)

- Zheng, B., Fan, J., Chen, B., Qin, X., Wang, J., Wang, F., Deng, R., & Liu, X. (2022). Rare-Earth doping in nanostructured inorganic materials. *Chemical Reviews*, 122(6), 5519–5603. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00644>
- Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y., & Li, F. (2014). Upconversion Luminescent Materials: advances and applications. *Chemical Reviews*, 115(1), 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>
- Bian, S., Lu, W., Zhou, L., & Jin, T. (2024). Advances in upconversion nanomaterials for tumor phototherapy. *Materials Today Communications*, 41, 110301. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110301>
- Xu, J., Shi, R., Chen, G., Dong, S., Yang, P., Zhang, Z., Niu, N., Gai, S., He, F., Fu, Y., & Lin, J. (2020). All-in-One Theranostic Nanomedicine with Ultrabright Second Near-Infrared Emission for Tumor-Modulated Bioimaging and Chemodynamic/Photodynamic Therapy. *ACS Nano*, 14(8), 9613–9625. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00082>
- Shwetabh, K., Banerjee, A., Poddar, R., & Kumar, K. (2024). Assessment of NIR-triggered PEG-coated NaGdF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ bio-compatible upconversion nanoparticles for contrast enhancement in OCT imaging and optical thermometry. *Biomedical Materials*, 19(5), 055001. <https://doi.org/10.1088/1748-605x/ad580b>
- Jurga, N., Runowski, M., & Grzyb, T. (2024). Lanthanide-based nanothermometers for bioapplications: excitation and temperature sensing in optical transparency windows. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(32), 12218–12248. <https://doi.org/10.1039/d3tc04716d>
- Li, C., Yang, D., Ma, P., Chen, Y., Wu, Y., Hou, Z., Dai, Y., Zhao, J., Sui, C., & Lin, J. (2013). Multifunctional upconversion mesoporous silica nanostructures for dual modal imaging and in vivo drug delivery. *Small*, 9(24), 4150–4159. <https://doi.org/10.1002/sml.201301093>
- Maji, S. K., Sreejith, S., Joseph, J., Lin, M., He, T., Tong, Y., Sun, H., Yu, S. W., & Zhao, Y. (2014). Upconversion nanoparticles as a contrast agent for photoacoustic imaging in live mice. *Advanced Materials*, 26(32), 5633–5638. <https://doi.org/10.1002/adma.201400831>
- Chatterjee, D. K., & Yong, Z. (2008). Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells. *Nanomedicine*, 3(1), 73–82. <https://doi.org/10.2217/17435889.3.1.73>
- Ju, T., & Li, Z. (2024). An updated review for performance Enhancement of solar cells by spectral modification. *Energies*, 17(17), 4492. <https://doi.org/10.3390/en17174492>
- Chen, Y., Zhang, D., Peng, Z., Yuan, M., & Ji, X. (2021). Review of research on the Rare-Earth Doped Piezoelectric Materials. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.679167>
- Shang, H., Yang, D., & Li, D. (2024). Highly sensitive optical thermometer based on Li⁺-doped erbium ytterbium silicate films. *Sensors and Actuators a Physical*, 115834. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115834>

13. 11 Lee, C., Wi, S., Jeong, M., & Lee, Y. (2024). Excitation-dependent luminescent and optical thermometric properties of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\text{K}_5\text{Y}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. *Optical Materials*, 155, 115900. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115900>
14. Liu, S., Ming, H., Cui, J., Liu, S., You, W., Ye, X., Yang, Y., Nie, H., & Wang, R. (2018). Color-Tunable upconversion luminescence and multiple temperature sensing and optical heating properties of $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(28), 16289–16303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04180>
15. Li, X., Zhu, M., Li, Z., Zhang, X., Wang, Y., Hao, H., & Li, L. (2024). Multi-mode up-conversion emission of Tm@Yb@Er phosphors for color modulation and thermometry. *Journal of Alloys and Compounds*, 1003, 175715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175715>
16. Wang, H., Liu, S., Zhang, B., Zhao, J., Xing, M., Tian, Y., Luo, X., & Fu, Y. (2024). Simultaneous modulation of multicolor upconversion emission and thermal-sensing performance of $\text{Ba}_5\text{Zn}_4\text{Y}_8\text{O}_{21}$ phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, 107(9), 5964–5980. <https://doi.org/10.1111/jace.19892>
17. Wang, J., Zhou, H., Zhu, K., Ye, L., Yu, X., Zhang, J., & Wang, L. (2024). Enhanced optical temperature sensing performance based on dual emission centers of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ upconversion phosphor. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.025>
18. Yang, J., Zhang, C., Peng, C., Li, C., Wang, L., Chai, R., & Lin, J. (2009). Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm. *Chemistry - a European Journal*, 15(18), 4649–4655. <https://doi.org/10.1002/chem.200802106>
19. J. I. Huignard, A. Bérard, M. Nordin, M. N., Hernández, I., Curry, R. J., Gillin, W. P., & Cheetham, A. K. (2010). Oxide phosphors for efficient light upconversion: Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$). *Journal of Materials Chemistry*, 20(19), 3989. <https://doi.org/10.1039/c000127a>
20. Zhou, B., Tang, B., Zhang, C., Qin, C., Gu, Z., Ma, Y., Zhai, T., & Yao, J. (2020). Enhancing multiphoton upconversion through interfacial energy transfer in multilayered nanoparticles. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14879-9>
21. Drozdowski, A., Poelman, D., Runowski, M., Hemmerich, H., Rivera-López, F., & Grzyb, T. (2024). Unleashing the glow: upconverting nanoparticles recharge persistent luminescent materials – applications in 3D-printing and optical coding. *Journal of Materials Chemistry C*. <https://doi.org/10.1039/d4tc01692k>
22. Zhu, M., Li, Z., Li, X., Zhang, X., Wang, Y., Hao, H., & Li, L. (2024). Construction of active-inert core-shell structured nanocrystals for broad range multicolor upconversion luminescence. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57523-y>
23. Berry, M. T., & May, P. S. (2015). Disputed mechanism for NIR-to-Red upconversion luminescence in $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(38), 9805–9811. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08324>
24. Yin, Z., Li, H., Xu, W., Cui, S., Zhou, D., Chen, X., Zhu, Y., Qin, G., & Song, H. (2016). Local field modulation induced Three-Order Upconversion enhancement: combining surface plasmon effect and photonic crystal effect. *Advanced Materials*, 28(13), 2518–2525. <https://doi.org/10.1002/adma.201502943>
25. Liu, Y., Wang, D., Shi, J., Peng, Q., & Li, Y. (2013). Magnetic tuning of upconversion luminescence in Lanthanide-Doped bifunctional nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(16), 4366–4369. <https://doi.org/10.1002/anie.201209884>
26. Vetrone, F., Boyer, J., Capobianco, J. A., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2004). Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 96(1), 661–667. <https://doi.org/10.1063/1.1739523>
27. Rivera-López, F., Torres, M., & De Cos, G. G. (2021). Upconversion and cooperative luminescence in $\text{YBO}_3\text{:Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$. *Materials Today Communications*, 27, 102434. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102434>
28. Hu, J., Zhu, D., Guo, K., Duan, B., Wu, Y., Li, Y., Wang, F., Jin, W., & Ding, C. (2024). Huge enhancement in upconversion luminescence near-infrared emission of $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2\text{:Er}^{3+}$ phosphor by doping Y^{3+} ions. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.027>
29. Wang, X., Li, X., Zhang, Y., & Chen, B. (2024). A comparative study of optical properties and temperature sensing characteristics of $\text{YMO}_4\text{:Er}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{P}$) phosphors. *Inorganic Chemistry Communications*, 112812.
30. K. C., V., Sarkar, M. I., & Kumar, K. (2024). Investigation of upconversion and photoacoustic properties of NIR activated $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $[\text{RE}]\text{VO}_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) phosphors for photothermal conversion applications. *New Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/d4nj02530j>
31. Du, J., Wang, P., Li, Y., Lin, H., & Poelman, D. (2024). Manipulation of multimodal and multicolor luminescence via interplay of traps and rare earth emission centers in calcium tungstate. *Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02423>
32. Zhang, Y., & Chen, G. (2024). Multifunctional photon conversion materials for enhancing silicon solar cells. *Light Science & Applications*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41377-024-01431-3>
33. Makumbane, V., Kroon, R. E., Yagoub, M. Y. A., Erasmus, L. J. B., Coetsee, E., & Swart, H. C. (2024). The role of thickness on the structural and luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconversion films. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-68367-x>
34. Jin, X., Sun, P., Yang, W., Wang, Y., & Xiao, Z. (2024). Thermal enhancement of upconversion luminescence in Negative-Thermal-Expansion HO^{3+} -Doped $\text{Yb}_2\text{-XW}_3\text{O}_{12}$ phosphors. *Journal of Electronic Materials*. <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11303-6>
35. De, A., Dey, A. K., Samanta, B., Sur, S., Paul, S., Adalder, A., Das, S., & Ghorai, U. K. (2022). Upconversion luminescence and time decay study of Yb-Er -doped BaWO_4 nanophosphor. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 33(12), 9641–9649. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07607-6>
36. Borges, F. H., Mauricot, R., Neumeyer, D., De Souza, V. D. S., Verelst, M., & Gonçalves, R. R. (2024). Yb^{3+} concentration influence on NIR and upconversion emission and temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Ta_2O_5 particles. *Journal of Luminescence*, 273, 120642. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120642>
37. Hu, J., Duan, B., Wu, Y., Li, Y., Wang, F., Ding, C., & Jin, W. (2024). Intense red upconversion luminescence and optical thermometry of a novel $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped BaSc_2WO_9 phosphor. *Materials Research Bulletin*, 171, 112633. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112633>
38. Hu, J., Li, Y., Wu, Y., Duan, B., Guo, K., Wang, F., Liu, T., Jin, W., & Ding, C. (2024). Strong red upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{Sc}_6\text{WO}_{12}$ phosphor for optical thermometry. *Journal of Molecular Structure*, 1319, 139511. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139511>
39. Jung, K. Y., Min, B. H., & Kim, D. H. (2024). Enhanced upconversion luminescence in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Six})\text{O}_2\text{:Er/Yb}$ phosphors via optimization of calcination temperature and silicon content. *Ceramics International*, 50(19), 36782–36791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.064>
40. Singh, P., Modanwal, S., Mishra, H., & Rai, S. (2024). Upconversion, downshifting, quantum cutting and back energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaTiO_3 phosphor, intense NIR generation for communication. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.028>
41. Jiang, T., Wang, X., Ye, R., Hua, Y., Jin, X., Guo, W., Liu, G., Long, Z., Zhang, B., Bai, G., Zhang, J., & Xu, S. (2024). Effects of optically inert ions on up-conversion luminescence and temperature-sensing properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 1000, 175135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175135>
42. Roy, A., Dwivedi, A., Mishra, H., & Rai, S. (2021). Host dependent upconversion, color tunability and laser induced optical heating via NIR excitation in $\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ doped YXO_4 ($\text{X} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) phosphor materials: Application as a security tool and optical heater. *Materials Research Bulletin*, 145, 111568. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111568>
43. Singh, S., Kachhap, S., Sharma, M., & Singh, S. K. (2023). Enhancing the temperature sensing property of a $\text{Ca}_{0.79-x}\text{BixEr}_{0.01}\text{Yb}_{0.2}\text{MoO}_4$ phosphor via local symmetry distortion and reduction in non-radiative channels. *RSC Advances*, 13(22), 14991–15000. <https://doi.org/10.1039/d3ra02929f>
44. Singh, P., Modanwal, S., Mishra, H., & Rai, S. B. (2023). Intense photoluminescence in $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}^{3+}$ phosphors, effect of co-doping singly, doubly and triply ionized elements and their applications in LEDs. *RSC Advances*, 13(33), 22663–22674. <https://doi.org/10.1039/d3ra04468h>
45. Dutta, J., Chakraborty, M., & Rai, V. K. (2023). $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ near infrared to blue upconversion phosphors for anti-counterfeit applications. *RSC Advances*, 13(34), 23386–23395. <https://doi.org/10.1039/d3ra03238h>
46. Cheng, X., Luo, J., & Rosei, F. (2024). Photon upconversion tuning through energy migration in lanthanides sensitized nanoparticles. *Nano Materials Science*. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.04.003>