



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
Facultatea de Fizică



Alin-Constantin Broască

---

**Cristale bifuncționale laser și optic neliniare pentru generarea de radiație laser  
cu eficiență mare în domeniul spectral de interes**

---

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific  
Prof. Univ. Dr. Daniela Dragoman

București, 2023

## Cuprins

<b>Introducere .....</b>	<b>5</b>
Referințe.....	9
<b>1. Noțiuni fundamentale .....</b>	<b>12</b>
<b>2. Metode de obținere și caracterizare a cristalelor .....</b>	<b>13</b>
<b>3. Cristale de tip <math>\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4</math> - LYSB .....</b>	<b>13</b>
Referințe.....	19
<b>4. Cristale de tip Yb:LYSB .....</b>	<b>21</b>
Referințe.....	26
<b>5. Cristale de tip Nd:LYSB .....</b>	<b>27</b>
Referințe.....	30
<b>6. Cristale de tip Pr:LGSB.....</b>	<b>31</b>
<b>7. Concluzii generale și perspective.....</b>	<b>34</b>
<b>ANEXA 1. Lista de lucrări a autorului.....</b>	<b>39</b>
Lucrări publicate în reviste cotate ISI relevante pentru teză.....	39
Brevete de invenție .....	41
Prezentări la conferințe internaționale .....	42

## Abrevieri

BBO =  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

CLBO = CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>

FWHM = Lărgimea Maximă la Semiînălțime

IR = Infraroșu

KDP = KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

KTP = KTIOPO<sub>4</sub>

LBO = LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

LDT = Prag de Distrugere Laser

LGSB = La<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>Sc<sub>4-x-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Ln = Lantanide

Ln<sup>3+</sup> = Ioni trivalenți de Lantanide

LSB = LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

LYSB = La<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>Sc<sub>4-x-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Nd:LYSB = Nd:La<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>Sc<sub>4-x-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

NIR = Infraroșu Apropiat

NLO = Optic Neliniar

OCM = Oglinda de Extracției

Pr:LGSB = Pr:La<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>Sc<sub>4-x-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

SFD = Autodublare de Frecvență

SFG = Generarea Sumei de Frecvențe

SHG = Generarea Armoniciei a Doua

UV = Ultraviolet

VIS = Vizibil

YAB =  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$

YAG =  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Yb:LYSB =  $\text{Yb:La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$

## Introducere

Laserul a fost considerat inițial “o soluție care caută o problemă”, așa cum a spus Theodore Maiman în ziarul New York Times în anul 1964. Între timp, laserul a devenit un instrument indispensabil în multe aplicații cum sunt, de exemplu, prelucrarea ultrarapidă a materialelor [1], industria auto [2,3], medicină [4,5], domeniul militar [6,7], fotolitografie [8], sau cercetarea științifică. Pentru a îndeplini criteriile impuse de aceste aplicații, emisia laser trebuie să acopere un interval spectral larg de la ultraviolet (UV) la infraroșu (IR), incluzând domeniul vizibil (VIS). În general, cele mai comune surse laser cu emisie în vizibil sunt diodele laser (*laser diodes* - LD) pe bază de semiconductori, care pot furniza emisii laser cu puteri mari de ieșire. Cu toate acestea, diodele laser nu acoperă unele regiuni spectrale din domeniul vizibil cum ar fi domeniul 535 - 620 nm și au o divergență mare a fasciculului în comparație cu laserii cu corp solid. În plus, spectrul radiației electromagnetice emise de o diodă laser pompată electric, ce utilizează o joncțiune p-n într-un material semiconductor prin care trece un curent electric pentru a genera radiație laser, este mai larg și sensibil la variația temperaturii de funcționare a diodei laser, ceea ce limitează folosirea acesteia în unele aplicații. Motivul îl reprezintă faptul că emisia într-o diodă laser, deși centrată pe lungimea de undă ce corespunde benzii interzise a materialului semiconductor, se face în urma tranzițiilor purtătorilor de sarcină între stări aflate în continuumul benzii de conducție, respectiv valență, în timp ce în laserii cu corp solid emisia radiației se face în urma tranzițiilor între nivele energetice bine definite. Un material laser cu corp solid este compus dintr-o gazdă cristalină și ioni activi laser și este considerat ca fiind un mediu activ cu eficiență mare. Comparativ cu diodele laser, laserii cu corp solid oferă posibilitatea de a modifica lungimea de undă de emisie prin schimbarea ionului activator și prezintă o calitate superioară a fasciculului laser. Mai mult decât atât, calitatea spectrală mai slabă a emisiei diodelor laser (bandă de emisie mai largă și divergența fasciculului) determină utilizarea lor ca surse de pompaj pentru laserii cu corp solid. De exemplu, diodele laser InGaAs cu emisie în jur de 980 nm sunt de regulă utilizate pentru pompajul materialelor laser activate cu ioni  $\text{Yb}^{3+}$  generând astfel emisie laser la  $\sim 1 \mu\text{m}$ , diodele laser pe bază de GaAs cu emisie centrată la 808 nm sunt folosite pentru pompajul materialelor laser activate cu ioni  $\text{Nd}^{3+}$  care emit la  $\sim 1.06 \mu\text{m}$ , iar diodele laser pe bază de InGaN cu emisie în domeniul spectral albastru (460 nm – 488 nm), recent dezvoltate, sunt folosite pentru pompajul materialelor laser activate cu ioni  $\text{Pr}^{3+}$  sau  $\text{Tb}^{3+}$  pentru a genera emisie laser în domeniul VIS [9].

În prezent, laserii acordabili [10-12] și laserii pe bază de ioni trivalenți Pr sau Tb [13-16] sunt singurii laseri cu corp solid ce permit generarea de emisie laser directă în domeniul VIS. O metodă alternativă de generare a radiației laser în VIS este utilizarea cristalelor optic neliniare (*nonlinear optical* - NLO) care pot converti emisia laser din domeniul infraroșu apropiat (*near infrared* - NIR) a laserilor cu corp solid cunoscuți prin procese neliniare de ordinul doi. Un sistem laser și mai compact poate fi construit utilizând cristale bifuncționale în care propria emisie laser în domeniul NIR și generarea armonicii a doua (*second harmonic generation* - SHG) a acesteia au loc simultan. Acest tip de cristale trebuie să aibă poziții cristalografice adecvate pentru a putea încorpora ionii activi laser, astfel încât să poată apoi combina emisia laser directă din domeniul NIR a ionilor dopanți cu proprietățile de SHG ale cristalului gazdă pentru a genera astfel radiație laser în domeniul spectral verde, de exemplu prin procese de auto-dublare de frecvență (*self frequency doubling* - SFD) [17]. În general, un cristal bifuncțional trebuie să îndeplinească mai multe criterii, cum ar fi eficiență cuantică ridicată, conductivitate termică bună, eficiență de absorbție ridicată la lungimea de undă de pompaj, emisie laser eficientă în domeniul NIR și, nu în ultimul rând, să posede proprietăți de acord de fază adecvate. Un alt aspect foarte important constă în posibilitatea de a obține cristale cu o calitate optică ridicată și dimensiuni mari, având în vedere că încorporarea unor cantități semnificative de ioni trivalenți de pământuri rare în cristalele NLO poate induce probleme majore privind creșterea cristalelor și implicit poate conduce la degradarea calității optice a cristalelor crescute.

Scopul cercetărilor abordate în cadrul tezei de doctorat este de a dezvolta noi cristale bifuncționale laser și optic neliniare pentru generarea de emisie laser în domeniile spectrale NIR, VIS și UV. Cristalele investigate în acest scop sunt cristale acentrice de tip borat ce conțin grupări trigonale  $\text{BO}_3$  aliniat paralel și care au atras un interes deosebit datorită potențialului lor ridicat pentru aplicații NLO.

În general, aceste cristale se caracterizează printr-o fereastră de transparență largă în domeniul UV, coeficienți NLO mari și birefringență moderată [18]. Cristalele NLO de borați binari de tipul  $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$  și  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$ ) au ca prototip structural mineralul huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , structură trigonală, grup spațial  $R32$ ) [19], prezentând o dispunere avantajoasă, în straturi aproape planare, a grupărilor anionice  $\text{BO}_3$  din structura lor [20,21]. Cristalul  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB) este cel mai reprezentativ cristal al familiei  $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$ , în special datorită eficienței sale neliniare mari și a pragului de distrugere laser ridicat [20,22-24]. Cercetările efectuate până în prezent pe cristalul YAB s-au concentrat în principal pe proprietățile de SFD ale cristalelor dopate cu ioni  $\text{Nd}^{3+}$  sau  $\text{Yb}^{3+}$ ,

obținându-se rezultate foarte bune pentru acest tip de aplicație [25-27]. Cu toate acestea, principalul dezavantaj al cristalului YAB constă în faptul că poate fi crescut doar prin metoda creșterii din flux, metodă care impune limitări serioase în ceea ce privește dimensiunea și calitatea optică a cristalelor crescute. Un alt impediment al cristalelor de YAB este prezența unor benzi de absorbție determinate de impurificarea cu diferite componente din flux, în special Fe și Mo, care limitează aplicațiile NLO în domeniul UV [28,29].

Pentru a evita problemele de creștere a cristalelor de tip  $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$ , cercetarea a fost orientată către borații binari pe bază de scandiu -  $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$  [30-32], care prezintă polimorfism, cristalizând în diferite faze structurale în funcție de raportul razelor ionice ale Ln și Sc ( $r_{\text{Ln}}/r_{\text{Sc}}$ ). De exemplu, cristalul  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  - LSB are o structură monoclinică (grup spațial  $C2/c$ ) [32] și, prin urmare, susceptibilitatea neliniară de ordinul doi  $\chi^{(2)}$  este nulă, în timp ce cristalul  $\text{YSc}_3(\text{BO}_3)_4$  - YSB este izostructural cu mineralul huntite (structură trigonală, grup spațial  $R32$ ) permițând efecte neliniare de ordinul doi ( $\chi^{(2)} \neq 0$ ) [32,33]. Astfel, prin dopajul cu lantanide cu raze ionice mici, structura LSB poate fi modificată în structură trigonală (grupul spațial  $R32$ ) ca în cazul cristalelor crescute din flux  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$  [34],  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Bi}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  și  $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ , unde  $x + y + z = 4$  [35-39]. Chiar dacă cristalul LSB are o topire incongruentă, acesta a fost crescut prin metoda Czochralski pentru prima dată de Ivonina et al. [30] în 1991, cu anumite precauțiuni suplimentare. Mai târziu, Durmanov et al. [32] au crescut de asemenea prin metoda Czochralski cristale de tip LSB dopate cu diverși ioni de pământuri rare, având structuri diferite în funcție de raportul razelor ionice ale ionilor dopanți și raza ionică a scandiului.

Teza de doctorat prezintă obținerea prin metoda de creștere Czochralski, pentru prima dată la nivel internațional, a cristalelor de tip  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  pure și dopate cu ioni de  $\text{Yb}^{3+}$  sau  $\text{Nd}^{3+}$  și  $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  dopate cu ioni  $\text{Pr}^{3+}$ , precum și caracterizarea proprietăților structurale și NLO în cazul cristalelor nedopate, și adițional a proprietăților spectroscopice și de emisie laser în cazul cristalelor dopate cu ioni de pământuri rare, ale cristalelor obținute.

Teza este structurată în șapte capitole. Primul capitol înglobează elemente teoretice fundamentale de spectroscopie optică, emisie laser și de optică neliniară. Al doilea capitol prezintă metodele experimentale folosite pentru creșterea și caracterizarea cristalelor selectate. Tehnicile experimentale tratate cuprind metoda Czochralski de creșterea a cristalelor, analiza structurală, determinarea compoziției chimice, caracterizarea proprietăților optic neliniare, măsurarea proprietăților spectroscopice și evaluarea performanțelor de emisie laser. Capitolele trei, patru, cinci și

șase cuprind ansamblul rezultatelor obținute pe cristalele de tip  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB,  $\text{Yb}:\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - Yb:LYSB,  $\text{Nd}:\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - Nd:LYSB și respectiv  $\text{Pr}:\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - Pr:LGSB. Capitolul șapte prezintă concluziile generale ale tezei de doctorat, precum și perspectivele privind cercetările abordate în cadrul tezei. Anexa 1 cuprinde lista de lucrari a autorului, mai precis lista lucrărilor publicate în reviste cotate ISI relevante pentru teză, brevetele de invenție și prezentările la conferințe internaționale.



## Referințe

- [1] S. Lei, X. Zhao, X. Yu, A. Hu, S. Vukelic, M.B.G. Jun, H.E. Joe, Y.L. Yao, Y.C. Shin, Ultrafast laser applications in manufacturing processes: a state-of-the-art review, *J. Manuf. Sci. Eng.* 142(3) (2020) 031005.
- [2] C. Pulikkaseril, S. Lam, Laser eyes for driverless cars: the road to automotive LIDAR, *Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2019, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2019)*, Tu3D.2.
- [3] M.K.A.A. Razab, A.M. Noor, M.S. Jaafar, N.H. Abdullah, F.M. Suhaimi, M. Mohamed, N. Adame, N.A.A.N. Yusuf, A review of incorporating Nd:YAG laser cleaning principal in automotive industry, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 11(4) (2018) 393-402.
- [4] B.M. Willows, M. Ilyas, A. Sharma, Laser in the management of burn scars, *Burns* 43(7) (2017) 1379-1389.
- [5] N. Sapogova, V. Bredikhin, N. Bityurin, V. Kamensky, V. Zhigarcov, V. Yusupov, Model for indirect laser surgery, *Biomed. Opt. Express* 8(1) (2017) 104-111.
- [6] K. Maini, *Handbook of defence electronics and optronics: fundamentals, technologies and systems*, John Wiley & Sons, 2018.
- [7] B. Zohuri, *Directed Energy Weapons. Physics of High Energy Lasers (HEL)*, Springer, 2016.
- [8] S.H. Lee, J.J. Moon, J.L. West, Three-dimensional micropatterning of bioactive hydrogels via two-photon laser scanning photolithography for guided 3D cell migration, *Biomaterials* 29(20) (2008) 2962-2968.
- [9] C. Kränkel, D.-T. Marzahl, F. Moglia, G. Huber, and P.W. Metz, Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers, *Laser & Photonics Reviews*, 10 (2016) 548-568.
- [10] R. Scheps, J.F. Myers, H.B. Serreze, A. Rosenberg, R.C. Morris, M. Long, Diode-pumped Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> laser, *Opt. Lett.* 16(11) (1991) 820-822.
- [11] J.M. Evans, V. Petričević, A.B. Bykov, A. Delgado, R.R. Alfano, Direct diode-pumped continuous-wave near-infrared tunable laser operation of Cr<sup>4+</sup>:forsterite and Cr<sup>4+</sup>:Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, *Opt. Lett.* 22(15) (1997) 1171-1173.
- [12] E.J. Lerner, Tunable lasers cover the spectrum, *Laser Focus World* 34 (1998) 143-152.
- [13] S. Sattayaporn, P. Loiseau, G. Aka, D.T. Marzahl, C. Kränkel, Crystal growth, spectroscopy and laser performances of Pr<sup>3+</sup>:Sr<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>Mg<sub>0.3</sub>Al<sub>11.7</sub>O<sub>19</sub> (Pr:ASL), *Opt. Express* 26(2) (2018) 1278-1289.

- [14] P.W. Metz, K. Hasse, D. Parisi, N.O. Hansen, C. Kränkel, M. Tonelli, G. Huber, Continuous-wave  $\text{Pr}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$  and  $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$  lasers in the cyan-blue spectral region, *Opt. Lett.* 39(17) (2014) 5158-5161S.
- [15] E. Castellano-Hernández, S. Kalusniak, P.W. Metz, C. Kränkel, Diode-Pumped Laser Operation of  $\text{Tb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  in the Green and Yellow Spectral Range, *Laser Photonics Rev.* 14(2) (2020) 1900229.
- [16] H. Chen, H. Uehara, H. Kawase, R. Yasuhara, Efficient visible laser operation of  $\text{Tb}:\text{LiYF}_4$  and  $\text{LiTbF}_4$ , *Opt. Express* 28(8), (2020) 10951-10959.
- [17] H. Yu, Z. Pan, H. Zhang, J. Wang, Recent advances in self-frequency-doubling crystals, *J. Materiomics* 2(1) (2016) 55-65.
- [18] C. Chen, Y. Wu, R. Li, The Anionic Group-Theory of the Non-Linear Optical Effect and its Applications in the Development of New High-Quality NLO Crystals in the Borate Series, *Int. Rev. Phys. Chem.* 8 (1989) 65-91.
- [19] W. A. Dollase, R. J. Reeder, Crystal Structure Refinement of Huntite,  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , with X-ray Powder Data, *Am. Mineral.* 71 (1986) 163-166.
- [20] N. Leonyuk, Recent Developments in the Growth of  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  Crystals for Science and Modern Applications, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 31 (1995) 279-312.
- [21] N. Leonyuk, L. Leonyuk, Growth and Characterization of  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  Crystals, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 31 (1995) 179-278.
- [22] I. Schutz, I. Freitag, T. Wallenstein, Miniature Self-Frequency-Doubling cw Nd-YAB Laser Pumped by a Diode-Laser, *Opt. Commun.* 77 (1990) 221-225.
- [23] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, C. Chen, Crystal Growth and Optical Properties of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  for UV Applications, *J. Cryst. Growth* 341 (2012) 61-65.
- [24] T. Tran, H. Yu, J. M. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, P. S. Halasyamani, Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5238-5258.
- [25] A. Brenier, D. Jaque, A. Majchrowski, Bi-Functional Laser and Non-Linear Optical Crystals, *Opt. Mater.* 28 (2006) 310-323.
- [26] P. Dekker, J. M. Dawes, J. A. Piper, Y. Liu, J. Wang, 1.1 W CW Self-Frequency-Doubled Diode-Pumped  $\text{Yb}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  Laser, *Opt. Commun.* 195 (2001) 431-436.
- [27] P. Dekker, J. Dawes, J. Piper, 2.27-W Q-Switched Self-Doubling  $\text{Yb}:\text{YAB}$  Laser with Controllable Pulse Length, *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 378-384.

- [28] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, Z. Hu,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ : Crystal Growth and Characterization, *J. Cryst. Growth*, 312 (2010) 3029-3033.
- [29] S. Ilas, P. Loiseau, G. Aka, T. Taira, 240 kW Peak Power at 266 nm in Nonlinear  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  Single Crystal, *Opt. Express*, 22 (2014) 30325-30332.
- [30] N. P. Ivonina, S. A. Kutovoj, V. V. Laptev, I. N. Simonova, Preparation and Study of Rare Earth Scandoborate Monocrystals, *Neorg. Mater.* 27 (1991) 64-67.
- [31] S. A. Kutovoï, V. V. Laptev, S. Y. Matsnev, Lanthanum Scandoborate as a New Highly Efficient Active Medium of Solid-State Lasers, *Sov. J. Quantum Electron.* 21 (1991) 131-132.
- [32] S. Durmanov, O. Kuzmin, G. Kuzmicheva, S. Kutovoi, A. Martynov, E. Nesynov, V. Panyutin, Y. Rudnitsky, G. Smirnov, V. Hait, V. Chizhikov, Binary Rare-Earth Scandium Borates for Diode-Pumped Lasers, *Opt. Mater.* 18 (2001) 243-284.
- [33] G. Wang, T. Han, H. Gallagher, B. Henderson, Novel Laser Gain Media Based on  $\text{Cr}^{3+}$ -doped Mixed Borates  $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ , *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3906-3908.
- [34] Y. Li, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, Phase Transition, Growth, and Optical Properties of  $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$  Crystals, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 38-44.
- [35] N. Ye, J. Stone-Sundberg, M. Hruschka, G. Aka, W. Kong, D. Keszler, Nonlinear Optical Crystal  $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  ( $x + y + z = 4$ ), *Chem. Mater.* 17 (2005) 2687-2692.
- [36] N. Ye, Y. Zhang, W. Chen, D. Keszler, G. Aka, Growth of Nonlinear Optical Crystal  $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$ , *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 464-467.
- [37] W. Li, L. Huang, G. Zhang, N. Ye, Growth and Characterization of Nonlinear Optical Crystal  $\text{Lu}_{0.66}\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{2.39}(\text{BO}_3)_4$ , *J. Cryst. Growth* 307 (2007) 405-409.
- [38] X. Xu, N. Ye,  $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ : A New Nonlinear Optical Crystal, *J. Cryst. Growth* 324 (2011) 304-308.
- [39] X. Xu, S. Wang, N. Ye, A New Nonlinear Optical Crystal  $\text{Bi}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  ( $x + y + z = 4$ ), *J. Alloy. Compd.* 481 (2009) 664-667.

## 1. Noțiuni fundamentale

În acest capitol sunt prezentate noțiuni teoretice fundamentale privind ionii trivalenți de lantanide ( $\text{Ln}^{3+}$ ), efectul laser, ionii activi laser și efecte optic neliniare de ordin doi. Aceste noțiuni sunt esențiale pentru a înțelege fenomenele fizice și mecanismele implicate în cercetările abordate în cadrul tezei de doctorat. De asemenea, sunt descrise structura energetică a configurațiilor  $4f^N$ , inclusiv efectul câmpului cristalin și intensitățile de tranziție ale tranzițiilor  $4f \rightarrow 4f$  în cadrul teoriei Judd-Ofelt, procesele neradiative care influențează proprietățile de luminescență ale ionilor  $\text{Ln}^{3+}$ , precum și criteriile de selecție ale materialelor investigate.

În particular, sunt prezentați ionii de pământuri rare  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  și  $\text{Pr}^{3+}$  selectați pentru a fi investigați în teza de doctorat. Ionul  $\text{Yb}^{3+}$  poate fi folosit pentru a obține emisie laser la  $\sim 1.03 \mu\text{m}$  corespunzătoare tranziției  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ , iar în continuare, bazat pe proprietățile optice neliniare ale cristalului gazdă, permite generarea de radiație laser la  $\sim 0.51 \mu\text{m}$  prin procese de SFD. Ionul  $\text{Nd}^{3+}$  permite obținerea de emisie laser la  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  prin canalul  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , care mai departe poate fi convertită la  $\sim 0.53 \mu\text{m}$  prin procese de SFD. Ionul  $\text{Pr}^{3+}$  prezintă mai multe tranziții cu lungimi de undă de emisie în domeniul spectral vizibil, și anume:  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$  (albastru),  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$  (verde),  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  (portocaliu),  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  (roșu) și  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$  (roșu intens). Astfel, în funcție de lungimea de undă a emisiei laser fundamentale este posibilă obținerea de radiație în domeniul spectral UV prin procese de SFD.

Criteriile pentru selecția cristalelor investigate în cadrul tezei au fost prezentate și discutate atât din punct de vedere al emisiei laser cât și din punct de vedere al proprietăților optice neliniare. Ținând cont de aceste criterii, în cadrul tezei de doctorat au fost dezvoltate și investigate pentru prima dată o serie de cristale de tip borat cu structură de tip huntite- $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$  ce pot fi crescute cu dimensiuni mari și calitate optică ridicată prin metoda Czochralski, după cum urmează:

- i) cristalul gazdă  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB cu proprietăți optic neliniare favorabile pentru SHG a radiațiilor fundamentale din domeniul NIR;
- ii) cristalul bifuncțional  $\text{Yb}:\text{LYSB}$  pentru obținerea de emisie laser directă în domeniul  $1.03 \mu\text{m}$  și generarea de radiație în VIS prin procese de SFD;
- iii) cristalul bifuncțional  $\text{Nd}:\text{LYSB}$  pentru obținerea de emisie laser directă în domeniul  $1.06 \mu\text{m}$  și generarea de radiație în VIS prin procese de SFD;
- iv) cristalul bifuncțional  $\text{Pr}:\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  pentru obținerea de emisie laser directă în domeniul VIS și generarea de radiație în UV prin procese de SFD.

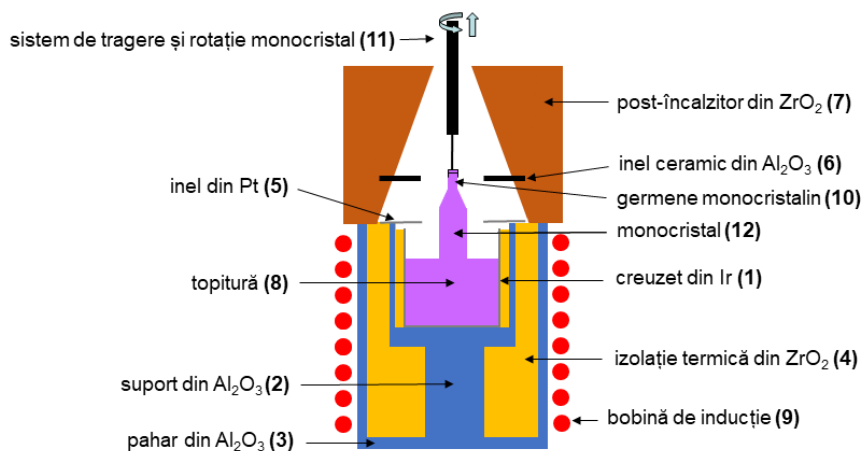
## 2. Metode de obținere și caracterizare a cristalelor

În capitolul doi sunt prezentate metodele experimentale folosite pentru obținerea și caracterizarea cristalelor studiate în cadrul tezei de doctorat. Prima parte a capitolului este dedicată metodei Czochralski de creștere a cristalelor, mai exact regimul de temperatură, parametrii de creștere, defecte în cristale și posibile remedii. În continuare sunt prezentate diferite metode de caracterizare a cristalelor din punct de vedere al structurii, compoziției chimice, proprietăților spectroscopice și vibraționale, proprietăților optice neliniare, precum și a performanțelor de emisie laser.

## 3. Cristale de tip $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ - LYSB

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute pe cristalele optice neliniare de tip  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB. Mai precis sunt prezentate creșterea prin metoda Czochralski a cristalelor LYSB cu topire incongruentă, caracterizarea structurală, optică și vibrațională, precum și proprietățile optice neliniare ale cristalelor obținute.

Cristalele optice neliniare cu topire incongruentă de tip  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  ( $x + y + z = 4$ ) (LYSB) au fost crescute pentru prima dată prin metoda Czochralski. A fost dezvoltat și folosit un montaj termic particular prezentat în Figura 1, iar compoziția topiturii, direcția de creștere și vitezele de tragere și rotație au fost optimizate.



**Figura 1.** Montajul termic proiectat și utilizat pentru creșterea prin metoda Czochralski a cristalelor LYSB.

Compoziția optimă a topiturii inițiale a fost determinată ca fiind  $\text{La}_{0.765}\text{Y}_{0.485}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ , iar direcția de creștere optimă a fost găsită ca fiind în lungul axei  $c$ . Vitezele de tragere și rotație folosite au fost 2 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. În aceste condiții, folosind montajul termic descris în Figura 1, s-a reușit creșterea unui cristal LYSB cu diametru de aproximativ 13 mm și lungime de 25 mm,

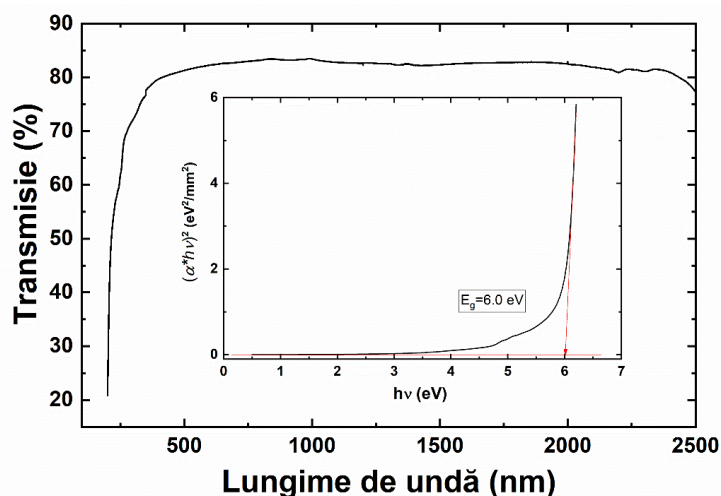
prezentat în Figura 2, cu calitate optică înaltă din punct de vedere al transparenței, defectelor de creștere și al testelor preliminare de SHG ale radiației laser de 1064 nm.



**Figura 2.** Cristal LYSB crescut de-a lungul axei  $c$  din compoziția topiturii inițiale



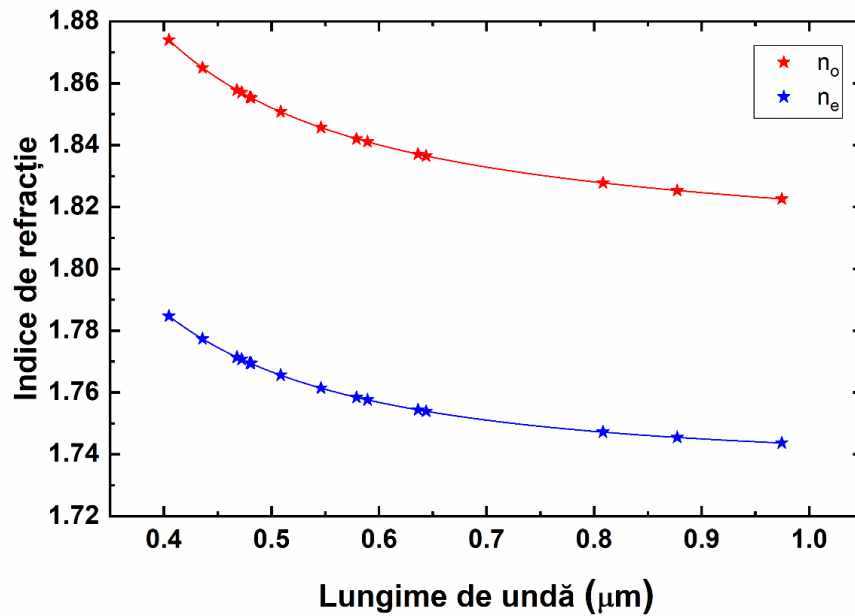
Cristalul crescut are o structură de tip huntite (grup spațial  $R32$ ,  $Z = 3$ ) având parametrii celulei unitate  $a = 9.8098(4)$  Å și  $c = 7.9802(3)$  Å. Compoziția chimică a cristalului crescut a fost determinată ca fiind  $\text{La}_{0.78}\text{Y}_{0.32}\text{Sc}_{2.90}(\text{BO}_3)_4$ . După cum se poate observa din Figura 3, cristalul LYSB are o fereastră de transparență mare, având o lungime de undă de transmisie minimă mai mică de 200 nm (sub limita inferioară de măsură a spectrofotometrului folosit). Banda interzisă a cristalului LYSB crescut prin metoda Czochralski fost determinată din plotul Tauc ca fiind  $E_g = 6.0$  eV. Pragul de distrugere laser a fost măsurat utilizând un laser pulsant Nd:YAG Q-smart 850 (1064 nm, 10 Hz, durata pulsului 6 ns) și a fost determinat ca fiind  $2 \text{ GW/cm}^2$ .



**Figura 3.** Spectrul de transmisie al cristalului LYSB împreună cu plotul Tauc (în medalion).

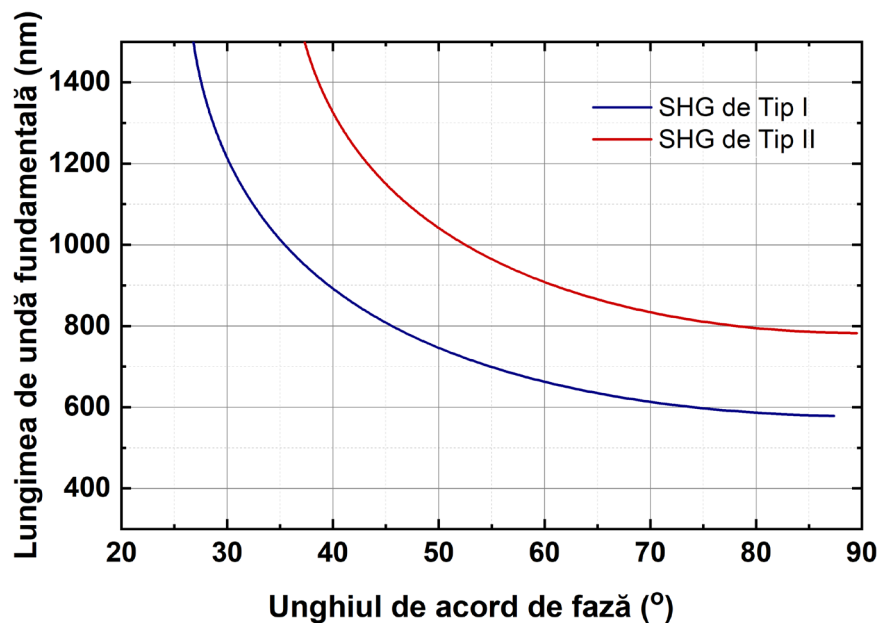
Indicii de refracție au fost determinați prin metoda deviației minime într-o prismă decupată din cristalul crescut, iar curbele de dispersie împreună cu fiturile Sellmeier sunt prezentate în Figura 4.

După cum se poate observa, cristalul LYSB este un cristal neliniar uniaxial negativ, având indicele de refracție ordinar ( $n_o$ ) mai mare decât indicele de refracție extraordinar ( $n_e$ ).

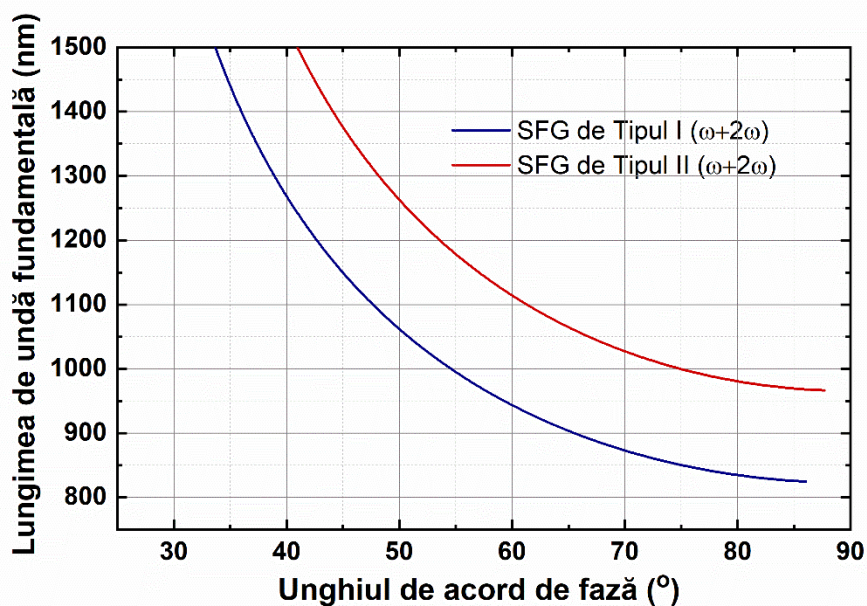


**Figura 4.** Curbele de dispersie a indicilor de refracție ai cristalului LYSB.

Cristalul LYSB are o birefrință moderată ( $\Delta n = 0.078$  la 1064 nm), iar conform Figurii 5 limita inferioară pentru care se poate obține SHG de tipul I este 579 nm. Prin urmare, nu se poate obține emisie laser la 266 nm (armonica a patra a lungimii de undă fundamentale 1064 nm) prin SHG a radiației la 532 nm în cristalul LYSB. Cu toate acestea, radiația la 355 nm poate fi generată în cristalul LYSB prin generarea sumei de frecvență (*sum-frequency generation* - SFG) de tipul II (*eo*) a lungimilor de undă fundamentale 1064 și 532 nm, la un unghi de acord de fază  $\theta = 65.2^\circ$ , așa cum se poate observa din Figura 6. Unghiul de acord de fază pentru SHG de tipul I a lungimii de undă fundamentale 1064 nm a fost determinat ca având valoarea  $\theta = 33.4^\circ$ .



**Figura 5.** Curbele de acord de fază pentru SHG de tipul I și II în cristalul LYSB crescut prin metoda Czochralski, determinate pe baza ecuațiilor Sellmeier.



**Figura 6.** Curbele de acord de fază pentru SFG de tipul I și II ( $\omega + 2\omega$ ) în cristalul LYSB crescut prin metoda Czochralski, determinate pe baza ecuațiilor Sellmeier

Principalele proprietăți NLO ale cristalului LYSB crescut prin metoda Czochralski s-au dovedit a fi similare cu cele ale cristalului LYSB crescut din flux și, totodată, comparabile cu proprietățile



neliniare ale cristalului YAB. De asemenea, proprietățile NLO ale cristalului LYSB obținut sunt comparate cu cele ale cristalelor NLO actual utilizate în diverse aplicații, cum sunt:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO),  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{LiNbO}_3$  și  $\text{KNbO}_3$  și sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1.** Proprietățile NLO pentru SHG a radiației fundamentale 1064 nm în diferite cristale NLO [1-23].

Cristal	$d_{eff}$ (pm/V)	$\theta$ (grd.)	Tipul de acord de fază	Fereastra de transparență optică (nm)	LDT* (J/cm <sup>2</sup> )	Metoda de creștere	Comentarii
LYSB	1.13	33.4	I	200 - 2800	20	Czochralski	
YAB	1.45	30.8	I	170 – 2800	4 - 6	Flux	
$\text{LiB}_3\text{O}_5$ (LBO)	1.17	$\theta = 90$ $\varphi = 0$ @150°C	biaxial	160 - 2600	25	Flux	
$\text{B-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	2.01	22.8	I	198 - 2600	13	Flux	
	1.43	32.3	II				
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.07	30.5	I	160 - 3500	40	Czochralski	Solubil în apă
$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)	0.49	29.2	I	170 – 2600	25	Flux	higroscopic
	0.95	42.1	II				
$\text{KTiOPO}_4$ (KTP)	3.24	$\theta = 90$ $\varphi = 22.81$	biaxial	350 - 4500	15	Flux	
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)	0.26	42.0	I	177 - 1700	10	Flux	solubil în apă
	0.34	58.6	II				
$\text{LiNbO}_3$	neacordabil @ 1064 nm			330 - 5500	14	Czochralski	
$\text{KNbO}_3$	10.90	$\theta = 90$ $\varphi = 90$ @188°C	biaxial	400 – 4500	1.7	Czochralski	

\* $\tau_p = 10$  ns,  $\lambda = 1064$  nm

Principalul dezavantaj al cristalelor YAB, LBO, BBO, CLBO, KTP și KDP este că pot fi obținute doar prin metoda de creștere a cristalelor din flux, ceea ce implică procese de creștere

complexe și de lungă durată, precum și unele limitări în dimensiunea și calitatea optică a cristalelor crescute. De exemplu, în cazul cristalului YAB, diferite componente ale fluxului precum Fe sau Mo sunt prezente ca impurități în cristal și conduc la apariția unor benzi de absorbție care limitează aplicațiile cristalului YAB în domeniul spectral UV.

LBO este în prezent cel mai utilizat cristal pentru SHG a radiației fundamentale 1064 nm de mare putere datorită pragului de distrugere laser ridicat și acordului de fază necritic. Cu toate acestea, cristalul LBO nu este acordabil în fază pentru lungimi de undă fundamentale mai mici de 688 nm, ceea ce îi limitează funcționalitatea în obținerea radiației în domeniul UV.

Cristalul BBO prezintă atât acord de fază de tip I cât și de tip II pentru o gamă largă de radiații fundamentale, cu cea mai scurtă lungime de undă fundamentală de 410 nm pentru acordul de fază de tipul I. Limitările cristalului BBO sunt dificultatea de creștere a cristalelor cu calitate înaltă și sensibilitate unghiulară foarte mare a acordului de fază, necesitând astfel o precizie foarte mare și implicit o toleranță foarte mică în ceea ce privește poziționarea cristalului în sistem.

Cristalele  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , CLBO și KDP prezintă solubilitate în apă și, prin urmare, necesită foarte mare atenție la manipulare, ambalare și mai ales la utilizare. Mai mult, toate au valori scăzute ale  $d_{eff}$ . În ceea ce privește cristalele KTP,  $\text{LiNbO}_3$  și  $\text{KNbO}_3$ , acestea posedă valori mari ale  $d_{eff}$ , dar nu sunt transparente optic în domeniul UV.

După cum se poate observa din Tabelul 1, cristalul LYSB crescut prin metoda Czochralski are un coeficient neliniar efectiv  $d_{eff} = 1.13 \text{ pm/V}$  aproape identic cu cel al cristalului LBO ( $1.17 \text{ pm/V}$ ), permite acordul de fază de tipul I la 1064 nm ( $\theta_{pm} = 33.4^\circ$ ), are o fereastră de transparență optică mare de la 200 la 2800 nm, sensibil mai mare decât cea a cristalului LBO (198 - 2600 nm), are un prag ridicat de distrugere laser  $LDT = 20 \text{ J/cm}^2$  apropiat de cel al cristalelor LBO și CLBO de  $20 \text{ J/cm}^2$  și, nu în ultimul rând, poate fi crescut cu dimensiuni mari și calitate optică înaltă prin metoda Czochralski.

Marele avantaj al cristalelor LYSB crescute prin metoda Czochralski constă în faptul că pot fi obținute cu dimensiuni mari și calitate optică înaltă, ceea ce le face candidați foarte promițători pentru diferite aplicații NLO în domeniile de lungimi de undă VIS și UV. De asemenea, bazat pe valoarea mare a pragului de distrugere laser, cristalul LYSB este un cristal promițător pentru conversia de frecvență a fasciculelor laser cu putere medie mare.

## Referințe

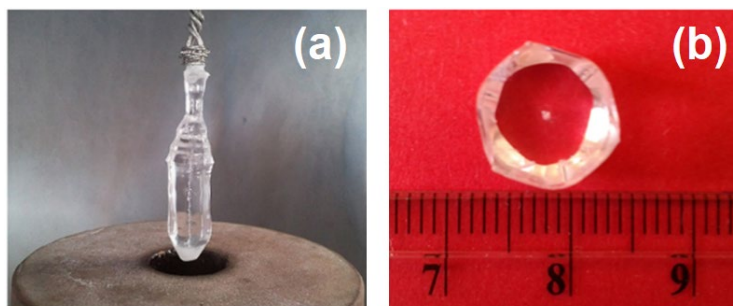
- [1] A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe and L. Gheorghe, Pure and Yb-Doped  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  Crystals: A Review of Recent Advances, *Crystals* 13 (2023) 169.
- [2] N. Ye, J. Stone-Sundberg, M. Hruschka, G. Aka, W. Kong, D. Keszler, Nonlinear Optical Crystal  $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  ( $x + y + z = 4$ ), *Chem. Mater.* 17 (2005) 2687-2692.
- [3] Z. S. Lin, J. Lin, Z. Z. Wang, Y. C. Wu, N. Ye, C. T. Chen, R. K. Li, Theoretical calculations and predictions of the nonlinear optical coefficients of borate crystals, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) R369.
- [4] C. Chen, Y. Wu, R. Li, The Anionic Group-Theory of the Non-Linear Optical Effect and its Applications in the Development of New High-Quality NLO Crystals in the Borate Series, *Int. Rev. Phys. Chem.* 8 (1989) 65-91.
- [5] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [6] H. Liu, X. Chen, L. X. Huang, X. Xu, G. Zhang, N. Ye, Growth and optical properties of UV transparent YAB crystals, *Mater. Res. Innov.* 15 (2011) 140-144.
- [7] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, Z. G. Hu,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ : Crystal growth and characterization, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 3029–3033.
- [8] V. P. Gapontsev, V. A. Tyrtshnyy, O. I. Vershinin, B. L. Davydov, D. A. Oulianov, Third harmonic frequency generation by Type-I critically phase-matched  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal by means of optically active quartz crystal, *Opt. Express*, 21 (2013) 3715-3720.
- [9] C. Chen, Y. Wu, R. Li, The development of new NLO crystals in the borate series, *J. Cryst. Growth*, 99 (1990) 790-798.
- [10] R. S. Maillard, A. Maillard, K. Polgár, Visible and UV effective non-linear optical coefficients of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  as function of the growth technique, *Opt. Mater.* 31 (2009) 899–901.
- [11] T. Y. Kwon, J. J. Ju, J. W. Cha, J. N. Kim, S. I. Yun, Characteristics of critically phase-matched second-harmonic generation of a  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal grown by the Czochralski method, *Mater. Lett.* 20 (1994) 211–215.
- [12] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, Growth and ultraviolet application of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of  $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  lasers, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3492–3494.

- [13] A. Sifi, R. S. Klein, A. Maillard, G. E. Kugel, A. Péter, K. Polgár, Absolute non-linear optical coefficients measurements of CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> single crystals by second harmonic generation, *Opt. Mater.* 24 (2003) 431–435.
- [14] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1818–1820.
- [15] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Progress in the growth of a CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystal and its application to ultraviolet light generation, *Opt. Mater.* 23 (2003) 343–351.
- [16] W. Liu, H. Y. Shen, G. F. Zhang, D. Y. Zhang, G. Zhang, W. X. Lin, R. R. Zeng, C. H. Huang, Studies on the phase-matching condition and the cut-off wavelength of Nb: KTiOPO<sub>4</sub> crystal, *Opt. Commun.* 185 (2000) 191–196.
- [17] S. G. Moorthy, F. J. Kumar, S. Balakumar, C. Subramanian, P. Ramasamy, Top seeded solution growth of KTiOPO<sub>4</sub> (KTP) single crystals and their characterization, *Mater. Sci. Eng. B*, 60 (1999) 88–94.
- [18] P. Yankov, D. Schumov, A. Nenov, A. Monev, Laser damage tests of large flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> crystals, *Opt. Lett.* 18 (1993) 1771–1773.
- [19] V. T. Phan, T. T. P. Do, T. M. Ho, D. T. Nguyen B. V. Le, A. T. Q. Le, P. Duong, D. T. Huynh, Fabrication of KDP crystal prisms for second harmonic generation, *Optik* 171 (2018) 230–236.
- [20] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka, Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning, *J. Cryst. Growth* 181 (1997) 265–271.
- [21] Y. Yu, Z. Yu, L. Wang, X. Sun, Ultralow-Loss Etchless Lithium Niobate Integrated Photonics at Near-Visible Wavelengths, *Adv. Optical Mater.* 9 (2021) 2100060.
- [22] Y. Furukawa, A. Yokotani, T. Sasaki, H. Yoshida, K. Yoshida, F. Nitanda, M. Sato, Investigation of bulk laser damage threshold of lithium niobate single crystals by Q-switched pulse laser, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 3372–3374.
- [23] I. Biaggio, H. Looser, P. Gunter, Intracavity frequency doubling of a diode pumped Nd: YAG laser using a KNBO<sub>3</sub> crystal, *Ferroelectrics* 94 (1989) 157–161.

## 4. Cristale de tip Yb:LYSB

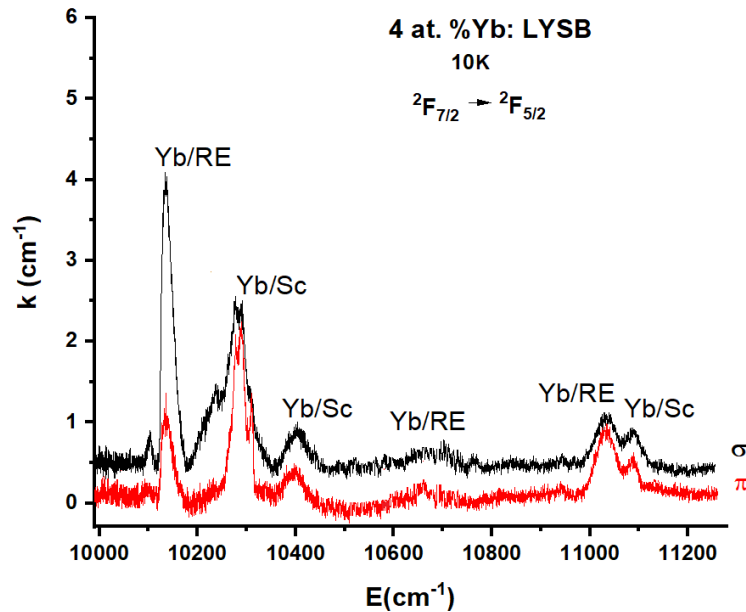
În acest capitol sunt prezentate proprietățile ionilor activi laser  $\text{Yb}^{3+}$  și rezultatele obținute privind creșterea și caracterizarea cristalelor bifuncționale laser și optice neliniare de tip  $\text{Yb:La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4 - \text{Yb:LYSB}$ .

Ionul  $\text{Yb}^{3+}$  poate fi folosit pentru obținerea de emisie laser la  $\sim 1.03 \mu\text{m}$  corespunzătoare tranziției  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ . Cristalul de calitate optică înaltă Yb:LYSB cu diametrul de  $\sim 12 \text{ mm}$  și lungimea de  $35 \text{ mm}$  a fost crescut pentru prima dată prin metoda Czochralski din topitura cu compoziția inițială  $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.4}\text{Yb}_{0.05}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ . Cristalul obținut este prezentat în Figura 7. După cum se poate observa, acesta este foarte transparent, nu prezintă defecte vizibile și are secțiune transversală hexagonală (Figura 7b) cu fațetele  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  și  $\{11\bar{2}0\}$  bine dezvoltate, tipice pentru cristalele de tip huntite crescute în lungul axei  $c$ . Compoziția chimică a cristalului a fost determinată ca fiind  $\text{La}_{0.78}\text{Y}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{Sc}_{2.86}(\text{BO}_3)_4$  (4 at.% Yb:LYSB).



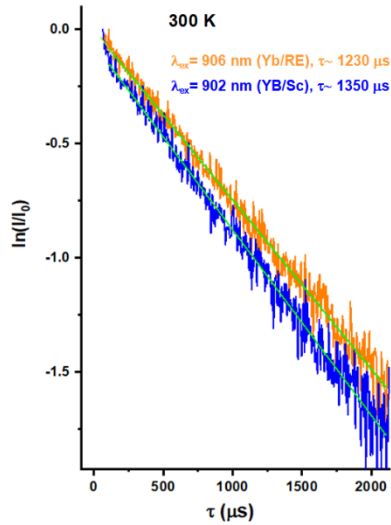
**Figura 7.** Cristalul Yb:LYSB crescut prin metoda Czochralski situat în incinta camerei de creștere, deasupra post-încălzitorului (a). Secțiune transversală a cristalului Yb:LYSB (b).

Cristalul crescut are o transparență optică foarte bună, fiind astfel avantajos pentru obținerea de emisie laser atât în domeniul NIR, cât și în domeniul VIS prin procese de SHG. Spectrele de absorbție în lumină polarizată la temperaturi scăzute (10 K) corespunzătoare tranzițiilor  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  sunt prezentate în Figura 8. Acestea au o formă complexă, indicând o lărgire a liniilor precum și apariția de linii suplimentare cu intensitate slabă în apropierea tranziției zero-fononice  ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0')$ . Așadar, cristalul Yb:LYSB prezintă o dezordine intrinsecă datorată prezenței ionilor  $\text{Yb}^{3+}$  în pozițiile prismatice trigonale ocupate de ionii  $\text{La}^{3+}$  și  $\text{Y}^{3+}$ , cât și în pozițiile octaedrice ocupate de ionii  $\text{Sc}^{3+}$ , ceea ce implică existența de cationi cu raze ionice diferite în sferile de coordonație cationică din jurul ionilor  $\text{Yb}^{3+}$ . Acest fapt induce apariția structurii multicentru în spectrele optice ale ionilor  $\text{Yb}^{3+}$ , precum și lărgirea neomogenă a liniilor spectrale.



**Figura 8.** Spectrele de absorbție în lumina polarizată la 10K ale cristalului Yb:LYSB.

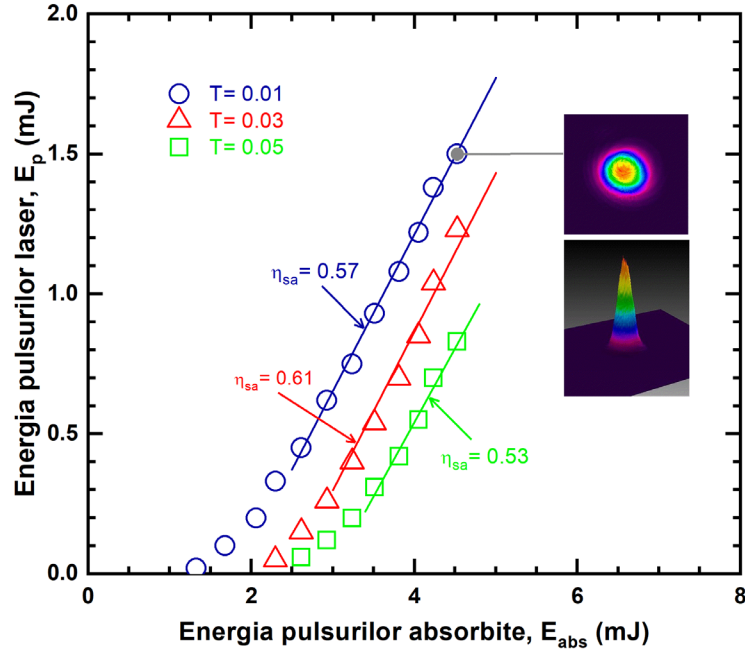
Cinetica de emisie a nivelului  ${}^2F_{5/2}$  al ionilor  $\text{Yb}^{3+}$  dopați în cristalul 4 at.% Yb:LYSB a fost măsurată (la 300 K) monitorizând linia de emisie la 1070 nm sub excitare la 902 nm și 906 nm (Figura 9). Măsurătorile au fost înregistrate la temperatura camerei cu un osciloscop Tektronix 2024B sub excitare cu laserul OPO OPOTEK RADIANT 355 LD. Pentru a se evita reabsorbția, proba măsurată a fost diluată 99% cu KBr. Timpii de viață măsurați au fost de  $\sim 1230 \mu\text{s}$  și  $\sim 1350 \mu\text{s}$  pentru centrii Yb/RE și respectiv Yb/Sc, ceea ce reflectă proprietățile bune de stocare a energiei (timpuri de viață mari). Timpul de viață al nivelului  ${}^2F_{5/2}$  al ionilor  $\text{Yb}^{3+}$  în Yb:LYSB este de  $\sim 1.8$  ori mai mare decât pentru cristalul Yb:YAB ( $680 \mu\text{s}$ ) [1] și de  $\sim 1.4$  ori mai mare decât pentru cristalul Yb:YAG ( $951 \mu\text{s}$ ) [2]. Astfel, cristalul Yb:LYSB este un candidat foarte promițător pentru funcționarea în regim pulsant cu putere mare de vârf.



**Figura 9.** Cinetica emisiei nivelului  $^2F_{5/2}$  în cristalul Yb:LYSB.

Experimentele privind emisia laser în NIR au fost efectuate pe o probă din cristalul 4 at.% Yb:LYSB orientată *c*-cut cu grosimea de 3.5 mm, șlefuită la calitate laser și nedepusă antireflex. În Figura 10 este prezentată variația energiei pulsului laser ( $E_p$ ) în funcție de energia pulsului de pompaj absorbită ( $E_{abs}$ ) în cristal. Folosind o oglindă de extracție (OCM) cu transmisia  $T = 0.03$ , cristalul Yb:LYSB a emis pulsuri laser cu energia maximă  $E_p = 1.23$  mJ. Astfel, pentru o energie absorbită  $E_{abs} = 4.52$  mJ, eficiența optică (în raport cu  $E_{abs}$ ) a fost  $\eta_{oa} = 0.29$ . Laserul a funcționat cu o eficiență a pantei  $\eta_{sa} = 0.61$  (de asemenea, în raport cu  $E_{abs}$ ), iar pragul de emisie laser a fost de 2.1 mJ. Spectrul de emisie laser a fost centrat la  $\lambda_{em} = 1028.06$  nm, cu o lățime de bandă de emisie FWHM de 0.85 nm (în limita rezoluției spectrometrului utilizat).

Tabelul 2 prezintă o comparație a performanțelor de emisie laser ale cristalelor Yb:LYSB, Yb:LGSB și Yb:YAB în regim de funcționare cvasi-cw. Toate mediile active prezentate nu au fost depuse antireflex. În ceea ce privește eficiența pantei, valoarea  $\eta_{sa} = 0.61$  obținută pentru cristalul 4 at.% Yb:LYSB este mai mare decât valorile obținute pentru cristalele Yb:LGSB ( $\eta_{sa} = 0.44$ ) [1] și Yb:YAB ( $\eta_{sa} = 0.58$ ) [3], dovedind astfel proprietățile intrinseci excelente ale cristalului 4 at.% Yb:LYSB de a genera emisie laser cu eficiență ridicată la 1028 nm cu prag de emisie redus.



**Figura 10.** Energia pulsurilor laser generate de cristalul 4 at.% Yb:LYSB în funcție de energia a pulsului de pompaj absorbită ( $E_{abs}$ ).  $T$  reprezintă transmisia oglinzii de extracție OCM.

**Tabelul 2.** Performanțele de emisie laser în regim de funcționare quasi-cw ale cristalelor Yb:LYSB, Yb:LGSB, [3] și Yb:YAB [1] nedepuse antireflex.

Cristal	Concentrația de ioni dopanți Yb <sup>3+</sup> (at.%)	Lungimea de unda de pompaj $\lambda_{pump}$ (nm)	Lungimea de unda de emisie $\lambda_{em}$ (nm)	Transmisia oglinzii de extracție $T$	Eficiența pantei de emisie $\eta_{sa}$
Yb:LYSB	4	971.5	1028.06	0.03	0.61
Yb:LGSB	12.9	972	1069.4	0.03	0.44
Yb:YAB	10	970	1043	0.029	0.58

De asemenea, au fost determinați principalii parametri NLO pentru SHG a radiației fundamentale de 1028 nm. Coeficientul neliniar efectiv mare, precum și unghiul mic de walk-off indică faptul că Yb:LYSB este un cristal cu proprietăți intrinseci favorabile pentru generarea eficientă de radiație laser în verde (la 512 nm) în configurație SFD. Proprietățile NLO foarte bune ale cristalului Yb:LYSB, împreună cu posibilitatea de a crește cristale de dimensiuni mari și de calitate înaltă prin metoda Czochralski, precum și performanțele excelente de emisie laser în NIR, recomandă cristalul



bifuncțional Yb:LYSB pentru construcția de noi surse de laser în domeniile spectrale NIR și verde bazate pe procese de emisie laser directă și respectiv de SFD.

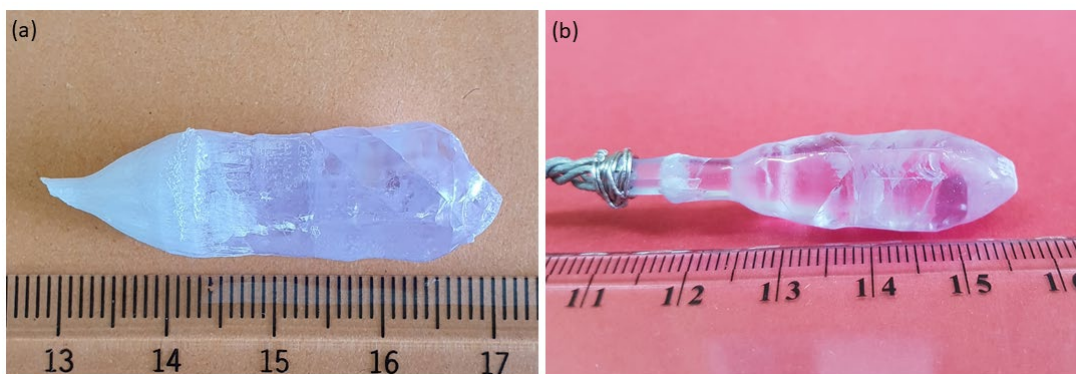
## Referințe

- [1] P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, D.S. Knowles, J.A. Piper, B. Lu, Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 63-69.
- [2] A. Brenier, G. Boulon, New criteria to choose the best Yb<sup>3+</sup>-doped laser crystals, *Europhys. Lett.* 55 (2001) 647-652.
- [3] F. Khaled, P. Loiseau, F. Voicu, A. Achim, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, G. Aka, Spectroscopic properties and laser performances of Yb: LGSB nonlinear optical crystal, *J. Alloy. Compd.* 688 (2016) 510-517.

## 5. Cristale de tip Nd:LYSB

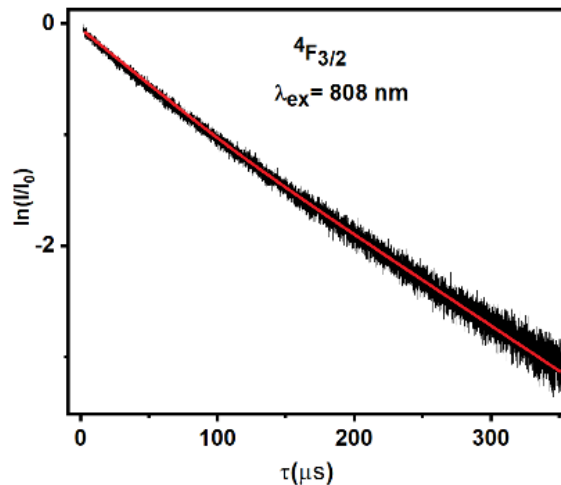
În acest capitol sunt prezentate proprietățile ionilor activi laser  $\text{Nd}^{3+}$  și rezultatele obținute privind creșterea și caracterizarea cristalelor bifuncționale laser și optice neliniare de tip  $\text{Nd:La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - Nd:LYSB.

Ionul  $\text{Nd}^{3+}$  permite obținerea de emisie laser la  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  prin canalul  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ . Cristale de tip Nd:LYSB au fost obținute pentru prima dată la nivel internațional folosind metoda Czochralski de creștere a cristalelor. În acest scop, s-a utilizat un montaj termic asemănător cu cel utilizat în cazul cristalului LYSB nedopat. Temperaturile de creștere, determinate cu ajutorul unui pirometru optic, au fost de  $1480 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cele mai bune rezultate în ceea ce privește calitatea optică a cristalelor crescute au fost obținute pentru direcția de creștere  $\langle 001 \rangle$ , paralelă cu axa cristalografică  $c$ . Valorile optime ale vitezelor de tragere și rotație au fost de asemenea determinate ca fiind  $2 \text{ mm/h}$  și respectiv  $8 \text{ rpm}$ . Dimensiunile tipice ale cristalelor crescute sunt de aproximativ  $10 - 12 \text{ mm}$  în diametru și  $25 - 30 \text{ mm}$  în lungime. În Figura 11 sunt prezentate două dintre cele mai bune calitativ cristale Nd:LYSB crescute din materii prime cu compozițiile  $\text{La}_{0.715}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.485}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  și respectiv  $\text{La}_{0.765}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.435}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ . Cristalele obținute sunt transparente, nehigroscopice și stabile din punct de vedere chimic. După cum se poate observa din Figura 11, calitatea optică a cristalului crescut din topitura cu compoziția inițială  $\text{La}_{0.765}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.435}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  (Figura 11b) este superioară și, în consecință, toate investigațiile prezentate în continuarea capitolului au fost efectuate pe acest cristal. Compoziția chimică a cristalului a fost determinată ca fiind  $\text{La}_{0.772}\text{Nd}_{0.046}\text{Y}_{0.287}\text{Sc}_{2.895}(\text{BO}_3)_4$ , ceea ce corespunde unei concentrații de ioni  $\text{Nd}^{3+}$  în cristalul crescut de  $4.6 \text{ at.}\%$  ( $4.6 \text{ at.}\%$  Nd:LGSB).



**Figura 11.** Cristale Nd:LYSB crescute din topituri cu compoziția inițială (a)  $\text{La}_{0.715}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.485}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  și (b)  $\text{La}_{0.765}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.435}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ .

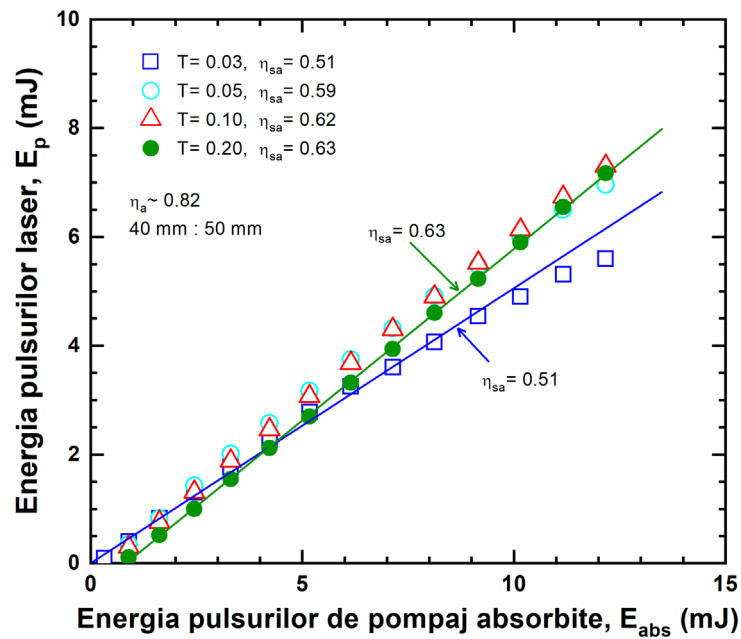
Cristalul 4.6 at.% Nd:LGSB are o transparentă optică ridicată, fiind avantajos atât pentru obținerea de emisie laser în domeniul NIR, cât și în domeniul VIS prin procese de SHG. Investigațiile spectroscopice au demonstrat că ionii  $\text{Nd}^{3+}$  dopați în cristalul LYSB nu prezintă structură de multicentru, ocupând doar poziții cationice de  $\text{La}^{3+}$ . Secțiunea eficace de absorbție în domeniul de interes pentru pompajul optic eficient al ionilor  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\sim 800$  nm) a fost calculată și a fost obținută o valoare maximă  $\sigma_{abs} = 5.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  la  $\lambda = 808$  nm pentru polarizarea  $\sigma$  la 300K. Din spectrele de emisie au fost calculate secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranzițiilor  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (890 nm) și  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (1060 nm), iar valorile obținute sunt favorabile pentru generarea de emisie laser la  $\sim 1.06$   $\mu\text{m}$ . Cinetica emisiei nivelului  ${}^4\text{F}_{3/2}$  al ionilor  $\text{Nd}^{3+}$  dopați în cristalul 4.6 at.% Nd:LYSB a fost măsurată la 300 K sub excitare la lungimea de undă 808 nm. Din graficul prezentat în Figura 12, se observă caracterul aproape exponențial al cineticii de emisie, ceea ce demonstrează că la nivelul de dopaj cu ioni  $\text{Nd}^{3+}$  de 5 at.% transferul de energie între ionii  $\text{Nd}^{3+}$  este încă foarte mic. Acest lucru se datorează în principal distanței mari dintre ionii  $\text{Nd}^{3+}$  în rețeaua cristalină a cristalului. Valoarea timpului de viață experimental a fost determinată ca fiind  $\tau_{exp} = 140$   $\mu\text{s}$ .



**Figura 12.** Cinetica de emisie la 300K a nivelului  ${}^4\text{F}_{3/2}$  al ionilor  $\text{Nd}^{3+}$  în cristalul 4.6 at.% Nd:LYSB.

Experimentele laser au fost realizate pe o probă din cristalul 4.6 at.% Nd:LYSB orientată în lungul axei  $c$  cu grosimea de 3.88 mm, neacoperită antireflex. Lungimea de undă de emisie laser a ionilor  $\text{Nd}^{3+}$  în matricea cristalină LYSB este centrată la 1062 nm. Figura 13 prezintă variația energiei pulsurilor laser în funcție de energia pulsurilor de pompaj, pentru diferite valori ale transmisiei oglinzii de extracție  $T = 0.03, 0.05, 0.10$  și  $0.20$ . Valoarea maximă măsurată pentru energia pulsurilor laser este de 7.17 mJ și corespunde unei energii de pompaj absorbită în cristal de 12.17 mJ. Astfel, laserul a

funcționat cu o eficiență ridicată a pantei de emisie de  $\eta_{sa} = 0.63$ , similară cu cea obținută pentru binecunoscutul cristal Nd:YAG [1] în condiții experimentale asemănătoare utilizând o probă depusă atireflex.



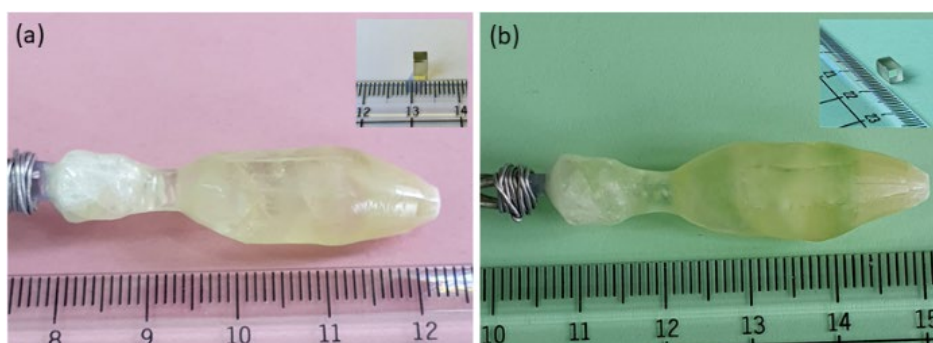
**Figura 13.** Variația energiei pulsurilor laser în funcție de energia pulsurilor de pompaj absorbite pentru diferite transmisii ale oglinzii de extracție  $T = 0.03, 0.05, 0.10$  și  $0.20$ .

## Referințe

- [1] T. Dascalu, and N. Pavel, High-temperature operation of a diode-pumped passively Q-switched Nd: YAG/Cr<sup>4+</sup>: YAG laser, Laser phys.19 (2009) 2090-2095.

## 6. Cristale de tip Pr:LGSB

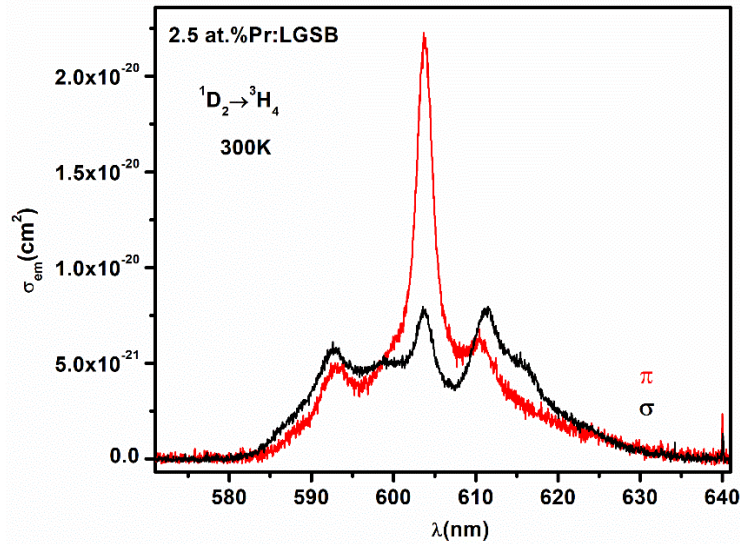
În acest capitol sunt prezentate proprietățile ionilor activi laser  $\text{Pr}^{3+}$  și rezultatele obținute privind creșterea și caracterizarea cristalelor de tip  $\text{Pr}:\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - Pr:LGSB. Au fost crescute prin metoda Czochralski, pentru prima dată la nivel internațional, două cristale de tip Pr:LGSB. Compozițiile inițiale ale topituri au fost  $\text{La}_{0.656}\text{Pr}_{0.022}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  și  $\text{La}_{0.651}\text{Pr}_{0.027}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ , iar vitezele de tragere și rotație au fost optimizate la 2 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. Figura 14 prezintă cristalele obținute. După cum se poate observa, ambele cristale sunt de calitate optică bună, având dimensiuni de aproximativ 12 mm în diametru și 40 mm în lungime. Compozițiile chimice ale cristalelor crescute au fost determinate ca fiind  $\text{La}_{0.750}\text{Pr}_{0.020}\text{Gd}_{0.450}\text{Sc}_{2.780}(\text{BO}_3)_4$  și  $\text{La}_{0.743}\text{Pr}_{0.025}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.780}(\text{BO}_3)_4$ , corespunzând astfel unei concentrații de ioni  $\text{Pr}^{3+}$  de 2.0 at.% și respectiv 2.5 at.%. Prin urmare, valoarea coeficientului de segregare al ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  în matricea gazdă LGSB este  $k = 0.92$ .



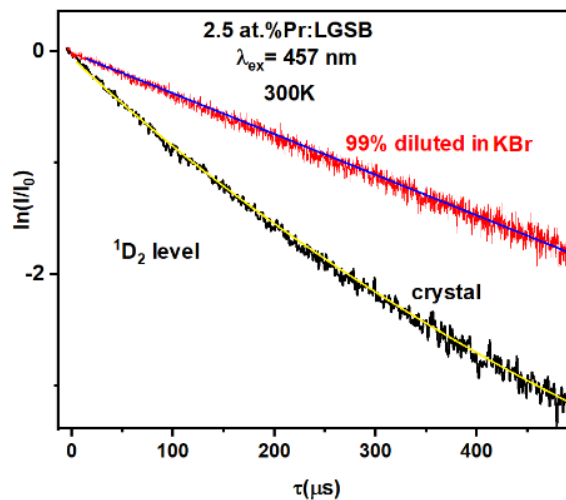
**Figura 14.** Cristale Pr:LGSB crescute din compozițiile inițiale ale topiturii  $\text{La}_{0.656}\text{Pr}_{0.022}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  (a) și  $\text{La}_{0.651}\text{Pr}_{0.027}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  (b). Figurile din medalioane prezintă elemente laser decupate din fiecare cristal.

Proprietățile spectroscopice ale cristalului 2.5 at.% Pr:LGSB au fost investigate. Secțiunile eficace de emisie stimulată corespunzătoare tranziției  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  a ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB sunt prezentate în Figura 15. Se poate observa că cea mai mare valoare pentru secțiunea eficace de emisie a fost obținută pentru polarizarea  $\pi$ ,  $\sigma_{em} = 2.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  la  $\lambda = 603.6 \text{ nm}$ , cu o lărgime maximă la semiînălțime (FWHM) de 2.86 nm. Cinetica de emisie a nivelului  $^1\text{D}_2$  al ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  a fost înregistrată la 300 K sub excitație la  $\lambda_{ex} = 457 \text{ nm}$  pe o probă de cristal și, de asemenea, pe pulbere din cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB diluată de 99 de ori cu KBr, pentru a măsura timpul de viață al ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  izolați. Curbele de cinetică a emisiei sunt prezentate în Figura 16. Reprezentarea logaritmică pentru cinetica emisiei nivelului  $^1\text{D}_2$  arată o evoluție exponențială pentru proba diluată, sugerând că nu există procese

de transfer de energie între ionii  $\text{Pr}^{3+}$  din această probă. Timpul de viață măsurat a fost  $\tau = 290 \mu\text{s}$ . În cazul probei de cristal, curba de cinetică a emisiei are o formă neexponențială, sugerând stingerea emisiei  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  din cauza proceselor eficiente de transfer de energie prin canale multifononice și de relaxare încrucișată (CR). Timpul de viață măsurat al nivelului  ${}^1\text{D}_2$  este mai mic decât timpul de viață al ionilor izolați  $\text{Pr}^{3+}$  având o valoare  $\tau = 149 \mu\text{s}$ .



**Figura 15.** Secțiunile eficace de emisie în lumină polarizată ale ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB corespunzătoare tranziției  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .



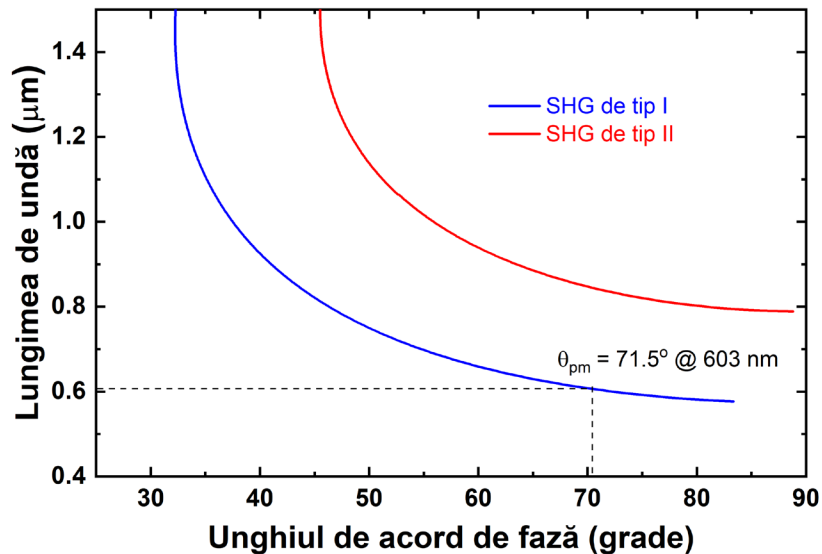
**Figura 16.** Cinetica emisiei la 300K a nivelului  ${}^1\text{D}_2$  al ionilor  $\text{Pr}^{3+}$  în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB. [20]



Ansamblul rezultatelor obținute în urma investigațiilor spectroscopice arată că 2.5 at.% Pr:LGSB poate fi considerat un cristal laser promițător cu emisie în domeniul spectral portocaliu la ~ 603 nm.

Proprietățile optice neliniare ale cristalului 2.5 at.% Pr:LGSB au fost de asemenea investigate. În Figura 17 sunt prezentate curbele de acord de fază calculate pentru SHG de tip I ( $\lambda_{\omega}^o, \lambda_{\omega}^o, \lambda_{2\omega}^e$ ) și tip II ( $\lambda_{\omega}^o, \lambda_{\omega}^e, \lambda_{2\omega}^e$ ). Lungimea de undă minimă pentru SHG de tip I a fost determinată ca fiind ~ 576 nm. Prin urmare, radiație UV la 301.5 nm poate fi generată în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB prin SHG de tip I a lungimii de undă fundamentale 603 nm la un unghi de acord de fază de 71.5°.

Având în vedere proprietățile spectroscopice favorabile ale cristalului 2.5 at.% Pr:LGSB de a genera emisie laser la ~ 603 nm, împreună cu capacitatea sa de a permite SHG de tipul I al acestei lungimi de undă fundamentale, cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB poate fi un candidat promițător pentru obținerea de surse laser în domeniul UV la ~ 301.5 nm în configurație de SFD.



**Figura 17.** Curbele de acord de fază pentru SHG de tip I și tip II în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB.

## 7. Concluzii generale și perspective

Obiectivul principal al tezei de doctorat îl constituie dezvoltarea tehnologiei de creștere prin metoda Czochralski, pentru prima dată la nivel internațional, a cristalelor NLO și/sau laser cu topire incongruentă de tip  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB și  $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LGSB pure și/sau dopate cu ioni de pământuri rare optic activi. De asemenea, caracterizarea proprietăților structurale și NLO în cazul cristalelor pure, și adițional a proprietăților spectroscopice și de emisie laser în cazul cristalelor dopate cu ionii de pământuri rare selectați, constituie unul dintre obiectivele principale ale tezei de doctorat. Astfel, în cadrul tezei de doctorat au fost dezvoltate și investigate pentru prima dată o serie de cristale de tip borat, cu structură trigonală de tip huntite- $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$  și implicit cu proprietăți NLO foarte avantajoase, crescute cu dimensiuni mari și calitate optică ridicată prin metoda Czochralski, după cum urmează:

- cristalul LYSB pur cu proprietăți NLO foarte favorabile pentru SHG cu eficiență mare a radiațiilor fundamentale din domeniul NIR;
- cristalul bifuncțional Yb:LYSB pentru obținerea de emisie laser directă la  $\sim 1.03 \mu\text{m}$  și, de asemenea, pentru generarea eficientă de radiație în domeniul VIS (la  $\sim 515 \text{ nm}$ ) prin procese de SFD;
- cristalul bifuncțional Nd:LYSB pentru obținerea de emisie laser directă la  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  și, de asemenea, pentru generarea eficientă de radiație în domeniul VIS (la  $\sim 530 \text{ nm}$ ) prin procese de SFD;
- cristalul bifuncțional Pr:LGSB pentru obținerea de emisie laser directă la  $\sim 603 \text{ nm}$  și, de asemenea, pentru generarea de radiație în domeniul UV (la  $\sim 301.5 \text{ nm}$ ) prin procese de SFD.

Principalele rezultate obținute pot fi rezumate astfel:

**1. Cristale optice neliniare cu topire incongruentă de tip LYSB** au fost crescute prin metoda Czochralski folosind un montaj termic original, proiectat și dezvoltat în cadrul cercetărilor efectuate. Au fost optimizate compoziția topiturii, direcția de creștere și vitezele de tragere și rotație. În aceste condiții, a fost obținut pentru prima dată un cristal de tip LYSB de calitate înaltă, atât din punct de vedere al transparenței și defectelor de creștere cât și al testelor preliminare privind SHG a radiației laser de  $1064 \text{ nm}$ , cu dimensiuni de aproximativ  $13 \text{ mm}$  în diametru și  $25 \text{ mm}$  în lungime. Direcția optimă de creștere Czochralski a fost găsită ca fiind paralelă cu axa cristalografică Z (sau axa

cristalografică  $c$ ) a cristalului, iar vitezele de tragere și rotație au fost optimizate la valorile de 2 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. Compoziția inițială a topiturii a fost  $\text{La}_{0.765}\text{Y}_{0.485}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ , iar compoziția cristalului crescut a fost determinată ca fiind  $\text{La}_{0.78}\text{Y}_{0.32}\text{Sc}_{2.90}(\text{BO}_3)_4$ . Cristalul crescut are o structură de tip huntite (grup spațial  $R32$ ,  $Z = 3$ ) având parametrii celulei unitate  $a = 9.8098(4)$  Å și  $c = 7.9802(3)$  Å. Fereastra de transparență optică și indicii de refracție au fost mășurați, iar curbele de acord de fază pentru SHG și SFG ( $\omega + 2\omega$ ) de tip I și II au fost determinate pe baza ecuațiilor Sellmeier. Principalele proprietăți NLO ale cristalului LYSB crescut prin metoda Czochralski s-au dovedit a fi similare cu cele ale cristalului LYSB crescut din flux și comparabile cu proprietățile neliniare ale cristalului YAB, cel mai reprezentativ cristal cu structură de tip huntite datorită eficienței sale neliniare mari și a pragului de distrugere laser ridicat. Marele avantaj al cristalelor LYSB crescute prin metoda Czochralski constă în faptul că pot fi obținute cu dimensiuni mari și calitate optică înaltă, ceea ce le face candidați foarte promițători pentru diferite aplicații NLO în domeniile spectrale VIS și UV. Valoarea mare a pragului de distrugere laser al cristalului LYSB obținut, de aproximativ patru ori mai mare decât a cristalului YAB, recomandă cristalul LYSB pentru conversia de frecvență a fasciculelor laser cu putere medie mare.

Rezultatele obținute privind cristalele NLO de tip LYSB au fost publicate în articolele:

1. L. Gheorghe, M. Greuleasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, and O. Gaiduk, "Incongruent Melting  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB Nonlinear Optical Crystal Grown by the Czochralski Method," ACS Appl. Mat. Interfaces, 11(23), 20987-20994 (2019);
2. A. Broasca, M. Greuleasa, F. Voicu, C. Gheorghe and L. Gheorghe, "Pure and Yb-Doped  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  Crystals: A Review of Recent Advances," Crystals 13(2), 169 (2023).

**2. Cristalul bifuncțional 4 at.% Yb:LYSB** cu calitate optică ridicată și dimensiuni de 12 mm în diametrul și 35 mm în lungime a fost crescut folosind metoda Czochralski de creștere a cristalelor. Spectrul de transmisie optică a evidențiat o transparență optică ridicată, avantajoasă atât pentru emisia laser în NIR, cât și pentru emisia laser în domeniul VIS prin procese de SHG. Investigațiile spectroscopice ale cristalului 4 at.% Yb:LYSB au dezvăluit o structură intrinsecă dezordonată, oferind astfel benzi largi de absorbție și emisie avantajoase pentru pompajul eficient cu diode laser și, de asemenea, pentru emisia laser în pulsuri scurte. Pulsuri laser cu energia de 1.5 mJ pentru o energie de pompaj absorbită de 4.25 mJ au fost obținute cu o eficiență ridicată a pantei de emisie de 0.57 și un prag de emisie laser de 1.2 mJ. Au fost determinați principalii parametri NLO pentru SHG a radiației

fundamentale de 1028 nm, iar valoarea relativ mare a coeficientului neliniar efectiv și unghiul mic de walk-off indică faptul că Yb:LYSB are proprietăți intrinseci foarte bune pentru generarea eficientă de radiație în verde (la 512 nm) în configurație de SFD. Astfel, proprietățile NLO bune ale cristalului Yb:LYSB, cuplate cu posibilitatea de a crește cristale cu dimensiuni mari și de calitate înaltă prin metoda Czochralski, precum și cu performanțele excelente de emisie laser în NIR, recomandă cristalul bifuncțional Yb:LYSB pentru construcția de noi surse de laser în domeniile spectrale NIR și verde bazate pe procese de emisie laser directă și respectiv de SFD.

Rezultatele obținute privind cristalele bifuncționale laser și NLO de tip Yb:LYSB au fost publicate în articolele:

1. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, “Efficient near-infrared laser emission and nonlinear optical properties of a newly developed Yb:LYSB laser crystal,” *J. Alloys & Comp.* 844, 156143 (2020);
2. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe and L. Gheorghe, “Pure and Yb-Doped  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  Crystals: A Review of Recent Advances,” *Crystals* 13(2), 169 (2023).

**3. Cristalul bifuncțional 4.6 at.% Nd:LYSB** a fost de asemenea obținut utilizând metoda Czochralski de creștere a cristalelor. Cristalul obținut are o transparentă optică ridicată, fiind avantajos pentru obținerea de emisie laser directă în NIR, cât și în domeniul VIS prin procese de SHG sau SFD. Investigațiile spectroscopice efectuate au dezvăluit faptul că ionii  $\text{Nd}^{3+}$  dopati în cristalul LYSB nu prezintă structură de multicentru, ocupând doar poziții cationice de  $\text{La}^{3+}$ . Din spectrele de emisie au fost calculate secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranzițiilor  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  și  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , iar valorile obținute sunt foarte favorabile pentru generarea de emisie laser la  $\sim 1.06 \mu\text{m}$ . Experimentele laser efectuate, au permis obținerea de emisie laser la 1062 nm cu o eficiență mare a pantei de emisie  $\eta_{sa} = 0.63$ . O valoarea maximă a energiei pulsurilor laser de 7.17 mJ a fost obținută pentru o energie de pompaj absorbită de 12.17 mJ.

Rezultatele obținute privind cristalele bifuncționale laser și NLO de tip Nd:LYSB nu au fost încă publicate, o parte dintre acestea constituind subiectul brevetului de invenție depus la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM):

1. Gheorghe Lucian-Marian, Broasca Alin-Constantin, Greculeasa Madalin, Voicu Flavius-Marian, Chircus Gheorghe-Laurentiu, “Metoda de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire

incongruentă  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$  (Nd:LYSB),” cerere de Brevet de Inventie depusa la OSIM cu nr. de inregistrare A/00730 din data de 15 noiembrie 2022.

Dezvoltarea cristalelor de tip Nd:LYSB s-a bazat în principal pe cercetările efectuate pe cristalele izostructurale de tip  $\text{Nd:La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$  – Nd:LGSB, iar rezultatele obținute au fost publicate în următoarele articole:

1. C. A. Brandus, S. Hau, A. Broasca, M. Greculeasa, F. M. Voicu, C. Gheorghe, L. Gheorghe, and T. Dascalu, “Efficient 1  $\mu\text{m}$  Laser Emission of Czochralski-Grown Nd:LGSB Single Crystal,” *Materials* 12(12), 2005 (2019);
2. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, G. Stanciu, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, “Bifunctional  $\text{La}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$  crystal: Czochralski growth, linear and nonlinear optical properties, and near-infrared laser emission performances,” *Opt. & Laser Techn.* 131, 106433 (2020);
3. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, and N. Pavel, "Diode-pumped bifunctional Nd:LGSB laser passively Q-switched by a  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG saturable absorber," *Opt. Mater. Express* 11(3), 685-694 (2021);
4. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C. A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe, “Growth and characterization of 3.5 at.% Nd:LGSB bifunctional crystal,” *Opt. Mat.* 123, 111832 (2022).

**4. Cristale bifuncționale de tip Pr:LGSB** au fost crescute pentru prima dată prin metoda Czochralski din compozițiile inițiale ale topituri  $\text{La}_{0.656}\text{Pr}_{0.022}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  și  $\text{La}_{0.651}\text{Pr}_{0.027}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ , utilizând viteze de tragere și rotație optimizate de 2 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. Și în acest caz, direcția optimă de creștere Czochralski a fost găsită ca fiind paralelă cu axa cristalografică  $c$  a cristalului. Ambele cristale obținute sunt de calitate optică bună, având dimensiuni de aproximativ 12 mm în diametru și 40 mm în lungime. Compozițiile chimice ale cristalelor crescute au fost determinate ca fiind  $\text{La}_{0.750}\text{Pr}_{0.020}\text{Gd}_{0.450}\text{Sc}_{2.780}(\text{BO}_3)_4$  și respectiv  $\text{La}_{0.743}\text{Pr}_{0.025}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.780}(\text{BO}_3)_4$ , corespunzând unei concentrații de ioni  $\text{Pr}^{3+}$  de 2.0 at.% și respectiv 2.5 at.% în cristalele obținute. Au fost investigate proprietățile spectroscopice ale cristalului 2.5 at.% Pr:LGSB, iar rezultatele obținute arată că acesta poate fi considerat un material laser promițător cu emisie în domeniul spectral portocaliu la  $\sim 603$  nm. Totodată, s-a determinat că acordul de fază pentru SHG de tip I al lungimii de undă fundamentală de 603 nm poate fi realizat în cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB la un unghi de acord de fază de  $71.5^\circ$ .

Proprietățile spectroscopice promițătoare ale cristalului 2.5 at.% Pr:LGSB de a genera emisie laser la  $\sim 603$  nm, împreună cu capacitatea sa de a permite acordul de fază pentru SHG de tip I a acestei lungimi de undă fundamentale, recomandă cristalul 2.5 at.% Pr:LGSB pentru realizarea de surse laser în domeniul UV la  $\sim 301.5$  nm prin procese de SFD.

Rezultatele obținute privind cristalele de tip Pr:LGSB au fost publicate în articolul:

1. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, “Pr:LGSB as a new nonlinear optical crystal: Czochralski growth and optical characterization,” J. Alloys & Comp. 908, 164633 (2022).

### **Perspective**

Investigațiile viitoare asupra cristalelor LYSB se vor concentra în următoarele două direcții:

- optimizarea în continuare a compoziției materiei prime (compoziția inițială a topiturii);
- experimentarea și realizarea de noi surse laser cu emisie în domeniul VIS, necesare pentru diverse aplicații practice, bazate pe procese de SHG în cristalele LYSB.

Investigațiile viitoare asupra cristalelor bifuncționale Yb:LYSB, Nd:LYSB și Pr:LGSB se vor concentra în următoarele trei direcții principale:

- efectuarea de experimente laser privind generarea de emisie laser la  $\sim 603$  nm în cristalele Pr:LGSB;
- efectuarea de experimente privind SFD a emisiilor fundamentale la 1028 nm, 1062 nm și  $\sim 603$  nm a cristalelor Yb:LYSB, Nd:LYSB și respectiv Pr:LGSB;
- optimizarea compoziției matricilor gazdă (LYSB și LGSB) și a conținutului de ioni dopanți ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  și respectiv  $\text{Pr}^{3+}$ ), în scopul eficientizării proceselor de SFD în cristalele Yb:LYSB, Nd:LYSB și Pr:LGSB.

## ANEXA 1. Lista de lucrări a autorului

### Lucrări publicate în reviste cotate ISI relevante pentru teză

8. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe and L. Gheorghe, "Pure and Yb-Doped  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  Crystals: A Review of Recent Advances," Crystals 13(2), 169 (2023). (AIS = **0.448**, IF = **2.670**)

<https://doi.org/10.3390/cryst13020169>

7. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, "Pr:LGSB as a new nonlinear optical crystal: Czochralski growth and optical characterization," J. Alloys & Comp. 908, 164633 (2022). (AIS = **0.700**, IF = **6.371**)

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164633>

6. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C. A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe, "Growth and characterization of 3.5 at.% Nd:LGSB bifunctional crystal," Opt. Mat. 123, 111832 (2022). (AIS = **0.427**, IF = **3.754**)

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111832>

5. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, and N. Pavel, "Diode-pumped bifunctional Nd:LGSB laser passively Q-switched by a  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG saturable absorber," Opt. Mater. Express 11(3), 685-694 (2021). (AIS = **0.563**, IF = **3.074**)

<https://doi.org/10.1364/OME.416425>

4. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, "Efficient near-infrared laser emission and nonlinear optical properties of a newly developed Yb:LYSB laser crystal," J. Alloys & Comp. 844, 156143 (2020). (AIS = **0.716**, IF = **5.316**)

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156143>

3. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, G. Stanciu, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, "Bifunctional  $\text{La}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$  crystal: Czochralski growth, linear and nonlinear optical properties, and near-infrared laser emission performances," Opt. & Laser Techn. 131, 106433 (2020). (AIS = **0.589**, IF = **3.867**)

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106433>

2. C. A. Brandus, S. Hau, A. Broasca, M. Greculeasa, F. M. Voicu, C. Gheorghe, L. Gheorghe, and T. Dascalu, "Efficient 1  $\mu\text{m}$  Laser Emission of Czochralski-Grown Nd:LGSB Single Crystal," *Materials* 12(12), 2005 (2019). (AIS = **0.541**, IF = **3.057**)

<https://doi.org/10.3390/ma12122005>

1. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, and O. Gaiduk, "Incongruent Melting  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  - LYSB Nonlinear Optical Crystal Grown by the Czochralski Method," *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 11(23), 20987-20994 (2019). (AIS = **1.685**, IF = **8.758**)

<https://doi.org/10.1021/acsami.9b04430>

**TOTAL AIS = 5.669**

**TOTAL IF = 36.867**

Autorul a contribuit, de asemenea, și la următoarele publicații:

3. C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, and G. Stanciu, "RE<sup>3+</sup> - Doped  $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$  Crystals (RE = Sm, Dy, and Pr): A Review of Current Achievements," *Materials* 16(1), 269 (2023). (AIS = **0.541**, IF = **3.748**)

2. C. Gheorghe, S. Hau, G. Stanciu, D. Avram, A. Broasca, L. Gheorghe, "Novel optical temperature sensors based on the emission of the Pr<sup>3+</sup> ions doped  $\text{Ca}_3(\text{M,Ga})_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}^{5+} = \text{Nb, Ta}$ ) garnet phosphors," *J. Alloys & Compds.* 922, 166178 (2022). (AIS = **0.700**, IF = **6.371**)

1. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, G. Stanciu, A. Broasca, M. Enculescu, "Spectroscopic investigations of Pr<sup>3+</sup> ions doped CNGG and CLNGG single crystals," *J. Alloy. Compd.* 799, 288-301 (2019). (AIS = **0.629**, IF = **4.650**)



## Brevete de invenție

1. Gheorghe Lucian-Marian, Broasca Alin-Constantin, Greculeasa Madalin, Voicu Flavius-Marian, Chircus Gheorghe-Laurentiu, “Metoda de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire incongruentă  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$  (Nd:LYSB),” cerere de Brevet de Inventie depusa la OSIM cu nr. de inregistrare A/00730 din data de 15 noiembrie 2022

## Prezentări la conferințe internaționale

16. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, and L. Gheorghe, "Growth and optical properties of the newly developed Pr:LGSB bifunctional crystal," 10th EPS-QEOD EUROPHOTON Conference, 28 Aug. - 2 Sep. 2022, Hannover, Germany; presentation TUE-P-1.8 (prezentare tip poster).

15. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C.A. Brandus, N. Pavel, and L. Gheorghe, "Development of Czochralski-grown  $\text{La}_{0.733}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$  as a new bifunctional laser and nonlinear crystal," 10th EPS-QEOD EUROPHOTON Conference, 28 Aug. -2 Sep. 2022, Hannover, Germany; presentation TUE-P-1.9 (prezentare tip poster).

14. L. Gheorghe, A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, "Czochralski growth and characterization of newly developed Pr:LGSB nonlinear optical and laser crystal," 7th European Conference on Crystal Growth - ECCG7, 25-27 July 2022, Paris, France (prezentare orală).

13. S. Hau, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, D. Avram, M. Enculescu, L. Gheorghe, C. Gheorghe, "Pr<sup>3+</sup>-doped  $\text{Ca}_3(\text{Ta}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$  single crystal as potential laser material in the visible range," 7th European Conference on Crystal Growth - ECCG7, 25-27 July 2022, Paris, France; presentation P20 (prezentare de tip poster).

12. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, G. Stanciu, M. Enculescu, "Spectroscopic Characterizations of Pr<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> doped Calcium Tantalum Gallium Garnet- $\text{Ca}_{2.85}\text{Ta}_{1.80}\text{Ga}_{3.10}\text{O}_{12}$  Single Crystals," 20th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP 2022), July 12-15, Constanta, Romania; presentation S1-P7 (prezentare de tip poster).

11. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C.A. Brandus, N. Pavel, M. Enculescu, L. Gheorghe, "Crystal Growth and Characterization of  $\text{La}_{0.733}\text{Nd}_{0.035}\text{Gd}_{0.452}\text{Sc}_{2.78}(\text{BO}_3)_4$  as a New Bifunctional Laser and Nonlinear Optical Crystal," International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; poster presentation P2-05 (prezentare tip poster).

10. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, "Czochralski Growth and Characterization of new Pr:LGSB Nonlinear Optical Crystal," International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; poster presentation P2-04 (prezentare tip poster).
9. S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Broasca, G. Stanciu, D. Avram, M. Enculescu, "Luminescence and optical thermometry of the Pr<sup>3+</sup> ions doped Ca<sub>3</sub>(M,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(M<sup>5+</sup>= Nb, Ta) garnet phosphors," International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022 Bucharest, Romania; poster presentation P2-01 (prezentare tip poster).
8. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, "LYSB and Yb-Doped LYSB crystals: Czochralski growth, optical characterization and laser emission performances," OSA Laser Congress Virtual Event, 03 Oct. - 07 Oct. 2021; oral presentation ATh1A.6 (**prezentare orală**).
7. M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Brandus, G. Stanciu, C. Gheorghe, L. Gheorghe, "RE-doped LGSB (RE = Nd, Yb) as new high performance near-infrared laser crystals," 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe - European Quantum Electronics Virtual Conferences (CLEO®/Europe-EQEC 2021), 21-25 June 2021, presentation CA-P.7 (prezentare tip poster).
6. C. A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu and L. Gheorghe, "Self-frequency-doubling Nd:LGSB laser passively Q-switched by Cr<sup>4+</sup>:YAG saturable absorber," OSA Laser Congress, 13 - 16 Oct. 2020, oral presentation AF2A.6 (prezentare orală).
5. C.A. Brandus, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, L. Gheorghe, "Infrared and self-frequencydoubling emission characteristics of diode-pumped Nd:LGSB laser crystal," 9th EPS-QEOD Europhoton Virtual Conference, 30 August - 4 September 2020; poster presentation Tu-P1.11 (prezentare tip poster).
4. A. Broasca, M. Greculeasa, F. Voicu, S. Hau, G. Croitoru, C. Gheorghe, N. Pavel, L. Gheorghe, "New Yb:LYSB bifunctional crystal for efficient near-infrared laser emission and self-frequency doubling conversion," 9th EPS-QEOD Europhoton Virtual Conference, 30 August - 4 September 2020; poster presentation Tu-P1.12 (prezentare tip poster).

3. L. Gheorghe, M. Greculeasa, A. Broasca, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, C. Brandus, G. Croitoru, and N. Pavel, “Undoped, Yb- and Nd-doped LGSB Czochralski-grown nonlinear and laser crystals,” Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29 September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, presentation AM3A.2 (prezentare orală).
2. C.A. Brandus, A. Broasca, M. Greculeasa, L. Gheorghe, and T Dascalu, “Ultrashort ps-order Pulse Generation from a SESAM Mode-Locked Czochralski-Grown Nd:LGSB Laser Crystal,” OSA Laser Congress, Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29 September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, presentation JTU3A.45 (prezentare tip poster).
1. A. Broasca, L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, G. Stanciu, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, and N. Pavel, “Czochralski growth and characterization of pure and Yb-doped  $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$  nonlinear and laser crystal,” OSA Laser Congress, Advanced Solid State Lasers Conference - ASSL 2019, 29 September 2019 - 03 October 2019, Vienna, Austria, presentation JM5A.40 (prezentare tip poster).