

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS MONOCLÍNICS DE $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ SUBSTITUÏTS
AMB LANTÀNIDS

Maria Cinta Pujol Baiges

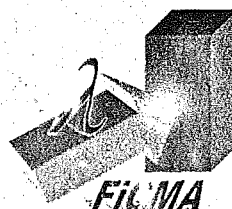
ISBN:978-84-691-1898-6 /DL: T-354-2008



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

**Obtenció i caracterització de
cristalls monoclíncics de
 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ substituïts amb
lantànids.**

Maria Cinta Pujol Baiges



*Física i
Cristal·lografia de
Materials*

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA I INORGÀNICA

Obtenció i caracterització de cristalls monoclíncics de KGd(WO₄)₂ substituïts amb lantànids.

Tesis 544 Pujol Baiges (MP)
Referència

Memòria presentada per **Maria Cinta Pujol Baiges**
per a optar al grau de Doctora en Química

Tarragona, Novembre de 2000

El Dr. Francesc Díaz i Gonzàlez, Catedràtic de Física Aplicada de la Universitat Rovira i Virgili, i el Dr. Carlos Zaldo Luezas, Investigador del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid del CSIC,

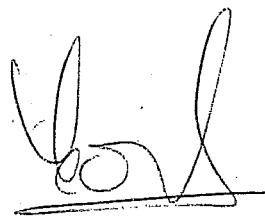
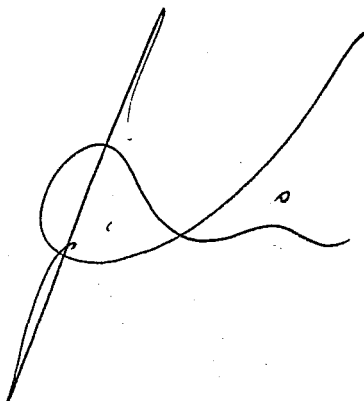
CERTIFIQUEN:

que el present treball, amb títol

“ OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS MONOCLÍNICS DE $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ SUBSTITUÏTS AMB LANTÀNIDS”

que presenta Maria Cinta Pujol Baiges per a optar al grau de doctora en Química, ha estat realitzat sota la nostra direcció en el laboratori de Física Aplicada i Cristal·lografia de Materials de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili, i que tots els resultats són fruit del treball realitzat per l'esmentada doctoranda.

I, perquè en prengueu coneixement i tingui efectes que corresponguin, signem aquesta certificació.



C. ZALDO

Tarragona , 3 de Novembre de 2000

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS MONOCLÍNICS DE K₂WO₄ SUBSTITUÏTS
AMB LANTÀNIDS

Maria Cinta Pujol Baiges

ISBN:978-84-691-1898-6 /DL: T-354-2008

*“No sé viure el present.
Reconec la meva falta.
Intento, però, exprimir el suc de cada instant
i treure'n el millor record,
coneixement o experiència.”*

A la meva família i amics.

Agraïments

La realització del present treball ha estat possible gràcies al suport de persones, a les quals vull adreçar el meu agraïment.

Al Dr. Francesc Díaz, per la seva direcció eficaç i constant del treball, així com pel seu entusiasme i suport que m'ha transmès en tot moment; i a la vegada per ensenyar-me a gaudir de la investigació.

Al Dr. Carlos Zaldo per la seva eficiència i dedicació amb el qual ha dirigit aquest treball. I per les seves xerrades tan d'àmbit científic com humà, que m'han ajudat en l'elaboració d'aquest treball.

A la Dra. Magdalena Aguiló, per la seva actitud crítica i alhora positiva en tot l'estudi estructural; i en d'altres aspectes del dia a dia que han anat sorgint.

Als Drs. Rosa Solé, Jaume Massons i Josefina Gavaldà, perquè han compartit amb mi els seus coneixements i experiència, i a la vegada han fet que la convivència del dia a dia fos còmode i agradable.

Al Dr. Xavier Solans, pel seu inestimable ajut en els estudis de difracció descrits al llarg del treball.

Al Dr. Velin Nikolov, de l'Acadèmia de Ciències de Bulgària, per compartir el seus valuosos coneixements sobre creixement cristal·lí, i a la vegada que me'ls ensenyava, va transmetre'm la il·lusió per aquesta tasca.

A la Dra. Concepción Cascales, per la seva col·laboració en aquest treball amb la realització dels càlculs de simulació de camp cristal·lí.

Als meus companys d'àrea i de fatigues diàries: Joan Carvajal, per encomanar-me cada dia una mica del seu racionalisme positiu sobre la vida i escoltar-me quan ho necessito; Arantxa Vilalta per compartir els *breaks* diaris i converses sense importància, però necessàries pel dia a dia; Xavier Mateos, per compartir amb mi tasques *pesades* i donar-me diferents perspectives per veure les coses.

A Mauricio Rico, per el seu especial sentit de l'humor amb el qual m'ha ensenyat els seus coneixements científics i gràcies a ell, la realització de diferents tasques feixugues han esdevingut experiències divertides.

Al Dr. Xavier Llovet, tècnic dels serveis de científics de la UB, per la seva especial manera de fer els anàlisis. No tan sols per fer les mesures de manera rigorosa i precisa, sinó per crear-me altres inquietuds científiques.

A Neus Sanahuja, amiga i filòloga catalana, per fer l'esforç de corregir lingüísticament aquest treball i alhora, organitzar-me les idees.

I com no, a tots aquells que em coneixeu, amics i companys de la casa (Dani, Jesús, Jordi...QF's) perquè m'heu aguantat i escoltat tan en els moments bons com en els dolents. I als amics, no de la casa (Sandra, Àngels & Raül, Andreu, Maria, Alex *pel's cafès*, Montse, Celes...), els quals gràcies a tenir-vos al meu costat, heu fet possible la realització d'aquest treball.

I finalment gràcies als meus pares, per ensenyar-me a ser com sóc i ajudar-me a arribar fins aquí.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS MONOCLÍNICS DE $KGd(WO_4)_2$ SUBSTITUÏTS
AMB LANTÀNIDS

Maria Cinta Pujol Baiges

ISBN:978-84-691-1898-6 /DL: T-354-2008

Suport econòmic:

Aquest treball ha rebut el suport econòmic dels projectes dels plans ministerials d'I+D: TIC96-1039-C02 i MAT99-1077-C02, i de la Generalitat de Catalunya: 1997SGR-00178 i 1999SGR-00183.

ÍNDIX

Capítol 1. INTRODUCCIÓ AL KGd(WO₄)₂ COM MATRIU LÀSER.

1.1- Làsers d'estat sòlid (LES) de lantànids.....	3
1.1.1- Desenvolupament històric dels làsers.....	3
1.1.2- Fonament del làser d'estat sòlid.....	5
1.1.3- Mode d'operació d'un LES.....	5
1.1.4- Aplicacions dels làsers i dels làsers d'estat sòlid.....	7
1.2- Matrius de làsers d'estat sòlid.....	8
1.2.1- KGW com a matriu LES.....	11
1.3- Ions actius en els làsers d'estat sòlid.....	12
1.3.1- Desenvolupament històric de l'espectroscòpia dels lantànids.....	12
1.4- KGW dopat: Aplicacions i perspectives.....	15
1.5- Objectius i estructura del present treball.....	17
<i>Bibliografia</i>	19

Capítol 2 . TÈCNiques I METODOLOGIES EXPERIMENTALS.

2.1- Equipament experimental i tecnologia per l'obtenció de monocristalls.....	22
2.1.1- Configuració tèrmica.....	23
2.1.2- Configuració mecànica.....	25
2.2- Tall i polit de les mostres monocristal·lines: Tècniques i equipament experimental.....	26
2.3- Caracterització de les mostres monocristal·lines: Tècniques i equipament experimental.....	29
2.3.1- Tècniques estructurals: Difracció de raig X.....	29
2.3.1.1- Difracció de raig X de monocristall.....	31
2.3.1.2- Difracció de raig X de pols.....	32
2.3.2- Tècniques morfològiques.....	36
2.3.2.1- Microscòpia òptica de reflexió.....	36
2.3.2.2- Microscòpia electrònica de rastreig.....	37
2.3.3- Tècnica d'anàlisi quantitatiu per microscòpia electrònica.....	38
2.3.4- Tècniques espectroscòpiques.....	42
2.3.4.1- Absorció òptica.....	42
2.3.4.2- Emissió òptica.....	45
<i>Bibliografia</i>	47

Capítol 3. CRISTAL·LITZACIÓ, ESTRUCTURA I MORFOLOGIA DEL KGW. EFECTES DELS DOPATGES AMB Ln³⁺.

3.1- Solvent i corba de solubilitat.....	52
3.2- Estructura del KGW.....	57
3.2.1- Resolució de l'estructura.....	62
3.2.2- Descripció de l'estructura.....	65
3.3- Morfologia del KGW.....	72
3.4- Efectes del dopatge de lantànids.....	78
3.4.1- Estudi de la corba de solubilitat amb la introducció del dopatge de lantànid....	78
3.4.2- Anàlisi quantitativa de Ln ³⁺ en el KGW.....	79
3.4.3- Canvis estructurals amb la introducció del dopatge de lantànids.....	82
3.4.4- Canvis en la morfologia amb la introducció del dopatge de lantànids.....	84
<i>Bibliografia</i>	86

Capítol 4. CREIXEMENT DE MONOCRISTALLS KGW I KGW:Ln³⁺ A PARTIR DE GERMEN.

4.1- Mètode TSSG (<i>Top Seeded Solution Growth</i>)-slow cooling.....	91
4.2- Creixement de monocristalls de KGd(WO ₄) ₂	92
4.3- Creixement de monocristalls de KGd _{1-x} Ln _x (WO ₄) ₂ (Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb).....	93
<i>Bibliografia</i>	98

Capítol 5. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA I FÍSICA DEL KGW I KGW:Ln³⁺.

5.1- Caracterització de l'estabilitat química.....	99
5.2- Caracterització del tensor d'expansió tèrmica lineal.....	101
5.3- Caracterització òptica de la matriu.....	105
5.3.1- Banda de transparència de la matriu.....	105
5.3.2- Caracterització de la transició banda de valència - banda de conducció.....	106
5.3.3- Dispersió dels índexs de refracció. Determinació de les direccions principals òptiques.....	112
<i>Bibliografia</i>	120

Capítol 6. ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS EN EL KGW.

6.1- Introducció a l'espectroscòpia dels lantànids.....	123
6.1.1- Nivells d'energia dels lantànids en matrius cristal·lines.....	123
6.1.2- Transicions òptiques dels ions lantànids.....	129
6.1.2.1- Introducció a les transicions òptiques dels ions lantànids.....	133
6.1.2.2- Teoria Judd-Ofelt.....	129
6.1.2.3- Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt.....	137
6.1.3- Processos no- radiatius.....	139
6.2- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Pr ³⁺ dins la matriu KGW.....	142
6.2.1- Absorció òptica del Pr ³⁺ dins el KGW.....	143
6.2.2- Emissió òptica del Pr ³⁺ en el KGW.....	149
6.2.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Pr ³⁺	151
6.2.4- Mesures de les vides mitjanes del Pr ³⁺ dins la matriu KGW.....	155
6.2.5- Processos no radiatius del Pr ³⁺ dins la matriu KGW.....	157
6.3- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Gd ³⁺ dins la matriu KGW.....	160
6.3.1- Absorció òptica del Gd ³⁺ en el KGW.....	160
6.4- Estudi de l'espectroscòpia òptica de l'Ho ³⁺ dins la matriu KGW.....	162
6.4.1- Absorció òptica de l'Ho ³⁺ en el KGW.....	163
6.4.2- Emissió òptica de l'Ho ³⁺ en el KGW.....	170
6.4.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Ho ³⁺	172
6.5- Estudi de l'espectroscòpia òptica de l'Er ³⁺ dins la matriu KGW.....	176
6.5.1- Absorció òptica de l'Er ³⁺ en el KGW.....	178
6.5.2- Emissió òptica de l'Er ³⁺ en el KGW.....	181
6.5.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Er ³⁺	184
6.5.4- Mesura de les vides mitjanes de l'Er ³⁺ dins la matriu KGW.....	187
6.6- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Tm ³⁺ dins la matriu KGW.....	191
6.6.1- Absorció òptica del Tm ³⁺ en el KGW.....	192
6.6.2- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Tm ³⁺	197
6.6.3- Mesura de les vides mitjanes del Tm ³⁺ dins la matriu KGW.....	199
6.7- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Yb ³⁺ dins la matriu KGW.....	201
6.7.1- Absorció òptica del Yb ³⁺ en el KGW.....	202
6.7.2- Paràmetres radiatius del KGW:Yb ³⁺	204
<i>Bibliografia</i>	205
<i>Conclusions</i>	209

ÍNDIX DE FIGURES

<i>Figura 1.1- Diagrama de Dieke (1968).</i>	14
<i>Figura 2.1- Aspecte extern del sistema de creixement i esquema d'una secció transversal de l'interior del forn de creixement.</i>	22
<i>Figura 2.2- Perfil axial de temperatures a l'interior del forn.</i>	23
<i>Figura 2.3- Perfil axial de temperatures en l'interior de la solució.</i>	24
<i>Figura 2.4- Fotografia d'un gresol del tipus cilíndric utilitzat.</i>	26
<i>Figura 2.5- Fotografia d'un germen lligat amb fil de Pt a la barra d'alúmina.</i>	26
<i>Figura 2.6- Goniòmetre portamostres.</i>	28
<i>Figura 2.7- Suport de polit de precisió.</i>	28
<i>Figura 2.8- Polidora de braç oscil·lant (JIG).</i>	28
<i>Figura 2.9- Fotografia de l'aspecte extern de la cambra d'alta temperatura.</i>	33
<i>Figura 2.10- Fotografia del microscopi Olympus BH-2.</i>	37
<i>Figura 2.11- Esquema transversal d'un equipament experimental d'EPMA.</i>	40
<i>Figura 2.12- Fotografia del aparell CARY-5E-UV-VIS-NIR spectrophotometer.</i>	44
<i>Figura 2.13- Esquema de l'espectrofotòmetre Varian Cary 500 utilitzat per realitzar els estudis d'absorció òptica.</i>	44
<i>Figura 3.1- Binari treballat per Caillet i Guerin, 1970.</i>	54
<i>Figura 3.2- Corba de solubilitat del KGW en el solvent escollit K₂W₂O₇.</i>	56
<i>Figura 3.3. Projectió d'una cel·la de l'estructura KGW paral·lela a la direcció c cristal·logràfica.</i>	63
<i>Figura 3.4- Coordinació octaèdrica del catió wolframi. Visió de la doble cadena de octaedres.</i>	66
<i>Figura 3.5- Doble cadena dels políedres de coordinació del wolframi. Projectió paral·lela a la direcció c cristal·logràfica.</i>	67
<i>Figura 3.6- Figura de coordinació del gadolini.</i>	68
<i>Figura 3.7- Cadenes de políedres de coordinació del gadolini al llarg de la direcció c cristal·logràfica [101].</i>	69
<i>Figura 3.8- Políedre de coordinació del catió potassi.</i>	69
<i>Figura 3.9- Projectió paral·lela a la direcció c cristal·logràfica on es veu el entramat format per les figures de coordinació del catió potassi.</i>	70
<i>Figura 3.10- Projectió paral·lela a la direcció b cristal·logràfica on es veu la cadena formada pels políedres de coordinació dels ions potassi i gadolini al llarg de la direcció c cristal·logràfica.</i>	71

Figura 3.11- Projectió paral·lela a la direcció <i>c</i> cristal·logràfica on es veu la disposició de l'entorn del catió potassi en relació amb els octàedres de coordinació del W ⁶⁺ .	71
Figura 3.12- Hàbit cristal·lí del KGW sense dopar.	72
Figura 3.13- Esquema de la morfologia de creixement del KGW sense dopar.	73
Figura 3.14- Projectió paral·lela a la direcció <i>c</i> cristal·logràfica.	75
Figura 3.15- Projectió de l'estructura del KGW perpendicular a la cara $[\bar{1} \bar{1} 0]$	76
Figura 3.16- Projectió estereogràfica on es representen els PBCs i les principals direccions del KGW.	77
Figura 3.17- Corbes de solubilitat dels sistemes binaris K ₂ W ₂ O ₇ -KGd _{1-x} Nd _x (WO ₄) ₂ amb x= 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 i 1.	78
Figura 3.18- Coeficient de distribució dels Ln ³⁺ en el sistema binari KGW:Ln ³⁺ -K ₂ W ₂ O ₇ respecte el seu radi iònic.	81
Figura 3.19- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics en relació a l'augment de substitució del gadolini pel neodimi en el KGW.	83
Figura 3.20- Morfologia de creixement dels monocristalls KGW:Ln ³⁺ (Ln= Pr, Ho, Tm i Yb).	85
Figura 4.1- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	93
Figura 4.2- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció <i>c</i> cristal·logràfica.	93
Figura 4.3- Fotografia de monocristall de KGW:Pr ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	96
Figura 4.4- Fotografia de monocristall de KGW:Nd ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	96
Figura 4.5- Fotografia de monocristall de KGW:Ho ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	96
Figura 4.6- Fotografia de monocristall de KGW:Er ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	99
Figura 4.7- Fotografia de monocristall de KGW:Tm ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	99
Figura 4.8- Fotografia de monocristall de KGW:Yb ³⁺ crescut amb la direcció <i>b</i> cristal·logràfica.	99
Figura 5.1- Fotografia de la superfície del monocristall sotmès a l'atac químic amb medi àcid fort.	100
Figura 5.2- Gràfic de l'evolució lineal dels paràmetres cristal·logràfics estudiats en relació amb la temperatura.	104
Figura 5.3- Situació de l'el·lipsoide tèrmic en relació amb el sistema cristal·logràfic.	105
Figura 5.4- Banda de transparència del KGW a temperatura ambient.	106
Figura 5.5- Absorció òptica del KGW en la zona espectral pròxima al gap a la temperatura de 7 K i 300 K.	109
Figura 5.6- $(\alpha \times E)^2$ en front l'energia lliurar per la matriu KGW a diferents temperatures.	109

Figura 5.7- Variació de l'energia llindar en relació amb la temperatura.	110
Figura 5.8- $(\alpha)^2$ en front l'energia pel KGW.	111
Figura 5.9- $(\alpha)^{1/2}$ en front l'energia pel KGW.	111
Figura 5.10- Representació de la llei d'Urbach en el KGW.	112
Figura 5.11- Disposició dels eixos principals òptics en relació als eixos cristal·logràfics.	117
Figura 5.12- Variació dels índexs de refracció amb la longitud d'ona.	118
Figura 5.13- Dispersió de la indicatriu òptica amb la longitud d'ona.	119
Figura 6.1- Absorció no polaritzada de la mostra PrB a temperatura ambient.....	144
Figura 6.2- Absorció integrada promitjada a temperatura ambient en funció de la concentració total del praseodimi.....	144
Figura 6.3- Absorció polaritzada de la mostra PrB a 7 K.....	145
Figura 6.4- Absorció òptica a 7 K de les mostres de diferents concentracions de praseodimi.....	146
Figura 6.5- Evolució tèrmica de la transició $^3H_4 \rightarrow ^3F_3$ en la mostra PrB.....	147
Figura 6.6- Emissió òptica a temperatura ambient de KGW:Pr ³⁺ amb les diferents concentracions de praseodimi estudiades, $\lambda_{exc} = 450$ nm.....	149
Figura 6.7- Intensitat integrada de l'emissió a temperatura ambient en funció de la concentració de praseodimi.....	149
Figura 6.8 - Emissió òptica a 7 K del multiplet 1D_2 de la mostra PrB.....	150
Figura 6.9 - Canals d'emissió òptica de KGW:Pr ³⁺	151
Figura 6.10- Decaïment de la intensitat de l'emissió a partir de l'estat 3P_0	156
Figura 6.11- Dependència amb la temperatura del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2 en la mostra PrA.....	156
Figura 6.12- Dependència amb la concentració de praseodimi a 300 K del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2	157
Figura 6.13- Aplicació del Model de Inokuti-Hirayama al decaïment del multiplet 1D_2 en la mostra Pr C.....	159
Figura 6.14- Absorció òptica del Gd ³⁺ a RT i sense polaritzar.....	161
Figura 6.15- Absorció no polaritzada de la mostra HoA a temperatura ambient.....	162
Figura 6.16- Absorció polaritzada a 6K de la mostra HoA.....	166
Figura 6.17- Absorció polaritzada del multiplet 5F_4 a 6 K de la mostra HoA.....	167
Figura 6.18- Absorció polaritzada del multiplet 5F_5 a 6 K de diferents concentracions d'holmi.....	168
Figura 6.19- Diagrama parcial dels nivells energètics de l'Ho ³⁺ en la matriu KGW, es mostren les transicions de bombeig i d'emissió.....	170
Figura 6.20- Emissió òptica a baixa temperatura 7 K de HoB, $\lambda_{exc} = 476$ nm.....	171
Figura 6.21- Absorció no polaritzada de la mostra ErA a temperatura ambient.....	179

Figura 6.22- Absorció òptica sense polaritzar de la mostra ErA a baixa temperatura (7K).....	180
Figura 6.23- Emissió a baixa temperatura (línia continua) i a temperatura ambient (línia discontinua) en la mostra ErA sota el bombeig ressonant a l'estat $^4F_{7/2}$	182
Figura 6.24- Esquema de les emissions de l' Er^{3+} dins la matriu KGW.....	183
Figura 6.25- Evolució de les vides mitjanes de l' Er^{3+} en relació amb la temperatura.....	188
Figura 6.26- Probabilitat de transició multifonònica a 5K de l' Er^{3+} dins la matriu KGW en funció del gap energètic entre multiplets.....	189
Figura 6.27- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient de l'erbi per les diferents concentracions.....	190
Figura 6.28- Absorció no polaritzada de la mostra TmB a temperatura ambient.....	192
Figura 6.29- Absorció polaritzada de la mostra TmC a 6 K.....	194
Figura 6.30- Evolució tèrmica de la transició $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ amb la temperatura per la polarització M en la mostra TmC.....	196
Figura 6.31- Evolució tèrmica de la transició $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ amb la temperatura per la polarització P en la mostra TmC.....	197
Figura 6.32- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient del tuli per les diferents concentracions.....	200
Figura 6.33- Absorció no polaritzada de la mostra YbA a temperatura ambient.....	202
Figura 6.34- Absorció polaritzada de la mostra YbA a baixa temperatura (6 K).....	203

ÍNDEX DE TAULES

<i>Taula 1.1- Matrius més significatives en làsers d'estat sòlid.</i>	10
<i>Taula 1.2- Propietats físico-químiques del KGW i YAG.</i>	12
<i>Taula 2.1- Paràmetres ajustables en el mètode Rietveld.</i>	34
<i>Taula 2.2- Condicions d'anàlisi utilitzades per EPMA.</i>	41
<i>Taula 3.1- Estudi del binari K₂WO₄-WO₃ per Gelsing (1965).</i>	53
<i>Taula 3.2- Relació molar dels òxids del sistema binari K₂W₂O₇ - KGW en el punt 85% mol solvent -15% mol solut.</i>	56
<i>Taula 3.3- Estructures cristal·lines associades a l'estequiometria de M'M''(WO₄)₂.</i>	58
<i>Taula 3.4- Dades del cristall, de la col·lecció de dades i refinament del KGW.</i>	62
<i>Taula 3.5- Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçament equivalents.</i>	64
<i>Taula 3.6- Principals distàncies interatòmiques (Å).</i>	64
<i>Taula 3.7- Sistemes cristal·logràfics equivalents del KGW.</i>	65
<i>Taula 3.8- Relació de les formes {hkl} ordenades segons el corresponent d_{hkl} (Å).</i>	72
<i>Taula 3.9- Els PBCs més curts del KGW monoclínic i el seu període.</i>	74
<i>Taula 3.10- Les cares {hkl} observades amb el seu espaiat interplanar d_{hkl} i els seus PBCs.</i>	74
<i>Taula 3.11- Resultats numèrics dels EPMA dels monocristalls KGW:Ln³⁺.</i>	80
<i>Taula 3.12- Límit de detecció dels diferents dopatges en el KGW amb les condicions de mesura de EPMA utilitzades en el present treball.</i>	81
<i>Taula 3.13- Paràmetres de les mostres KGd_{1-x}Nd_x (WO₄)₂.</i>	83
<i>Taula 3.14- Paràmetres de les mostres KGd_{1-x}Ln_x (WO₄)₂ amb Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb.</i>	84
<i>Taula 4.1- Dades del creixement cristal·lí dels monocristalls de KGW i KGW: Ln³⁺.</i>	94
<i>Taula 5.1- Metodologia de l'afinament realitzat amb el programa fullprof.</i>	103
<i>Taula 5.2- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics de KGW en relació a la temperatura.</i>	103
<i>Taula 5.3- Valors numèrics de l'energia lliandar en funció de la temperatura.</i>	110
<i>Taula 5.4- Paràmetres de Sellmeier per temperatura ambient del cristall KGW.</i>	118
<i>Taula 5.5- Valors dels índexs de refracció del KGW del present treball i en la bibliografia.</i>	119
<i>Taula 6.1- Representacions irreductibles associada a la simetria C₂.</i>	128
<i>Taula 6.2- Transicions magnètiques dipolars en els espectres d'absorció dels ions trivalents. Els valors són corresponents a transicions en solució aquosa HClO₄.</i>	131

<i>Taula 6.3- Transicions hipersensitives o pseuso-quadripolars d'alguns dels ions lantànids.....</i>	<i>132</i>
<i>Taula 6.4- Regles de selecció del grup puntual C₂.....</i>	<i>133</i>
<i>Taula 6.5- Descripció de les mostres de KGW:Pr³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>143</i>
<i>Taula 6.6- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Pr³⁺ observats a 7 K en la matriu KGd(WO₄)₂. Les lletres G, M i P indiquen la polarització experimental de l'absorció.....</i>	<i>148</i>
<i>Taula 6.7- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr³⁺ dins la matriu KGW. a) Model Standard sense considerar la força d'oscil·lador del multiplet ³P₂. b) Model Standard incloent la força d'oscil·lador del ³P₂. c) Model modificat sense considerar la força d'oscil·lador del ³P₂.....</i>	<i>152</i>
<i>Taula 6.8- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr³⁺ en diferents matrius LES.....</i>	<i>153</i>
<i>Taula 6.9- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Pr³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>153</i>
<i>Taula 6.10- Propietats radiatives teòriques del Pr³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>154</i>
<i>Taula 6.11- Distància Pr³⁺ - Pr³⁺ promig, \bar{r}, al augmentar la concentració de Pr³⁺ i R₀ distància crítica pel fenomen de relaxació creuada.....</i>	<i>159</i>
<i>Taula 6.12- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Pr³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>160</i>
<i>Taula 6.13- Concentració mitjana de Gd³⁺ present a les mostres estudiades.....</i>	<i>161</i>
<i>Taula 6.14- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Gd³⁺ en el KGW.....</i>	<i>161</i>
<i>Taula 6.15- Descripció de les mostres de KGW:Ho³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>163</i>
<i>Taula 6.16- Subnivells energètics (en cm⁻¹) de l'Ho³⁺ observats a 7 K en la matriu KGd(WO₄)₂. Les lletres G, M i P indiquen la polarització experimental de l'absorció.....</i>	<i>169</i>
<i>Taula 6.17- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ dins la matriu KGW.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.18- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ en diferents matrius LES.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.19- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Ho³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.20- Propietats radiatives teòriques de l'Ho³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>174</i>
<i>Taula 6.21- Descripció de les mostres de KGW:Er³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>178</i>
<i>Taula 6.22- Subnivells energètics (en cm⁻¹) de l'Er³⁺ observats a 5 K en la matriu KGd(WO₄)₂.....</i>	<i>180</i>
<i>Taula 6.23- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ dins la matriu KGW.....</i>	<i>184</i>
<i>Taula 6.24- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ en diferents matrius LES.....</i>	<i>184</i>
<i>Taula 6.25- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Er³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>185</i>
<i>Taula 6.26- Propietats radiatives teòriques de l'Er³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>185</i>
<i>Taula 6.27- Vides mitjanes dels principals estats radiatius de l'Er³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>191</i>
<i>Taula 6.28- Descripció de les mostres de KGW:Tm³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament....</i>	<i>192</i>
<i>Taula 6.29- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Tm³⁺ observats a 6 K en la matriu KGd(WO₄)₂.....</i>	<i>195</i>
<i>Taula 6.30- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm³⁺ dins la matriu KGW.....</i>	<i>197</i>
<i>Taula 6.31- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm³⁺ en diferents matrius LES.....</i>	<i>198</i>

<i>Taula 6.32- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Tm³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>198</i>
<i>Taula 6.33- Propietats radiatives teòriques del Tm³⁺ dins el KGW.....</i>	<i>199</i>
<i>Taula 6.34- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Tm³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>200</i>
<i>Taula 6.35- Descripció de les mostres de KGW:Yb³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>202</i>
<i>Taula 6.36- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Yb³⁺ observats a 6 K en la matriu KGd(WO₄)₂.....</i>	<i>203</i>
<i>Taula 6.37- Vides mitjanes del Yb³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>204</i>

Capítol 1. INTRODUCCIÓ AL $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ COM MÀTRIU LÀSER.

1.1 - Làsers d'estat sòlid (LES) de lantànids.....	3
1.1.1- Desenvolupament històric dels làsers.....	3
1.1.2- Fonament del làser d'estat sòlid.....	5
1.1.3- Mode d'operació d'un LES.....	5
1.1.4- Aplicacions dels làsers i dels làsers d'estat sòlid.....	7
1.2- Matrius de làsers d'estat sòlid.....	8
1.2.1- KGW com a matriu LES.....	11
1.3- Ions actius en els làsers d'estat sòlid.....	12
1.3.1- Desenvolupament històric de l'espectroscòpia dels lantànids.....	13
1.4- KGW dopat: Aplicacions i perspectives.....	15
1.5- Objectius i estructura del present treball.....	17
<i>Bibliografia</i>	19

Actualment estem vivint una etapa de transició, entre un període que estigué definit per l'electrònica i un estadi científic i tecnològic on la fotònica tindrà un paper rellevant en els diferents dispositius. Es defineix el terme fotònica com la tecnologia de la generació i utilització de la llum i d'altres formes d'energia radiant que tenen com a unitat quàntica el fotó.

La branques *electrònica* i *fotònica* s'han desenvolupat simultàniament i en estreta relació. Aquesta evolució ha estat potenciada, d'una banda, per la creixent importància del paper que juguen els materials semiconductors i els dispositius en els sistemes òptics i, de l'altra, gràcies als avenços en la comunicació per fibra òptica, el gran motor de la fotònica.

Així com l'electrònica controla el corrent de càrrega elèctrica, la fotònica controla o governa el dels fotons. Aquestes dues disciplines se solapen perquè els seus objectes d'estudi estan íntimament relacionats. La utilització de fotons en comptes d'electrons genera diferents avantatges :

- No existeix interferència entre les diferents unitats portadores.
- Major velocitat de propagació.
- Una banda de transmissió més àmplia.

El camp de la fotònica tracta diferents aspectes:

- Generació de llum coherent mitjançant làsers i de llum incoherent mitjançant fonts luminescents, com ara els díodes emissors de llum.
- Transmissió de la llum a través de l'aire, a través de components òptics convencionals (lents, obertures, i sistemes d'imatges) i a través de guies d'ona i de fibres òptiques.
- Modulació, *switching* i escaneig de la llum amb l'ús de dispositius controlats òpticament, acústicament o bé elèctricament.
- Ampliació i conversió de la freqüència de la llum per l'ús de la interacció d'ones en materials no lineals.
- Detecció de la llum.

El desenvolupament de la fotònica avança paral·lelament al desenvolupament de nous materials òptics. El disseny d'aquests nous materials ideats per a complir les diferents funcions descrites anteriorment és un ampli camp de recerca actual on es pot ubicar el present treball. L'objectiu és obtenir i caracteritzar el compost $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ com a possible matriu del làser d'estat sòlid de lantànids.

1.1- LÀSERS D'ESTAT SÒLID (LES) DE LANTÀNIDS.

1.1.1- Desenvolupament històric dels làsers.

El desenvolupament de la física dels làsers té el seu inici el 1917 de la mà d'Einstein, amb els seus estudis sobre la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria. Einstein, basant-se en la llei de Planck i l'estadística de Boltzmann, dona forma al concepte d'emissió estimulada, SE (*Stimulated Emission*), base de l'electrònica quàntica que descriu els processos físics implicats en l'efecte làser. Més endavant, l'any 1954, un seguit d'autors com Basov, Prokhorov i Townes, apliquen el concepte de l'emissió estimulada al camp de l'ampliació i generació de les oscil·lacions electromagnètiques en la regió de les microones, MÀSER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, LÀSER és un acrònim dels mots anglesos *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* que s'agafa anàlogament de l'anterior acrònim), un camp ja tractat anteriorment d'una manera teòrica per J. Weber (1952) qui, amb aquests estudis, obre nous camins en la recerca científica.

Dels treballs primers d'Einstein, se n'extreu que la relació entre l'emissió estimulada i l'emissió espontània varia a l'equilibri tèrmic amb el cub de la freqüència; això indica que en la zona de microones l'emissió estimulada predomina sobre l'espontània, i això va facilitar el descobriment del màser abans que el làser. El màser es pot veure com a l'antecessor experimental del làser. L'aparició del màser i el fet que, el 1958, Schawlow i Townes demostrassin la possibilitat de generar i amplificar les oscil·lacions electromagnètiques per emissió estimulada en el rang òptic de l'espectre, suggeriren optar per escollir medis actius i mitjans adequats per a l'excitació d'aquestes oscil·lacions. Per tant, poc temps després, apareixen els primers medis activats per lantànids (també anomenats *terres rares*, RE o RE^{3+})*.

L'any 1960 Maiman, basant-se en els treballs teòrics de A.L. Schawlow desenvolupa el primer sistema làser d'estat sòlid (LES), de pulsació de robí sintètic, dopat amb crom, $Al_2O_3:Cr^{3+}$. Aquest sistema emet a la regió vermella del visible ($0.6943 \mu m$). Aquell mateix any, Soronkin i Stevenson utilitzen el samari com a ió actiu, i el Sm^{2+} fou el primer catió làser lantànid. Aquest sistema làser estava constituït per $CaF_2:Sm^{2+}$, amb emissió estimulada visible a $0.7 \mu m$ a temperatura de l'heli líquid. El primer làser basat en un catió làser trivalent lantànid el trobem el 1961, el sistema $CaWO_4:Nd^{3+}$, dissenyat per Johnson i Nassau.

El 1961 el grup d'investigadors format per A. Javan, W.R. Bennet i D.R. Herriot inventen el làser de gas. I també aquest any, Soronkin fabrica el primer làser de colorant. Un any més tard, l'any 1962, apareixen els làsers de diode o semiconductors (tres grups d'investigació els desenvoluparen simultàniament: R.H. Rediker i col., M.I. Nathan i col. i R.N. Hall). El primer làser

* Al llarg del present treball utilitzarem el concepte de lantànids (Ln^{3+}) per descriure els elements La- Lu, i el concepte terres rares (RE^{3+}) per descriure els elements Sc, Y, Lantànids i Actínids.

d'estat líquid aparegué en la forma de quelat de lantànid l'any 1963, de les mans de Lempicki i Samelson.

D'ençà de l'aparició del làser, la seva utilització va ser immediata, i avui en dia es pot dir que es troba ja extensament en ús en el món industrial, en el camp de la investigació científica (instrumentació), en la medicina, les comunicacions, etc.

Els lantànids varen prendre una posició dominant com a generadors de l'emissió estimulada i actualment encara són els ions làser més utilitzats. El comportament òptic d'aquests ions no era totalment desconegut, ja que ja hi havia hagut anteriors investigacions del seu comportament espectroscòpic en diferents medis. S'han de destacar els treballs dels autors Vavilov, Dieke i Hellwege.

A partir del 1962 s'esdevé un gran desenvolupament dels cristalls làsers; apareixen nous tipus de làsers d'estat sòlid, amb formes de bombeig continu CW (*Continuous Wave*) i els *Q-switched* làsers.

El 1963, Johnson, Dietz i Guggenheim, treballen amb ions bivalents del grup del ferro que produeixen emissió induïda per transicions fotó-assistides. Aquesta dada és remarcable, ja que, fins aquell moment, tot eren transicions electròniques de l'ió actiu.

També l'any 1963 Eckhardt i col. descriuen per primer cop l'observació de l'efecte SRS (*Stimulated Raman Scattering*) en monocristalls de diamant, calcita i α -sulfurs.

En anys posteriors diferents investigadors com Voronko, Kaminskii, Osiko i Prokhorov, proposen la utilització de solucions sòlides com a matrius, aconseguint millores en l'eficiència del bombeig.

Als anys 70 i a principis dels 80, el làser d'estat sòlid va sofrir un cert estancament a causa d'un fort desenvolupament centrat en els làsers de gas i colorant. Posteriorment, en les dècades dels 80 i 90 i en l'actualitat, hi ha un ressorgiment del làser d'estat sòlid. El desenvolupament del làser de diode ha potenciat el ressorgiment d'aquest làser, ja que s'utilitza el làser de diode com a font d'excitació o de bombeig. Els làsers de diode són làsers d'estat sòlid molt eficients en la zona de l'infraroig però, a la pràctica, el seu desenvolupament en el visible està limitat. A més a més, presenten un rang de sintonització estret. Per tant, actualment és necessari desenvolupar làsers visibles o IR, sintonitzables en amplis rangs, amb matrius dopades amb lantànids. Tot el progrés en l'àrea del làsers de diode com a font de bombeig ha contribuït molt al renaixement dels LES. Amb el bombeig amb làser de diode és possible obtenir eficiències més elevades i construir sistemes làser més simples i més compactes.

1.1.2- Fonament del làser d'estat sòlid.

L'emissió d'un fotó es produeix a través de dos mecanismes: o bé emissió espontània, o bé emissió estimulada, essent aquesta última la base de l'emissió làser. L'emissió espontània correspon a l'emissió d'un fotó en qualsevol direcció i en qualsevol instant de temps. D'altra banda, per obtenir l'emissió estimulada entre dos nivells energètics, E_1 i E_2 , és necessària una inversió de la població electrònica. La inversió de població també es coneix com a estat de temperatura absoluta negativa, ja que contradiu les lleis de la termodinàmica en l'equilibri tèrmic. Les vides mitjanes llargues faciliten el procés d'inversió de població, per això en l'emissió estimulada normalment es parla de vides mitjanes de microsegons. En l'emissió estimulada es necessita un factor que estimuli l'emissió, aquest factor acostuma a ser un fotó.

La transició d'un nivell energètic a l'altre es produeix com a conseqüència de l'emissió o absorció d'un fotó de freqüència ν verificant-se la relació de Bohr $E_2 - E_1 = h\nu$ ($h =$ constant de Planck). Usualment s'aconsegueix aquesta inversió de població electrònica mitjançant el bombeig a un tercer nivell, el qual, ràpidament i eficient, transfereix la seva energia a un estat làser metaestable inferior des del qual té lloc la transició estimulada. La naturalesa del nivell d'arribada ens determina els requeriments del bombeig. Si l'estat final és l'estat fonamental, és necessari que almenys més de la meitat dels electrons estiguin en estat excitat per obtenir una inversió de població, mentre que, si el nivell final és per sobre de l'estat fonamental, la població de l'estat excitat és suficient per obtenir-ne la inversió.

1.1.3- Mode d'operació d'un LES.

El tipus de bombeig s'anomena fent referència a la forma d'aportar l'energia: bombeig òptic, bombeig tèrmic, bombeig elèctric, etc. Gairebé tots els làsers de lantànid són bombejats òpticament. El material làser se situa en una cavitat òpticament ressonant de dos miralls i s'excita amb una font de llum contínua (làmpada).

Com ja s'ha dit, els làsers de diode són la font de bombeig més convenient. El criteri per escollir quin làser de diode cal utilitzar per al bombeig serà el *close-match*, és a dir, el millor solapament entre la línia d'emissió del làser de diode i la línia d'absorció de l'ió dopant actiu làser. Se sap que la longitud d'ona d'un làser de diode presenta un *drift* amb la temperatura de 0.3 nm/°C^[1]. No obstant, els làsers de diode són una font de bombeig de limitada potència.

La geometria de bombeig més utilitzada quan són necessàries altes potències consisteix en un reflector cilíndric el·líptic, amb una barra làser situada en un focus i una font de bombeig a l'altre.

La condició llindar de l'oscil·lació làser ve donada

$$R_1 R_2 e^{(2Gl)} = 1 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

on R_1 i R_2 són la reflectància dels miralls en la cavitat ressonant òptica, G és el guany per unitat de longitud i l és la longitud del medi actiu làser.

La cavitat òptica ha d'afavorir l'amplificació de la radiació, forçant-la a passar de manera repetida pel medi amplificador. Un dels miralls ha de ser parcialment transparent a la radiació d'emissió làser. Els elements òptics que s'utilitzen en el sistema làser han de presentar una gran perfecció òptica en termes de planitud, paral·lelisme i curvatura dels miralls. A més, els cristalls làser han de presentar una gran perfecció cristal·lina. El guany es determina per

$$G = \alpha - \alpha_s - \alpha_l \quad (\text{Eq. 1.2})$$

on α és el coeficient de guany del medi làser, i α_s , α_l són els coeficients deguts a la dispersió i l'absorció de les impureses. El coeficient net de guany del medi làser vindrà donat per

$$\alpha = N_2 \sigma_{21} - N_1 \sigma_{12} - N_2 \sigma_{ESA} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

on σ_{21} i σ_{12} són les seccions eficaces d'emissió estimulada i d'absorció, respectivament. Aquestes variables s'aproximen, igualant-les, en els casos de línies estretes d'absorció i d'emissió. σ_{ESA} és la secció eficaç de la possible absorció de l'estat excitat (ESA, *excited state absorption*).

Si es considera que no es té absorció de l'estat excitat i es fa l'aproximació de les seccions eficaces d'absorció i emissió són equivalents, és possible simplificar l'equació

$$\alpha = \sigma(N_2 - N_1) \quad (\text{Eq. 1.4})$$

N_1 i N_2 són les poblacions electròniques de l'estat fonamental i excitat, respectivament. Per tant, el guany és determinat per la secció eficaç i per la inversió de la població, $N_2 > N_1$. La inversió de població està directament relacionada amb diversos factors: l'espectre d'absorció, el *match* espectral amb la font de bombeig, la vida mitjana del nivell metaestable que determinarà la velocitat requerida de bombeig i l'eficiència quàntica d . En aquest últim factor s'hi inclou l'eficiència de conversió fluorescent (el nombre d'ions excitats que fluoresceixen per fotó incident), l'eficiència quàntica de l'estat fluorescent (el nombre fraccional de fotons emesos per ió excitat en el nivell superior) i l'eficiència energètica (l'energia de sortida dels fotons làser per fotó energètic de bombeig d'entrada).

Els reflectors cilíndrics són eficients en el bombeig amb font contínua, però no són el millor sistema quan el bombeig és amb làser de diode. En aquest cas, es bombeja col·linearment o bé s'utilitzen barretes de diode.

1.1.4- Aplicacions dels làsers i dels làsers d'estat sòlid.

- **Com a fonts de llum en espectroscòpia:** Fins ara s'han utilitzat les làmpades convencionals i els làsers. Aquests últims tenen diferents avantatges davant de les làmpades tradicionals gràcies a les següents característiques,
 - Les fonts làser presenten una alta densitat espectral de potència. Això permet millorar la relació soroll/senyal, a més de possibilitar nous estudis: materials d'òptica no lineal (ONL), processos multifonònics...etc.
 - Els làsers posseeixen coherència en la seva emissió i són molt direccionals. A més a més, permeten mesures de coeficients d'absorció petits en llargs recorreguts de llum. També permeten una focalització més eficient en fluorescència i *Raman Scattering* i/o processos de sintonització.
 - La utilització de fonts làser pot possibilitar l'eliminació dels monocromadors en determinats casos.
 - Els diferents tipus de mode làser fan possible el subministrament de pulsacions curtes i intenses que permeten els estudis de fenòmens ultraràpids (<ps).
- **En el camp dels sistemes de comunicacions guiades:** En l'actualitat, els sistemes de transmissió de senyals per fibra òptica tenen gran importància. Fins ara els únics làsers utilitzables en connexió a les comunicacions òptiques han estat els làsers de semiconductor (principalment làsers relacionats amb AsGaAl i $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$). Les finestres òptiques definides se situen en la regió de l'espectre de l'infraroig pròxim: 1.1, 1.3 i 1.5 μm . Actualment diferents làsers de lantànid aconseguen emetre en aquestes finestres (per exemple en 1.3 μm utilitzant l'emissió del praseodimi $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ en PDFA (*Praseodymium doped fiber amplifier*)^[2], del neodimi $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ en la matriu no lineal $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ ^[3] i en 1.5 μm utilitzant l'emissió de l'erbi $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en la matriu YAG^[4] i l'emissió del tuli de 1.5 μm entre els multiplets $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ en la matriu LiYF_4 ^[5] i constitueixen una possible alternativa als materials fins ara utilitzats.
- **Els sistemes de comunicacions atmosfèriques:** Els sistemes LES també tenen grans cotes d'utilització en els sistemes de comunicacions atmosfèriques: LIDAR i LADAR en relació a les emissions situades en la regió anomenada de seguretat ocular: 1.5 -1.8 μm .
- **Els sistemes d'emmagatzematge òptic:** També els LES tenen una gran aplicabilitat en els sistemes d'emmagatzematge òptic. Aquests sistemes requereixen làsers visibles per tal de disminuir el feix focalitzat i així augmentar la capacitat d'emmagatzematge.
- **En el camp de la medicina:** La transició a 3 μm aconseguida en diferents LES^[6,7] coincideix amb els modes de vibració simètrics i antisimètrics de l'aigua que es troba en els teixits corporals. És per això que l'emissió làser en aquesta longitud d'ona és interessant per a la medicina, tant en el camp de l'otorinolaringologia com en el terreny de la cirurgia estètica. L'alta absorció d'aquesta longitud d'ona pels teixits converteix aquesta radiació en un sistema d'ablació dels teixits amb un mínim dany tèrmic del teixit. A més a més, la possibilitat de guiar aquesta

radiació a través de fibres òptiques la converteix en un longitud d'ona molt adequada per a la microcirurgia.

1.2- MATRIUS DE LÀSERS D'ESTAT SÒLID.

Principalment el làser d'estat sòlid està configurat per dos elements bàsics: la matriu i els ions actius òptics. La matriu és el compost o material que hostatja els ions actius o impureses i els ions actius òptics poden formar part d'aquesta matriu com a element estequiomètric, o bé ser introduïts en ella en forma de dopatge o impuresa. Els ions actius possibiliten la transició quàntica generadora dels fotons constituents en l'emissió làser. Aquest apartat està centrat en el primer element, és a dir, en la matriu i les seves característiques.

Actualment existeixen al voltant d'unes 500 matrius en les quals s'ha aconseguit desenvolupar l'efecte d'emissió estimulada necessari per a l'efecte làser. Els requisits principals i necessaris en un material per ser una matriu importable al mercat són, per una banda, que presenti una zona de transparència adequada per a la radiació que es vol obtenir i per l'altra, que els seus monocristalls o vidres siguin econòmics d'obtenir, tenint la grandària adequada a la potència del làser que s'ha de dissenyar i essent fàcils de dopar. La taula 1.1 mostra un recull de les matrius cristal·lines actualment més significatives (En la tercera columna, es dona la informació de l'element al qual substitueix el lantànid i la simetria del lloc puntual (SS)).

Actualment es coneix i està documentada l'emissió làser en més de 450 cristalls diferents. En un intent de classificació d'aquestes matrius es poden agrupar en dos grans blocs, els fluorurs i els òxids. Els primers es caracteritzen per tenir unes amples bandes de transparència (gràcies a aquest fet, la majoria d'estudis actuals de les transicions interconfiguracionals de $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ dels lantànids, tenen lloc en matrius fluorurs) i el seu espectre fonònic es caracteritza per baixes energies, el que fa que aquestes matrius ofereixin probabilitats no radiatives baixes comparades amb les probabilitats radiatives, per tant presenten una gran metaestabilitat en els multiplets, traduïble a valors elevats de rendibilitat quàntica de la luminiscència. Destaquen entre els fluorurs:

- LaF_3 (Trigonal amb estructura tipus tionita, $P-3c1$, (D_{3d}^4)). Es poden trobar compostos isoestructurals al clorur de lantà, on l'element lantànid es substitueix amb lantànids com Ce, Pr...etc. Aquests compostos presenten una banda de transparència molt ampla fins a la zona de l'ultraviolat, per tant, això els hi permet laserar en la zona espectral UV. El seu espectre fonònic té la màxima energia a 350 cm^{-1} , per tant les seves probabilitats de transicions multifonòniques són petites. Aquest compost pertany a la família LaX_3 , on $X = F, Cl$ i Br . Tot i que quan es té el clor i el brom, els compostos passen a ser hexagonals, la seva energia fonònica és també molt petita, fins i tot es pot dir que aquesta disminueix a l'augmentar el nombre atòmic de l'halogen constitucional del compost. (LaF_3 : 350 cm^{-1} , $LaCl_3$: 260 cm^{-1} i $LaBr_3$: 175 cm^{-1}).

- La família de compostos $LiREF_4$ ($RE = Y, Yb, Gd, Lu$) (Tetragonal amb estructura tipus scheelita, $I4_1/a, C_{4h}^6$), d'on destaca el compost $LiYF_4$, anomenat YLF, que és la matriu de LES de lantànid que presenta el nombre més gran de canals d'emissió estimulada $4f^n \rightarrow 4f^n$. Els compostos $LiREF_4$ tenen coeficients negatius de dn/dT , aquest fet pot ser compensat per *Thermal lensing* a altes potències. Per a un gran nombre d'aplicacions, aquesta propietat és de gran importància comparat amb els compostos amb oxigen, ja que els fluorurs són més estables a les radiacions d'ona curta.

- La família $BaREF_8$ també és una de les famílies de matrius més estudiades. El fet que siguin fluorurs els hi dona unes propietats de cara a la luminiscència ja explicades anteriorment, i com els compostos anteriors presenten un gran nombre de canals de SE.

D'entre les matrius sòlides d'òxids destaquen:

- L'òxid d'itri, Y_2O_3 , (Cúbic, tipus bixbita, $Ia3, T_h^7$) aquest compost té la conductivitat tèrmica molt elevada (27 W/mK) i per tant és una bona matriu per làsers d'alta potència.

- $YAIO_3$, també anomenat YAP (Ortoròmbic, $Pbnm, D_{2h}^{16}$) és una de les matrius més importants després del YAG, que ja es comentarà més endavant. És dels òxids que presenta més canals d'emissió estimulada. Aquest compost té una alta duresa i unes bones propietats termo-físiques i òptiques. El seu espectre fonònic és més reduït que el dels granats, per tant en les zones de l'espectre UV-VIS poden ser materials més prometedors que els granats. El YAP, ortoaluminat d'itri dopat amb lantànids, és l'òxid que ofereix vides mitjanes més elevades i seccions eficaces més grans respecte als altres òxids que funcionen com a matriu.

- $RE_3Al_5O_{12}$, $RE = Y, Lu$. Aquestes compostos cúbics (Cúbic, tipus granat, $Ia3d, O_h^{10}$), que presenten estructura de granats, són molt importants en el camp dels làsers d'estat sòlid. Els granats es poden créixer de gran grandària i amb gran perfecció cristal·lina, tot i que creixen a temperatures molt elevades (1500-1800 °C). Es destaca entre aquestes matrius, el YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), granat d'itri i alumini, la matriu més utilitzada actualment. Aquesta matriu és molt estable, té gran duresa i elevada conductivitat tèrmica. A més a més la seva estructura cúbica li proporciona una isotropia en les seves propietats òptico-mecàniques. Els granats de gal·li són també molt interessants com a substrats per creixement d'epitàxies. A més a més, redueixen les velocitats de decaïment radiatiu respecte els granats d'alumini. Són compostos també químicament molt estables, mecànicament forts i òpticament isòtrops. La família dels granats és molt àmplia, ja que es sintetitzen compostos amb variacions d'elements per tal de millorar algunes de les seves propietats, trobem doncs: $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG), $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $(LaLu)_5Ga_3O_{12}$ (LLGG).

- Del grup dels niobats destaca el compost $LiNbO_3$ (Rombohedral, C_{3v}^6). Aquest cristall amb propietats electroòptiques no lineals i acústico-òptiques, té un ampli rang d'aplicacions com poden ser, a més a més de matriu de làser d'estat sòlid de lantànid, per fer sistemes foto-refractius, com a

substrat de guia d'ona, com a amplificador i com a oscil·lador paramètric. No obstant, té un baix llindar de dany fotorefractiu, que es pot millorar afegint-hi MgO. El compost LiTaO₃, isoestructural i amb igual propietats, tot i que té un coeficient de generació de segon harmònic menor (SHG), presenta un llindar de dany fotorefractiu més elevat que el niobat.

Taula 1.1.- Matrius més significatives en làsers d'estat sòlid.

Matriu		Estructura	SS
Fluorurs:	CaF ₂ (fluorita), Sr ₂ F	Cúbics (tipus fluorita) (O _h ⁵)	Ca ²⁺ O _h
	LaF ₃	Hexagonal (tipus tisonita) (D _{3d} ⁴ , F3c1)	La ³⁺ C ₂
	LiYF ₄ (YLF)	Tetragonal (Tipus scheelita) (C _{4h} ⁶ , I4 ₁ /a)	Y ³⁺ S ₄
	BaREF ₈	Monoclínic (C _{2h} ³ , C2/m)	RE ³⁺ C _{2h}
Òxids:	RE ₂ O ₃ (RE = Y, Er)	Cúbic (tipus bixbita) (T _h ⁷ , Ia3)	RE ³⁺ C ₂ , C _{3i}
	La ₂ O ₃	Hexagonal (D _{3d} ³)	La ³⁺ C _{3v}
	Gd ₂ O ₃	Monoclínic (C _{2h} ³ , C2/m)	Gd ³⁺ Cs
	Y ₂ O ₃ + Zr ₂ O ₃ (YSZ)	Cúbics (tipus fluorita) (O _h ⁵)	
	REAlO ₃	Ortoròmbic (D _{2h} ¹⁶ , Pbnm)	RE ³⁺ Cs
	RE ₃ X ₅ O ₁₂ (X= Al, Ga)	Cúbic (tipus granat) (O _h ¹⁰ , Ia3d)	RE ³⁺ D ₂
	Molibdats	CaMoO ₄ , NaLa(MoO ₄) ₂ , PbMoO ₄	Tetragonal (tipus scheelita) (C _{4h} ⁶)
Gd ₂ (MoO ₄) ₃		Ortoròmbic (C _{2h} ⁸ , Pba2)	
Niobats	LiNbO ₃	Rombohedral (C _{3v} ⁶)	Li ⁺ C ₃
	LaNbO ₄	Monoclínic (C _{2h} ⁶ , C2/c)	
Tungstats	CaWO ₄ (CWO, scheelita)	Tetragonal (tipus scheelita) (C _{4h} ⁶)	Ca ²⁺ S ₄
	NaLa (WO ₄) ₂	Tetragonal (tipus scheelita) (C _{4h} ⁶)	La ³⁺ S ₄
	KRE(WO ₄) ₂	Monoclínic (C _{2h} ⁶ , C2/c)	RE ³⁺ C ₂
Vanadats	REVO ₄ (RE=Y i Gd)	Tetragonal (tipus zirconi) (D _{4h} ¹⁹ , I4 ₁ /amd)	RE ³⁺ D _{2d}
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	Monoclínic (C _{2h} ⁶ , C2/c)	Ca ²⁺
Borats	LaSc ₃ (BO ₃) ₄ (LBO)		
	YAl ₃ (BO ₃) ₄ (YAB)	R32	Y ³⁺ , D ₃
Silicats	Y ₂ SiO ₅ (YSO)	Monoclínic (C _{2h} ⁶ , C2/c)	
Fosfats	YPO ₄	Tetragonal (Xenotina) (D _{4h} ¹⁹)	Y ³⁺
Altres	El-lapsolites	CsNaLnCl ₆	Cúbic (tipus fluorita) (O _h ⁵)

- En la família dels vanadats, es troba el vanadat d'itri, YVO_4 conegut com a YVO (Tetragonal, tipus zirconi, $I4_1/amd$, D_{4h}^{19}). Aquest compost, junt amb altres compostos isoestructurals YPO_4 , YAsO_4 , etc, al ser dopats amb neodimi destaquen per tenir unes elevades seccions eficaces d'absorció, sobre els 800 nm i d'emissió, al voltant de 1060 nm sota el bombeig de diode. Una de les seves principals aplicacions seria pel disseny de *microchips*. Tot i això, són materials difícils de créixer.
- En la família dels borats, destaquen actualment matrius com el $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB, dopat amb neodimi NYAB) o bé $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB). Aquests materials presenten una alta no linealitat, a més a més de tenir elevades seccions eficaces d'emissió estimulada. Les seves aplicacions comercials són escasses encara, a causa de la seva pobre qualitat cristal·lina per dificultats en el seu creixement. Es treballa per millorar aquest aspecte, codopant aquest material amb altres lantànids, com podria ser el NLYAB codopat amb Lu.

1.2.1- KGW com a matriu LES.

Una de les principals característiques que converteixen el KGW en una matriu làser amb moltes possibilitats és el fet de tenir com a element constitutiu el gadolini. Lògicament, això garanteix una certa facilitat en la substitució d'aquest element per altres elements de la família dels lantànids i, per tant, en general aquesta substitució és possible en alts percentatges (fins al 100%), sense produir-se cap canvi en l'estructura.

Aquest compost presenta transformacions polimòrfiques amb la temperatura; la matriu objecte d'aquest estudi és la fase de baixa temperatura. Per tal de créixer monocristalls d'aquesta fase, s'ha utilitzat la metodologia de creixement en solució a altes temperatures.

L'estructura de la fase de baixa temperatura del KGW, que s'estudia en detall al capítol tercer d'aquest treball, és monoclínic. Això assegura una marcada anisotropia en diferents direccions de les seves diferents propietats òptico-físiques i possibilita l'obtenció de llum polaritzada. A la taula 1.2 es mostren diferents propietats òptico-físiques del KGW, que reflecteixen aquesta anisotropia.

Els grups moleculars WO_4^{2-} del KGW i d'altres tungstats, presenten una simetria estructural associada amb la simetria total dels modes de vibració d'aquest grup molecular. A més a més, els enllaços de caràcter covalent entre els oxígens i el tungstè el transformen en matriu activa des del punt de vista Raman. La seva activitat Raman li permet així d'aconseguir, mitjançant l'efecte SRS, multiplicitat de canals d'emissió per desdoblament Raman. La utilització d'aquests medis fa possible la generació de làsers no convencionals que multipliquen les seves possibilitats.

Totes aquestes característiques fan que el KGW sigui una matriu prometedora gràcies a l'ampli ventall de possibles aplicacions òptiques que en diferents aspectes estan essent estudiades en el camp de la recerca científica actual.

Taula 1.2- Propietats físico-químiques del KGW i YAG.

Paràmetre	KGW		YAG	
Estabilitat en H ₂ O	Insoluble		Insoluble	
Densitat [g/cm ³]	7.27	*	4.56	
Duresa [Mohs]	4.5			
Conductivitat tèrmica[W/K m]	K _a "= 2.6 K _b "= 3.8 K _c "= 3.4	[8]	13	
Índex de refracció (λ=1064 nm, 298 K)	n _g =1.9818 n _m =2.0101 n _p =2.0579	*	1.8169	[9]
Coefficient de temperatura de l'índex de refracció dn/dT [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	0.4	[8]	7.3	
Calor específic C _p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	500	[8]		
Knoop microhardness, kg/mm ²	[100], 370 [010], 390 [001], 4.0	[8]	1215	
Ultimate Strength σ, kg/mm ²	[100], 14 [010], 10.2 [001], 6.4	[8]		
Young's modulus E,GPa	[100], 115.8 [010], 152.5 [001], 6.4	[8]	300	

* Valors determinats en el present treball.

1.3- IONS ACTIUS EN ELS LÀSERS D'ESTAT SÒLID.

Els requisits que es demanen a la impuresa per tal de dissenyar un sistema de làser d'estat sòlid són:

- Situar-se adequadament a la xarxa, per tal d'obtenir les transicions energètiques adequades.

- Transicions òptiques en la regió de transparència del sòlid.
- Incorporació en la matriu en quantitats adequades, típicament de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .
- Evitar la formació de clusters i agregats.
- Evitar la saturació i el bloqueig de luminiscència, fet relacionat amb la concentració d'aquesta impuresa present en la matriu.

Els ions actius més utilitzats en els làsers d'estat sòlid són els metalls de transició, els lantànids i algun actínid. Citant una frase de Weber ^[10], dels aproximadament 200 làsers cristal·lins publicats, gairebé tots estan basats en els lantànids, exceptuant-ne uns pocs basats en el grup del ferro i un ió actínid.

La característica més atractiva dels lantànids com a ions làsers és l'estretor de les línies d'absorció i d'emissió, fet que es tradueix en una posterior monocromaticitat en les seves aplicacions òptiques. Les configuracions electròniques dels lantànids possibiliten esquemes làsers de tres i quatre nivells i el rang espectral que cobreixen és aproximadament de $0.2 \mu\text{m}$ a $7 \mu\text{m}$. S'ha de remarcar que l'ús dels metalls de transició com a ions actius en comptes d'ions lantànids té lloc principalment en làsers sintonitzables. L'ió actiu làser més utilitzat en l'actualitat és el neodimi (*Neodymium*, Nd) en forma de catió trivalent. Actua com a làser en gairebé 130 medis. En segon lloc, tenim l'holmi (*Holmium*, Ho), seguit de l'erbi (*Erbium*, Er) i el tuli (*Thulium*, Tm).

1.3.1- Desenvolupament històric de l'espectroscòpia dels lantànids.

En els lantànids els electrons actius són electrons f, aquests electrons tenen una gran monocromaticitat en les seves transicions a causa del seu apantallament del camp cristal·lí de la matriu pels electrons de les capes més externes s i p. Per aquest apantallament, les seves transicions òptiques no varien molt d'una matriu a una altra; l'any 1968, Dieke va publicar la posició energètica de tots els diferents nivells dels lantànids en la matriu LaCl_3 , i aquest estudi s'utilitza com una primera eina per identificar els multiplets dels lantànids en qualsevol matriu. Es veu el treball de Dieke a la figura 1.1.

Al principi d'aquest segle, Becquerel (1906, 1907, 1908 ^[11,12,13]) ja va constatar que les línies dels lantànids observades en molts sòlids eren gairebé idèntiques a les línies característiques dels ions i molècules lliures (banda espectral d'aproximadament 10 cm^{-1}). Inicialment els estudis dels lantànids eren en dissolucions aquoses ^[14]. L'any 1929, Bethe ^[15] desenvolupà la teoria del desdoblament de nivells a causa de la influència del camp elèctric cristal·lí donada la simetria d'un àtom, és a dir la teoria del camp cristal·lí. Més tard, l'any 1952 Stevens inicià els treballs de parametrizació fenomenològica dels desdoblements causats pel camp cristal·lí.

El desenvolupament, a partir de l'any 1960, dels LES va estimular els avenços en el camp de l'espectroscòpia dels lantànids. L'any 1964 es va demostrar per primer cop l'acció làser de YAG:Nd^{3+} , un dels làsers d'estat sòlid més estudiat i utilitzat.

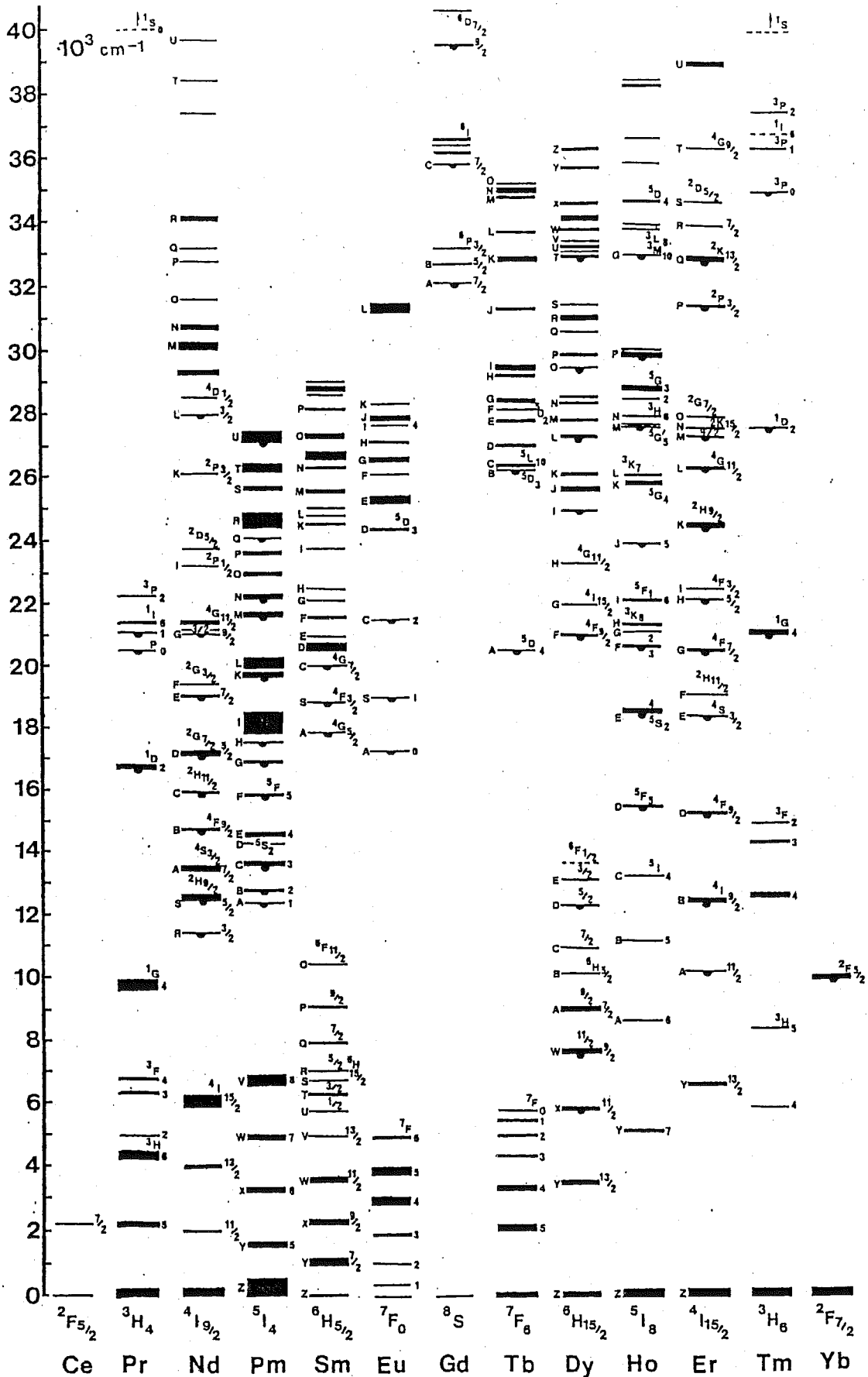


Figura 1.1- Diagrama de Dieke (1968).

L'any 1965 Wybourne escriu un llibre on es descriu la teoria existent darrera dels càlculs d'ió lliure i relacionats amb els nivells energètics en el camp cristal·lí. Altres treballs teòrics sobre el mateix camp, són Judd (1963) i Ballhausen (1962). Dieke presentà una discussió sobre les dades experimentals de l'espectroscòpia dels lantànids basant-se en el model electroestàtic (1968), també ho feren Abragam i Bleaney (1970).

L'espectre atòmic dels lantànids i els càlculs dels nivells energètics van ser portats a terme per Goldsmith (1978). Un any més tard, Fulde considera ja els efectes del camp cristal·lí sobre el lantànid, en el compostos metàl·lics.

Paral·lelament, avançaven els estudis dels lantànids en el camp dels complexos de la mà de Thompson (1979), mentre Carnall (1979) estudiava l'absorció i luminiscència dels lantànids en solució. Aquell mateix any Weber feia contribucions als estudis de làsers de lantànids i Blasse estudiava els fòsfors activats, també, amb ions lantànids.

L'any 1982 Morrison i Leavitt varen publicar un recull dels nivells energètics dels lantànids trivalents en matrius transparents.

Més recentment, l'any 1987 Reisfeld i Jorgensen, estudien l'espectroscòpia dels lantànids en vidres i els processos de transferència d'energia en matrius vidrioses.

Judd l'any 1988 repassa la història de l'espectroscòpia dels lantànids, emfatitzant sobre el desenvolupament dels models teòrics els quals permeten la comprensió de les propietats de la capa atòmica 4f.

Ja en la dècada dels 90, Garcia i Faucher (el 1995), resumeixen els paràmetres fenomenològics, correlacionant el camp cristal·lí amb els càlculs *ab-initio* dels paràmetres de camp cristal·lí.

1.4 - KGW DOPAT: APLICACIONS I PERSPECTIVES.

El tungstat de potassi i gadolini com a matriu làser ja està reportada bibliogràficament en diferents treballs:

L'any 1971 Kaminskii descobreix l'efecte d'emissió estimulada en KREW (RE = Y, Gd, Er, Lu) ^[16], més tard, l'any 1977, el mateix Kaminskii estudia la radiació estimulada de l'erbi i l'holmi dins la matriu KGW ^[17,18].

L'acció làser del KGW:Nd³⁺ bombejat amb làmpada va ser aconseguida per primer cop l'any 1980 per Kaminskii i col. ^[19] aconseguint una emissió a 1.067 μm a temperatura ambient. Amb aquest tipus de bombeig, l'eficiència del KGW:Nd³⁺ és aproximadament 2.5 vegades més gran que el YAG:Nd³⁺ ^[1].

L'any 1985 es descobreix que el KGW presenta altes eficiències en les propietats SRS i es troben diferents aplicacions per als desplaçaments de freqüència de la radiació làser de piconsegons [20, 21].

Durant els anys 1987-1992 l'interès pel KGW era gràcies a les seves propietats *Stimulated Raman Scattering self-conversion* i la generació de pulsacions curtes, però, a partir del 1990, pren interès la possibilitat del bombeig del KGW:Nd^{3+} amb làmpada [22] i més tard amb làser de diode. El KGW és una matriu que ja ha estat intensament estudiada i, per tant, es troba en ús en diferents aplicacions quan es dopa amb neodimi. Gràcies a la seva ampla secció eficaç a $\lambda = 1067.2 \text{ nm}$ i l'àmplia banda de fluorescència, aquest material és un medi làser adequat per a la generació eficient de polsos de durada de piconsegons [23].

La primera notícia del bombeig del KGW:Nd^{3+} amb làser de diode data del 1992 per Kaminskii [24]. Dels posteriors treballs que apareixen entre el 1995 i el 1997 se'n conclou que el KGW:Nd^{3+} no és un cristall làser adequat per al bombeig a altes potències de forma contínua utilitzant llum no polaritzada. Tot i això, és un cristall altament competitiu amb el YAG:Nd^{3+} en operació quasi contínua (quasi-CW), demostrant tenir una més alta eficiència que el granat [8]. En operació contínua, els efectes tèrmics, és a dir, la baixa conductivitat tèrmica, redueixen l'eficiència del KGW i limiten la seva potència de bombeig. La línia d'absorció del KGW:Nd^{3+} centrada a 809 nm té una amplada de 3 nm, més ampla que en el YAG:Nd^{3+} (que té una amplada d'1 nm). Aquesta banda d'absorció és particularment atractiva pel bombeig de làser de diode i és interessant que la línia d'absorció de l'ió actiu sigui més ampla que la de bombeig, ja que qualsevol desplaçament en la longitud d'ona de bombeig pot ser compensat. Operant de mode quasi-CW amb bombeig de làser de diode el KGW:Nd^{3+} presenta un coeficient d'absorció 1.35 vegades més gran que el YAG:Nd^{3+} . Però per la seva baixa conductivitat tèrmica, el KGW:Nd^{3+} no pot exhibir altes propietats làser a velocitat altes de repetició o bé en el mode CW [21].

L'any 1995 apareixen les primeres dades sobre el KGW:Nd^{3+} sota el bombeig per diode de mode continu (CW) i quasi continu (quasi-CW) [8]. Un any més tard, es bombeja el KGW:Nd^{3+} per làser de diode a velocitats petites. S'aconsegueix un làser amb molt baix llinar que presenta una banda d'absorció més ampla que el YAG:Nd^{3+} . S'arriba en l'emissió a $1.067 \mu\text{m}$, a una eficiència (*slope efficiency*) de 43.1%, amb una eficàcia de conversió òptica del 34% [25]. Aquest mateix any s'estudia el bombeig amb làmpada del làser de KGW:Nd^{3+} polsat [25]. S'assoleix, l'any 1996, l'emissió a $1.35 \mu\text{m}$ amb el làser KGW:Nd^{3+} , de forma quasi contínua a temperatura ambient amb bombeig per diode [26]; també el mateix any i amb el mateix ió (el neodimi) Letttenberger i col. [23] aconseguixen generar polsos de 1.7 ps, treballant amb el mode de *Kerr lens mode-locking* (KLM) amb bombeig de làmpada.

Canviant l'ió actiu, l'any 1996 s'aconsegueix l'acció làser de KGW:Pr^{3+} a temperatura ambient i bombeig per làmpada on l'emissió té lloc en el rang de l'espectre de $1.06\text{-}1.07 \mu\text{m}$ [27].

En l'àmbit dels làsers basats en la sensitivització, l'any 1997, amb el monocristall $\text{KGW:Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, s'aconsegueix l'emissió a $1.92 \mu\text{m}$ i $1.93 \mu\text{m}$ amb transicions radiatives del Tm^{3+} [28,29].

L'any 1997 s'aconsegueix l'acció làser a temperatura ambient en mode continu del KGW:Yb^{3+} a $1.025 \mu\text{m}$, amb el bombeig del làser de Ti:Zàfir i també del làser de diode [30].

Recentment, l'any 1999 [31], s'han investigat les propietats Raman del KGW demostrant que la seva emissió Raman pot ser desplaçada entre 1159 nm , amb $\omega=768 \text{ cm}^{-1}$ i 1177 cm^{-1} , amb $\omega=901 \text{ cm}^{-1}$. S'obté la millor activitat làser bombejant col·linealment a l'eix cristal·logràfic b i s'obté una eficiència del 70% amb una excitació a $1 \mu\text{m}$ amb polsos de picosegons.

Les perspectives del KGW com a LES es basen en els monodopatges amb tots els altres lantànids actius òpticament que encara s'han de caracteritzar. A més a més la facilitat de substitució del gadolini pels lantànids òpticament actius, fa pensar en un fàcil codopatge; és a dir parelles ja reportades en la bibliografia com: Er-Yb , Ho-Tm , Ho-Yb , Pr-Yb .. etc. per tal d'aconseguir làsers basats en sistemes de transferència d'energia entre ions (*sensitising*), fenòmens d'upconversion, luminiscència cooperativa, etc.

1.5 - OBJECTIUS I ESTRUCTURA DEL PRESENT TREBALL.

Al llarg d'aquest primer capítol d'introducció als làsers d'estat sòlid i el seu dopatge amb lantànids, s'ha remarcat la importància d'aquests materials actualment, per les seves interessants aplicacions i per la seva importància actual en el camp de la investigació científica. També han quedat reflectides les possibilitats del KGW com a matriu.

L'objectiu en aquest treball és desenvolupar i conèixer un possible làser d'estat sòlid. Per tant, s'ha estudiat la manera millor d'obtenir aquest material, aconseguint un procés econòmic i efectiu d'obtenció del KGW, dissenyant-ne el mètode, escollint un bon solvent i optimitzant, per tant, el mètode de creixement. Aquesta optimització del mètode de creixement engloba la millora de les condicions de creixement de la matriu i posteriorment de les condicions de creixement de la matriu monodopada.

Es pretén realitzar un profund estudi reactualitzat de la seva estructura, a fi d'omplir les mancances de la bibliografia existent sobre aquesta família de compostos. En aquest apartat també s'estudien la possibilitat de modificacions estructurals possibilitades per la incorporació dels dopatges Ln^{3+} .

Finalment s'han caracteritzat òpticament la matriu i el seu dopatge. En la matriu s'han estudiat propietats com l'el·lipsoide òptica i el llinard d'absorció òptica. En l'àmbit del dopatge, s'estudia la seva espectroscòpia per tal d'assolir un coneixement extens de la seva absorció i

luminiscència, amb un especial èmfasis en la seva anisotropia i els estudis a baixa temperatura, que són les bases obligades per a configurar el futur làser d'estat sòlid en un sistema làser integrat.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chen Y.M., Major L. i Kushawaha V., *Applied Optics*. **35** (1996) 3203.
- [2] Nishida Y. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34** (1998) 1332.
- [3] Jaque D., Capmany J., Garcia Sole J., Brenier A. i Boulon G., *Applied Physics B* **70** (2000) 11.
- [4] Kaminskii A.A., Butaeva T.I., Fedorov V.A., Bagdasarov Kh. S. i Petrosyan A.G. *Phys. Stat. Sol. (a)* **39** (1977) 541.
- [5] Braud A., Girard S., Doualan J.L. i Moncorgé R. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34** (1998) 2246.
- [6] Perez M.I. *Dermatologic.Surgery* **24** (1998) 653.
- [7] Weber H.P. *Laser.Physics*. **8** (1998) 785.
- [8] Graf T. i Balmer J.E. *Optical.Engineering*. **34** (1995) 2349.
- [9] Lonheim T.S. i DeShazer L.G. *Phys. Rev. B*. **20** (1979) 4343.
- [10] Weber M.J. *Hanbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K.A: Gschneider Jr i L.Eyring. North-Holland Publishing Company (1979) p.275.
- [11] Bequerel J. *Radium* **4** (1907) 328.
- [12] Bequerel J. *Radium* **5** (1908) 5.
- [13] Bequerel J. i Onnes H.K. *Ibid* **5** (1908) 227.
- [14] Carnall W.T., Crosswhite H. i Crosswhite H.M. Special report (1977) Chemistry division, Argonne national laboratory (argone, IL,USA).
- [15] Bethe H.A. i Spedding F.H. *Physical Review* **52** (1937) 454.
- [16] Kaminskii A.A., Bagaev S.N. i Pavlyuk A.A. *Physica.Status.Solidi.A Applied.Research*. **151** (1995) K53.
- [17] Kaminskii A.A. i Pavlyuk A.A. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* **13** (1977) 482.
- [18] Kaminskii A.A., Pavlyuk A.A., Butaeva T.I., Fedorov K.N., Balashov I.F., Berenberg V.A. i Lyubchenko V.V. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* **13** (1977) 1541.
- [19] Kaminskii A.A., Sarkiso S.E., Pavlyuk A.A. i Lyubchenko V.V. *SSSR Neorg. Mater.* **16** (1980) 501.
- [20] Andryunas K., Vishchakas Y.K., Kabelka V., Mochalov I.V., Pavlyuk A.A., Petrovskii G.T. i Syrus V.P. *JETP Lett.* **42** (1985) 410.
- [21] Ivanuk A.M., Ter-Pogosyan M.A., Shaverdov P.A., Belyaev V.D., Ermolayev V.L., Tikhonova H.P. *Opt. Spektrosk.* **59** (1985) 950.
- [22] Kushawaha V., Banerjee A. i Major L. *Applied-Physics-B-Photophysics And Laser Chemistry* **56** (1993) 239.
- [23] Lettenberger M. i Wolfrum K. *Optics.Communications*. **131** (1996) 295.
- [24] Kaminskii A.A., Verdún H.R., Koechner W., Kuznetsov F.A. i Pavlyuk A.A. *Sov. J. Quantum Electron.* **22** (1992) 875.
- [25] Kushawaha V., Michael A. i Major L. *Spectroscopy.Letters*. **29** (1996) 293.
- [26] Kushawaha V., Yan Y. i Chen Y. *Applied.Physics.B.Lasers.And.Optics*. **62** (1996) 533.
- [27] Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Li L., Kutnetsov F.A. i Pavlyuk A.A. *Quantum Electronics* **26** (1996) 1.
- [28] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev S.N. i Ueda K. *Optical.Review*. **4** (1997) 309.

[29] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev Sn i Ueda, K. *Japanese Journal of Applied Physics.Part.2.Letters.* **36** (1997) L107.

[30] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Heumann E., Jensen T., Dienen A. i Huber, G. *Applied Physics.B Lasers.And.Optics.* **64** (1997) 409.

[31] Findeisen J., Eichler H.J. i Kaminskii A.A. *IEEE Journal of Quantum Electronics.* **35** (1999) 173.

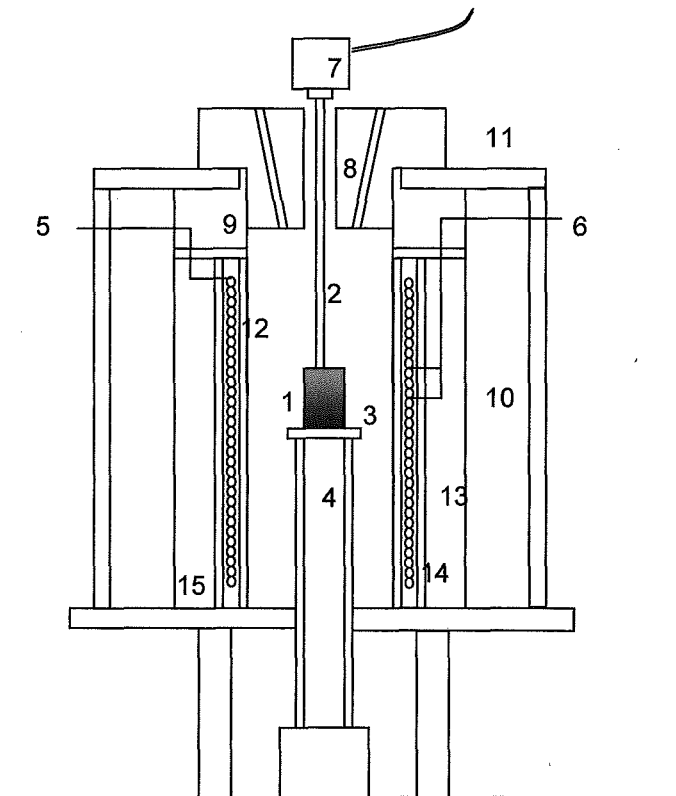
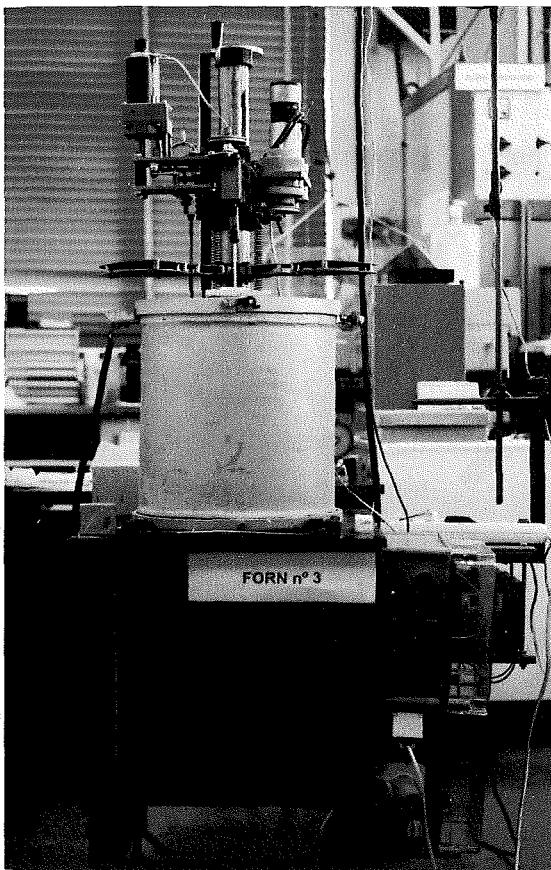
Capítol 2 . TÈCNiques I METODOLOGIES EXPERIMENTALS.

2.1- Equipament experimental i tecnologia per l'obtenció de monocristalls.....	22
2.1.1- Configuració tèrmica.....	23
2.1.2- Configuració mecànica.....	25
2.2- Tall i polit de les mostres monocristal·lines: Tècniques i equipament experimental.....	26
2.3- Caracterització de les mostres monocristal·lines: Tècniques i equipament experimental.....	29
2.3.1- Tècniques estructurals: Difracció de raigs X.....	29
2.3.1.1- Difracció de raigs X de monocristall.....	31
2.3.1.2- Difracció de raigs X de pols.....	32
2.3.2- Tècniques morfològiques.....	36
2.3.2.1- Microscòpia òptica de reflexió.....	36
2.3.2.2- Microscòpia electrònica de rastreig.....	37
2.3.3- Tècnica d'anàlisi quantitatiu per microscòpia electrònica.....	38
2.3.4- Tècniques espectroscòpiques.....	42
2.3.4.1- Absorció òptica.....	42
2.3.4.2- Emissió òptica.....	45
Bibliografia.....	47

A la primera part d'aquest capítol és pretén donar una descripció detallada de l'equipament experimental necessari i de la metodologia emprada per a l'obtenció de monocristalls a partir de germen. A la segona part es presenta una descripció de les tècniques de caracterització utilitzades i una breu descripció del seu fonament teòric. S'insereix també en aquest capítol una descripció de la preparació necessària a les que estan sotmeses les mostres monocristal·lines per les seves posteriors caracteritzacions.

2.1- EQUIPAMENT EXPERIMENTAL I TECNOLOGIA PER L'OBTENCIÓ DE MONOCRISTALLS.

A la figura 2.1 es mostra l'equipament experimental per a l'obtenció dels monocristalls objecte d'estudi en aquest treball. Aquest equipament es descriurà considerant dos grans blocs: la configuració tèrmica i la configuració mecànica de l'equip.



- | | | |
|--|--------------------------------|--|
| 1- Gresol de Pt. | 6- Termoparell de control | 11- Aïllant exterior de plaques d'acer |
| 2- Suport del germen (Barra d'alúmina) | 7- Sistema rotor del germen | 12- Tub d'alúmina intern |
| 3- Porta-gresols | 8- Tap del forn (totxo tou) | 13- Tub d'alúmina extern |
| 4- Tub d'alúmina, suport del gresol | 9- Aïllant tèrmic de totxo dur | 14- Resistència de fil de Kanthal AF |
| 5- Entrada de corrent | 10- Aïllant de llana tèrmica | 15- Ceràmica aïllant |

Figura 2.1- Aspecte extern del sistema de creixement i esquema d'una secció transversal de l'interior del forn de creixement.

2.1.1- Configuració tèrmica.

Forn

L'aspecte exterior del forn es veu a la foto de la figura 2.1 junt amb un esquema del seu interior. Es tracta d'un forn cilíndric de material aïllant amb una zona tèrmica útil de 30 cm de diàmetre i al voltant de 50 cm de llargària. El material emprat per a l'escalfament és Khantal AF de 1 mm de diàmetre i que presenta una resistència 1.83 Ω /m a 20 °C. Aquest fil de Khantal està enrotllat formant una hèlix de diàmetre de 6 mm, i a la vegada aquesta primera hèlix forma una segona hèlix al voltant d'un tub d'alúmina configurant d'aquesta manera la zona tèrmica del forn.

Tot aquest sistema interior està protegit per un aïllament exterior de plaques d'acer, també de forma cilíndrica. L'espai que queda entre les dues capes, s'omple de llana tèrmica.

Control i programació de temperatura

El control de la temperatura de l'interior del forn es realitza mitjançant un controlador Eurotherm 902 connectat a un termoparell tipus S (termoparells Pt - Pt, Pt - Rh 10%). Aquest termoparell està situat a prop de les resistències a la zona central del forn, assegurant una mesura de la temperatura molt fiable i estable.

El controlador Eurotherm 902 governa als tiristors Eurotherm, que són els responsables de regular la potència elèctrica al forn retallant l'ona de corrent altern (mode angle de fase).

Perfil tèrmic

El perfil axial de temperatures que presenta el forn (es realitza amb el forn buit, el termoparell està en contacte amb l'aire) es descriu al figura 2.2. La ubicació del gresol de creixement en una certa alçada dins del tub del forn permetrà determinar el gradient axial de

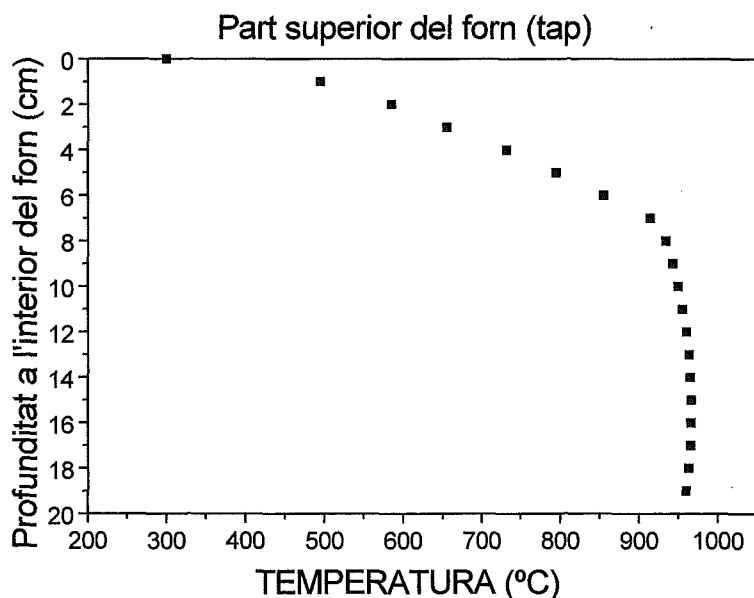


Figura 2.2- Perfil axial de temperatures a l'interior del forn.

temperatures de treball. El perfil radial del forn ve determinat pel diàmetre del tub del forn, aquest diàmetre s'escull per obtenir un perfil radial on la màxima temperatura sigui les parets laterals del forn i la mínima temperatura al punt central de l'interior tub.

El gradient de temperatures significatiu en el procés de creixement és el que presenta l'interior de la solució. Aquest perfil axial canvia

respecte al existent en el forn degut a la introducció del gresol de platí (recipient on s'hi ubica la solució, que actua com a element radiant) i de la solució. En aquest cas el perfil axial es torna a mesurar (el termoparell està en contacte amb la solució) i la posició del forn escollida es corregeix per tal d'obtenir el perfil axial desitjat. A la figura 2.3 es representa un perfil axial típic de temperatures a l'interior de la solució; en el present treball ha estat al voltant de $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$.

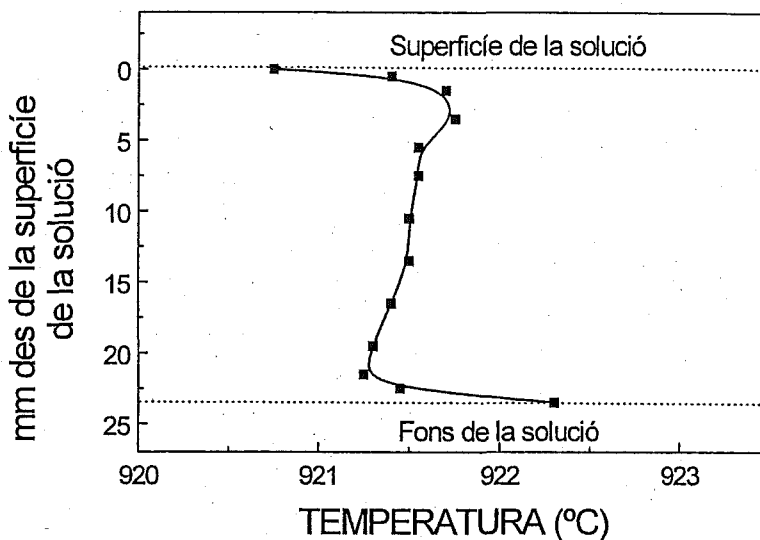


Figura 2.3- Perfil axial de temperatures en l'interior de la solució.

Gradients axials de temperatura petits afavoreixen el creixement del KGW. Tot i que créixer en gradients de temperatura mínims afavoreix a l'aparició de cristalls flotants per nucleació espontània, en la majoria de les experiències d'aquest treball aquest fet no ha tingut lloc. Aquest comportament és extensible al que seria el gradient radial. Normalment es treballa amb diferències entre el centre del gresol i la paret del gresol de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, el centre del gresol està a la temperatura més freda. Uns gradients de temperatura suaus en el cristall, garanteixen baix nombre de dislocacions i densitats baixes de defectes. És important la posició centrada del gresol i també l'alçada en que es troba a l'interior del forn per tal d'aconseguir un gradient de temperatures uniforme. Aquesta alçada es pot canviar variant la longitud del tub d'alúmina que actua de suport del gresol. Les fluctuacions de temperatura produeixen estriacions en el monocristall crescut, per tant, en el cristall en creixement és necessària una bona estabilitat tèrmica. En el present treball s'ha treballat a $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Hidrodinàmica de la solució

L'hidrodinàmica de la solució s'estudia a través de convecció i la rotació aplicada als gèrmens en el procés de creixement. El camp de flux en la solució o fos ve totalment determinat pels gradients tèrmics, el moviment imposat al cristall, les característiques geomètriques del cristall i les propietats físiques de la solució. La rotació del cristall establirà unes forces de tipus inercial que s'equilibraran amb les forces viscoses. Totes les experiències de creixement s'han realitzat amb rotació del germen amb una velocitat angular al voltant de 60 rpm.

Temperatura de creixement i sobresaturació.

Com ja s'ha dit anteriorment al capítol primer d'aquest treball, la metodologia per obtenir el KGW és a través de solucions a altes temperatures. L'opció d'escollir la temperatura de creixement està limitada, en aquest cas, per la corba de solubilitat del material que es vol créixer en el solvent escollit. Normalment, segons les característiques físiques del material que es vol créixer, i sabent el rang de temperatures de creixement, es dissenya el forn, i els materials del qual estarà constituït. Des del punt de vista tecnològic, la temperatura de creixement determinarà el material del gresol per evitar la seva corrosió i, les característiques o disseny del forn i els elements de calentament utilitzats per tal d'assolir aquesta temperatura.

Treballar a temperatures elevades de creixement permet realitzar les experiències de creixement a altes concentracions de solut i per tant aconseguir altes velocitats de creixement, mentre que treballar a temperatures baixes de creixement permet una més gran llibertat de tria en el material del gresol i del forn, facilita la tecnologia del control de la temperatura i normalment s'aconsegueixen cristalls de més bona estequiometria i alta perfecció estructural.

El rang de temperatures on s'ha crescut ve determinat per la temperatura de fusió del KGW i KGW:Ln³⁺ en el solvent escollit, que es mou en el rang de 920-950 °C.

La sobresaturació és una paràmetre no mesurable directament, però és controlable mitjançant les velocitats d'evaporació i el control de la temperatura. Una sobresaturació baixa proporciona facilitat en el control de la nucleació, i facilita un creixement més lent. Un valor de sobresaturació baix també garanteix un règim de creixement estable.

En els creixements realitzats, la creació de la sobresaturació té lloc mitjançant un refredament intern indirecte. S'ha controlat aquest paràmetre a través de les rampes de refredament aplicades al sistema. Les rampes de refredament són proporcionals al volum del material que es té en el fos, per tant de les dimensions del gresol.

2.1.2- Configuració mecànica.

La part mecànica de l'equip de creixements utilitzat en el present treball es veu a la figura 2.1 anteriorment mostrada, està formada per una estructura vertical de gran estabilitat i rigidesa, construïda amb acer inoxidable. Consta d'un motor que li permet el moviment vertical ascendent/descendent del germen, un altre motor que possibilita la rotació del germen, un suport del germen i un comparador. El comparador utilitzat ha estat el comparador Mitutoyo que permet mesurar amb precisió diferències d'alçades en el rang de 0.01 – 10 mm i per tant el creixement i/o dissolució del germen.

El gresol està suportat a l'interior del forn, per una columna constituïda per un tub d'alúmina, sobre el qual s'hi té col·locat el suport de gresols de material ceràmic, i de forma manual es pot moure verticalment de manera ascendent o descendent (escorçant la longitud del tub), per tal de

trobar l'alçada idònia del gresol que es correspon amb la zona del forn amb el gradient tèrmic axial més adient per a la realització del creixement.

Gresols

Els gresols utilitzats en el present treball han estat de platí pur. La baixa reactivitat del platí amb els òxids utilitzats per obtenir KGW assegura la no contaminació de platí en els cristalls obtinguts. Segons els casos s'han utilitzats gresols de diferents característiques: cilíndrics amb un diàmetre de 50 mm, alçada de 65 mm i volum 125 cm^3 , o bé cònics, amb un diàmetre superior i un diàmetre inferior de 35 mm i 20 mm respectivament i una alçada de 35 mm, per tant presenta un volum més reduït de 25 cm^3 .

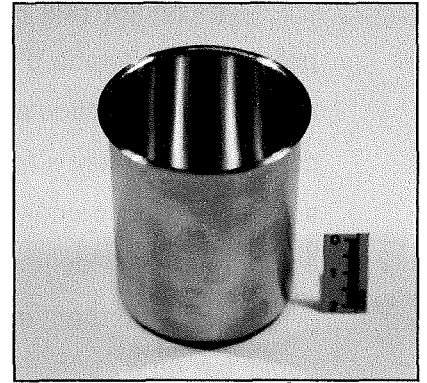


Figura 2.4- Fotografia d'un gresol del tipus cilíndric utilitzat.

Agitació

L'agitació en aquests creixements ve donada per la rotació del germen. El germen està suportat per una barra d'alúmina, i aquesta connectada a un suport connectat a un motor, que li proporciona el voltatge adequat per aconseguir la rotació desitjada. La rotació utilitzada ha estat de 60 rpm.

La rotació del germen inicialment i del monocristall després durant el seu creixement té com a objectius aconseguir un règim que eviti o si més no, minimitzi la generació d'estriacions i la nucleació espontània. La rotació ha de garantir una totalitat del líquid en moviment, creant així una homogeneïtzació òptima, a més de velocitats més elevades a la zona propera a la interfase sòlid-líquid i una no existència d'empobriment de l'aportament d'unitats de creixement.



Figura 2.5- Fotografia d'un germen lligat amb fil de Pt a la barra d'alúmina.

2.2- TALL I POLIT DE MOSTRES MONOCRISTAL·LINES: TÈCNiques I EQUIPAMENT EXPERIMENTAL.

Preparació de mostres per microscòpia electrònica

Inicialment s'escull un fragment del monocristall que es vol analitzar, és important que no hi hagi impureses o defectes de creixement en aquest fragment, ja que això podria emmascarar el resultat de EPMA; també és necessari; en el cas d'anàlisis dels monocristalls crescuts amb germen, evitar la zona de la proximitat del germen (degut al fenomen de difusió dels àtoms en l'interfase a l'inici del procés de creixement, ja que no sempre el germen és de la mateixa

substància que el monocristall crescut). S'inclou aquest fragment de monocristall en resina de polièster Ortoftàlica. Aquesta resina mesclada amb el seu catalitzador s'aboca en un recipient de plàstic cilíndric. Aproximadament després d'un període de temps de 12h, el catalitzador haurà fet efecte solidificant la resina per tal de passar al procés de mecanització.

El primer pas és un desvastat mitjançant la polidora DAP-7 de la casa Struers. Aquesta polidora està dotada d'un capçal rotatori que permet dues rotació simultànies i en sentit invers, una rotació del disc circular i una altre rotació del braç que suporta les mostres. Sobre aquest disc circular, inicialment s'hi té paper de vidre de carbur de silici. Per tal de que les mostres no estiguin sotmeses a un procés de calentament es fa necessari l'ús d'un refrigerant. Normalment s'utilitza aigua, i en el cas de mostres solubles en aigua s'utilitza un dissolvent orgànic.

Posteriorment es realitza un polit amb pols de diamant de 3 μm , substituint el disc circular de paper per un d'específic ruixat amb l'spray DP-spray de la casa Struers. Durant el polit de diamant s'utilitza un altre líquid refrigerant, en aquest cas és lubricant MGS, un oli ultrarefinat de la casa Presi. Depenent de la qualitat del polit que presenta en aquest moment la mostra, es pot passar a polir amb pols de diamant de 1 μm . En tot moment es comprova aquesta qualitat del polit mitjançant observació visual a través del microscopi. Resta un procés de neteja per eliminar els diferents líquids refrigerants. No es pot utilitzar acetona ja que la resina de polièster que ha estat utilitzada és soluble amb acetona (L'alta solubilitat d'aquesta resina en acetona permetria la recuperació de la mostra si fos necessari), per tant es neteja amb el dissolvent orgànic. Es finalitza tot el procés, amb una neteja molt lleugera amb alcohol.

Degut a que els monocristalls que es volen analitzar són pobres com a conductors elèctrics s'han de recobrir d'una capa fina de material conductor que pot ser carboni o or. Això evita una acumulació de càrrega a la superfície de la mostra durant els anàlisis per microscòpia electrònica.

Preparació de mostres per caracterització òptica

Per tal de caracteritzar òpticament el cristall, és tant important la seva obtenció com l'adequada preparació de les mostres. Per tal de fer un tall orientat a les mostres s'utilitza el goniòmetre portamostres, fotografiat a la figura 2.6, que permet orientar el cristall mitjançant el gir de dos angles. El talls en les mostres es realitzen utilitzant discs de serra de diamant de 0.12 mm de gruix, 0.25 mm de doblada. El procés de polit es realitza mitjançant un anell de planitud amb JIG de la casa Logitech (Model Logitech PM5), que és una polidora de braç oscil·lant, representat a la figura 2.7. Aquest braç oscil·lant permet donar-li una rotació i un pes graduables segons la duresa del material que es vol polir i també possibilita l'ús de diferents substàncies abrasives. La qualitat del polit s'observa controlant diferents paràmetres com són: la rugositat, controlada a través de l'observació amb microscopi òptic petogràfic, la planitud de la mostra que s'observa a través de l'autocol·limador (difusió del feix del làser) i el plano-paral·lelisme de les cares de la mostra que es controla observant les dues diferents reflexions de les cares també amb el autocol·limador.

En el cas del KGW (duresa de 4.5 mohs) s'utilitza com a substància abrasiva una dissolució d'òxid d'alumini (duresa de 7 mohs) amb una rotació de 10 rpm i un pes variable entre 60-120 g. Per aconseguir un polit de $0.3 \mu\text{m}$ el poliment es realitza sobre un disc de poliuretà. El canvi de disc permet incrementar la qualitat del polit, podent arribar a polits de qualitat làser de $0.1 \mu\text{m}$, on el líquid abradiu és una suspensió en oli de partícules de diamant de $0.1 \mu\text{m}$ i el disc és una superfície de vellut.

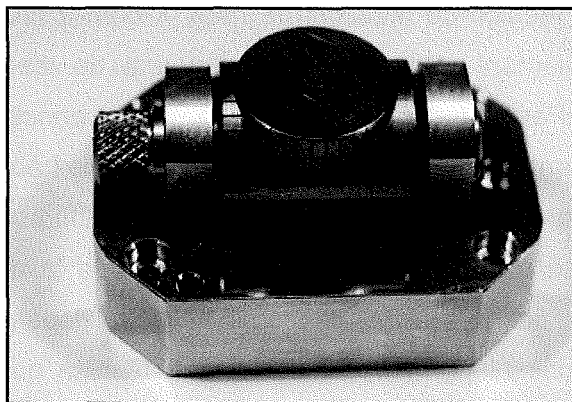


Figura 2.6- Goniòmetre portamostres.

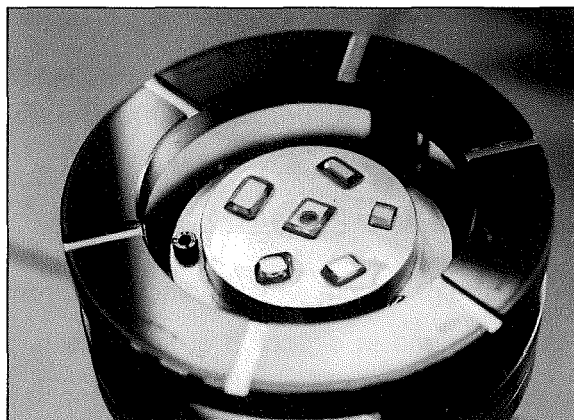
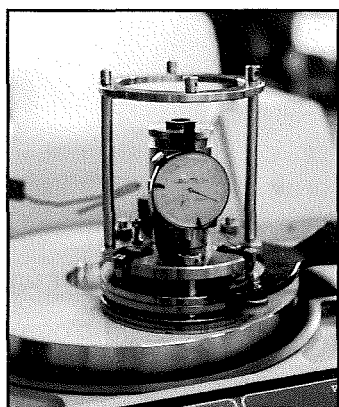


Figura 2.7- Suport de polit de precisió.

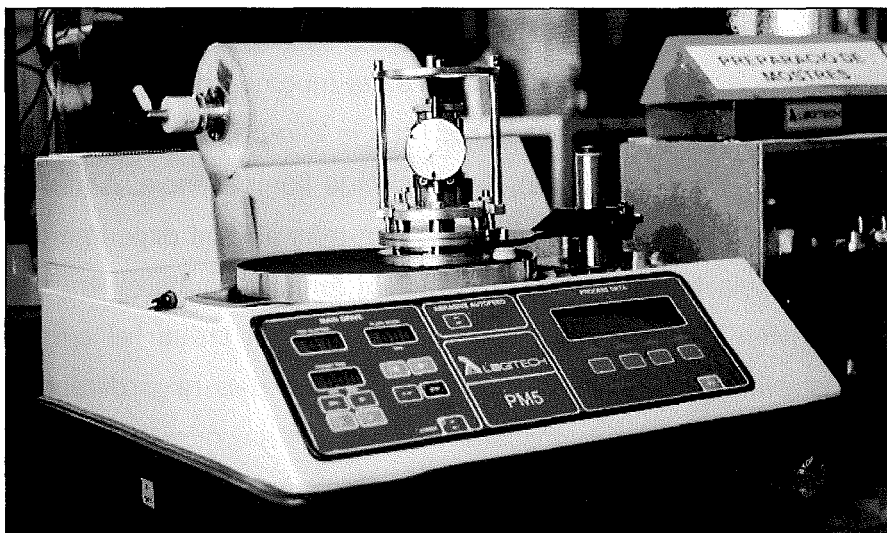


Figura 2.8- Polidora de braç oscil·lant (JIG).

2.3- CARACTERITZACIÓ DE LES MOSTRES MONOCRISTAL·LINES: TÈCNiques I EQUIPAMENT EXPERIMENTAL.

La caracterització del KGW i dels seus derivats engloba diferents camps i per tant també moltes diferents tecnologies. Inicialment s'introdueixen aquí les tècniques utilitzades per la identificació d'aquest material i estudi de la seva estructura. En aquest primer apartat, s'aprecia la supremacia de la tècnica de difracció de raigs X com a tècnica de gran poder de caracterització estructural i àmpliament utilitzada, i per tant una de les millor opcions per aquests tipus de caracteritzacions. Per l'estudi morfològic s'han utilitzat principalment tècniques de visualització, per tal de facilitar la identificació de les cares presents en els hàbits morfològics estudiats.

Per altra banda, les tècniques d'anàlisi quantitatiu són nombroses i en alguns casos poden ser equivalents. La utilització en el present treball de la microscòpia electrònica com a tècnica quantitativa es justifica ja que les concentracions de dopatge a analitzar estan dins els límits de detecció de la tècnica, i a més a més és una tècnica no destructiva que permet analitzar les mostres sense cap tractament químic previ.

2.3.1- Tècniques estructurals: Difracció de raigs X.

Fonament teòric de la difracció de raigs X

Els raigs X com a tota radiació electromagnètica estan caracteritzats per un vector d'ona \vec{k} , el qual ens dona la direcció i el sentit de la propagació. La seva longitud d'ona característica es situa en el rang de $0.1 < \lambda < 10 \text{ \AA}$. El descobriment dels raigs X va tenir lloc l'any 1895 per Conrad Röntgen [1]. Disset anys més tard, l'any 1912, Von Laue i col. [2] van descobrir la propietat de la difracció quan els raigs X passaven a través de la xarxa cristal·lina.

De la interacció dels raigs X i el material cristal·lí, sorgirà llum en algunes poques direccions i en totes les altres s'observarà ombra, això és el fenomen de la difracció. Dins el fenomen de la difracció, tenen lloc diferents processos com són la difracció elàstica d'ordre 0, la difracció elàstica d'ordres superior (o difracció difusa), l'absorció i la fluorescència. Aquest apartat es centra en la difracció elàstica d'ordre zero, que és el fenomen més utilitzat experimentalment. Es pot descriure com el procés on els raigs incidents i difractats tenen la mateixa energia i per tant, els fotons emesos sol canvien la seva direcció de propagació en creuar el cristall. La informació sobre l'estructura cristal·lina vindrà donada per les direccions dels raigs difractats (Llei geomètrica) i per les seves intensitats (Llei de les intensitats).

La llei geomètrica, bàsicament es pot expressar en dues equacions, la primera ens descriu la conservació d'energia del fotó en la difracció elàstica d'ordre 0, ens indica que el mòdul del vector d'ona difractat té el mateix mòdul que el de l'incident.

$$k_i = k_d = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{eq. 2.1})$$

on k_i és el vector d'ona de la radiació incident i k_d és el vector de la radiació difractada.

La segona equació és conseqüència de que el cristall és un medi periòdic,

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{r}_{hkl}^* \quad (\text{eq. 2.2})$$

on $\vec{r}_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$, és la xarxa recíproca, és a dir, el conjunt de vectors perpendiculars a tots els plans reticulars (hkl) de la xarxa directe. El lloc geomètric que representa el conjunts de vectors difractats descrits per aquesta primera equació es correspon a una esfera de radi el mòdul de la radiació incident i difractada, anomenada esfera d'Ewald.

Per a que es compleixi aquesta segona equació, els únics punts de l'esfera d'Ewald que representen vectors d'ona difractats coincidiran amb un punt de la xarxa recíproca (definint l'origen de la xarxa recíproca com l'extrem del vector d'ona incident). Aquest mètode per determinar les direccions dels raigs difractats s'anomena construcció d'Ewald.

A partir de l'equació 2.2, es pot deduir la coneguda llei de Bragg. Si s'anomena l'angle que formen els vectors d'ona incident i difractat, 2θ , tenint en compte que el mòdul del vector d'ona del raig incident és igual a la inversa de la seva longitud d'ona i elevant l'expressió 2.2 al quadrat, es pot escriure

$$\frac{1}{\lambda^2} - 2 \frac{1}{\lambda^2} \cos(2\theta) + \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (\text{eq. 2.3})$$

i operant s'arriba a l'expressió de la llei de Bragg

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{eq. 2.4})$$

λ = longitud d'ona de la radiació incident. Depèn del tub de raigs X del qual disposa l'equip utilitzat.

d_{hkl} = distància entre plans d'una família de plans cristal·logràfics (hkl).

L'expressió de la llei de Bragg, s'obté d'elevat al quadrat una expressió vectorial, per tant aquesta equació perd informació de la llei geomètrica de la difracció, és a dir, és una llei monodireccional.

La llei de Bragg es pot entendre mitjançant un símil òptic on els diferents plans reticulars actuarien com a miralls (tenint en compte dues importants diferències entre aquest símil òptic basat en la reflexió i la difracció en els cristall: la primera és que la difracció d'un raig de llum per part d'un cristall té lloc al llarg del camí del raig incident, mentre que la reflexió sol té lloc en la superfície, i la segona, que la difracció dels raigs X monocromàtics sol tenen lloc quan els angles d'incidència satisfà la llei de Bragg, mentre que la reflexió de la llum visible té lloc sigui quin sigui l'angle d'incidència).

Com ja s'ha dit anteriorment, la intensitat dels raigs difractats portarà informació sobre els posicions dels àtoms, això s'expressa com

$$I(hkl) = k |F_{hkl}|^2 \quad (\text{eq. 2.5})$$

F_{hkl} és el denominat factor d'estructura. Si considerem que l'àtom no està en una posició fixa, és a dir, presenta una agitació tèrmica entorn de la seva posició \vec{r}_j amb una probabilitat d'amplitud de vibració u igual a $P(u)$, es pot expressar el factor d'estructura com

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \exp(-\vec{h} U_j \vec{h}) \quad (\text{eq. 2.6})$$

on f_j és el factor de difusió atòmica de l'àtom j i \vec{r}_j és el vector de posició de l'àtom j . L'exponencial $\exp(-\vec{h} U_j \vec{h})$ es denomina factor de temperatura i U és la matriu dels coeficients d'agitació tèrmica. El factor d'estructura és la transformada de Fourier de la densitat electrònica d'un cristall; gràcies a aquest fet mesurant totes les intensitats difractades per un cristall es pot localitzar la posició atòmica de tots els àtoms d'un cristall. La determinació d'una estructura cristal·lina consisteix en aquest procés^[3].

2.3.1.1- Difracció de raigs X de monocristall.

En les tècniques de difracció de raigs X de monocristall, per tal de mesurar totes les intensitats de difracció es canvia l'orientació relativa d'un sol cristall respecte del feix incident. El nombre d'intensitats que es poden mesurar es correspon a tots els punts de la xarxa recíproca existents dins el volum d'una esfera de radi $2/\lambda$, aquest nombre de intensitats N es pot calcular mitjançant l'expressió:

$$N = \frac{32\pi V}{3\lambda^3} \quad (\text{eq. 2.7})$$

on V és el volum de la xarxa directe. El resultat de les mesures de difracció de raigs X de monocristall, és un llistat de reflexions, normalment de l'ordre de milers, cadascuna amb els seus índexs hkl i la intensitat mesurada. La gran avantatge d'aquesta tècnica, es que permet recollir un extens nombre de dades per tal de resoldre l'estructura cristal·lina.

Equipament experimental

L'equipament utilitzat per aplicar aquesta tècnica ha estat un difractòmetre de monocristall CAD4 Enraf- Nonius, amb radiació monocromàtica de Molibdè disponible als serveis científics-tècnics de la Universitat de Barcelona. És un difractòmetre de quatre cercles, això possibilita realitzar tres moviments en el cristall.

2.3.1.2- Difracció de raigs X de pols.

La tècnica d'anàlisi de difracció de raig X de pols ens permet identificar la substància que s'analitza i determinar els paràmetres de xarxa cristal·lina de la mateixa. Les tècniques de difracció de raigs X de pols tenen com a base teòrica la llei de Bragg.

La tècnica de difracció de pols és una tècnica no destructiva. En el mètode de pols el cristall es redueix a una fina pols utilitzant un morter d'àgata. D'aquesta manera, es treballa sobre molts monocristalls perfectament desorientats de forma que un vector (hkl) en comptes de tenir una direcció concreta en l'espai, pugui tenir totes les orientacions possibles en l'espai. Amb aquesta tècnica, cada vector de la xarxa recíproca està representat per una esfera de radi el mòdul del vector (hkl) que interacciona amb l'esfera d'Ewald, donant cercles concèntrics. Per tant, tots els (hkl) que tinguin el mateix mòdul (espaiat reticular) col·laboren amb el mateix cercle de difracció [3].

Els diagrames de difracció de pols són característics d'una substància, i per tant en permeten la seva identificació. A partir de l'obtenció d'un difractograma amb totes les reflexions possibles tot variant l'angle 2θ , es pot comparar amb altres difractogrames catalogats en bases de dades JCPDS [4], la qual cosa permet la identificació de les espècies cristal·lines.

Utilitzant aquesta tècnica de difracció de pols, juntament amb una cambra d'alta temperatura, es pot caracteritzar el procés de dilatació tèrmica del material, les seves possibles transicions de fase i fins i tot arribar a caracteritzar el seu punt de fusió. Ja que quan el material KGW es dilata, els paràmetres de xarxa augmenten, i com a conseqüència els espaiats d_{hkl} augmenten i els seus corresponents angles de Bragg disminueixen. Enregistrant aquests canvis es pot calcular el canvi dels paràmetres i per tant el tensor de dilatació tèrmica.

El difractòmetre de pols utilitzat en el present treball és un difractòmetre θ - θ i s'hi utilitza la geometria de Bragg-Brentano. En aquesta geometria, la mostra policristal·lina té una cara o superfície plana a sobre de la qual es fa la difracció. El detector i l'emissor estan orientats en tot moment en posicions simètriques respecte la normal al pla de la mostra. Emissor, mostra i detector estan orientats vers el centre de la mostra ocupant tres posicions consecutives a damunt d'una circumferència. Aquesta disposició assegura les mateixes condicions de Bragg per a punts situats dins una certa zona extensa de la mostra, per tant el detector recull els raigs emergents dels diferents punts. Les posicions i orientacions del detector i l'emissor van variant de forma sincronitzada mantenint les posicions simètriques. D'aquesta manera s'obté un espectre discret de les reflexions corresponents a famílies de plans paral·lels a la superfície de la mostra a mesura que l'emissor i el detector recorren els diferents valors de l'angle 2θ .

Equipament experimental

L'aparell utilitzat en el decurs d'aquesta tesis en els estudis de difracció de pols ha estat l'aparell *D-5000 diffractometer (Bragg-Brentano parafocusing geometry)* de la casa Siemens amb

la configuració θ - θ . Aquest equipament es troba disponible al Servei de Recursos Científics de la URV. Aquest equip disposa d'un tub de raigs X de Cu, per tant les radiacions incidents utilitzades són la $K\alpha_1$ ($\lambda_1 = 1.540560 \text{ \AA}$) i la $K\alpha_2$ del Cu ($\lambda_2 = 1.544390 \text{ \AA}$).

La cambra d'alta temperatura (Anton-Paar HTK10) utilitzada en el procés de caracterització tèrmica, està connectada a un termoparell i aquest a un processador que permet programar diferents rampes tèrmiques. El suport on es situa la mostra és de platí i en alguns casos, la mostra es mescla amb una petita quantitat de pols d'un estàndard de Silici ^[5] del qual la difracció i comportament tèrmic són coneguts i es pot utilitzar com a observador de la qualitat de l'experiment.

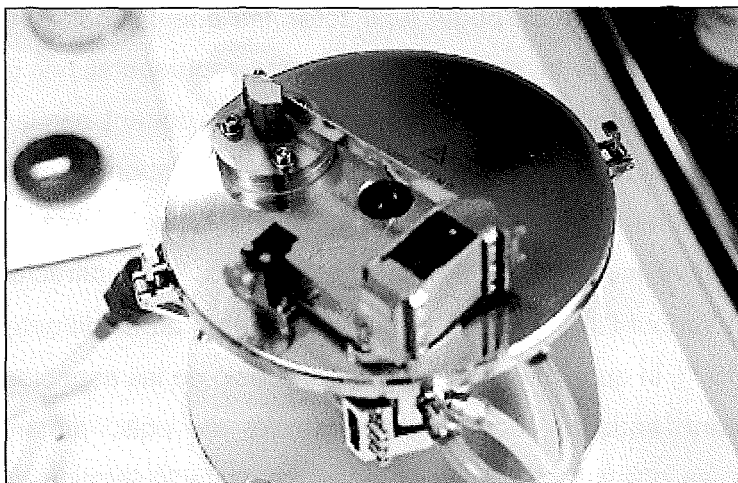


Figura 2.9- Fotografia de l'aspecte extern de la cambra d'alta temperatura.

Metodologia de càlcul de paràmetres. Mètode de Rietveld

El programa utilitzat en el present treball s'anomena *Fullprof* ^[6] i està basat amb la metodologia de Rietveld ^[7].

El mètode de Rietveld és àmpliament reconegut per ser l'única metodologia per als anàlisis estructurals de gairebé tota classe de materials cristal·lins que no siguin accessibles com a monocristall. El seu principal objectiu és refinar estructures cristal·lines.

En el procés de Rietveld és dur a terme un afinament per mínims quadrats, fins que s'obté el millor ajust entre el perfil observat de difracció i el perfil calculat basat simultàniament en models refinats d'estructura, efectes de difracció òptics i factors instrumentals i altres característiques de les mostres són simulades a través d'un model. Una de les principals característiques d'aquesta metodologia, és que durant el procés d'afinament, estan interactuant els processos de coneixement d'estructura i localització de les intensitats observades de les difraccions de Bragg individuals parcialment solapades. Degut a que és un mètode d'afinament d'estructures, és molt important utilitzar un bon model de sortida.

El perfil de difracció consta de valors numèrics de intensitat y_i , per cada increment d'angle de difracció 2θ , dada i .

El millor ajust és per mínim quadrats a tots els y_i de manera simultània. La quantitat minimitzada en el refinament de mínims quadrats és el valor residual S_y

$$S_y = \sum_i \frac{1}{y_i} (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{eq. 2.8})$$

on y_i és la intensitat observada en la mesura i i y_{ci} és la intensitat calculada.

Un perfil de difracció de pols d'un material cristal·lí es pot interpretar com un conjunt de perfils difractat individuals, cada un dels quals té: una alçada de pic, la posició del pic, l'amplitud, cues que decauen gradualment a partir de la distància de la posició del pic i una àrea integrada que és proporcional a la intensitat I_{hkl} . I_{hkl} és proporcional al valor absolut al quadrat del factor d'estructura $|F_{hkl}|^2$. En tots els perfils de difracció de pols no estan totalment ben resolts, si no que acostumen a estar solapats uns amb els altres.

Les intensitats calculades estan determinades a partir dels factors de forma calculats a partir del model estructural més el fons

$$y_{ci} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (\text{eq. 2.9})$$

on S és el factor d'escala. L_{hkl} conté els factors de Lorentz, de polarització i de multiplicitat, ϕ és la funció perfil de reflexió, P_{hkl} és la funció d'orientació preferencial, A és el factor d'absorció, F_{hkl} és el factor d'estructura per la reflexió de Bragg hkl i y_{bi} és la intensitat del fons a la mesura i . El procés de minimització per mínims quadrats es resol a través d'equacions normals que involucren derivades de totes les intensitats calculades respecte els diferents paràmetres afinables. A la taula 2.1 es mostren els paràmetres que es poden afinar simultàniament.

Taula 2.1- Paràmetres afinables en el mètode Rietveld.

Per cada fase present

x_j, y_j, z_j (coordenades de posició), B_j (paràmetre isòtrop tèrmic), N_j (factor d'ocupació)

S , Factor d'escala

U, V, W , Paràmetres d'amplitud de pic

$a, b, c, \alpha, \beta, \delta$ (Paràmetres de cel·la unitat)

B (Factor de temperatura total)

Paràmetres Individuals tèrmics anisòtrops

Orientació preferent

Mida cristal·lina i microtensió

Extinció

Globals

Zero

Perfil instrumental

Asimetria del perfil

Fons
 Longitud d'ona
 Desplaçament de la mostra
 Transparència de la mostra
 Absorció

La intensitat de fons calculada, y_{bi} , normalment es pot obtenir a través d'una funció de fons refinable d'origen fenomenològic.

Les funcions de perfil de reflexió ϕ aproximen l'efecte de factors instrumentals i alguns efectes de factors de la mostra com podrien ser aberracions degudes a absorció, desplaçaments...etc. Funcions analítiques del perfil de reflexió són accessibles en el programa de Fullprof com són: diferents funcions pseudo-Voigt, funció Pearson VII...etc. Durant els refinaments d'aquest treball s'ha utilitzat la funció de pearson-VII, que introdueix un altre paràmetre (M) que presenta una dependència angular amb 2θ

$$M(2\theta) = M_0 + \frac{100X}{2\theta} + \frac{10000Y}{2\theta^2} \quad (\text{eq. 2.10})$$

on X, Y i M_0 on són paràmetres per ajustar.

L'amplada del pic està modelada per tres paràmetres refinables que són: U, V i W.

L'orientació preferent sorgeix quan en la mostra existeix una tendència a estar orientada preferentment d'una manera. Aquest fet produeix sistemàtiques distorsions de les intensitats tractades, que poden ser corregides o modelades matemàticament per funcions d'orientació preferent.

Criteri de bon ajust

El afinament es porta a terme fins que el residual S_y es minimitza en cert sentit. És important tenir diferents criteris per saber quan l'ajust és correcte, per tant es creen indicadors numèrics que proporcionen aquesta informació en cada cicle de l'ajust, són els R-valors.

El R_F , relacionat amb el factor d'estructura, i el R_B , R-Bragg estan basats en les intensitats de Bragg deduïdes amb l'ajuda del model utilitzat, per tant són un criteri de com s'adapta el model de sortida utilitzat amb el perfil de difracció experimental.

$$R_F = \frac{\sum_i \left| (I_{hkl,obs}(2\theta_i))^{1/2} - (I_{hkl,calc}(2\theta_i))^{1/2} \right|}{\sum_i (I_{hkl,obs}(2\theta_i))^{1/2}} \quad (\text{eq. 2.11})$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{hkl,obs}(2\theta_i) - I_{hkl,calc}(2\theta_i)|}{\sum_i I_{hkl,obs}(2\theta_i)} \quad (\text{eq. 2.12})$$

També els criteris d'ajust corresponents R_p del perfil i el R_{wp} del perfil ponderat; des d'un punt de vista totalment matemàtic, el R_{wp} és el que millor reflectirà el progrés de l'afinament, ja que el seu numerador és el residual que s'està minimitzant.

$$R_p = \frac{\sum_i |(y_i(2\theta_i) - y_{ci}(2\theta_i))|}{\sum_i y_i(2\theta_i)} \quad (\text{eq. 2.13})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i [\omega(2\theta)_i (y_i(2\theta_i) - y_{ci}(2\theta_i))^2]}{\sum_i [\omega(2\theta)_i (y_i(2\theta_i))^2]}} \quad (\text{eq. 2.14})$$

Finalment, el R_e esperat ens proporciona una referència del valor mínim que es pot assolir en les condicions experimentals de presa de difractograma utilitzades.

$$R_e = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{eq. 2.15})$$

Un altre criteri numèric és la χ (també anomenat S), la bondat de l'ajust, un valor de χ igual o més petit de 1.3 es considera satisfactori. χ és el quocient entre el R_{wp} i el R_e .

$$\chi = \frac{\sum_i \omega(2\theta)_i (y_i(2\theta_i) - y_{ci}(2\theta_i))^2}{N - P + C} = \left[\frac{R_{wp}}{R_e} \right] \quad (\text{eq. 2.16})$$

Els indicadors de precisió dels refinaments de Rietveld són les desviacions estàndard σ_j en el paràmetre j calculades com

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (\text{eq. 2.17})$$

on M_{jj}^{-1} és l'element diagonal de la matriu inversa, N és el nombre d'observacions (nombre de y_i utilitzats) P és el nombre de paràmetres ajustats i C és el nombre de constriccions aplicades [8].

2.3.2- Tècniques morfològiques.

2.3.2.1- Microscòpia òptica de reflexió.

Fonament teòric

La microscòpia òptica de reflexió consisteix en el fet que la llum visible del sistema d'il·luminació incideix normalment a la superfície, simultàniament la visió a través de l'objectiu també és normal. Aquesta configuració de trajectòries fa que la imatge reflectida que es veu al

microscopi tingui un alt nivell d'il·luminació i no presenti ombres. És una tècnica no destructiva d'aplicació immediata.

Equipament experimental

S'ha utilitzat un microscopi Olympus BH-2 que es troba al laboratori de Física Cristal·lografia de Materials de la Universitat Rovira i Virgili.

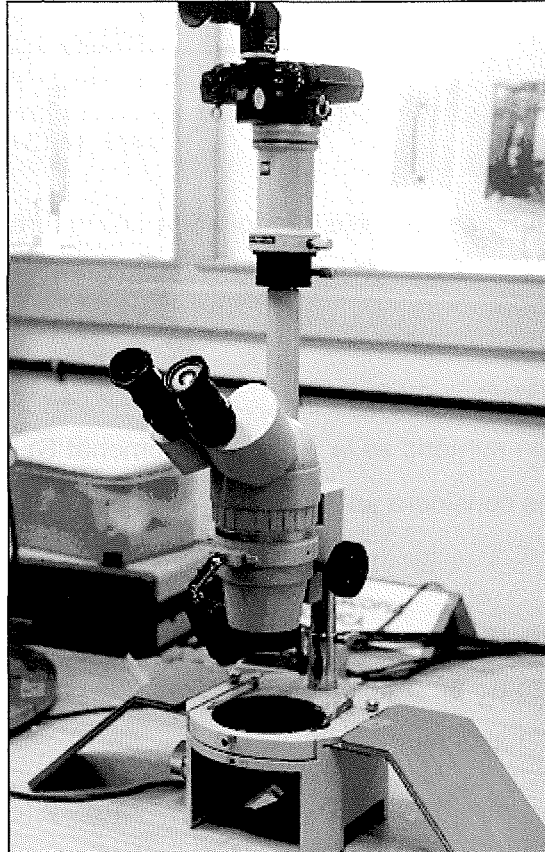


Figura 2.10- Fotografia del microscopi Olympus BH-2 .

2.3.2.2- Microscòpia electrònica de rastreig.

Fonament teòric

En aquesta tècnica, un feix molt fi d'electrons generat en una columna col·limadora recorre la superfície de la mostra. L'energia dels electrons incidents és alta, al voltant de 5-20 keV i provoca fenòmens electrònics sobre la zona on incideix; un dels quals i el que s'aprofita en aquesta tècnica és l'emissió d'electrons secundaris. Aquest electrons secundaris són els que majoritàriament es detecten per tenir la informació de la superfície bombardejada pel electrons primaris. Els electrons secundaris, presenten una escassa energia (<50 eV) i sol es detecten els provinents de la capa més externa de la mostra i són recollits per un detector situat de manera lateral. El rastreig que s'efectua és sincrònic amb el d'un tub de raigs catòdics. La formació de quantitats diferents

d'electrons secundaris segons quina sigui la topografia de la mostra, modularà la intensitat del feix del tub de raigs catòdics. El senyal que proporciona, després d'un tractament, es reproduïx en una pantalla, de tal manera que els detalls topogràfics seran diferències de intensitat en els punts corresponents a la pantalla. Mitjançant aquesta metodologia es poden obtenir imatges amb 20 a 3 x 10⁴ augments. Aquesta tècnica es coneix també com a tècnica SEM (Scanning Electron Microscopy).

En mostres polides, és convenient l'ús de la detecció d'electrons retrodispersats en lloc dels secundaris. Els electrons retrodispersats són aquells que per interacció de Rutherford amb els nuclis de la mostra, surten en un angle proper als 180°. El nombre d'electrons retrodispersats emesos és una funció molt sensible al nombre atòmic mitjà de la mostra.

Equipament experimental

L'equipament utilitzat en l'aplicació d'aquesta tècnica ha estat un microscopi electrònic Jeol JSM 6400. Aquest aparell permet treballar amb feixos d'electrons amb valors energètics fins a 35 keV.

En el cas de mostres cristal·lines de naturalesa aïllant, s'han de recobrir d'un material conductor que permeti la descàrrega dels electrons incidents. El recobriment d'or s'efectua per un equipament Bal-Tec SCD004, disponible en el servei de Recursos Científics de la URV.

2.3.3- Tècniques d'anàlisis quantitatiu per microscòpia electrònica.

Els conceptes teòrics bàsics en que es basen els anàlisis quantitius per EPMA (Electron Probe Microanalysis) es troben a la tesis de Raymond Castaing, 1951. El principal mode d'operació utilitza el fet que la mostra està dins el microscopi (potser del tipus TEM o bé SEM) i bombardejada amb electrons d'alta energia, es produeix una generació de raigs X. L'anàlisis microquímic es basa en la mesura d'aquests raigs X generats pel feix direccional i fi d'electrons produïts per una àrea petita de la mostra polida. Aquests raigs X són detectats i caracteritzats per un espectròmetre que pot ser del tipus: EDS (Energy Dispersive Spectrometer) on s'escombra l'energia, CDS (Crystal Diffracting Spectrometer), també anomenat WDS, (Wavelength Dispersive Spectrometer) on s'escombra la longitud d'ona, d'aquesta manera s'identifiquen els elements presents a la mostra. La composició química es determina comparant la intensitat dels raigs X de l'estàndard de composició coneguda amb els obtinguts amb la mostra problema i corregint els efectes d'absorció, nombre atòmic i fluorescència en la mostra. Les línies d'emissió de raigs X són en general independents de l'estat químic de l'element en la mostra, per tant es parla d'un microanàlisis elemental.

Fonament teòric

La tècnica EPMA es basa en les anàlisis de les longituds d'ona dels raigs X característics emesos pels elements d'un sòlid sota l'efecte d'un feix incident d'electrons mitjançant un espectròmetre dispersiu en longitud d'ona. Permet realitzar anàlisis quantitatives d'elements lleugers a partir del Beril·li ($Z > 4$) amb concentracions superiors a les 20 ppm. La composició del material es determina a l'escala del microscopi amb precisió relativa 1-3%. Aquesta tècnica és altament sensible per la detecció d'elements lleugers com poden ser Be, B, C, N, O i F. Un computador i un microprocessador de control de l'instrument on es disposa la mostra permeten l'adquisició de les dades d'una manera automàtica, en forma d'escombratge lineal o bé un escombratge sobre una àrea. La seva sensibilitat permet la disminució de l'energia del feix incident, reduint així el volum d'excitació de la mostra. Els raigs X s'exciten a partir d'un volum petit, de l'ordre de poques micres cúbiques.

En les anàlisis quantitatives amb *microprobe* juntament amb SEM, s'utilitzen intensitats de corrent de l'ordre de 0.1-300 nA en un àrea de feix de diàmetre 1 μm. Tot i això, el volum actiu de la mostra estarà determinat per la dispersió dels electrons incidents en la mostra juntament amb el diàmetre del feix d'electrons.

L'emissió de raigs es dispersa segons la longitud d'ona, mitjançant la difracció sobre els diferents tipus de cristalls dispersors o analitzadors. L'espectrofotòmetre s'ajusta a una banda característica d'emissió de l'element a mesurar. D'aquesta manera en l'anàlisi quantitatiu, al detector només li arriben els fotons seleccionats que han estat emesos en la corresponent λ als centres dels pics característics dels elements a analitzar i així s'eviten interferències d'altres pics.

És convenient utilitzar les línies K per elements amb $Z < 35$ i per elements pesats amb $Z > 35$ utilitzar les línies L. L'energia òptima de l'excitació K en els elements pesats és massa elevada i per tant s'han d'usar les línies L. Els símbols K, L i M corresponen als valors dels principals nombres quàntics $n=1, 2$ i 3 respectivament, mentre que els símbols α i β , corresponent a l , nombre quàntic del moment angular. Es troba a la bibliografia una certa problemàtica en la mesura de les línies M, i aquesta problemàtica es veu incrementada en les línies M de lantànid^[9], ja que presenten un tipus de línia d'absorció anòmala. Aquest fet té lloc en els lantànids perquè aquests elements tenen les capes interiors incompletes i aquestes capes són les que prenen part en la generació de raigs X^[10].

La concentració en la mostra (C_M) es determina pel comptatge de fotons després d'una adequada correcció pel mètode ZAF (nombre atòmic, absorció i fluorescència secundària)^[11].

$$\frac{I_M}{I_P} = \frac{C_M}{C_P} \times ZAF \quad (\text{eq. 2.18})$$

I_M i I_P són les alçades de pic mesurades experimentalment de la mostra i el patró respectivament, i la C_P és la concentració coneguda de l'element a mesurar en el patró utilitzat. Aquesta tècnica presenta una precisió elevada al voltant del 2 % de la composició, posseeix també una resolució espacial al voltant de 1 μm i una resolució espectral de 6-30 eV. L'error associat a

l'efecte instrumental s'elimina per comparació de la intensitat que dona en les mateixes condicions un patró que conté l'element d'interès en una concentració o fracció massica coneguda. És una tècnica molt sensible a les condicions de la mostra per tant es fa necessari un polit perfecte, amb alineació perfecte de tota la superfície i recobriment de carboni distribuït uniformement amb un gruix 200 Å. És una tècnica d'anàlisi no destructiva i en el present treball s'ha utilitzat per mesurar quantitativament la concentració real de dopatge en els monocristalls.

Equipament experimental

L'aparell utilitzat en el transcurs del present treball per portar a terme els anàlisi d'EPMA és del model CAMECA SX50 MICROPROBE ANALYSER. Aquest equipament consta de 4 espectròmetres WDS amb diversos cristalls analitzants diferents. Els cristalls analitzants són: LIF (Lithium fluoride, 200), TAP (Thallium phthalate Acid, 100), PET (Pentaery thritol, 002) i multicapes d'element lleuger/element pesat, PC0, PC1, PC2 i PC3. Aquests cristalls analitzants permeten un rang de mesura de $\lambda=1-24$ Å.

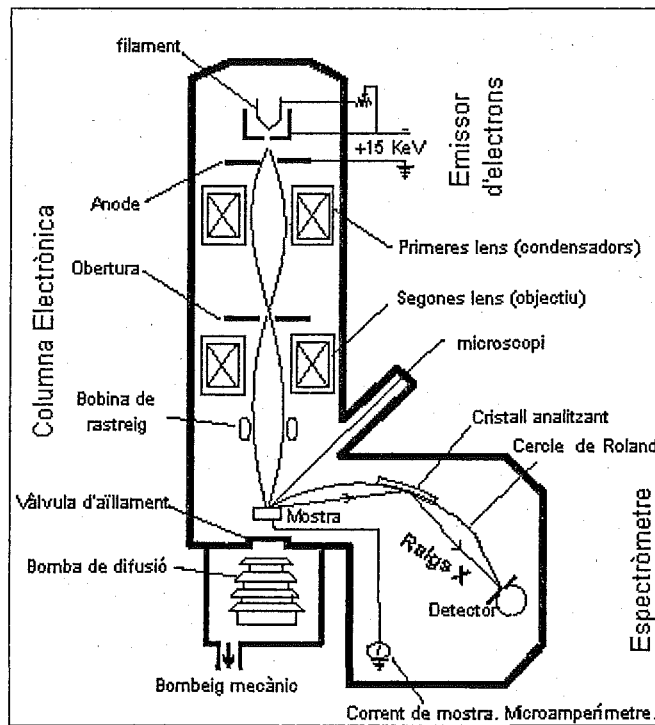


Figura 2.11- Esquema transversal d'un equipament experimental d'EPMA ^[12].

El detector de raigs X és un comptador de gas proporcional, que consisteix en un tub ple de gas argó: metà (90:10) amb un filament coaxial sotmès a un potencial de 1-2 kV en relació a la paret de fora del tub.

$$E_{R_c} = \sqrt{\left(\frac{R_p/T_p + R_b/T_b}{(R_p - R_b)^2} \right)_m + \left(\frac{R_p/T_p + R_b/T_b}{(R_p - R_b)^2} \right)_{std}} \quad (\text{eq. 2.19})$$

La varianza de les mesures pot ser definida com a 2σ , i el coeficient de la variació o també anomenat error relatiu o desviació relativa és

$$\sigma = E_{R_c} \times \% \text{ pes mostra} \quad (\text{eq. 2.20})$$

$$\varepsilon = \frac{2\sigma}{\% \text{ pes mostra}} \times 100 \quad (\text{eq. 2.21})$$

L'error relatiu, ε , s'expressa com un percentatge del valor promig.

Aquests anàlisis d'EPMA s'han utilitzat per mesurar les concentracions d'elements traces, per tant és decisiu conèixer el límit de detecció d'aquesta concentració en les condicions utilitzades d'anàlisis. El límit de detecció és funció del comptes deguts al fons en la mostra problema i els comptes del pic en l'estàndard. Es pot expressar com

$$LD = \frac{z\sqrt{2R_{fons}}}{K\sqrt{T_{fons}}} \quad (\text{eq. 2.22})$$

on K és

$$K = \frac{(R_{p, std} - R_{fons, std})}{\% \text{ pes std}} \quad (\text{eq. 2.23})$$

La velocitat de comptatge en el fons es determina a la mostra problema i K es determina pel patró. S'utilitzen els valors de $z=1.6$ per 95% de nivell confiança i $z=2.3$ pel 99% de nivell de confiança.

Paràmetres com el voltatge inicial del corrent o feix d'electrons o bé la intensitat aplicada a la mostra afecten el valor de límit de detecció. Augmentar el voltatge i la intensitat fan decreixer aquest últim valor ^[12].

2.3.4- Tècniques espectroscòpiques.

2.3.4.1- Absorció òptica.

Fonament teòric

Tant en els processos d'emissió com absorció, existeix una quantització en l'energia ($h\nu$) absorbida o emesa, que ve inicialment determinada per la relació o condició de Bohr

$$h\nu = E_f - E_i \quad (\text{eq. 2.24})$$

on E_i i E_f són l'energia de l'estat inicial i final del sistema respectivament. Aquest apartat es centra en l'absorció electrònica, que sorgeix de les transicions entre estats electrònics (simultàniament poden tenir lloc canvis entre els estats rotacional i rotacional-vibracional). Existeix una llei bàsica en el procés d'absorció de llum: Llei de Lambert o Bouguer, o bé llei de Beer. Bouguer, i més tard Lambert observaren que existia una relació exponencial entre la intensitat de llum transmesa i la doblada de material. Més tard, Beer va donar forma a aquest exponent relacionant-ho amb la concentració de l'espècie absorbent. Aquesta llei diu que la intensitat lumínica, I , després de travessar una mostra de doblada, d (cm), està descrita per

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{eq. 2.25})$$

on I_0 és la intensitat de la llum incident i α és el coeficient d'absorció òptica del medi (cm^{-1}).

Es defineix també un altre paràmetre òptic, s'anomena densitat òptica, DO (aquest paràmetre és de més fàcil accés experimental en els espectrofotòmetre de doble feix)

$$DO = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{eq. 2.26})$$

A partir de l'equació 2.25, s'obté fàcilment el coeficient d'absorció òptica del medi (que no depèn de d) mitjançant l'expressió

$$\alpha = DO \left(\frac{1}{d \log e} \right) \quad (\text{eq. 2.27})$$

Una altra dada espectroscòpica important que caracteritzarà el lantànid dins la matriu, és la secció eficaç de cada àtom o ió, σ ($\text{cm}^2/\text{àtoms}$), que es calcula a partir de la relació

$$\sigma = \frac{\alpha}{N} \quad (\text{eq. 2.28})$$

N = densitat de centres absorbents (àtoms / cm^3).

Equipament experimental

Espectrofotòmetre: L'aparell utilitzat per fer aquestes mesures és del model CARY-5E-UV-VIS-NIR spectrophotometer controlat pel software Cary WinUV de la casa VARIAN. És un espectrofotòmetre de doble feix, amb un rang espectral mesurable de 0.25 μm a 3.0 μm , amb densitats òptiques de 0 a 5. El feix òptic té forma rectangular amb una amplada fixa de 5.1 mm i una llargada que presenta dos opcions de 9.08 mm i de 13.35 mm. El disseny òptic de l'aparell es mostra a la figura 2.13. Aquest espectrofotòmetre mesura la llum que li arriba de dos canals diferents, I que és la intensitat del feix que travessa la mostra i la I_0 , intensitat del feix de referència que li proporciona el valor de la intensitat incident. La dada de sortida de l'aparell en l'absorció òptica és la densitat òptica.

L'aparell consta de diferents filtres per aïllar les diferents regions de longitud d'ona, de dos monocromadors capaços de separar 1200 línies / mm en la zona de l'UV - visible i 300 línies / mm

Metodologia experimental

Per realitzar aquestes mesures és important mantenir les mateixes condicions de mesura per tots els dopatges. Els paràmetres que caracteritzen el feix d'electrons utilitzat per fer les mesures han estat 40 nA d'intensitat i 25 kV de voltatge. Alts potencials milloren la relació pic/fons; però poden introduir una significant emissió secundària. El feix d'electrons de bombardeig està sotmès contínuament a un procés de control de la seva estabilitat de $\pm 0.1\%$ a una intensitat fixada.

A la taula 2.2 es resumeixen les condicions utilitzades en els anàlisis de EPMA al llarg d'aquest treball. En les mostres que s'han analitzat solament s'hi té l'oxigen com a element lleuger. Els elements lleugers es poden o bé mesurar directament o bé analitzar per diferència amb el total. En aquests anàlisis l'oxigen s'ha mesurat, no obstant en les condicions de bombardeig utilitzades, el voltatge és massa elevat per l'oxigen però necessari per mesurar la traça, és a dir, el dopatge. Degut a aquest fet, la correcció d'absorció en el cas de l'oxigen serà molt alta i la seva mesura no és precisa.

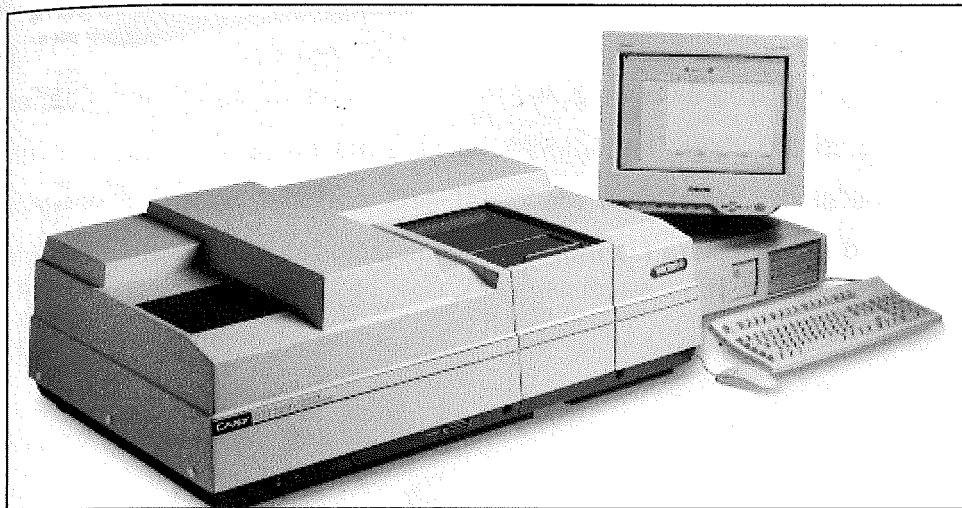
Treballant amb WDS, els valors de fons es mesuren usualment a ambdós costats del pic. El valor del pic s'estableix per interpolació lineal. Aquest procés és efectiu per relacions de pic/fons >100 . Una acurada resta o substracció de la senyal del fons en la longitud d'ona analítica és crítica en la determinació de la concentració dels elements traces.

Taula 2.2- Condicions d'anàlisis utilitzades per EPMA.

<i>Element</i>	<i>Línia utilitzada</i>	<i>Espectròmetre</i>	<i>estàndard utilitzat</i>
W	M α	TAP	KGW
K	K α	PET	KGW
Pr	L α	LIF	REE4
Nd	L α	LIF	REE4
Gd	L α	LIF	KGW
Ho	L β	LIF	REE2
Er	L α	LIF	REE1
Tm	L α	LIF	REE2
Yb	M α	TAP	REE3
O	K α	PC1	KGW

En els anàlisis de microsonda típicament es mesuren els pics de difracció en la mostra problema i en la mostra patró, com ja s'ha dit. La reducció de dades utilitza la relació entre els comptes corregits a la mostra problema i els comptes en la mostra patró. La incertesa deguda al comptatge de raigs X es pot mesurar tenint en compte l'estadística del comptatge, podem definir així l'error

en la zona de l'IR proper col·locats de forma oposada entre ells (un és la imatge especular de



l'altre) per tal d'assegurar que les aberracions introduïdes pel primer monocromador, siguin cancel·lades pel segon. Aquest dispositiu ens permet seleccionar l'amplada de banda del senyal que emet l'aparell.

Figura 2.12- Fotografia de l'aparell CARY-5E-UV-VIS-NIR spectrophotometer.

Les fonts òptiques utilitzades són una làmpada de deuteri en el rang espectral UV i per la zona de visible i infraroig proper treballa amb una font halògena de quars. El detectors en la regió UV/VIS, és un fotomultiplicador (PMT) i en la zona IR proper, un detector de sulfur de plom. Aquests sistemes generen un voltatge (que després es transforma en senyal elèctrica) que és proporcional a la intensitat de la llum que els hi arriba.

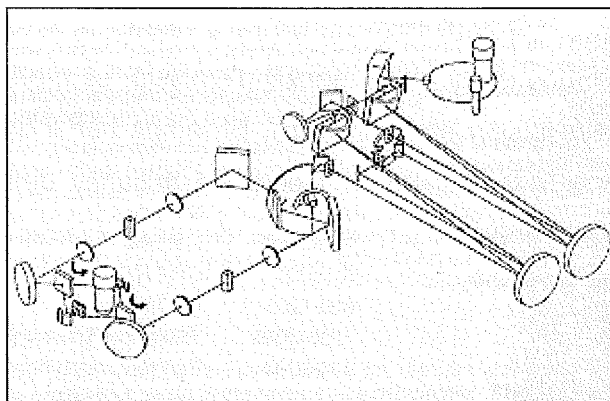


Figura 2.13- Esquema de l'espectrofotòmetre Varian Cary 500 utilitzat per realitzar els estudis d'absorció òptica.

Polaritzador: La llum no polaritzada emesa per la làmpada de l'espectrofotòmetre és parcialment polaritzada quan arriba a la mostra. Això es degut als components òptics de l'interior de l'instrument com són la xarxa de difracció i els diferents miralls, aquests introdueixen una polarització plana a la llum. L'alineament, el temps de l'aparell i altres factors fan que aquest grau de polarització parcial sigui difícil de quantificar. L'ús del polaritzador ens permetrà treballar amb una sola component polaritzada del feix de llum. Per obtenir els espectres polaritzats s'utilitza un polaritzador de quars tipus Glan-Thompson col·locat davant de la mostra.

Criostat: Per tal d'estudiar l'absorció òptica a baixes temperatures (5-10 K) es treballa utilitzant un criostat de flux Oxford Instruments limited, model SU12. En aquest tipus de criostat, la mostra es

refrigerada mitjançant el pas del líquid criogènic, que potser o bé Heli líquid o bé N₂ líquid. Es poden obtenir temperatures fixes des de 4.2 K a 77 K. El criostat conté un calefactor controlat per un controlador de temperatura model DRC 91C Lake-Shore Cryotronics. Això ens permet establir la temperatura de la mostra en el rang de temperatures de 4.2-100 K amb una resolució de ± 3 K i de ± 5 K en el rang de 200-300 K. La temperatura de la mostra es mesura amb un diòde de silici de la marca Lake-Shore Cryotronics, model DT-470, col·locat pròxim al calefactor. La diferència de temperatures entre la mostra i la mesura del calefactor és aproximadament inferior a 2% de la temperatura mesurada.

2.3.4.2- Emissió òptica.

Fonament teòric

L'emissió és el resultat de la transició radiativa d'un àtom o d'una molècula des d'un estat excitat o d'alta energia a un estat de més baixa energia, normalment anomenat com a estat fonamental. Aquesta emissió de llum s'anomena luminiscència. Existeix una classificació de la luminiscència segons la font o medi d'excitació: la fotoluminiscència es dona quan l'excitació és producte de fotons del rang ultraviolat visible i infraroig pròxim de l'espectre.

En l'apartat de la luminiscència també s'estudia la seva duració temporal després de produir l'excitació. Usualment, en el model senzill d'emissió, es produeix un decaïment exponencial de la intensitat d'emissió emesa amb el temps. El temps per a que hagi decaïgut a 1/e del seu valor original s'anomena vida mitjana, τ . Les vides mitjanes dels estats electrònics són paràmetres importants ja que caracteritzen el mode de despoblament d'un nivell i els mecanismes de termalització de la excitació.

Equipament experimental

Els espectres d'emissió s'obtenen fixant la longitud d'ona d'excitació i variant la longitud d'ona de detecció. Per realitzar els estudis de vides mitjanes es necessita l'ús d'una font o medi d'excitació polsat, on els polsos de radiació tenen una duració molt inferior als temps de vida mitjana que es desitgin estudiar entre els nivells d'aquests materials.

Les mesures en continu de la fotoluminiscència d'infraroig es realitzaren en el Departament de materials ferroelèctrics del ICMM, CSIC i les emissions visibles en el Departament de Materials de la UAM.

En l'equip de fotoluminiscència IR s'utilitzava com a font d'excitació un làser multilínia de 5 W d'argó de la marca Coherent, model Innova 300. La llum emesa es col·lecta mitjançant lents i s'analitza utilitzant un monocromador marca Spex, model 340E Minimate, de 40 cm de distància focal i de 0.3 nm en 500 nm i de 1.5 nm en 1800 nm de resolució. Les xarxes de difracció utilitzades

són de 600 i 1200 línies/mm segons el rang espectral analitzat. Amb la xarxa de 600 línies /mm pot cobrir-se perfectament el rang 175-900 nm amb un màxim de difracció de 500 nm i amb la xarxa de 1200 línies/mm es cobreix el rang de 900-1800 nm amb un màxim de difracció de 1500 nm.

A la sortida de monocromador la senyal es recull per les mesures IR amb fotodiode de Ge refredat a 77 K marca Applied Detector Corporation, model 403 L. Aquest fotodiode té un preamplificador incorporat. Això li proporciona una relació soroll/senyal excel·lent. La senyal del fotodiode es detecta en fase amb un amplificador "lock-in" marca EG&G PARC Princenton Applied Research, model 5209 i el resultat es emmagatzema en un ordinador que a la seva vegada controla el monocromador.

L'equipament experimental utilitzat en el departament de materials de UAM, consta d'un oscil·lador òptic paràmetric (MOPO) de la marca Quanta-Ray model MOPO-730, com a font d'excitació sintonitzable. Aquest sistema utilitza un cristall de BaB_2O_4 (BBO) per generar fins a un tercer harmònic de l'emissió del YAG:Nd^{3+} de la marca Quanta-Ray model GCR-200, obtenint així una longitud d'ona de 355 nm. Utilitzant processos no lineals de suma de freqüències s'obtenen emissions sintonitzables a 440 nm a 690 nm i una 735 nm a 1800 nm. Resta una zona fosca entre 690 i 735 nm. S'obtenen polsos amb 50 mJ d'intensitat en verd i una amplada temporal de 10 nanosegons i amplada en energies de 0.1 cm^{-1} .

La llum emesa s'analitza amb un monocromador marca SPEX model 500 M de 0.2 Å de resolució, la xarxa de difracció utilitzada és de 900 línies/mm ($0 - 1.5 \mu\text{m}$) que dóna una dispersió de 2.13 nm/mm. El fotomultiplicador utilitzat a la sortida del monocromador és de la marca Hamamatsu, model R2658p. Amb la finalitat de millorar la relació senyal /soroll el fotomultiplicador és refrigerat per l'efecte Peltier. La senyal obtinguda s'analitza amb un amplificador lock-in de les mateixes característiques que el comentat anteriorment.

BIBLIOGRAFIA

- [¹] Röntgen W.C., *Sitzungsber. Würzburguer Phys. Med. Ges.* 28 December(1895) 132.
- [²] Friedrich W., Knipping P. i Von Laue M.T.F. *Sitzungsber. Math. Phys. Kl. K. Bayer. Akad. Wiss. München.* (1912) 303.
- [³] Solans X. *Introducció a la cristal·lografia.* Edicions de la Universitat de Barcelona (1999).
- [⁴] JCPDS-ICDD. Joint Comitte for Powder Diffraction Standards International, Center of Data (1997).
- [⁵] Si Standard SRM 640b.
- [⁶] T. Roisel & J.Rodríguez-Carvajal. Fullprof. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) Centre d'Etudes de Salley 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex (France). V.January 99.
- [⁷] Rietveld H.M. *J.Appl. Cryst* 2 (1969) 65.
- [⁸] Young R.A. *The Rietveld Method.* International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (1995).
- [⁹] Lábár J.L. i Salter C.J. *Electron Probe Quantitation*, New York, 1991.
- [¹⁰] Fischer D.W. i Baun, W.L., *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4830.
- [¹¹] Castaing R. (1951) Tesis de llicenciatura. Univ. de Paris.
- [¹²] James F. Wittke. *Electron microprobe.* <http://www2.nau.edu>.

Capítol 3. CRISTAL·LITZACIÓ, ESTRUCTURA I MORFOLOGIA DEL KGW. EFECTES DELS DOPATGES AMB Ln³⁺.

3.1- Solvent i corba de solubilitat.....	52
3.2- Estructura del KGW.....	57
3.2.1- Resolució de l'estructura.....	62
3.2.2- Descripció de l'estructura.....	65
3.3- Morfologia del KGW.....	72
3.4- Efectes del dopatge de lantànids.....	78
3.4.1- Estudi de la corba de solubilitat amb la introducció del dopatge de lantànid.....	78
3.4.2- Anàlisi quantitativa de Ln ³⁺ en el KGW.....	79
3.4.3- Canvis estructurals amb la introducció del dopatge de lantànids.....	82
3.4.4- Canvis en la morfologia amb la introducció del dopatge de lantànids.....	84
<i>Bibliografia</i>	86

El KGW presenta polimorfisme amb la temperatura a partir de temperatures superiors a 1000 °C. L'existència d'una fase d'alta temperatura impedeix l'obtenció de la fase de baixa temperatura per cristal·lització a partir del fos estequiomètric, per això, una de les metodologies que permeten cristal·litzar la fase de baixa temperatura del compost KGW, es basa en les solucions a altes temperatures. L'ús de solvent aporta una avantatge addicional que possibilita el creixement a temperatures inferiors a les que serien necessàries per créixer a partir del fos (*melt*), és a dir, l'ús del solvent facilita el procés de creixement, ja que la temperatura de saturació disminueix. Com més baixes siguin les temperatures involucrades en el procés de creixement, s'evitaran més fàcilment diferents complicacions tècniques i també és facilitarà i abaratirà el procés de creixement que sempre és important des del punt de vista industrial. La recerca del solvent més òptim per poder cristal·litzar i créixer monocristalls de KGW, fase de baixa temperatura, constituirà la primera etapa de la nostra investigació.

Anteriorment en el camp del creixement cristal·lí, la recerca i tria del solvent per créixer diferents materials d'interès ja ha estat tractada i estudiada extensament. A la bibliografia s'hi troben treballs importants com poden ser: Eiwel i Schell [1], Wanklyn [2, 3] i Timofeeva [4].

L'objectiu és trobar un solvent amb unes certes característiques que el justifiquin com el solvent més apropiat i a partir del qual sigui possible la cristal·lització de la fase de baixa temperatura del KGW en condicions òptimes.

La tria del solvent es realitza a partir de la bibliografia dels fluxos de compostos anàlegs i a partir d'un estudi sistemàtic sobre les possibles varietats dels components i concentracions dels constituents del flux, a més a més de tenir en compte la solubilitat en la fase que es vol créixer, viscositat, volatilitat...etc.

S'enumeren tot seguit les característiques i propietats que defineixen un bon solvent:

- El solut ha de ser l'única fase sòlida estable en solució amb el solvent en les condicions de creixement emprades.
- L'enllaç existent entre el solut i el solvent s'ha d'acostar al valor de solubilitat del 10%.
- En alguns casos la reacció solut-solvent dona lloc a la formació de compostos i de sistemes recíprocs. El solvent escollit ha d'evitar aquest procés.
- S'ha de procurar tenir un valor baix de solubilitat del solvent en el cristall. Diferències químiques com l'estat de valència i el radi iònic entre el solut i el solvent garanteixen una baixa solubilitat. La incorporació, en el monocristall ($K \ll 1$) del solvent i impureses no desitjades ve determinada per l'agitació existent en el sistema i per les velocitats de creixement.
- Els solvents amb una pressió de vapor baixa són avantatjosos.

- Una baixa viscositat del sistema binari solut - solvent facilita el procés de creixement. El procés d'homogenització i el transport d'unitats de creixement a l'interior de la solució es veuen afavorits per viscositats baixes en la solució.
- És important que hi hagi una bona compatibilitat química del solvent amb el material del gresol.
- Cal procurar que el sistema solut - solvent en solució doni lloc a un flux de fàcil preparació i també garanteixi un procés fàcil en la separació dels cristalls del flux mare.
- És important aconseguir o assegurar una alta solubilitat del solut en el solvent escollit, aquest fet garanteix més matèria disponible per créixer en la solució, i per tant a la llarga això es tradueix en un abaratiment en el cost del creixement.
- Una volatilitat baixa durant el creixement no provoquen pèrdues de pes de la solució de treball, és a dir, pèrdues de material. També asseguruen de manera relativa, una composició constant de la solució.

Així, el primer objectiu d'aquest tercer capítol és trobar o escollir un solvent que presenti el perfil del solvent idoni que s'ha descrit.

Una vegada obtinguts els cristalls es procedirà a l'estudi estructural. A la bibliografia hi ha nombroses referències ^[5,6,7,8] amb dades cristal·logràfiques no equivalents entre elles de l'estructura del KGW. Davant aquesta confusió s'ha trobat necessari encabir en aquest capítol la precisa resolució de l'estructura, on s'han utilitzat les tècniques de resolució de raigs X de monocristall i una breu justificació de l'opció de cel·la unitat escollida. La finalitat és assolir una visió més coherent, compacte i global de l'estructura del KGW de la que es trobava en la bibliografia a l'inici d'aquest treball. Posteriorment i amb l'ajuda de l'entorn gràfic del Cerius ^[9] amb el paquet *crystal builder*, s'ha pogut tenir una millor visió espacial dels poliedres de coordinació dels àtoms, i de la simetria puntual de les posicions atòmiques. A partir d'aquí, s'ha arribat a una descripció acurada de l'estructura cristal·lina del KGW.

També en aquest capítol s'ha estudiat la morfologia de creixement del KGW, observada en els monocristalls obtinguts.

La morfologia ha estat estudiada dins el marc teòric de la teoria dels PBCs, de manera qualitativa, amb la finalitat de poder explicar i indexar les cares i arestes presents a la morfologia de creixement i relacionar-les amb l'estructura cristal·lina.

Amb la introducció de dopatges en l'estructura s'ha de tornar a caracteritzar la zona de cristal·lització per tal concretar si hi ha diferències respecte la zona de cristal·lització de la matriu i, en el cas que existeixen, definir-les. Es caracteritza quantitativament la concentració de dopatge que s'ha introduït a l'estructura. Aquesta dada s'ha mesurat en tots els cristalls per EPMA.

A més a més, la substitució parcial del gadolini propi de la matriu per altres lantànids introdueix canvis, tant a nivell estructural com a nivell morfològic. En aquest capítol, es realitzarà un estudi d'aquests efectes, causats pel dopatge, sobre els paràmetres de la cel·la unitat, i s'estudiarà

com el canvi de lantànid afecta aquests paràmetres, així com l'efecte de l'augment d'aquesta substitució. Aquest segon efecte, s'estudia en el cas concret del neodimi.

A nivell morfològic, es descriuen els canvis presents en l'hàbit i la morfologia de creixement. Amb la introducció del dopatge apareixent diferents cares, que es manifesten perquè canvia la cinètica de creixement; és a dir, els PBCs es mantenen dins l'estructura del KGW, però hi ha un efecte cinètic en la velocitat de creixement de les cares que es tradueix en un hàbit lleugerament diferent del de la matriu. S'han caracteritzat aquestes noves cares que sorgeixen amb el dopatge i s'ha descrit el perquè de la seva aparició.

3.1- SOLVENT I CORBA DE SOLUBILITAT.

Per tal d'obtenir monocristalls òptims per aplicacions posteriors, és necessari definir la zona de cristal·lització de la fase que interessa créixer, i caracteritzar quines són les condicions més òptimes per al seu creixement.

El KGd(WO₄)₂ presenta una transició polimòrfica amb la temperatura. La fase α [1*], d'alta temperatura d'estructura tetragonal, no ha estat extensament estudiada i actualment es pensa que no presenta interès tecnològic. Tecnològicament és d'interès la fase β, fase de baixa temperatura, la qual és l'objecte d'aquesta tesis. A la bibliografia, s'ha observat que la temperatura d'aquesta transició polimòrfica se situa al rang de temperatures 1005-1014 (°C) [10,11,7,12], que es troba per sota del punt de fusió (1075 °C [6]). Tenint en compte aquesta transició polimòrfica, les metodologies més adequades de creixement per obtenir cristalls voluminosos de KGW a pressió atmosfèrica es basen en una solució a altes temperatures.

El primer pas en la investigació és la tria del solvent. El solvent s'escull entre els compostos estables presents en el binari K₂O-WO₃. Es realitza una recerca bibliogràfica de l'estudi del binari K₂O- WO₃. Els primers estudis d'aquest binari daten de 1929 de la mà de Hoermann, però aquest estudis inicials són imprecisos per culpa de les altes concentracions de WO₃ que emmascaren i dificulten la obtenció de resultats. A la bibliografia més recent es troben diferents treballs de l'estudi del binari [13,14,15], els quals es centren en la zona o fragment del binari K₂WO₄-WO₃. Seguidament s'enumeren les seves principals conclusions:

Gelsing (1965)^[13] mitjançant la difracció de raigs X, situa l'existència de quatre compostos estables: K₂WO₄, K₂W₂O₇, K₂W₃O₁₀ i K₂W₄O₁₃ i assegura que el ditungstat de potassi, K₂W₂O₇, no es pot obtenir del refredament a partir del fos, és a dir, que no té una fusió congruent. El resum dels seus resultats es troben a la taula 3.1.

Caillet (1967)^[14] realitza un estudi del binari K₂WO₄-WO₃ i del seu equivalent amb sodi. Del seu treball se'n conclou que:

- El K₂WO₄ presenta dues temperatures de transició, a 370 °C i 455 °C.
- En el binari estudiat K₂WO₄ -WO₃, hi troba dos eutèctics: E1 al 47% mol a 619 °C i a E2 52% mol a 626 °C i un màxim que es correspondria amb el K₂W₂O₇ (634 °C). A més a més, també situa dos peritèctics P1: K₂W₃O₁₀ (60%, 730 °C) i el K₂W₄O₁₃ (74%, 934 °C).
- Caillet assegura que el ditungstat de potassi té una fusió congruent a T=634 °C.

[*] La nomenclatura les diferents fases cristal·lines degudes a la transició polimòrfica amb la temperatura en aquest apartat és seguint el criteri : Fase d'alta temperatura com a α i fase de baixa temperatura com a β. És interessant remarcar que en la bibliografia, no existeix una unanimitat en la nomenclatura d'aquestes fases. Per aquest fet, al llarg del treball es prescindirà d'aquestes etiquetes i solament s'identificaran les fases com la de baixa i alta temperatura.

Taula 3.1- Estudi del binari K_2WO_4 - WO_3 per Gelsing (1965) ^[13]

	Temperatura (°C)	Composició WO_3/K_2O Molar
Punt eutèctic (estable)	628±3	1.68
Punt eutèctic (metaestable)	588±1	1.71
Punt de fos invariant: $K_2W_2O_7$ - $K_2W_3O_{10}$	654±2	1.92
Punt de fos invariant: $K_2W_3O_{10}$ - $K_2W_4O_{13}$	718±5	2.31
Punt de fos invariant: $K_2W_4O_{13}$	898±5	3.45
Punt fusió (congruent) K_2WO_4	913±3	
Punt fusió (incongruent) $K_2W_2O_7$	654±2	
Punt fusió (incongruent) $K_2W_4O_{13}$	718±5	
Punt fusió (incongruent) $K_2W_4O_{13}$	898±5	

Finalment es troba al ACC4274 ^[16], un segon treball de Caillet i Guerin l'any 1970, el binari descrit en aquest treball és el que s'ha pres com a referència en la present tesi (es mostra a la figura 3.1). En aquest treball hi ha una identificació de les fases del diagrama per difracció de raigs X i el diagrama tèrmic per anàlisi tèrmica diferencial. També s'ha fet l'estudi partint de K_2WO_4 - WO_3 i de K_2CO_3 - WO_3 . Es destaquen els següents punts o afirmacions:

- El $K_2W_2O_7$ és difícil d'obtenir a partir del K_2CO_3 i del WO_3 . Es prepara escalfant el K_2WO_4 + el $K_2W_3O_{10}$. Aquest compost fon no congruentment a 690 °C en el punt peripèptic anomenat P₁.

- El $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ fon no congruentment en el punt peripèptic P_2 a 710°C .
- El $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, està preparat per reacció sòlida entre 700°C i 812°C , per sota de 700°C es forma la barreja $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ i $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. Aquest compost fon no congruentment a 812°C en el punt peripèptic, anomenat P_3 .
- Líquids en la regió de 43 a 70% de WO_3 , se solidifiquen com a vidres.
- El peripèptic P_4 , a 938°C , dóna lloc a la solució sòlida $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ - $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$.
- L'acció del vapor K sobre la solució sòlida $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ - $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$ dóna lloc a una nova solució sòlida.
- Existeixen dos equilibris metaestables:

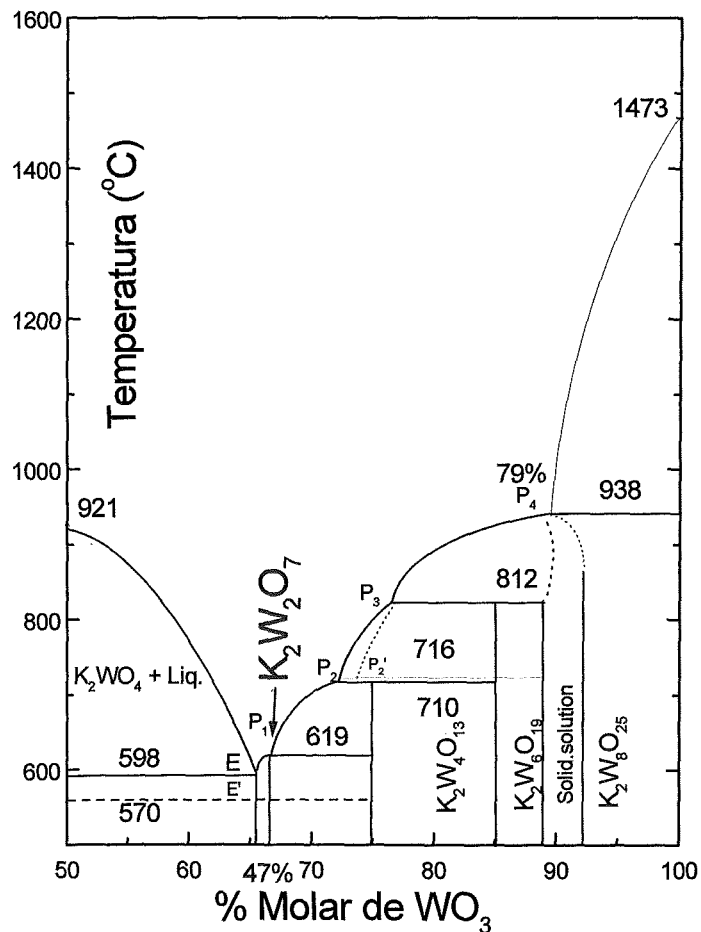


Figura 3.1- Binari treballat per Caillet i Guerin, 1970.

Interessa un solvent amb les característiques ja descrites en la introducció d'aquest capítol. Dels compostos estables del binari descrit anteriorment, s'escull el pirotungstat de potassi $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ que és el compost que presenta la temperatura de fusió més baixa en relació amb els altres compostos presents al diagrama de fases i és el que pot proporcionar una quantitat adequada de tungstè a la solució, i assegurar així una, relativa, baixa viscositat durant el procés de creixement.

A la bibliografia es troba que diferents grups creixen amb K_2WO_4 [17,7], però aquests creixements presenten problemes en la fase d'homogeneïtzació de la solució i problemes en el procés de creixement.

A priori, el $K_2W_2O_7$ presenta, com a avantatges, una permissivitat de creixement a temperatures relativament baixes i baixa viscositat. A més a més, amb l'ús d'aquest solvent, la solució no conté ions aliens a l'estructura.

Posteriorment es realitza un estudi de les corbes de solubilitat del sistema KGW - $K_2W_2O_7$. S'investiga el sistema binari solut - solvent KGW - $K_2W_2O_7$. Tots aquest experiments es porten a terme amb l'equipament experimental descrit a l'apartat 2.1.

Les solucions es preparen en gresols cònics de capacitat de 25 cm^3 . Les solucions utilitzades pesen de 20 a 30 g i tenen una alçada de solució aproximadament de 1.0 a 1.5 cm. Les solucions es preparen a partir de la fusió del Gd_2O_3 , del WO_3 i del K_2CO_3 (aquest component es descomposa en $K_2O + CO_2$, aquest últim es desprèn de la solució).

El gradient tèrmic vertical a l'interior de la solució és aproximadament de $0.7-1 \text{ }^\circ\text{C/mm}$, amb el fons del gresol com a zona més calenta. Aquest gradient de temperatures, és més elevat que el descrit en el apartat 2.1.1 per tal de potenciar i facilitar la nucleació sobre el fil de platí.

Les solucions es deixen homogeneïtzar durant 1 o 2 h a una temperatura $50 \text{ }^\circ\text{C}$ superior a la temperatura de saturació esperada. Posteriorment s'aplica un refredament ràpid fins a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ per sobre la temperatura de saturació, seguit per un refredament més lent per tal d'obtenir una nucleació heterogènia. La nucleació té lloc sobre un fil de platí de 1.5 mm de diàmetre, centrat en el gresol i submergit en la solució.

En etapes de mitja hora i de diferències de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ (descens o augment de temperatura depenent del resultat de l'etapa anterior), s'observa la superfície del fil de platí fins que apareixen cristalls. En cadascuna d'aquestes etapes es realitza una identificació visual de la fase, observant la morfologia o hàbit cristal·lí dels cristalls obtinguts. Aquesta identificació es realitza mitjançant un microscopi convencional i, si és necessari, mitjançant difracció de raigs X de pols.

Després es canvia la composició de la solució s'augmenta la concentració de solut i es repeteix tot el procés. Mitjançant aquesta metodologia, es determina acuradament la temperatura de saturació per cada composició del sistema.

A la figura 3.2 es veu representada la corba de solubilitat resultat de l'anterior procediment, on s'estudia el rang de 5-45% mol solut en la solució.

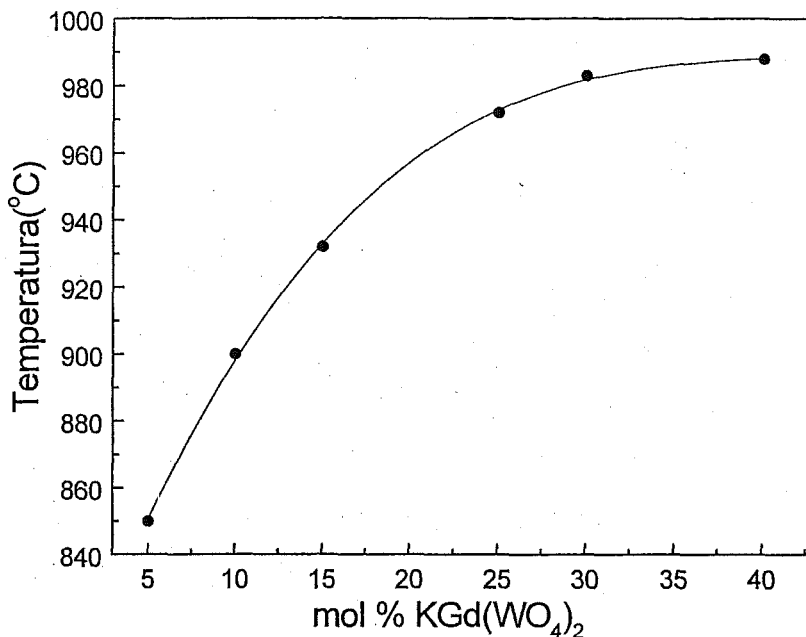


Figura 3.2- Corba de solubilitat del KGW en el solvent escollit K₂W₂O₇.

Els límits de l'estudi vénen donats per la pròpies característiques del binari estudiat. En el límit superior, en el punt de 42% molar solut apareix la fase d'alta temperatura, que va ser determinada per observació visual i difracció de raigs X en pols. Els cristalls d'aquesta fase tenen forma d'agulla. Aquest estudi es limita inferiorment, al valor del 5%, ja que, amb concentracions inferiors de solut, el procés de creixement no seria rendible econòmicament perquè s'hauria d'emprar massa temps. A partir d'aquesta corba sabem que amb altes concentracions de solut i a altes temperatures obtindríem la fase α , la fase d'alta temperatura. El rang on s'obté la fase monoclinica és de 5 a 42 % molar, tot i això, és millor centrar-se en la zona inferior al 20% molar ja que és una zona prudent de la corba, en el sentit que, petites variacions de temperatura no produeixen grans canvis de saturació (zona de la corba amb pendent més òptim per créixer). En el present treball es creix en una relació 15 % molar de solut i 85 % molar de solvent. La composició molar del sistema de creixement òptim resultat d'aquest estudi inicial esta resumida a la taula 3.2.

Taula 3.2- Relació molar dels òxids del sistema binari K₂W₂O₇ - KGW en el punt 85% mol solvent -15% mol solut

Relació molar d'òxids en el punt de creixement: 30.85 % K₂O - 2.5 % Gd₂O₃- 66.67 % WO₃

Relació molar d'òxids en el solvent: 33.3 % K₂O - 66.67 % WO₃.

Relació molar d'òxids en el solut: 16.6 % K₂O -16.6 % Gd₂O₃- 66.67 % WO₃.

Solvent: (K₂O + 2 WO₃) · 0.85

Solut: (0.5 K₂O + 0.5 Gd₂O₃ + 2 WO₃) · 0.15

Total : 0.925 K₂O + 0.075 Gd₂O₃ + 2 WO₃ = 30.85 % K₂O -2.5 % Gd₂O₃ -66.67 % WO₃

Experimentalment, es destaquen com a avantatges de l'ús del solvent $K_2W_2O_7$, la baixa volatilitat en la solució, (ja que durant els processos de nucleació no s'observa una evaporació significativament) i una homogenització fàcil de la solució.

La temperatura de saturació del solut està en el rang de 815-960 °C, aquest rang de temperatures és relativament baix i es tradueix en una comoditat a l'hora de treballar i un abaratiment del cost de creixement.

A més a més, la utilització d'aquest solvent permet un ampli rang de concentracions i temperatures amb un adequat grau de sobresaturació, especialment per sota el 20 % molar de concentració del solut.

3.2- ESTRUCTURA DEL KGW.

En la bibliografia es troben referències de diverses estructures cristal·lines associades a l'estequiometria de $M'M''(WO_4)_2$, amb M' com a catió monovalent (metalls alcalins: Li, Na i K), i M'' com a catió trivalent (lantànids: La - Lu i metalls de transició com: Sc, Cr, Fe, Y, Ga, In i Bi). A la taula 3.3 es resumeixen les característiques que presenten algunes d'aquestes estructures relacionades.

- Els compostos de liti, $Li(M'')^{3+}(WO_4)_2$ presenten polimorfisme, la seva fase d'alta temperatura és tetragonal essent $M'' = Ln$, i són compostos isoestructurals al compost $CaWO_4$ (CWO, *scheelita*)^[18]. En la fase de baixa temperatura, depenent del lantànid que forma part de l'estructura, trobem dues estructures: quan és $Ln(I) = La, Ce, Pr, Nd$ i Pm ; la fase de baixa temperatura pertany al sistema triclínic. I si el lantànid pertany al grup $Ln(II) = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ i Lu , la fase de baixa temperatura pertany al sistema monoclínic. També pertanyen al sistema monoclínic, els ditungstats de liti i els metalls de transició $M'' = Sc, Cr, Fe, Ga$ i Bi .
- Els compostos de sodi, $Na(M'')^{3+}(WO_4)_2$ amb $M'' = Ln(I), Ln(II)$ i Bi no presenten polimorfisme i pertanyen al sistema tetragonal. En canvi, quan el $M'' = Sc, Cr, Fe, Ga, Y$ i In , es troba que el ditungstat de sodi i metall de transició pertany al sistema monoclínic.
- Els compostos de potassi, $K(Ln(I))^{3+}(WO_4)_2$ ($Ln(I) = La - Pm$) presenten polimorfisme, amb una fase d'alta temperatura del sistema tetragonal i una fase de baixa temperatura monoclínic. En els compostos de potassi, $K(Ln(II))^{3+}(WO_4)_2$ ($Ln(II) = Sm - Lu$) presenten transformació polimòrfica i la fase de baixa temperatura és monoclínic isoestructural al compost ditungstat de potassi i itri, $KY(WO_4)_2$, que a partir d'ara s'anomena KYW ^[19]. La fase d'alta temperatura d'aquest segon grup

de compostos és també pertanyent al sistema tetragonal. És important remarcar que, tot i que les fases de baixa temperatura d'aquesta sèrie de compostos pertanyen totes al sistema monoclínic, els compostos del primer grup de terres rares, pertanyen al grup puntual $C2/m$ i els del segon grup de terres rares són isoestructurals al KYW , com ja s'ha dit.

Taula 3.3- Estructures cristal·lines associades a l'estequiometria de $M'M''(WO_4)_2$.

Compost	Grup espacial	Paràmetres	Descripció	Referència
$LiLa(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[20,21]
$LiLa(WO_4)_2$	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[22]
$LiCe(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[21]
$LiCe(WO_4)_2$			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
$LiCe(WO_4)_2$	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[20]
$LiPr(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[20]
$LiPr(WO_4)_2$			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
$LiPr(WO_4)_2$	Triclínic		Fase de baixa temperatura.	[20]
$LiNd(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[21]
$LiNd(WO_4)_2$			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
$LiNd(WO_4)_2$	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[20]
$LiYb(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/n, C_{2h}^4$)	$a=9.89 \text{ \AA}$ $b=5.77 \text{ \AA}$ $c=4.98 \text{ \AA}$ $\beta=93.5^\circ$	Fase β - $LiYb(WO_4)_2$	[23]
$LiYb(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/n, C_{2h}^4$)			[24]
$LiYb(WO_4)_2$	$P2/n (C_{2h}^4) \text{ o } (C_s^2) Pn$	$a=9.89 \text{ \AA}$ $b=5.77 \text{ \AA}$ $c=4.98 \text{ \AA}$ $\beta=93^\circ$		[25]
$LiSc(WO_4)_2$			Tipus wolframita	[24]
$LiCr(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/c, C_{2h}^6$)			[28]
$LiFe(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/c, C_{2h}^6$)	$a=9.26 \text{ \AA}$ $b=11.38 \text{ \AA}$ $c=4.91 \text{ \AA}$ $\beta=90.3^\circ$		[26]

$LiGa(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=9.30 \text{ \AA}$ $b=5.65 \text{ \AA}$ $c=4.89 \text{ \AA}$ $\beta=90.3^\circ$		[27]
$LiBi(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/n, C_{2h}^4$)	$a=10.06 \text{ \AA}$ $b=6.07 \text{ \AA}$ $c=4.99 \text{ \AA}$ $\beta=92.3^\circ$	Isoestructural al $\beta-LiYb(WO_4)_2$	[28]
$NaLn(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Estructura tipus scheelita	[12,20]
$NaGd(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Tipus scheelita.	[29]
$NaSc(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=10.05 \text{ \AA}$ $b=5.75 \text{ \AA}$ $c=5.00 \text{ \AA}$		[24]
$NaCr(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)		Isoestructural al $NaIn(WO_4)_2$. Tipus wolframita.	[29]
$NaFe(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=9.88 \text{ \AA}$ $b=5.72 \text{ \AA}$ $c=4.94 \text{ \AA}$ $\beta=90.\pm 0.5^\circ$		[24]
$NaGa(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=9.83 \text{ \AA}$ $b=5.69 \text{ \AA}$ $c=4.93 \text{ \AA}$		[24]
$NaY(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)		Tipus scheelita	[24]
$NaIn(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=10.08 \text{ \AA}$ $b=5.81 \text{ \AA}$ $c=5.03 \text{ \AA}$ $\beta=91.1^\circ$		[28]
$NaIn(WO_4)_2$	Monoclínic ($P2/c, C_{2h}^4$)	$a=10.08 \text{ \AA}$ $b=5.81 \text{ \AA}$ $c=5.03 \text{ \AA}$		[24]
$NaBi(WO_4)_2$	Tetragonal ($I4_1/a, C_{4h}^6$)	$a=5.28 \text{ \AA}$ $c=11.50 \text{ \AA}$	Estructura Scheelita.	[29]
$\alpha-KY(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/c, C_{2h}^6$)	$a=10.64 \text{ \AA}$ $b=10.35 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=130.5^\circ$	Fase de baixa temperatura	[19,12, 30]
$KY(WO_4)_2$	Tetragonal		Fase d'alta temperatura	[22]
$KY(WO_4)_2$	$I2/c$	$a=8.05 \text{ \AA}$ $b=10.35 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Fase de baixa temperatura	[22]
$KLa(WO_4)_2$	Tetragonal	$a=5.42 \text{ \AA}$ $c=12.08 \text{ \AA}$		[31]
$KLa(WO_4)_2$			Modificació monoclínic	[31]

$KLa(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/m, C_{2h}^3$)	$a=10.968 \text{ \AA}$ $b=12.115 \text{ \AA}$ $c=10.890 \text{ \AA}$ $\beta=90.612^\circ$		[32]
$K_{1-3x}La_{n+x}(WO_4)_2$			Modificació monoclínica	[21]
$KCe(WO_4)_2$	Tetragonal	$a=5.41 \text{ \AA}$ $c=12.05 \text{ \AA}$		[31]
$K_{1-3x}Ce_{n+x}(WO_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$KPr(WO_4)_2$	Tetragonal	$a=5.39 \text{ \AA}$ $c=12.01 \text{ \AA}$		[31]
$KPr(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/m, C_{2h}^3$)	$a=10.835 \text{ \AA}$ $b=12.088 \text{ \AA}$ $c=10.826 \text{ \AA}$ $\beta=89.991^\circ$		[32]
$K_{1-3x}Pr_{n+x}(WO_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$KNd(WO_4)_2$	Tetragonal	$a=5.38 \text{ \AA}$ $c=11.91 \text{ \AA}$		[31]
$KNd(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/m, C_{2h}^3$)	$a=10.22 \text{ \AA}$ $b=10.78 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=126.5^\circ$		[31]
$K_{1-3x}Nd_{n+x}(WO_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$(K,Nd)Nd(WO_4)_2$ $K_{0.49}Nd_{1.17}(WO_4)_2$	Monoclínic ($C2/m, C_{2h}^3$)	$a=10.07 \text{ \AA}$ $b=10.82 \text{ \AA}$ $c=7.60 \text{ \AA}$ $\beta=127^\circ$		[33]
$KSm(WO_4)_2$		$a=8.10 \text{ \AA}$ $b=10.42 \text{ \AA}$ $c=7.58 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$KEu(WO_4)_2$		$a=8.08 \text{ \AA}$ $b=10.41 \text{ \AA}$ $c=7.57 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$KTb(WO_4)_2$		$a=8.07 \text{ \AA}$ $b=10.38 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$KDy(WO_4)_2$		$a=8.05 \text{ \AA}$ $b=10.32 \text{ \AA}$ $c=7.52 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$KDy(WO_4)_2$		$a=10.634 \text{ \AA}$ $b=10.364 \text{ \AA}$ $c=7.543 \text{ \AA}$		[12]

$\text{KHo}(\text{WO}_4)_2$		$\beta=130.76^\circ$ $a=8.04 \text{ \AA}$ $b=10.30 \text{ \AA}$ $c=7.51 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KEr}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.03 \text{ \AA}$ $b=10.29 \text{ \AA}$ $c=7.51 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KTm}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.02 \text{ \AA}$ $b=10.26 \text{ \AA}$ $c=7.49 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.01 \text{ \AA}$ $b=10.24 \text{ \AA}$ $c=7.47 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$		$a=7.99 \text{ \AA}$ $b=10.21 \text{ \AA}$ $c=7.45 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$	Monoclínic ($C2/c$, C_{2h}^6)	$a=8.25 \text{ \AA}$ $b=10.60 \text{ \AA}$ $c=7.62 \text{ \AA}$ $\beta=93.8^\circ$	Isoestructural al KYW	[24]

A la bibliografia, el primer treball que aporta informació sobre l'estructura del $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ data del 1969. En aquest treball [12] de Kletsov i col., es resol l'estructura mitjançant difracció de raigs X amb pols i mesures goniomètriques òptiques, es troba que el KGW pertany al sistema monoclínic, amb els paràmetres $a=8.07 \text{ \AA}$, $b=10.64 \text{ \AA}$ i $c=7.67 \text{ \AA}$ i β proper a 94° , tot i això no s'hi indica el grup espacial. Més tard, Viscakas i col.³⁴ l'any 1988 publiquen els paràmetres de cel·la unitària $a_v = 8.098 (4) \text{ \AA}$, $b_v = 10.417(4) \text{ \AA}$ i $c_v = 7.583 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.438 (2)^\circ$ i grup espacial $C2/c$.

En el monoclínic, hi ha tres possibles cel·les centrades, etiquetades com a: A, C i I. Es pot escollir entre elles en el moment de definir el grup espacial. En el cas del KGW, amb la cel·la I, l'angle β adopta el valor més proper a 90° , i anteriorment va existir una tendència a agafar l'angle β més proper a 90 . No obstant, actualment (normes de la Unió Internacional de Cristal·lògrafs) es prioritza la cel·la C per sobre les altres.

Aquesta doble manera de donar la cel·la i que en la bibliografia anterior es trobin referències incompletes (grup espacial sense paràmetres o bé, paràmetres sense grup espacial) ha generat referències incorrectes o no equivalents [5, 6, 7, 8]. Remarcar també que en la bibliografia recent [34,35] del KGW és més habitual trobar el $C2/c$ com a grup espacial.

Tenint present tot l'anterior, es va passar a resoldre l'estructura cristal·lina del KGW per difracció de monocristall, per tractar de clarificar i completar les dades estructurals.

3.2.1- Resolució de l'estructura.

Difracció de monocristall

Les anàlisis de difracció de monocristall es va portar a terme a sobre de mostres cristal·lines esfèriques i l'estructura fou resolta per síntesis de Patterson utilitzant *SHELXS86* [36] i s'han realitzat les correccions d'absorció i de Lorentz. L'afinament s'ha fet per mínims quadrats usant *SHELXL93* [37]. A la taula 3.4 estant resumides les condicions en què s'ha resolt l'estructura, les correccions aplicades.

Taula 3.4- Dades del cristall, de la col·lecció de dades i afinament del KGW.

Dades del cristall

KGd(WO ₄) ₂	Radiació Mo K α
Pes molecular = 692.05	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
Monoclínic	Paràmetres de cel·la a partir de 25 reflexions
C2/c	$\theta = 12-21^\circ$
a=10.652(4) Å	$\mu = 47.181 \text{ mm}^{-1}$
b=10.374(6) Å	T = 293(2) K
c=7.582(2) Å	Esfera
$\beta = 130.80(2)^\circ$	Diàmetre 0.2 mm
V= 634.2(5) Å ³	Incolor
Z=4	
Densitat calc. = 7.248 Mg m ⁻³	
Densitat exp. = 7.15 Mg m ⁻³	

Obtenció de dades

Enraf-Nonius CAD4 difractòmetre	$R_{\text{int}} = 0.041$
Escombrat ω -2 θ	$\theta_{\text{max}} = 29.94^\circ$
Correcció d'absorció: esfèrica	h=-14→11
1875 reflexions mesurades	k=0→14
926 reflexions independents	l=0→10
865 reflexions amb $I > 2\sigma(I)$	3 reflexions estàndard (freqüència 120 min)

Decaïment de la intensitat = cap

RefinementRefinement de F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.053$ $\Delta\rho_{\max} = 0.592 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $WR(F^2) = 0.130$ $\Delta\rho_{\min} = -0.844 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

S=1.106

Correcció d'extinció: cap

876 reflexions

56 paràmetres

 $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1088P)^2 + 6.2657P]$ Factors de dispersió a partir de
Internacional Tables for Crystallography
(Vol. C)On $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.009$

Els paràmetres de cel·la s'han determinat amb 25 reflexions i 926 reflexions independents.

Les posicions atòmiques, la simetria puntual i els factors anisòtrops amb la temperatura de cada àtom es troben taula 3.5. Una cel·la conté 4 àtoms de potassi, 4 àtoms de gadolini, 8 àtoms de wolframi i 32 àtoms d'oxigen (Z=4, multiplicitat =8). A la figura 3.3 es pot diferenciar aquest elements i la disposició dins la cel·la elemental.

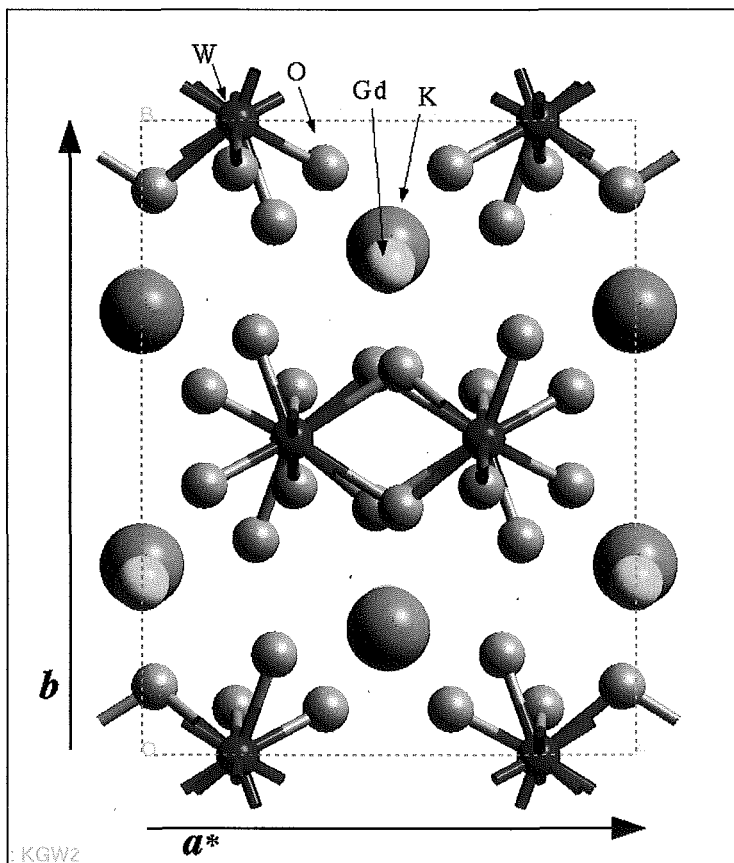


Figura 3.3. Projectió d'una cel·la de l'estructura KGW paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica.

A la taula 3.6 es poden veure les principals distàncies interatòmiques.

Taula 3.5- Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçament equivalents.

Àtom	Posició cristal·logràfica		x	y	z	U(eq)
	Simetria	Posició Wyckoff				
Gd	2 C ₂	4e	0	0.72769(6)	0.2500	0.0133(2)
W	1 C ₁	8f	0.19491(4)	-0.00007(3)	0.73586(6)	0.0131(2)
K	2 C ₂	4e	0.5000	0.2000(3)	0.7500	0.0166(5)
O(1)	1 C ₁	8f	0.3726(14)	-0.0741(12)	0.8106(18)	0.046(2)
O(2)	1 C ₁	8f	0.0258(14)	-0.1090(12)	0.4713(17)	0.045(2)
O(3)	1 C ₁	8f	0.2690(13)	0.1593(12)	0.8686(17)	0.045(2)
O(4)	1 C ₁	8f	0.1905(14)	-0.0749(12)	0.9381(18)	0.044(2)
Àtom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Gd	0.015(1)	0.013(1)	0.014(1)	0	0.010(1)	0
W	0.015(1)	0.013(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.010(1)	0.000(1)
K	0.018(1)	0.018(1)	0.016(1)	0	0.012(1)	0
O(1)	0.060(7)	0.039(5)	0.048(5)	-0.003(5)	0.039(5)	-0.003(5)
O(2)	0.056(6)	0.040(5)	0.046(5)	0.001(4)	0.036(5)	-0.001(4)
O(3)	0.051(6)	0.044(5)	0.044(5)	0.000(4)	0.033(5)	-0.001(5)
O(4)	0.055(6)	0.044(5)	0.043(4)	0.000(5)	0.037(5)	0.002(5)

Taula 3.6- Principals distàncies interatòmiques (Å).

W-O4	1.747(10)	Gd-O2 ⁱⁱⁱ	2.271(12)	K-O4 ^{vii}	2.796(13)	W-W ⁱ	3.260(3)
W-O1	1.758(12)	Gd-O1 ^{iv}	2.325(12)	K-O4 ⁱⁱ	2.821(12)	W-W ⁱⁱ	3.791(2)
W-O3	1.825(12)	Gd-O3 ^v	2.371(10)	K-O1 ⁱⁱ	2.956(11)	W-W ^{ix}	3.791(2)
W-O2	1.955(11)	Gd-O3 ^{vi}	2.650(11)	K-O2 ^{viii}	3.038(12)		
W-O2 ^j	2.109(11)			K-O3	3.152(11)	W- Gd ^x	3.549(2)
W-O4 ⁱⁱ	2.359(9)			K-O1	3.309(12)	W- Gd ^{xi}	3.845(2)
						W- Gd ^{xii}	3.961(2)
						W- Gd ^{xiii}	3.983(2)
						W-K ^{ix}	3.675(2)
						W-K ^{xiv}	3.780(3)
						W-K	3.798(2)
						Gd-K ^v	3.8018(10)
						Gd-K ^{xv}	3.8018(10)

$$\begin{array}{lll}
 \text{i} = -x, -y, 1-z & \text{vii} = \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z & \text{xiii} = x, y-1, z \\
 \text{ii} = x, -y, z-1/2 & \text{viii} = \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, 3/2-z & \text{xiv} = x-1/2, y-1/2, z \\
 \text{iii} = x, 1+y, z & \text{ix} = x, -y, 1/2+z & \text{xv} = x-1/2, 1/2+y, z \\
 \text{iv} = 1/2-x, 1/2-y, 1-z & \text{x} = x, 1-y, 1/2+z & \\
 \text{v} = x-1/2, 1/2+y, z-1 & \text{xi} = \frac{1}{2}x, y-1/2, 1+z & \\
 \text{vi} = x, 1-y, z-1/2 & \text{xii} = \frac{1}{2}x, 1/2-y, 1/2+z &
 \end{array}$$

El KGW s'expressa en el sistema monoclínic (Monoclínic, segon tipus) i el seu grup espacial és el C2/c (C1 2/c 1) (n.15). L'estructura del cristall és centrosimètrica. El seu grup puntual és 2/m.

Els paràmetres de cel·la obtinguts en el present treball són: $a=10.652(4)$ Å, $b=10.374(6)$ Å, $c=7.582(2)$ Å, $\beta=130.80(2)^\circ$ i $Z=4$, amb el grup espacial C2/c. Aquesta descripció cristal·logràfica seria equivalent a $a'=7.582$ Å, $b'=10.374$ Å, $c'=8.087$ Å, $\beta'=94.41^\circ$, $Z=4$, amb el grup espacial I2/a. La transformació de eixos necessària seria $a'=c$, $b'=b$, $c'=-(\mathbf{a}+\mathbf{c})$.

En el cas de la resolució estructural donada per Viscakas i col., recordant $a_v=8.098(4)$ Å, $b_v=10.417(4)$ Å, $c_v=7.583(3)$ Å, $\beta=94.43(2)^\circ$ i grup espacial C2/c. La cel·la primitiva per aquesta estructura és $a_{pv}=b_{pv}=6.597$ Å, $c_{pv}=7.583$ Å, $\alpha_{pv}=\beta_{pv}=92.72^\circ$, $\gamma_{pv}=104.27^\circ$, mentre que per l'estructura reportada en el present treball la cel·la primitiva és $a_p=b_p=7.434$ Å, $c_p=7.583$ Å, $\alpha_p=\beta_p=62.09^\circ$, $\gamma_p=88.48^\circ$. Els paràmetres de cel·la de Viscakas i col., poden ser transformats als descrits en aquest treball amb les equacions $a_v=(\mathbf{a}+\mathbf{c})$, $b_v=\mathbf{b}$, $c_v=-\mathbf{c}$ i les coordenades atòmiques amb les equacions $x_v=x$, $y_v=y$, $z_v=1+x-z$, però aquesta nova cel·la hauria de tenir el grup espacial I2/c, d'acord amb els resultats del present treball. Les dues estructures serien idèntiques si el grup espacial donat per Viscakas i col. fos I2/c. Es pot deduir doncs que l'estructura donada per Viscakas i col. o bé té un grup espacial erroni o bé és una estructura polimòrfica de la resolta en el present treball. No obstant, a causa dels coneixement previs d'aquesta estructura, creiem que la primera opció és la correcta.

A la taula 3.7 es resumeixen les dues maneres equivalents per expressar l'estructura cristal·lina del KGW.

Taula 3.7- Sistemes cristal·logràfics equivalents del KGW.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Grup espacial
10.652	10.374	7.582	$\beta=130.80^\circ$	C2/c
7.582	10.374	8.087	$\beta=94.41^\circ$	I2/a

3.2.2- Descripció de l'estructura.

Entorn del wolframi

El catió wolframi presenta una primera esfera de coordinació de sis oxígens, WO_6 (es mostra a la figura 3.4).

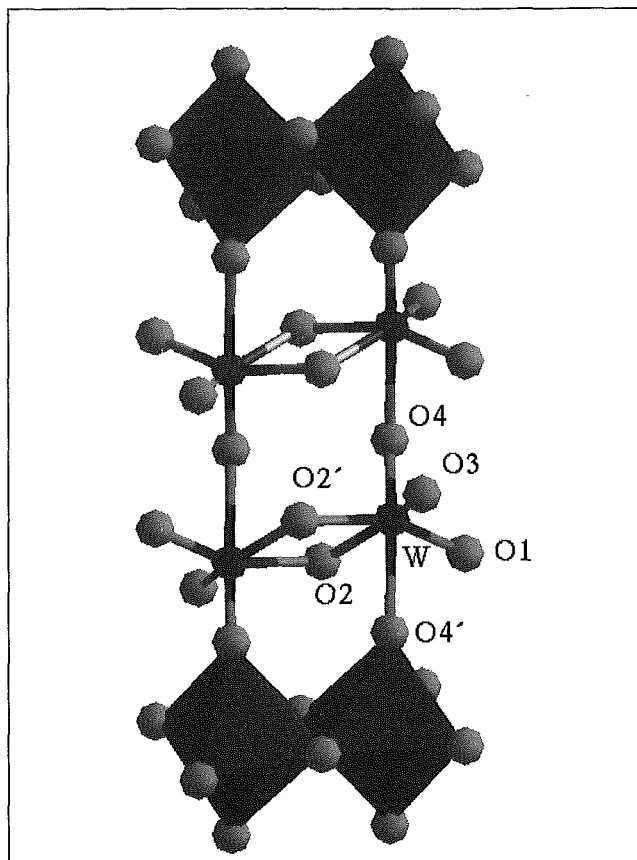


Figura 3.4- Coordinació octaèdrica del catió wolframi. Visió de la doble cadena de octaedres.

El políedre de coordinació és un octaedre distorsionat. Com ja es veu a la taula 3.6, les distàncies d'enllaç W-O estan en el rang de distàncies W-O: 1.747(10)-2.359 (9) Å.

Aquesta distància d'enllaç es pot relacionar amb el caràcter covalent de l'enllaç W-O. Dins l'estructura del KGW, l'enllaç entre el wolframi i l'oxigen és el que presenta un caràcter més covalent i els enllaços dels altres cations amb l'oxigen Gd-O i K-O tenen un caràcter marcadament més iònic.

Els anions WO_4^{2-} , constitueixen una doble cadena d'octaedres que s'extèn al llarg de la direcció cristal·logràfica c . Les dues cadenes d'octaedres s'uneixen una amb l'altre mitjançant la compartició d'arestes ($\text{O}(2)-\text{O}(2')$) [2.43(2)Å; codi de simetria: (i) $-x, -y, 1-z$] entre dos políedres de coordinació de W-W, mentre que la cadena d'aquests políedres avança al llarg de c ja que comparteixen un vèrtex, oxigen (O(4)). En la figura 3.5, es mostra una projecció paral·lela a la direcció c cristal·logràfica on es veuen les dobles cadenes d'octaedres.

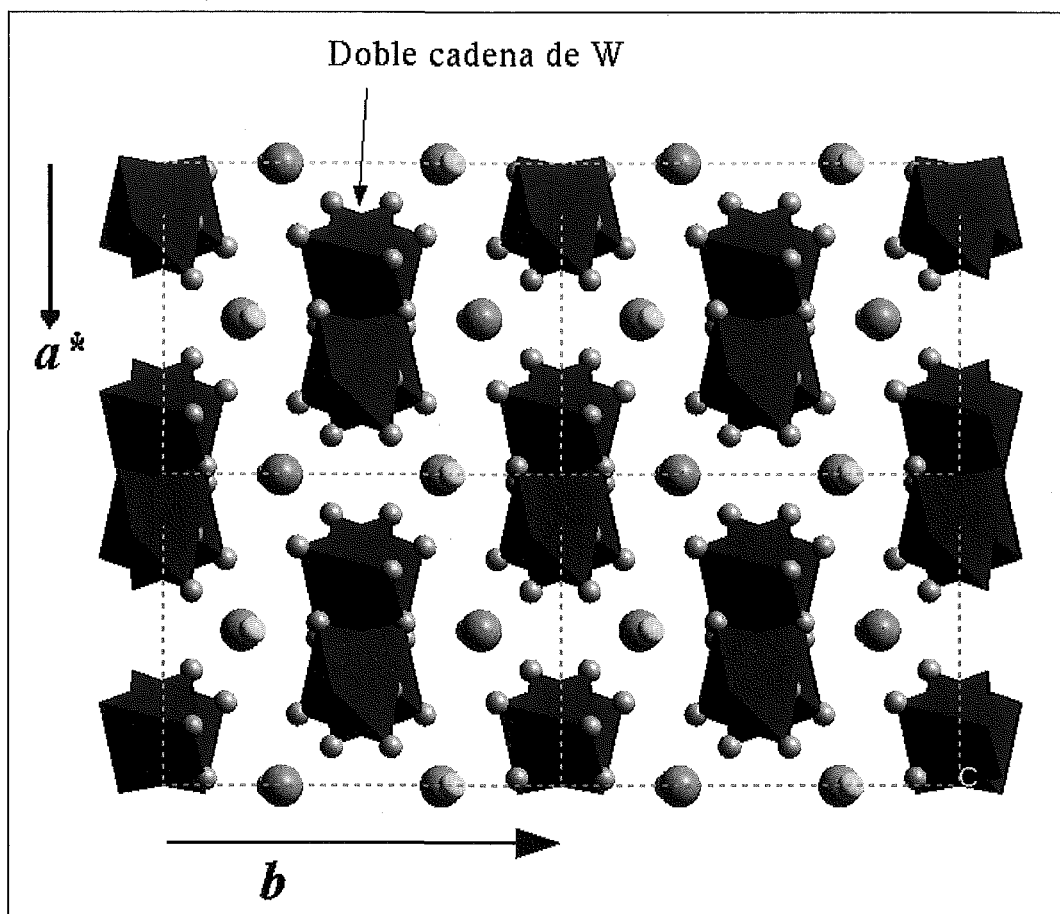


Figura 3.5- Doble cadena dels políedres de coordinació del wolframi. Projecció paral·lela a la direcció c cristal·logràfica.

Ja es destaca en la bibliografia^[31] que és una característica estructuralment important en els tungstats, la curta distància W-W. En l'estudi present, la distància més curta $W-W^i$ és 3.260 (3) Å, les figures de coordinació d'aquests dos wolframis comparteixen una aresta O-O. L'altre distància $W-W^{ii}$ a 3.791(2) Å [codi de simetria: (ii) $x, -y, z-1/2$] tan sols comparteix un vèrtex. Per tant, la distància entre els cations W^{6+} de diferents cadenes és més curta (3.260 Å) que la distància entre W^{6+} que comparteixen un O(4) (3.791 Å).

En l'estructura $(K,Nd)Nd(WO_4)_2$, la distància $W1-W2$ de 3.35 Å, ja fa intuir una compartició d'arestes entre els dos políedres de coordinació d'aquests dos wolframis no equivalents. Això és compatible amb els resultats descrits en el KGW.

S'ha de destacar que l'aresta compartida entre octàedres serà l'enllaç $O(2)-O(2)^i$ més curt dins d'aquesta figura de coordinació (la densitat electrònica dels O^{2-} serà més baixa, ja que la comparteixen amb dos cations diferents W^{+6}), seguint aquesta mateixa tendència la segona aresta més curta ($O(2)-O(3)^i$ 2.49 (2) Å) serà la compartida entre un d'aquests octàedres i el GdO_8 .

Aquesta descripció de l'entorn del wolframi és equivalent amb les descripcions trobades a la bibliografia on es descriu també la coordinació del wolframi, com a conjunt de dímers o clusters (W_2O_8) que s'uneixen uns amb els altres per ponts d'oxigen i dímers W_2O_{10} units per un doble enllaç d'oxigen (el monòmer seria un W^{6+} i la seva esfera de coordinació). Aquests ponts d'oxigen i dobles

enllaços d'oxigen donaran lloc a l'espectroscòpia d'IR i Raman característica del KGW i d'altres tungstats isoestructurals [34, 38,39,40].

Entorn del gadolini

Hi ha quatre posicions estructurals equivalents de Gd³⁺ en la cel·la unitat. El gadolini presenta una esfera de coordinació de vuit oxígens, configurant un políedre de coordinació en forma d'antiprisme quadrat (també anomenat cub de Thompson) (Es veu a la figura 3.6). També es troba a la bibliografia aquesta figura de coordinació descrita com a dodecàedre distorsionat [41].

El gadolini es situa a les posicions atòmiques 2 (C₂), sobre l'eix binari. El políedre de coordinació vuit està constituït per 6 distàncies més curtes Gd-O en el rang 2.271(12) - 2.371(10) Å, i per dues més llargues igual a 2.650 (11) Å. Els quatre políedres de gadolini de la cel·la són idèntics i equivalents per simetria; aquest fet implica una orientació en l'espai diferent per cada un d'ells.

Aquests políedres formen una cadena simple que avança en la direcció [101] mitjançant la compartició d'arestes entre dos políedres consecutius a la cadena (figura 3.7). Les arestes compartides són O(3)-O(3)^{xvi} (2.955 (19) Å; codi de simetria: (xvi) ½-x, 1/2-y, 2-z).

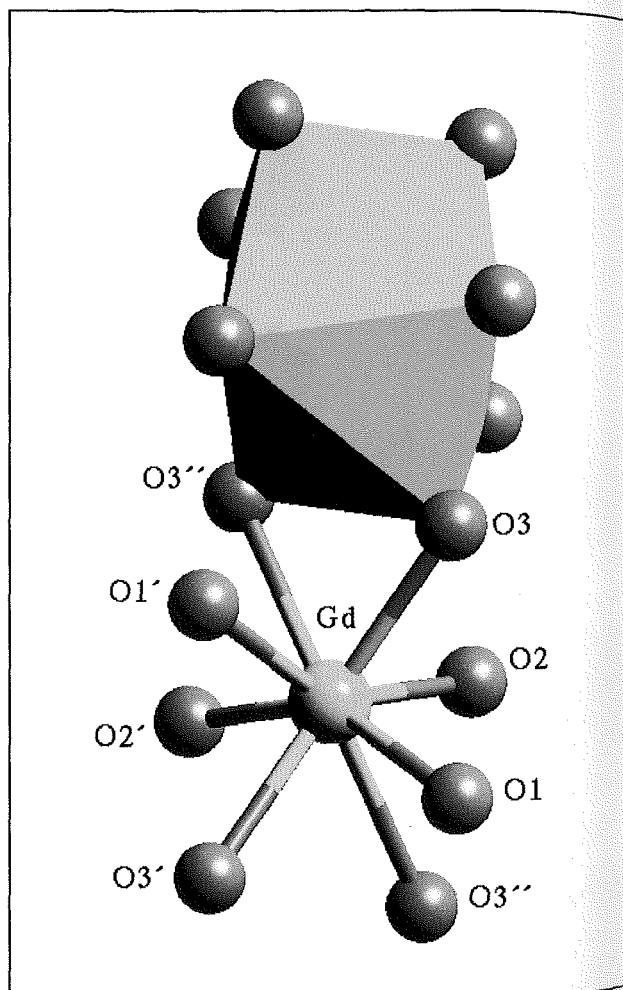


Figura 3.6- Figura de coordinació del gadolini.

La distància més curta entre Gd-Gd dins la matriu, és de 4.07 Å, d'aquests dos gadolinis els seus políedres de coordinació formen part de la mateixa cadena, mentre que entre dos gadolinis de diferents cadenes la distància és de 6.8 Å.

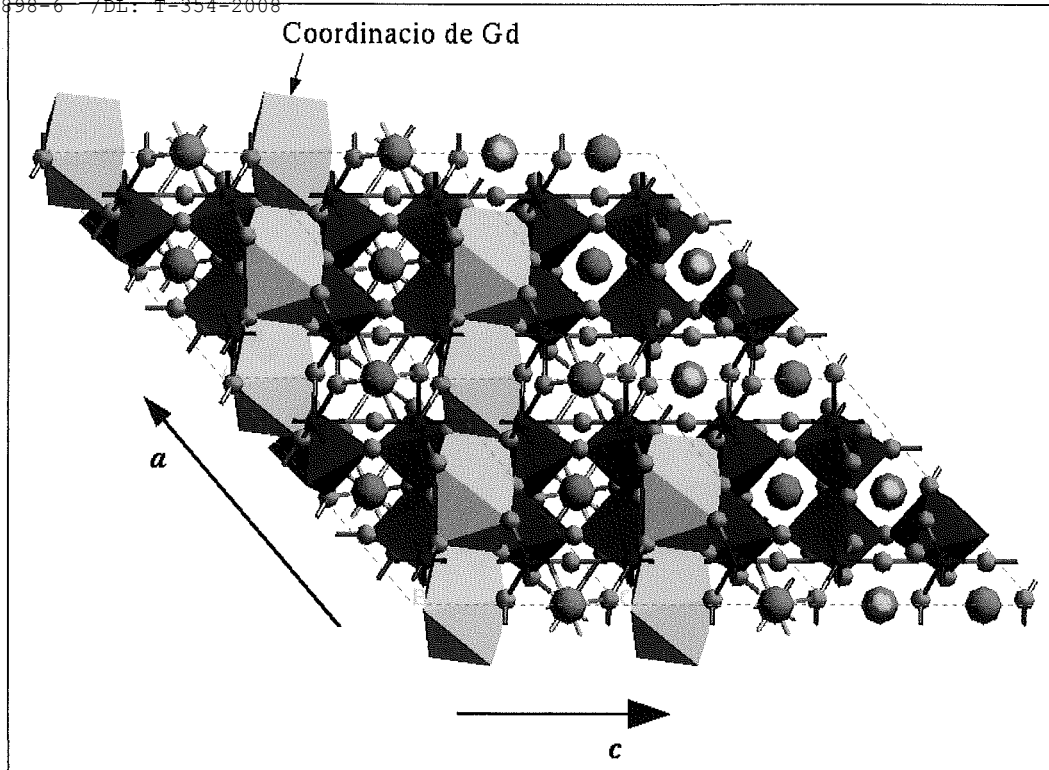


Figura 3.7- Cadenes de políedres de coordinació del gadolini al llarg de la direcció cristal·logràfica [101].

Entorn del potassi

El catió K⁺ també ocupa les posicions 2(C₂) igual que el Gd³⁺. Presenta una coordinació de dotze oxígens al voltant, a les distàncies d(K-O): 2.796 (13)-3.309 (12) Å. Aquest políedre de coordinació té forma d'icosàedre distorsionat (es mostra a la figura 3.8).

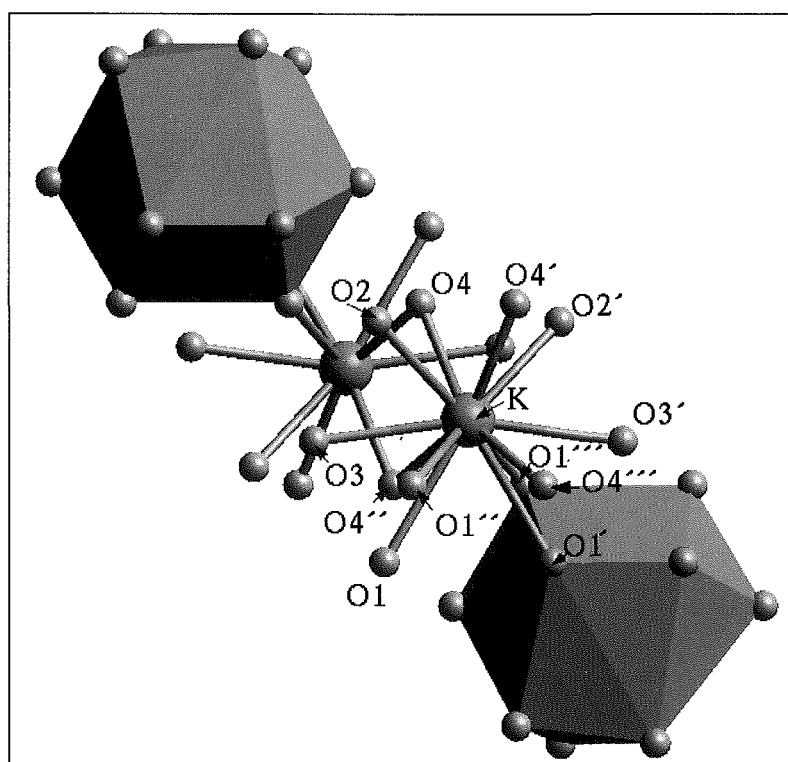


Figura 3.8- Políedre de coordinació del catió potassi.

Aquests políedres formen una capa bidimensional, formada per cadenes de políedres que comparteixen arestes al llarg de les direccions [101] i $[\bar{1}10]$. Aquestes cadenes omplen els forats que queden de l'entramat de políedres de wolframi i gadolini. Es mostra aquest fet a la figura 3.9.

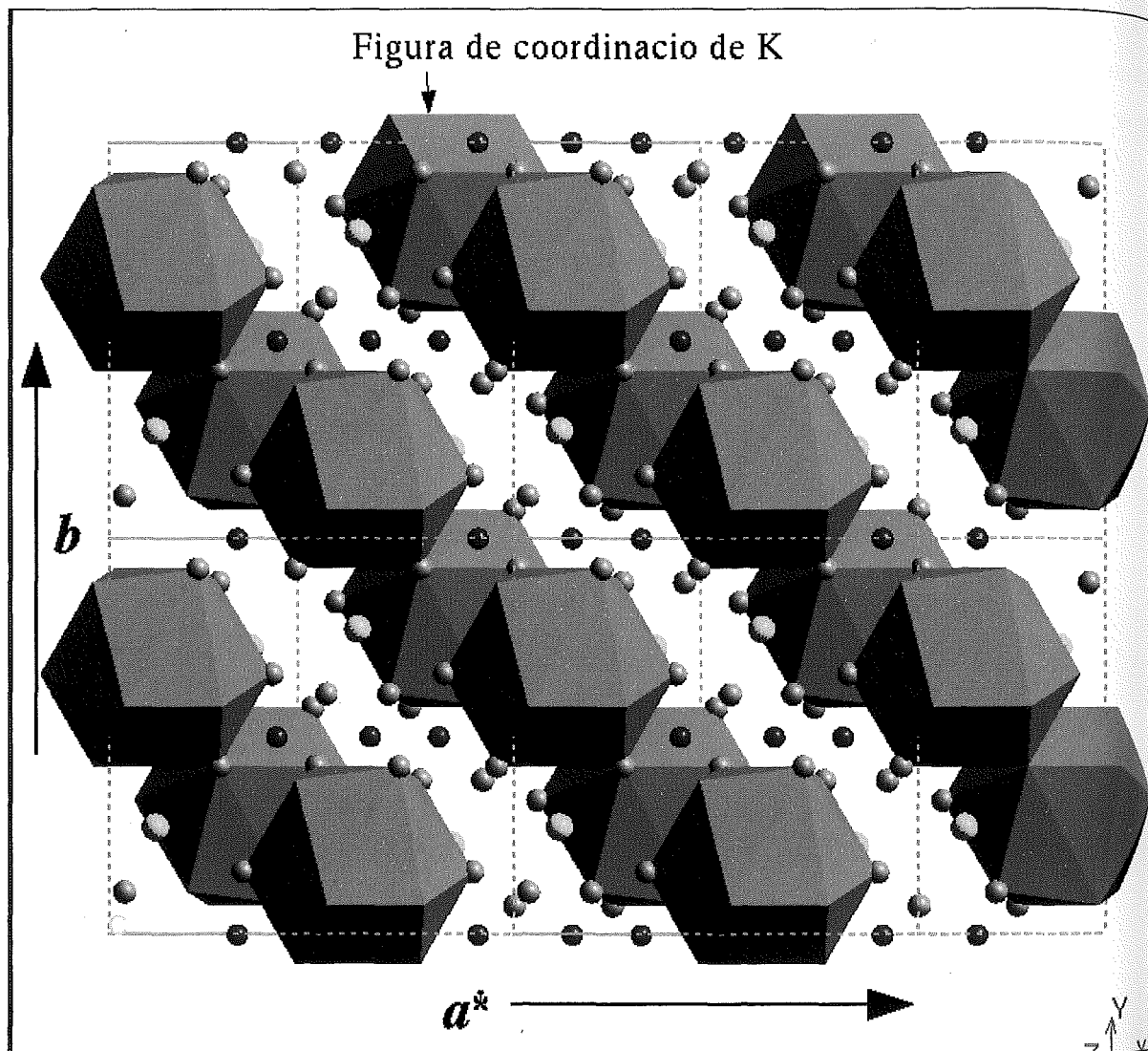


Figura 3.9- Projecció paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica on es veu l'entramat format per les figures de coordinació del catió potassi.

Relació entre les figures de coordinació

Tots els políedres de l'estructura del KGW estan relacionats entre si pels anions O²⁻. Les figures de coordinació dels cations Gd³⁺ i W⁶⁺, comparteixen una aresta de tipus O(2)-O(3)ⁱ (2.49 Å) que, com ja s'ha dit, és una de les distàncies entre oxígens més curta dins l'estructura del KGW. S'observa també que GdO₈ i KO₁₂, alternativament, una cadena paral·lela a les dobles cadenes d'octaedres del wolframi, al llarg de la direcció cristal·logràfica *c*; aquesta cadena, que es veu a la figura 3.10, avança mitjançant la compartició de dues arestes O(1)-O(3) (3.02 Å) i O(1)-O(2) (3.52 Å).

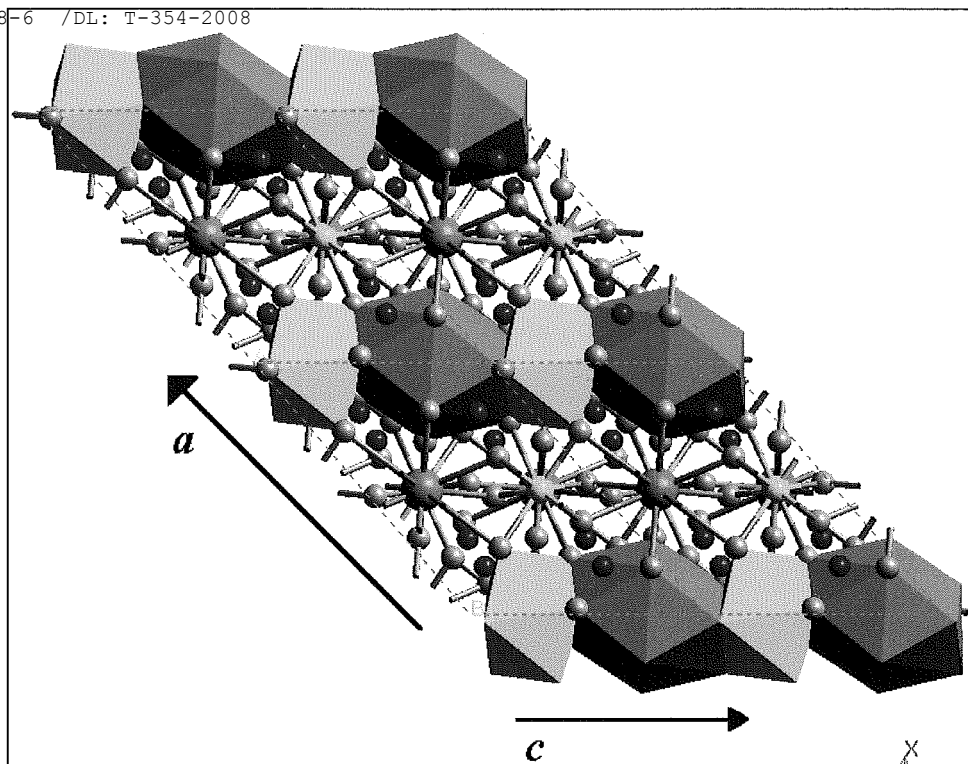
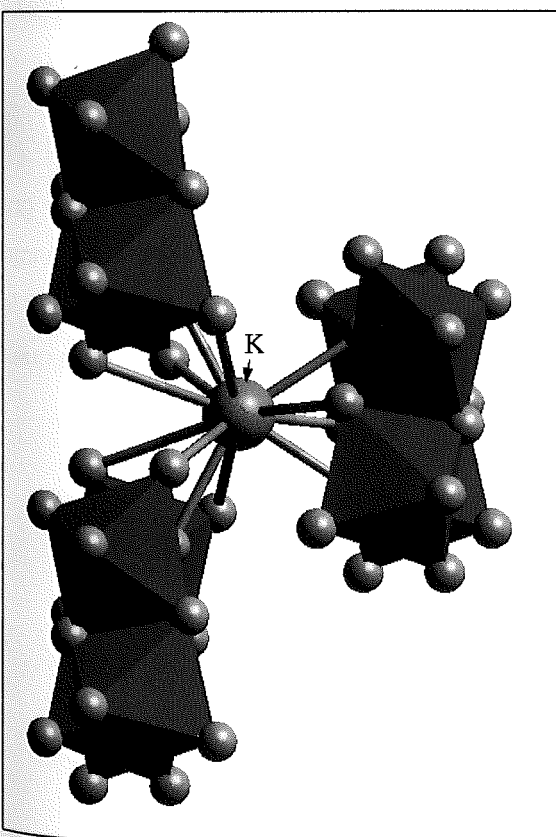


Figura 3.10- Projectió paral·lela a la direcció **b** cristal·logràfica on es veu la cadena formada pels polèdres de coordinació dels ions potassi i gadolini al llarg de la direcció **c** cristal·logràfica.



Per finalitzar, com es veu a la figura 3.11, el polèdre de potassi està localitzat entre tres diferents dobles de cadenes de wolframi, compartint quatre arestes amb quatre octàedres diferents que pertanyen a una sola doble cadena, mentre que de les altres dues sol comparteix dos arestes per cada doble cadena.

Figura 3.11- Projectió paral·lela a la direcció **c** cristal·logràfica on es veu la disposició de l'entorn del catió potassi en relació amb els octàedres de coordinació del W⁶⁺.

3.3- MORFOLOGIA DEL KGW.

Hàbit cristal·lí

A partir de monocristalls obtinguts per nucleació espontània heterogènia sobre fil de platí (la metodologia utilitzada és la mateixa que s'ha utilitzat per estudiar la corba de solubilitat), s'ha estudiat l'hàbit cristal·lí del KGW.

Aquests monocristalls, fotografiats a la figura 3.12 mitjançant la tècnica SEM, presenten un hàbit tabular.

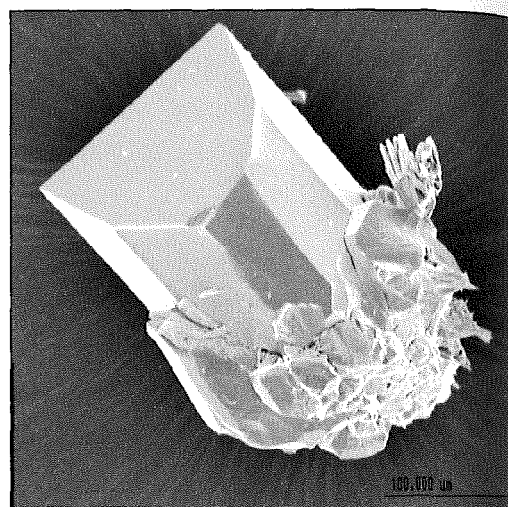
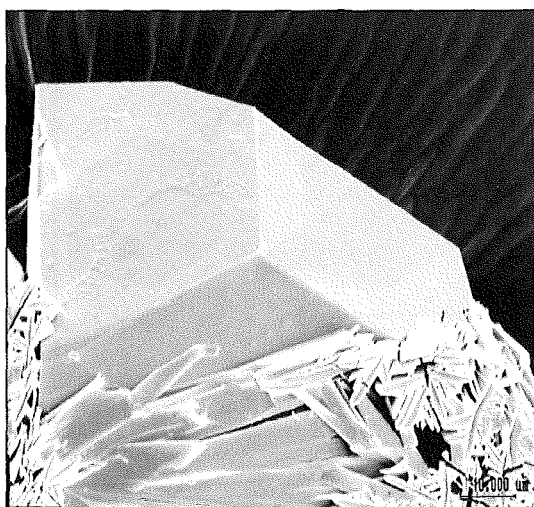


Figura 3.12- Hàbit cristal·lí del KGW sense dopar.

Morfologia de creixement

En una primera fase de l'estudi morfològic, s'han ordenat les cares teòriques del grup espacial $C2/c$ en relació amb la seva importància morfològica, utilitzant la llei geomètrica Donnay-Harker ^[42,43], es troba resumit a la taula 3.8. Aquesta llei dóna una importància morfològica a les diferents formes de creixement en relació al d_{hkl} de les mateixes. A més a més, pot establir-se que la velocitat relativa de creixement (R_{hkl}) és proporcional a $1/d_{hkl}$.

Taula 3.8- Relació de les formes $\{hkl\}$ ordenades segons el corresponent d_{hkl} (Å).

$\{hkl\}$	d_{hkl} (Å)
110	6.366
$\bar{1}11$	6.110
010	5.187
100	4.032
021	3.848
$\bar{1}01$	3.780
$\bar{2}21$	3.712
111	3.466
$\bar{1}12$	3.340

$\bar{3}11$	3.273
130	3.178
$\bar{3}12$	3.167
$\bar{1}31$	3.145
001	2.870
$\bar{2}01$	2.657
310	2.602

Utilitzant el teorema de Wulff i amb l'ajuda del programa SHAPE^[44], es poden obtenir els hàbits teòrics del monocristalls. Aquest hàbits teòrics es comparen amb la morfologia de creixement obtinguda.

La pròxima etapa és la indexació de les cares presents en la morfologia de creixement. A la figura 3.13, es representa aquesta morfologia. Ens mostra les formes {110}, { $\bar{1}11$ }, {010}, {130}, i {310}, que conformen l'hàbit més habitual de creixement del KGW.

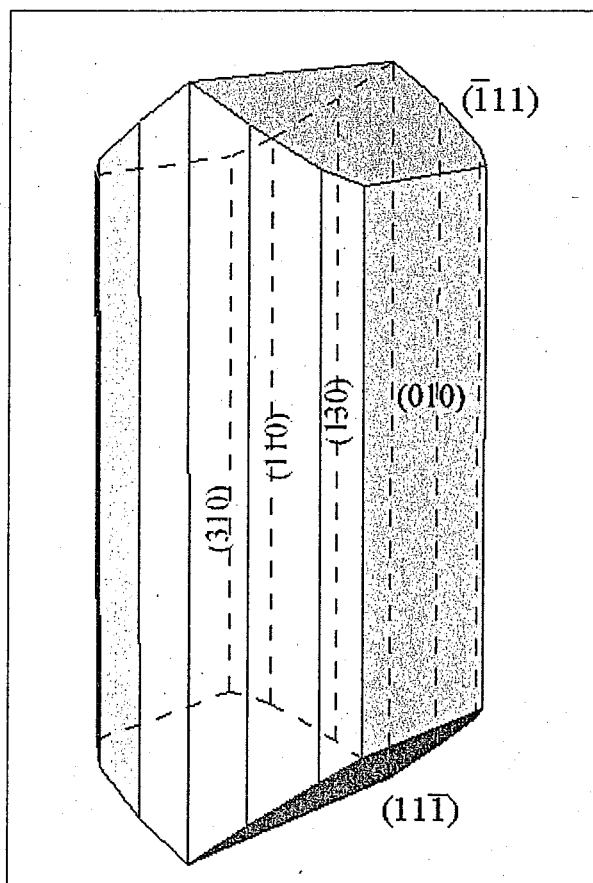


Figura 3.13- Esquema de la morfologia de creixement del KGW sense dopar.

Relació d'estructura atòmica amb la morfologia: PBCs

La segona etapa d'aquest estudi se situa en el context de la teoria de Hartman-Perdok de PBCs^[45,46,47]. D'acord amb aquesta teoria, la morfologia del cristall està governada per la presència d'unes cadenes periòdiques d'enllaços forts a l'interior de l'estructura cristal·lina. Aquestes cadenes

d'enllaços forts anomenades *Periodic Bond Chain* (PBCs), tenen un període de repetició dins la xarxa [uvw]. Solament les interaccions en la primera esfera de coordinació són considerades per tal de definir els PBCs en una estructura. Aquesta teoria descriu el procés de cristal·lització com un procés on es formen enllaços forts entre les anomenades unitats de cristal·lització, que poden ser àtoms, molècules, ions, grups iònics,... etc. Aquest procés de cristal·lització influirà sobre les velocitats de creixement de les diferents cares i per tant, sobre la morfologia resultant.

Per tal d'estudiar la relació entre la morfologia i l'estructura s'estudia aquesta a través de les projeccions paral·leles a les fileres reticulars (que són PBCs) i sobre aquestes projeccions s'estudia la disposició de les cares.

Amb l'ajuda d'aquesta teoria, les cares poden ser classificades de la següent manera: Cares-F, on es poden trobar dos o més direccions de PBCs en el seu espaiat d_{hkl} ; Cares-S, que solament presenten una direcció de PBCs; i les cares-K sense cap direcció de PBCs en el seu d_{hkl} . La importància d'aquesta classificació ve donada perquè ens informa del mecanisme de creixement dominant en cada una d'elles; per tant, les velocitats segons el tipus de cara són R_{hkl} (cara-K) > R_{hkl} (Cara-S) > R_{hkl} (Cara-F). En general, les cares F són les cares de creixement més lent, amb un mecanisme capa a capa i són les cares que cal esperar que siguin presents en una morfologia de referència.

Per tant, s'han de determinar les direccions d'enllaç fort a l'estructura i les cares del cristall que contenen aquestes direccions. Després es descriu la naturalesa de l'estructura dels enllaços establerts en les diferents cares del KGW. Aquest estudi de PBCs en el KGW es realitza des d'un punt de vista qualitatiu.

Les principals direccions d'enllaços forts i els seus períodes estan resumides a la taula 3.9.

Taula 3.9- Els PBCs més curts del KGW monoclínic i el seu període.

$\langle uvw \rangle$	període del PBC (Å)
$1/2 \langle 110 \rangle$	7.434
$\langle 001 \rangle$	7.582
$1/2 \langle 112 \rangle$	7.745
$\langle 101 \rangle$	8.087

A la taula 3.10 es presenten les cares {hkl} observades, amb el seu espaiat interplanar d_{hkl} i els PBCs que els hi són paral·lels.

Taula 3.10- Les cares {hkl} observades amb el seu espaiat interplanar d_{hkl} i els seus PBCs.

{hkl}	d_{hkl} (Å)	$\langle uvw \rangle$ PBCs
1 1 0	6.366	[0 0 1] $[\bar{1} 1 0]$ $[1 \bar{1} 2]$

ISBN: 978-84-691-1898-1 / PL: T-354-2008

	6.110		$[\bar{1} \bar{1} 0]$	$[1 0 1]$	$[1 \bar{1} 2]$
0 1 0	5.187	$[0 0 1]$		$[1 0 1]$	
0 2 1	3.848				$[1 \bar{1} 2]$
$\bar{2} 2 1$	3.712		$[\bar{1} \bar{1} 0]$		
1 3 0	3.178	$[0 0 1]$			
3 1 0	2.602	$[0 0 1]$			

PBCs [001]: Aquest PBC és paral·lel a quatre formes diferents del cristall que apareixen habitualment a la morfologia: les formes-F $\{110\}, \{010\}$ i les formes-S $\{130\}, \{310\}$. Està constituït per la doble cadena d'octàedres que avança al llarg de la direcció cristal·logràfica *c*. En la figura 3.14 es poden observar les capes d'espessor d_{110} , dins de les quals s'observen els PBCs [001] totalment continguts i units entre ells en la direcció $[\bar{1} \bar{1} 0]$. S'observen també les capes d'espessor d_{020} corresponents a les cares $\{010\}$, dins de les quals estan continguts els PBCs [001] i units entre ells amb la direcció $[100]$. Les capes d'espessor d_{130} corresponents a les cares $\{130\}$ dins les quals hi ha solament els PBCs [001], que no estan units entre ells, i finalment també es pot observar les capes d'espessor d_{310} corresponents a les cares $\{310\}$ que de la mateixa manera que les cares anteriors, sol contenen els PBCs [001] no units entre ells.

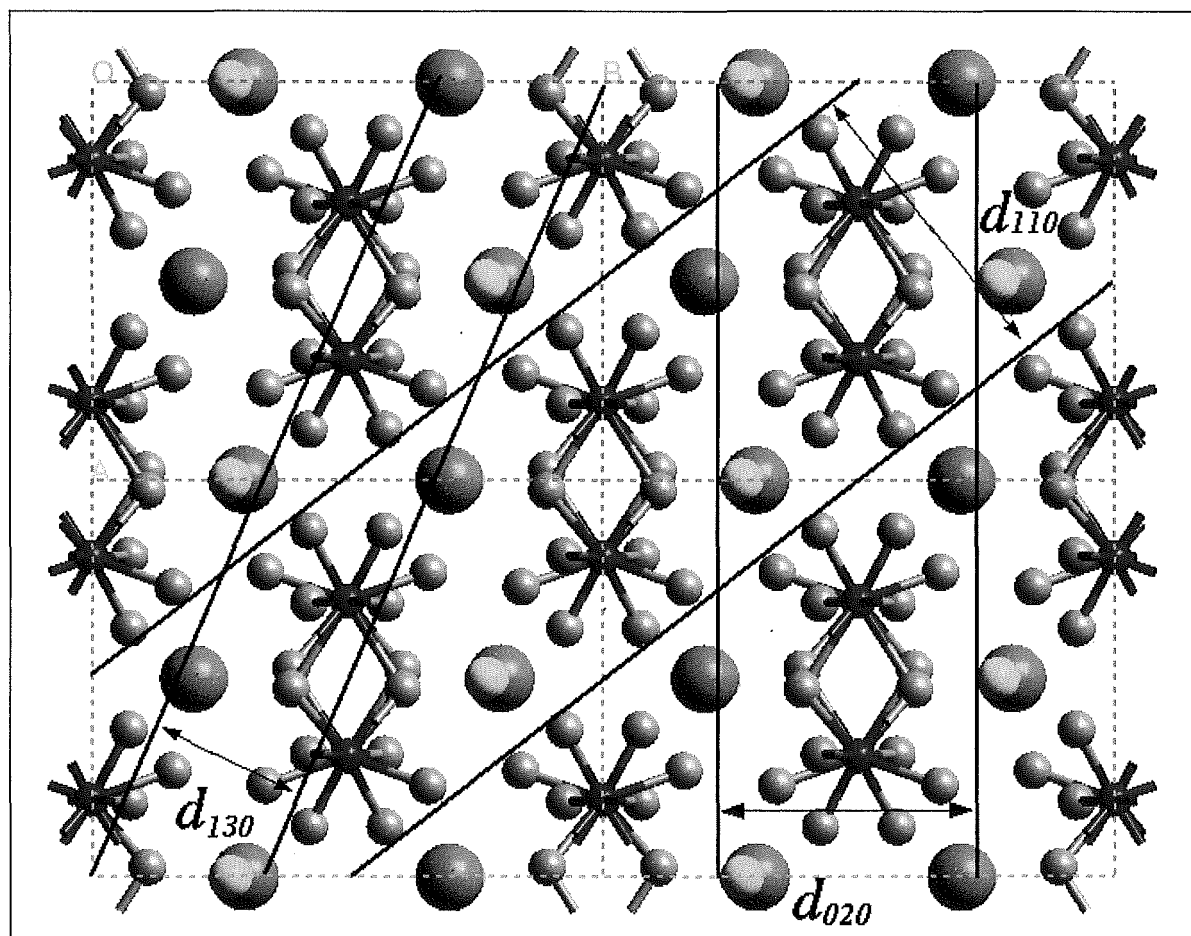


Figura 3.14- Projecció paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica.

PBCs $[\bar{1}\bar{1}0]$: Paral·lel a les cares-F $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$ i a les cares $\{\bar{2}21\}$ (cares que ocasionalment apareixen amb la morfologia dels cristalls dopats crescuts). Es poden observar les capes d'espessor $d_{\bar{1}10}$ corresponents a les cares $\{\bar{1}11\}$ i que contenen els PBCs de la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ units entre ells amb el PBCs $[101]$. Novament també s'observa les capes d'espessor d_{110} que contenen ara els PBCs $[\bar{1}\bar{1}0]$ units per la direcció $[001]$.

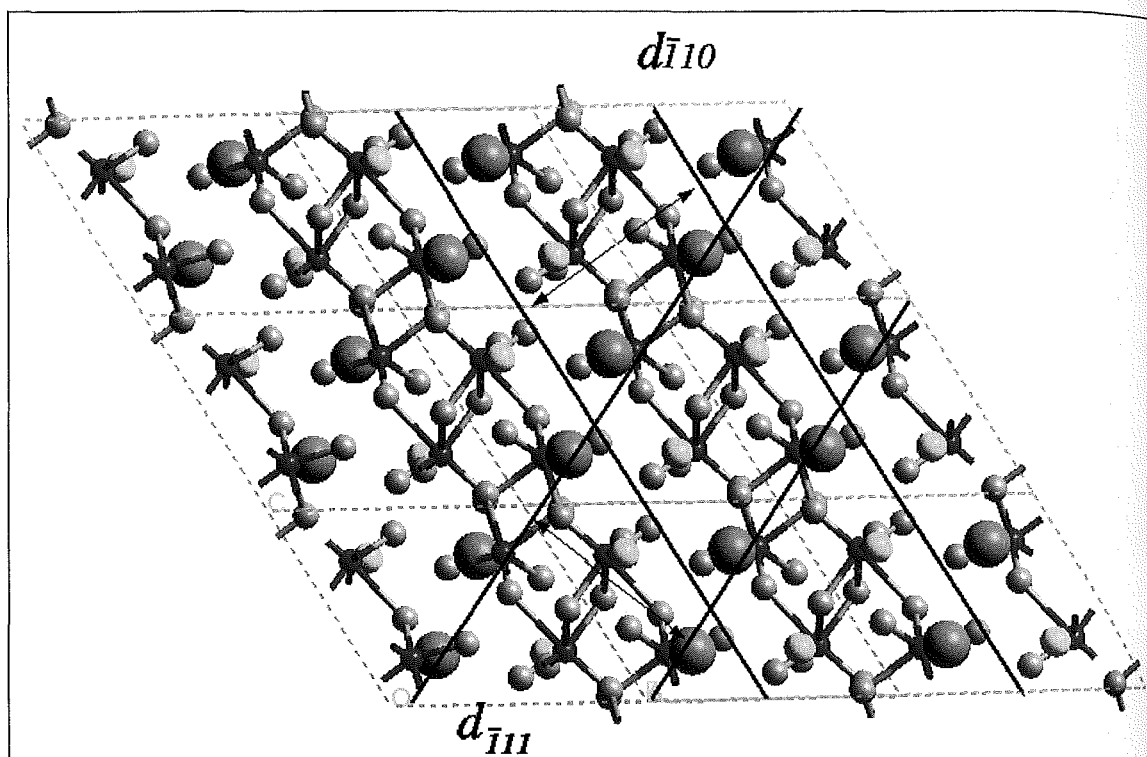


Figura 3.15- Projecció de l'estructura del KGW perpendicular a la cara $[\bar{1}\bar{1}0]$.

PBCs $[101]$: PBC paral·lel a les cares-F $\{\bar{1}11\}$, $\{010\}$. És un PBC paral·lel a dues cares F que presenta habitualment la morfologia.

PBCs $[1\bar{1}2]$: PBC paral·lel a les cares-F $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$. També és paral·lel a les cares $\{021\}$ que ocasionalment es mostra a la morfologia de creixement dels cristalls dopats crescuts.

Resum i conclusions de l'estudi morfològic

La figura 3.16 presenta la projecció estereogràfica on hi ha inserides les direccions dels PBCs estudiats dins l'estructura del KGW i les cares observades i estudiades en cada zona PBC. És un resum gràfic a on es mostra tot l'estudi morfològic quantitatiu descrit.

A partir de l'observació de monocristalls de KGW crescuts en la metodologia *TSSG-slow cooling* (descrit al capítol 4) es pot comprovar la concordància entre l'estudi morfològic descrit i la morfologia de creixement obtinguda. Resumint cal destacar:

- la importància de la cara {010} que conté dos dels PBCs explicats de l'estructura. La seva manifestació a la forma de creixement final del monocristall de KGW està emfatitzada per la metodologia de creixement emprada. La cara {010} es manifesta clarament ja que els gradients tèrmics presents en la solució afecten la seva velocitat de creixement, disminuint-la i així, augmentant la àrea d'aquesta cara. A més a més, aquesta cara destaca per facilitar el posterior tall en làmines perpendiculars a la direcció **b** cristal·logràfica, que són objecte de l'estudi òptic.

- La importància de les cares {110} i $\{\bar{1}10\}$, gràcies a que contenen 3 PBCs cadascuna i al seu gran espaiat reticular.

- La feblesa relativa de les cares {130} i {310}, deguda al seu petit espaiat reticular, tot i que contenen un PBC.

- També s'ha de tenir en compte que l'hàbit del cristall vindrà condicionat per la metodologia del creixement.

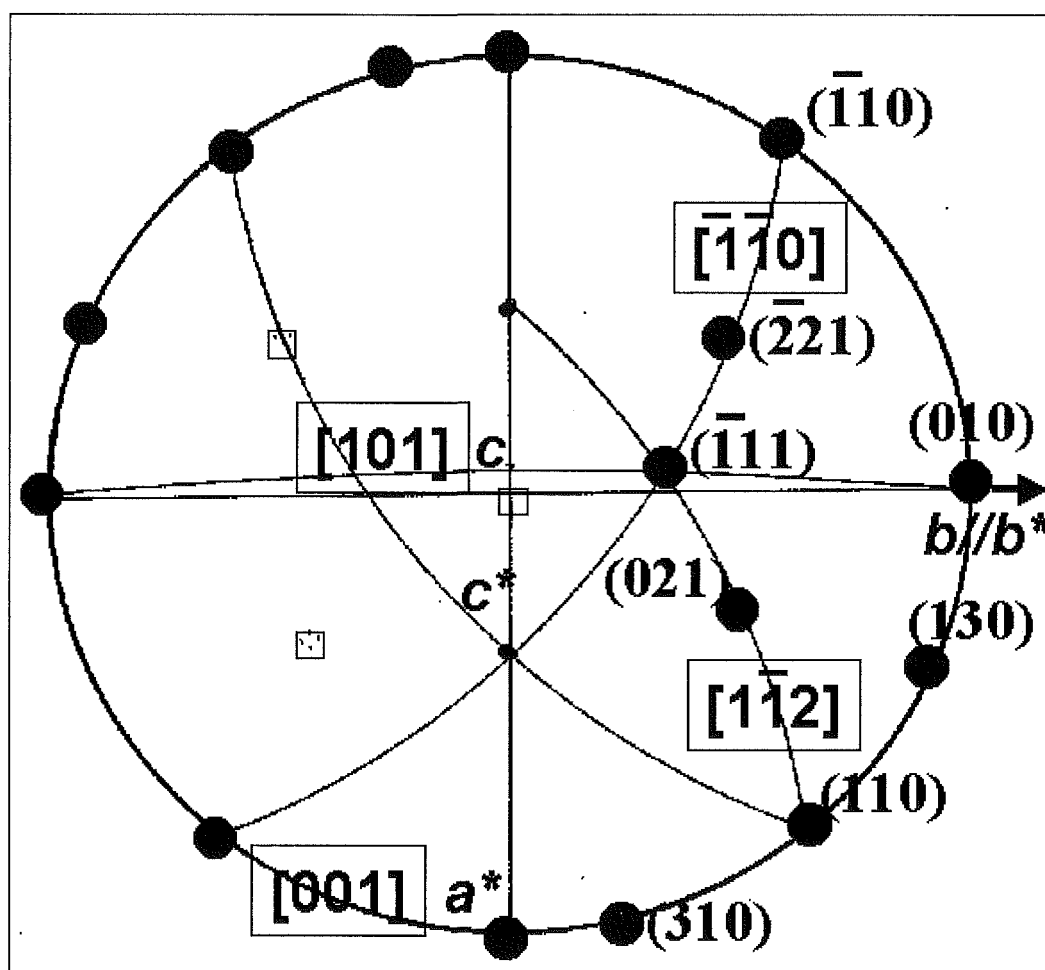


Figura 3.16- Projecció estereogràfica on es representen els PBCs i les principals direccions del KGW.

3.4- EFECTES DEL DOPATGE AMB LANTÀNIDS.

3.4.1- Estudi de la corba de solubilitat amb la introducció del dopatge de lantànids.

La metodologia emprada és la mateixa descrita en l'apartat 3.1, exceptuant que, en aquest cas, també s'utilitza com a reactiu inicial l'òxid de terra rara Ln₂O₃, essent Ln el dopatge d'interès. Aquest estudi s'ha centrat en el neodimi com a dopatge, per ésser l'element més estudiat i més utilitzat com a catió làser.

Se substitueix, en la composició inicial de la solució, una part de l'òxid de gadolini per òxid de neodimi, per tal de tenir com a solut de la solució KGd_{1-x}Nd_x(WO₄)₂ amb x= 0.05, 0.1,0.25,0.5 i 1. Es proposa d'investigar els sistemes binaris solvent - solut K₂W₂O₇ - KGd_{1-x}Nd_x(WO₄)₂ amb diferents valors de x, per tal de determinar la concentració i les regions de temperatura estables del KGW:Nd³⁺ i el grau de sobresaturació.

Les corbes resultants estan representades a la figura 3.17. S'observa que les corbes són quasi paral·leles entre si. Existeix un lleuger descens de la temperatura de saturació amb l'increment del dopatge. A més a més, s'observa una disminució de la regió de cristal·lització.

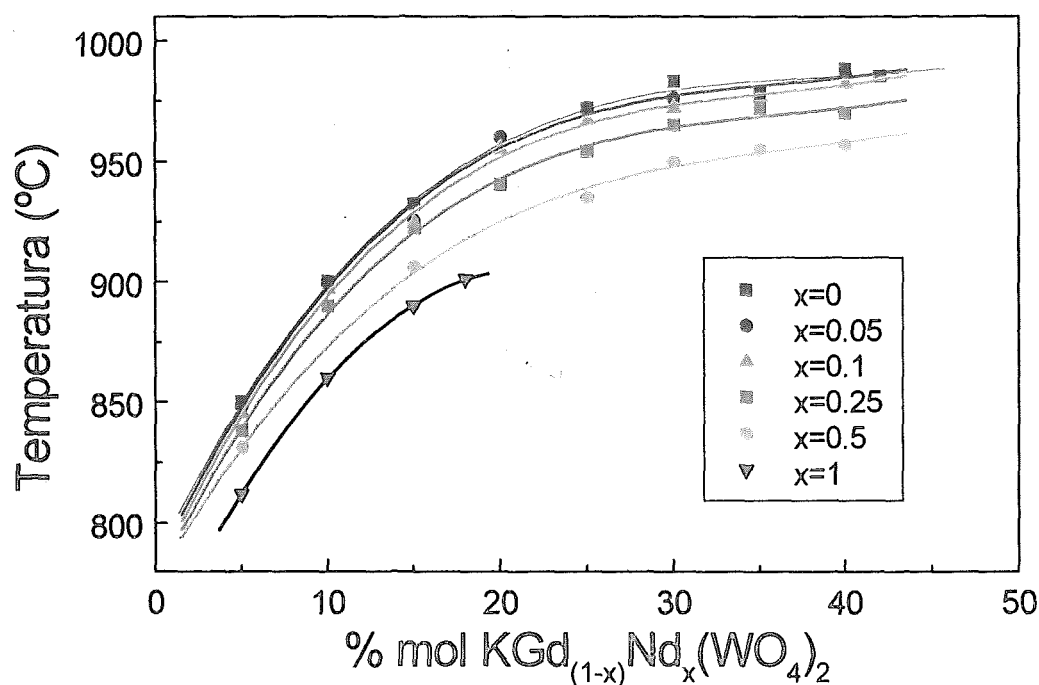


Figura 3.17- Corbes de solubilitat dels sistemes binaris K₂W₂O₇- KGd_{1-x}Nd_x(WO₄)₂ amb x= 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 i 1.

L'increment de solubilitat del solut en el solvent K₂W₂O₇, quan es substitueix part del Gd³⁺ per Nd³⁺, es pot justificar pel comportament acid-bàsic d'aquests compostos. El KNd(WO₄)₂ és més bàsic que el KGd(WO₄)₂ i estaria més proper al solvent en relació amb el seu caràcter bàsic, facilitant així la seva solubilització.

Els rangs de temperatures on es pot cristal·litzar disminueix de 135 °C, 125 °C i 85 °C quan la x val 0, 0.5 i 1 respectivament. Se suposa que aquesta disminució de la zona de cristal·lització és deguda a la disminució d'estabilitat de la fase cristal·lina en substituir el Gd³⁺ pel Nd³⁺ (el Nd³⁺ té un radi iònic més gran que el Gd³⁺).

El grau de sobresaturació per a totes les corbes en el rang de 5-20% molar és 0.16×10^{-2} g/°C·g solució, mentre que, per sobre del 20% mol presenta un valor de 1.2×10^{-2} g/°C·g de solució. Aquest segon valor és massa alt per créixer sense inclusions o problemes en el procés de *seeding*.

A la bibliografia [48] es pot trobar un estudi de la corba de solubilitat del solvent-solut K₂W₂O₇-KGd_{1-x}Ln_x(WO₄)₂ amb Ln = Er, Eu i Ho. Els resultats reportats en aquest article demostren l'existència d'un comportament diferent del neodimi en relació als lantànids estudiats en aquest article. En el cas d'aquest últims, quan existeix un nivell de substitució en la matriu del 50 %, $x=0.5$; dóna lloc a una important reducció de la zona de cristal·lització de la fase monoclinica. Aquest comportament dóna una altra mostra del diferent comportament dels lantànids, Ln(I) i Ln(II) relacionat amb el seu radi iònic i l'estructura del seu corresponent KLn(WO₄)₂.

En els diferents dopatges estudiats s'han obtingut monocristalls de dimensions reduïdes per a diferents anàlisis posteriors. S'han obtingut monocristalls mitjançant homogenització heterogènia sobre un disc de platí de 10 mm de diàmetre amb una metodologia de refredament més lenta que les anteriors descrites. Les rampes de refredament més habitualment emprades han estat 0.5°/h. D'aquesta manera normalment s'obtenen 0.3-0.5 grams de monocristalls útils per diferents anàlisis posteriors.

3.4.2- Anàlisis quantitativa dels Ln³⁺ en el KGW.

L'incorporació de les impureses en el cristall es pot caracteritzar a través del coeficient de distribució. En una mescla binària en la qual el líquid i la fase sòlida estan en equilibri, el coeficient de distribució s'introdueix com

$$C_s = KC_l \quad (\text{eq. 3.1})$$

Els valors del coeficient de distribució, K , són de $10^{-6} < K < 10$. Aquest coeficient expressa la relació entre la concentració de la impuresa en el sòlid C_s i la concentració en el líquid o solució C_l , quan el sistema està en equilibri termodinàmic. Si el procés de cristal·lització té lloc molt lentament, el sòlid obtingut té una composició molt propera a la prevista per la llei de distribució. Quan el procés de cristal·lització té lloc d'una manera més ràpida, l'equilibri a l'interfase no s'aconsegueix i llavors existeix un gradient de concentracions al llarg de la interfase, des del volum del fos [49]. Les metodologies de creixement emprades en aquest treball intenten assegurar que la llei de distribució es compleixi.

Un coeficient de distribució proper a la unitat assegura una rendibilitat en el creixement en relació amb el lantànid. Una constància en el coeficient de distribució garanteix l'obtenció de monocristalls amb una bona uniformitat química, és a dir homogeneïtat del dopatge en el monocristall. Uns bons coeficients de distribució són a més a més una propietat pel creixement que caracteritza la solució obtinguda amb solvent utilitzat.

En el present treball s'utilitza el coeficient de distribució per descriure la facilitat amb la qual el dopatge d'interès, és a dir els diferents lantànids, substitueixen el gadolini dins la matriu KGW i es defineix amb l'equació matemàtica següent

$$K_{Ln^{3+}} = \frac{(mols Ln^{3+} / (mols Ln^{3+} + mols Gd^{3+}))_{cristall}}{(mols Ln^{3+} / (mols Ln^{3+} + mols Gd^{3+}))_{solució}} \quad (\text{eq. 3.2})$$

S'ha mesurat la concentració de lantànid dins el KGW, amb la tècnica EPMA (descrita a l'apartat 2.3.3.2). Les mostres utilitzades són fragments de monocristalls de dimensions reduïdes obtinguts pel procés de nucleació heterogènia sobre disc de platí. Els resultats numèrics els resumim a la taula 3.11. En aquesta taula es resumeixen també els errors de les diferents mesures, calculats segons l'apartat 2.3.3.2. Com es pot observar a partir dels resultats d'aquesta taula, les mesures de EPMA presenten menys error a l'augmentar la concentració del lantànid en la mostra.

Taula 3.11- Resultats numèrics dels EPMA dels monocristalls KGW:Ln³⁺.

Dopatge en solució	x real en el cristall	% en pes	% Error	[Ln ³⁺] àtoms/cm ³	K
1% Pr	0.52	0.10±0.03	25.9	3.3×10 ¹⁹	0.52
3% Pr	1.42	0.29±0.03	9.64	9.0×10 ¹⁹	0.47
5% Pr	3.00	0.57±0.03	5.68	18.9×10 ¹⁹	0.60
1% Nd	0.78	0.17±0.02	11.6	4.9×10 ¹⁹	0.78
3% Nd	2.01	0.41±0.02	5.15	13×10 ¹⁹	0.67
5% Nd	2.9	0.64±0.02	3.58	18×10 ¹⁹	0.58
1% Ho	0.9	0.23±0.06	24.6	5.92×10 ¹⁹	0.94
3% Ho	2.62	0.64±0.06	9.61	16.5×10 ¹⁹	0.87
5% Ho	4.85	1.14±0.07	6.15	30.6×10 ¹⁹	0.97
1% Er	0.81	0.20±0.03	16.0	5.11×10 ¹⁹	0.81
3% Er	2.42	0.56±0.04	6.59	15.3×10 ¹⁹	0.81
5% Er	3.97	1.04±0.04	4.24	25.1×10 ¹⁹	0.79
1% Tm	1.09	0.25±0.03	13.3	6.90×10 ¹⁹	1.09
3% Tm	2.56	0.64±0.04	5.96	16.1×10 ¹⁹	0.85
5% Tm	4.07	1.04±0.04	4.27	25.7×10 ¹⁹	0.81

1% Yb	0.72	0.18±0.04	22.2	4.53×10 ¹⁹	0.72
3% Yb	2.28	0.59±0.05	8.52	14.4×10 ¹⁹	0.76
5% Yb	3.95	0.98±0.05	5.45	24.9×10 ¹⁹	0.79

A la taula 3.12 es resumeixen individualment els límits de detecció de la mesura dels diferents lantànids dins el KGW per EPMA. Com es pot observar totes les mesures estan per sobre del límit de detecció de la mostra i permeten assegurar una fiabilitat d'aquesta mesura. El fet de que els diferents límit de detecció siguin del mateix ordre, permet no fer distincions al aplicar aquesta tècnica d'anàlisi per els diferents dopatges.

Taula 3.12- Límit de detecció dels diferents dopatges en el KGW amb les condicions de mesura de EPMA utilitzades en el present treball.

Dopatge	Límit de detecció, % en pes
Pr	0.021
Nd	0.026
Ho	0.074
Er	0.045
Tm	0.011
Yb	0.046

La facilitat del lantànid per substituir al gadolini és afavorida com menor sigui la diferència entre el radi iònic d'aquesta lantànid i el radi iònic del gadolini; aquesta tendència és veu gràficament a la figura 3.18.

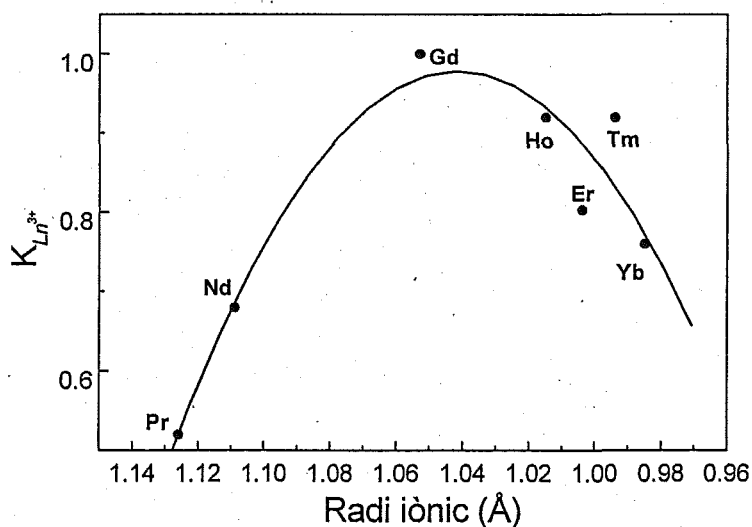


Figura 3.18- Coeficient de distribució dels Ln³⁺ en el sistema binari KGW:Ln³⁺- K₂W₂O₇ respecte el seu radi iònic.

La gran diferència de radis iònics sembla que impedeix que el Pr i el Yb (1.126 Å i 0.985 Å respectivament) entrin bé a l'estructura (on el radi iònic del gadolini és 1.053 Å); mentre que l'holmi (radi iònic de l'holmi: 1.015 Å) és el dopatge amb més facilitat per substituir el gadolini a l'estructura. La $K_{Ho^{3+}}$ es situa en el rang del 0.87-0.97. Els dopatges d'erbi i tuli (1.004 Å i 0.994 Å respectivament) seguirien l'holmi amb un comportament semblant però potser amb una lleugera avantatge del tuli.

Finalment, en el cas del neodimi (radi iònic 1.109 Å), s'obtenen uns resultats molt dispersos, el seu radi iònic, més gran que el del gadolini sembla que no afavoreixi la substitució elevada de neodimi per gadolini dins l'estructura, això es reflecteix en una lleugera disminució del seu coeficient de distribució a l'augmentar la concentració de dopatge en la solució.

Algunes d'aquestes mesures poden estar emmascarades per interferències en els pics d'emissió, concretament el Tm³⁺ té una interferència amb un pic del gadolini, el pic Gd L β [50], això comporta problemes en la correcció de fons, mentre que l'iterbi presenta interferències amb els pics del wolframi.

3.4.3- Canvis estructurals amb la introducció del dopatge de lantànids.

És important conèixer els canvis estructurals que comporta la substitució de lantànids dins l'estructura del KGW. El dopatge amb lantànids pot distorsionar fortament l'estructura cristal·lina de la matriu. És important avaluar aquesta distorsió i els petits canvis en els paràmetres de cel·la, per a conèixer millor l'entorn del làser a l'interior del KGd(WO₄)₂.

Inicialment s'ha estudiat de quina manera evolucionen els paràmetres amb l'increment de dopatge. Per fer aquest estudi també s'ha escollit el neodimi com a dopatge, per la seva rellevància com a catió làser actiu.

Les mostres utilitzades han estat: KGW dopat amb neodimi amb una substitució de: 2 %, 4 %, 6 %, 8 % i 10 % molar en solució. Aquest rang intenta ser descriptiu del rang de concentracions dels dopatges dins les matrius d'estat sòlid més utilitzat i eficaç en la tecnologia làser. Aquestes mostres han estat obtingudes per nucleació heterogènia sobre disc de platí.

Els paràmetres de cel·la unitat han estat mesurats per difracció de raigs X de pols, utilitzant el difractòmetre Siemens D-5000. En les condicions experimentals de mesura dels difractograms que s'han utilitzat s'ha escombrat un angle de $2\theta = 10-70^\circ$, amb una increment *size step* de $ss = 0.02^\circ$, amb un temps de mesura en cada punt de *step size*, $st = 16$ s utilitzant pols de silici com a estàndard extern. Els perfils de difracció han estat ajustats utilitzant el programa *Fullprof* i el model estructural del KGW obtingut per difracció de monocristall.

A la taula 3.13, veiem els resultats d'aquestes difraccions, també s'ha fet una gràfica de l'evolució dels paràmetres cristal·logràfics a la figura 3.19.

Taula 3.13. Paràmetres de les mostres KGd_{1-x}Nd_x (WO₄)₂.

X en el cristall	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volum (Å ³)
0	10,6889(6)	10,4438(5)	7,6036(4)	130,771(3)	642,834
0,017	10,6905(8)	10,4429(7)	7,6044(5)	130,766(4)	642,987
0,037	10,6929(6)	10,4460(6)	7,6058(4)	130,768(3)	643,415
0,047	10,6917(5)	10,4476(5)	7,6049(4)	130,772(3)	643,332
0,079	10,6938(7)	10,4500(7)	7,6066(4)	130,770(3)	643,772
0,085	10,6954(6)	10,4504(5)	7,6078(4)	130,771(3)	643,982

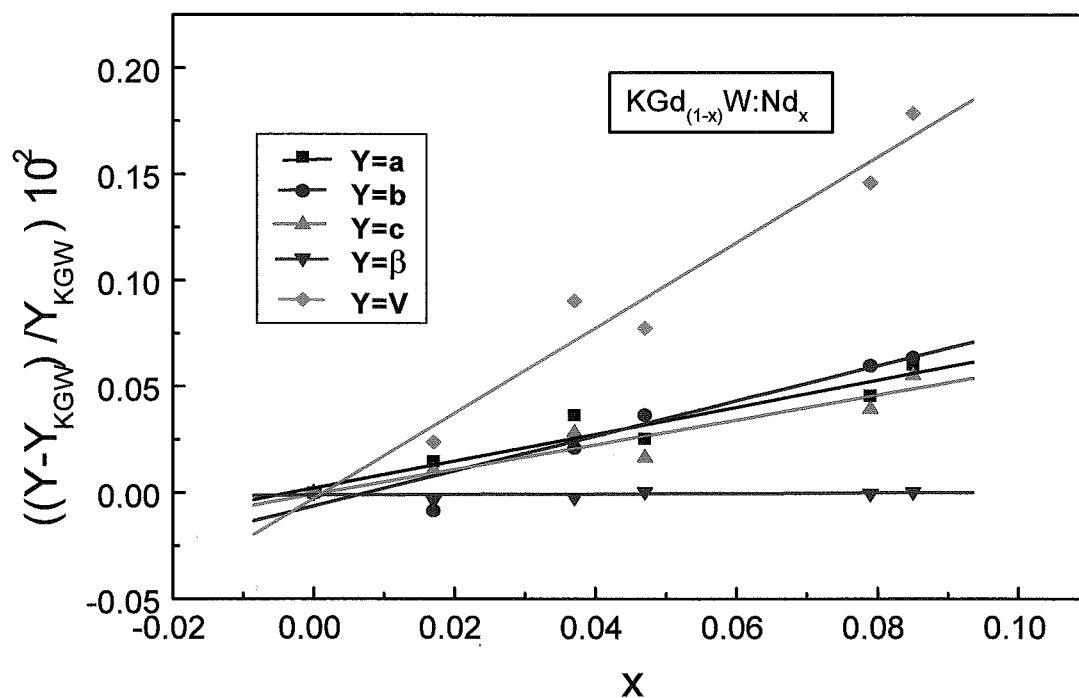


Figura 3.19- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics en relació a l'augment de substitució del gadolini pel neodimi en el KGW.

Com es veu clarament a la figura 3.19, existeix un increment en els valors dels paràmetres de cel·la, i per tant també en el volum de la cel·la unitat, amb l'increment de substitució de Nd per Gd, ja que el neodimi té un valor de radi iònic més gran que el gadolini.

També s'ha estudiat l'evolució dels paràmetres en relació amb la substitució o dopatge dels altres diferents lantànids. Les mostres han estat crescudes amb 5 % molar de Gd₂O₃ substituït per Ln₂O₃ (Ln = Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb) en la solució. També en aquest cas els monocristalls han estat obtinguts en nucleació heterogènia espontània, i els paràmetres de cel·la mesurats per la tècnica de difracció de raigs X de pols.

Taula 3.14- Paràmetres de les mostres KGd_{1-x}Ln_x (WO₄)₂ amb Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb.

Mostra	Radí iònic Ln ³⁺ (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Volum(Å ³)
KGW :Pr 5%	1.126	10.6921(4)	10.4476(4)	7.6055(3)	130.770(2)	643.418
KGW :Nd 6%	1.109	10.6917(5)	10.4476(5)	7.6049(4)	30.772(3)	643.332
KGW	1.053	10,6889(6)	10,4438(5)	7,6036(4)	130,771(3)	642,834
KGW :Ho 5%	1.015	10.6884(7)	10.4380(6)	7.6024(4)	130.765(4)	642.403
KGW :Er 5%	1.004	10.6856(5)	10.4373(5)	7.6002(3)	130.765(2)	642.004
KGW :Tm 5%	0.994	10.6868(6)	10.4389(6)	7.6010(4)	130.767(3)	642.228
KGW :Yb 5%	0.985	10.6844(5)	10.4366(5)	7.5993(3)	130.765(2)	641.816

A la taula 3.14 es resumeixen els resultats de l'estudi descrit. Com es pot comprovar, l'estructura s'expandeix amb l'increment del valor del radi iònic del lantànid. Sembla, però, que els casos d'Er i Tm, s'allunyarien del que podria ser una progressió lineal.

3.4.4- Canvis morfològics amb la introducció del dopatge de lantànids.

Quan s'introdueixen diferents dopatges a l'estructura sorgeixen diferents cares que es manifesten perquè es modifica la seva velocitat de creixement. És a dir, l'estructura dels PBCs es manté dins l'estructura, però hi ha un efecte cinètic sobre la velocitat de creixement de les cares que es tradueix en la formació d'un hàbit lleugerament diferent respecte l'hàbit de la matriu.

Hàbit cristal·lí

S'ha observat un canvi qualitatiu en l'hàbit cristal·lí amb la introducció de lantànid dins la matriu. Es pot apreciar un canvi en l'hàbit dels monocristalls dopats amb neodimi, aquests tendeixen a ser més estilitzats en la direcció cristal·logràfica c.

Morfologia de creixement

En el cas del dopatge amb neodimi s'ha observat un increment relatiu de la velocitat de les cares {1 1 1} en relació amb les cares {110} i {010}. Aquest fet ens porta al canvi en l'hàbit descrit prèviament. En el cas de dopatge amb els altres lantànids (Pr, Ho, Er, Tm i Yb), l'hàbit es torna més tabular i apareixen noves cares {021} i {2 2 1}. Aquestes noves cares són del tipus S i són paral·leles

a les direccions $[1 \bar{1} 2]$ i $[\bar{1} \bar{1} 0]$ respectivament. Es poden veure aquests canvis descrits gràficament a la figura 3.20.

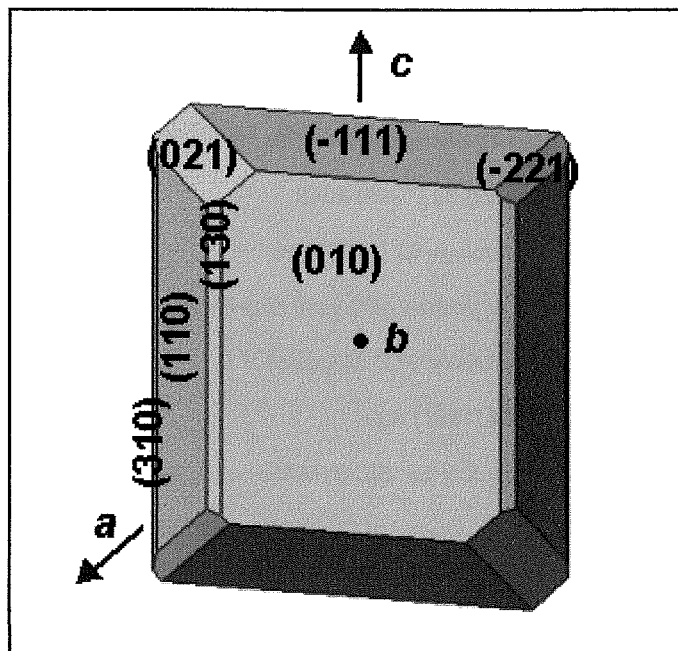


Figura 3.20- Morfologia de creixement dels monocristalls $\text{KGW}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$ i Yb).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Elwell D. i Scheel H., *Crystal growth from High Temperatures Solutions* Academic Press, London (1975).
- [2] Wanklyn B.M. *J. Crystal Growth* **5** (1969) 279.
- [3] Wanklyn B.M. *J. Mat. Sci.* **7** (1972) 813.
- [4] Timofeeva V.A. i Zaleskii, A.V. *Growth of crystals* **2** (1959) 69.
- [5] Graf T. i Balmer J.E. *Optical.Engineering* **34** (1995) 2349.
- [6] Mochalov I.V. *Journal of Optical Technology* **62** (1995) 746.
- [7] Tu C.Y., Luo Z.D., Chen G. i Zhao T.J. *Journal of Crystal Growth* **152** (1995) 235.
- [8] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Heumann E., Jensen T., Dening A. i Huber G. *Applied Physics B Lasers and Optics.* **64** (1997) 409.
- [9] Program Cerius²™. Program desenvolupat per BIOSYM/Molecular Simulations.
- [10] Tu C.Y., Huang Y., Luo Z.D. i Chen G. *Journal of Crystal Growth* **135** (1994) 636.
- [11] Metrat G., Muhlstein N., Brenier A. i Boulon G. *Optical Materials.* **8** (1997) 5.
- [12] Klevtsov P.V. i Kozeeva L.P. *Soviet Physics* **14**, **3** (1969)185.
- [13] Gelsing R.J.H. *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas Belg* **84** (1965) 1452.
- [14] Caillet P. *Bul.Soc.Chim Fr* **12** (1967) 4750.
- [15] Guerin R. i Caillet P. *C.R. Acad. Sci. Ser. C.* **271** (1970) 815.
- [16] Guerin R. i P. Caillet. *ACC Fig.* **4274** (1970) 85.
- [17] Wang G. i Luo Z.D. *Journal of Crystal Growth* **116** (1992) 505.
- [18] Hazen R. M., Finger L. W., Mariathasan J. W.E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **46** (1985) 253.
- [19] Borisov S.V. i Klevtsova R.F. *Soviet Physics Crystallography* **13** (1968) 420.
- [20] Klevtsov P.V., kozeeva L.P. i Klevtsova R.F. *Izv.Akademiia Sssr Ser Neorgan Mat.* **4** (1968) 1147.
- [21] Klevtsov P.V., Kharchenko i Yu L. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* **6** (1970) 1454.
- [22] Klevtsova R.F., Kharchenko, Yu L., Borisov S.V., Efremov V.A. i Klevtsov P.V. *Soviet physics crystallography* **24** (1979) 258.
- [23] Klevtsova R.F. i Belov N.V. *Soviet Physics Crystallography* **15** (1970) 32.
- [24] Klevtsov P.V. i Klevtsova R.F. *Journal of Solid State Chemistry* **2** (1970) 278.
- [25] Klevtsov P.V., Kozeeva L.P. i Klevtsova R.F. *Izv.Akad.Nauk.SSSR Neorgan Mat.* **5** (1969) 1844.
- [26] Klevtsov P.V. i Klevtsova R.F. *Soviet Physics Crystallography* **15** (1970) 245.
- [27] Wang G., Luo Z. i Chen J. *Journal of Crystal Growth* **100** (1990) 447.
- [28] Hanuza J., Maczka M. i Van der Mass J.H. *Journal of Solid State Chemistry* **117** (1995) 177.
- [29] Terada Y., Shimamura K., Fukuda T., Urata Y., Kan H., Brenier A. i Boulon, G. *OSA* **10** (1997) 458.
- [30] Mironov V.S. i Li L.E. *Journal of Alloys and Compounds.* **279** (1998) 83.
- [31] Klevtsova R.F. i Volkova L.M. *Soviet Physics Crystallography* **17** (1973) 751.

ISBN 978-84-691-1898-6 / DL T-354-2008

- [32] Macalik L., Hanuza J., Sokolnicki J. i Legendziewicz J. *Spectrochimica. Acta part.A Molecular. and. Biomolecular Spectroscopy.* **55** (1999) 251.
- [33] Sololeva L.P. i Borisov S.V. *Soviet Physics Crystallography* **14** (1970) 518.
- [34] Viscakas J., Mochalov I., Mikhailov A. Klevtsova R. i Liubimov A. *Lietuvos Fiz. Rinkinys* **28** (1988) 224.
- [35] Brenier A., Bourgeois F., Metrat G., Muhlstein N., Boudelle M. i Boulon G. *Journal of luminescence* **81** (1999) 135.
- [36] Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **A32** (1990)751.
- [37] Sheldrick G.M. SHELXL93. University of Göttingen, Germany (1993).
- [38] Weinstock N., Schulze H. i Müller A. *Journal of Chemical Physics* **59** (1973) 5063.
- [39] Terada Y., Shimamura K. i Fukuda T. *Journal of Alloys.and Compounds.* **277** (1998) 697.
- [40] Macalik L., Deren P.J., Hanuza J., Strek W., Demidovich A.A. i Kuzmin A.N. *Journal of Molecular.Structure.* **450** (1998) 179.
- [41] Borowiec M.T., Dyakonov V., Kamenev V., Nabialek A., Prokhorov A., Szymczak H. i Zaleski M. *Acta Physica Polonica A.* **94** (1998) 71.
- [42] Donnay J.D.H. i D. Harker, *Am. Mineralogist* **22** (1937) 446.
- [43] Donnay J.D.H. i G.Donnay, *Compt. Rend. (PARIS)* **252** (1961) 908.
- [44] Shape Windows Version 5.0.1. Software gràfic. Copyright 1995. Eric Dowty.
- [45] Hartman P i Perdok W.G. *Proc. Koninkl. Ned.Akad. Wetenschap.* **B55** (1952) 134.
- [46] Hartman P. *Fortschr. Mineral.* **57** (1979) 127.
- [47] Hartman P. *Crystal Growth; An introduction*, Ed. P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973) cap.14.
- [48] Manuilov N., Nikolov V., Gentscheva G. i Peshev P. *Journal of Crystal Growth* **196** (1999)181.
- [49] Carrà S. *Prog.Crystal Growth and Charact.* **11** (1985) 1.
- [50] Llovet X. *Proceedings EMAS'98. 3rd.Regional Workshop.* (1998).

Capítol 4. CREIXEMENT DE MONOCRISTALLS KGW I KGW:Ln³⁺ A PARTIR DE GERMEN.

4.1.- Mètode TSSG (<i>Top Seeded Solution Growth</i>)-slow cooling.....	91
4.2.- Creixement de monocristalls de KGd(WO₄)₂.....	92
4.3.- Creixement de monocristalls de KGd_{1-x}Ln_x(WO₄)₂ (Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb).....	93
<i>Bibliografia</i>.....	98

ISBN: 978-84-11-11515-5 És necessari créixer monocristalls d'alta qualitat, de puresa i perfecció estructural elevada, per a posteriors aplicacions tecnològiques òptimes. Com créixer aquest tipus de cristalls pertany al camp d'investigació en creixement cristal·lí. La necessitat tecnològica de nous materials ha impulsat la investigació en aquesta àrea, és per això que s'hi està treballant, especialment, en els últims anys.

L'acoblament de la transferència de calor i transferència de massa en els procediments del creixement cristal·lí té molta importància i és un ampli camp d'estudi encara. Un bon coneixement dels transport de massa i de calor en els processos de creixement a partir del fos és imprescindible com a prerrequisit per tal d'optimitzar el control de la qualitat cristal·lina en aquests sistemes, que es podria mesurar per la perfecció cristal·logràfica de la xarxa cristal·lina. Tot i això, el coneixement de la connexió entre les condicions d'aquests processos i la perfecció cristal·lina, és incomplet degut a que falta el lligam entre les variacions microscòpiques en l'estructura i les variables macroscòpiques del creixement cristal·lí.

El creixement amb solvent és el mètode més àmpliament utilitzable, ja que es pot trobar un solvent adequat per gairebé qualsevol material que es vulgui créixer.

Els mètodes HTSG (*High Temperature Solution Growth*), creixement a partir de solucions a altes temperatures, tenen una gran aplicabilitat per créixer materials que són difícils d'obtenir amb altres tècniques. Aquests mètodes són preferiblement aplicats per preparar compostos de fusió incongruent, o bé materials que tenen una transició de fase destructiva, o bé materials amb alts punts de fusió. Amb aquesta metodologia, es poden obtenir cristalls sense estriacions, mitjançant un control precís de la temperatura, en combinació amb una agitació adequada. La principal avantatge de l'ús del solvent és que el creixement té lloc a temperatures inferiors de les que serien necessàries per créixer a partir del propi fos de la substància [1], és a dir, es creix per sota del seu propi punt de fusió. Per tant, és una metodologia molt apropiada per materials que presenten una transició de fase per sota el seu punt de fusió. La cristal·lització té lloc quan la solució està críticament sobresaturada.

Tal com s'ha comentat anteriorment els fenòmens de transferència de massa i transferència de calor tenen una gran importància en el procés del creixement cristal·lí. Abans de poder-se adherir a la superfície del cristall creixent, una molècula (o unitat de creixement) s'ha de transferir des de l'interior de la fase líquida a la superfície del sòlid. Quan aquest procés és ràpid respecte a la velocitat d'adsorció de molècules, o àtoms o ions a la superfície del cristall, la velocitat de creixement cristal·lí ve determinada, sobretot, per la cinètica de la interfase; en el cas contrari, serà la velocitat de difusió qui dominarà el procés.

La hidrodinàmica de la solució ve donada a través de la convecció existent i de l'agitació aplicada al creixement. El camp de corrents de flux en la solució o fos ve totalment determinat pel moviment imposat al cristall, les característiques geomètriques del cristall i les propietats físiques

de la solució. La rotació del cristall establirà unes forces de tipus inercial que s'equilibraran amb les forces viscoses.

En general, el procés de cristallització a partir de la solució té lloc en tres grans etapes:

- Transport de massa en el volum de líquid a través de les unitats de creixement, que poden ser àtoms, molècules, ions...etc, cap a la interfase de creixement.
- Transport de massa en la regió capa límit a través també de les unitats de creixement cap a la interfase de creixement.
- Procés de adhesió a la superfície (que pot incloure adsorció, difusió en la superfície, dessolvatació...etc) i alliberament del calor de cristallització des de la superfície de creixement, a través de la fase sòlida.

Centrant-se en el creixement del monocristall KGW, es troben a la bibliografia diferents metodologies:

- Majoritàriament es creix en solució, tot i que es coneix que, fins ara, s'han utilitzat dos solvents, com ja s'ha vist anteriorment.
- També es troba a la bibliografia grups que creixen KREW (RE=Y i Gd) amb la metodologia *Nucleating-floating crystal* (INFC). Aquesta metodologia parteix d'una solució a alta temperatura on s'hi crea una sobresaturació local temporal que provoca una nucleació a la superfície de la solució. El cristall flotant es manté a la superfície degut a les tensions superficials i s'ha d'extreure abans que sigui massa pesat i caigui al fons ^[2,3]. Lògicament, aquesta tècnica no permet obtenir monocristalls molt voluminosos.
- També es pot créixer per la metodologia *Laser Heated Pedestal Growth Method* ^[4] (LHPG). Aquesta metodologia, usualment, s'utilitza per créixer fibres monocristal·lines, utilitzant un làser de CO₂ com a font de calor i cristallitzant amb nucleació primària homogènia a partir del fons amb *pulling* amb un precís control del diàmetre (més baix que poques micres) de la fibra cristallitzada. Aquesta metodologia, on s'utilitzen làsers per créixer fibres, va ser iniciada per Feigelson i col·laboradors l'any 1986 ^[5].
- També en l'any 1997, s'inicia el creixement de fibres òptiques de KGW dopat amb neodimi ^[6] amb la metodologia *micro pulling-down method*.

En aquest capítol es descriu l'obtenció dels monocristalls a partir de germen objecte d'aquest treball, així com els diferents paràmetres del creixement cristal·lí que es tenen en compte dins la metodologia del TSSG-slow cooling, i es comenten les característiques dels cristalls obtinguts. La metodologia aplicada de TSSG-slow cooling permet obtenir monocristalls voluminosos de gran perfecció cristal·lina, sense macrodefectes.

4.1- MÈTODE TSSG (TOP SEEDED SOLUTION GROWTH)-SLOW COOLING.

És un mètode de creixement de monocristalls a partir de la fase líquida, amb un sistema binari solut-solvent. Aquesta metodologia és adequada per sistemes no volàtils i es treballa amb temperatures de creixement elevades juntament amb volums de foses elevats. La interfase de creixement es situa per sota el nivell del fos i les cares es desenvolupen d'acord amb un gradient de temperatures petit.

Es prepara la solució a partir dels òxids precursors adequats (en aquest cas, reactius Aldrich i Fluka amb grau analític de puresa 99.9%) amb les quantitats estequiomètriques dels òxids precursors que es barregen d'una manera acurada, per tal de ja assegurar una bona mescla homogènia des d'un principi. D'aquesta manera, també es pot evitar que la composició existent al gresol variï significativament, a causa de les possibles pèrdues en el procés d'omplir el gresol. Així doncs, un cop es té el gresol omplert de la barreja d'òxids, se situa a l'interior del forn i es centra respecta la simetria del tub interior del forn. Posteriorment es deixa homogeneïtzar la solució a una temperatura 50 °C per sobre de la temperatura de saturació esperada. La homogenització de la solució ens portarà a la homogenització del dopatge en el cristall.

En el sistema de creixement utilitzat, el K₂W₂O₇ n'és el solvent, mentre que el KGW o bé KGW:Ln³⁺, n'és el solut.

Quan la solució està ja homogènia, s'inicia el procés del *seeding*. Abans s'haurà introduït el germen dins del forn. Aquest procés ha de ser lent, per tal d'evitar els possibles cracks que es poden produir en el germen per culpa del sobtat canvi de temperatura, en passar de l'exterior a l'interior del forn.

Mitjançant el procés de *seeding* es determina la temperatura de saturació del solut amb una precisió ± 0.1 °C, mesurant el creixement o dissolució del germen en etapes de temps progressivament més llargues. El germen se situa al centre de la superfície de la solució, el qual és el punt de mínima temperatura en el sistema. Amb això es pretén focalitzar el creixement cristal·lí en un sol punt. Els gèrmens utilitzats en el creixement cristal·lí poden ser d'igual substància o bé substàncies semblants estructuralment. L'orientació del creixement és un paràmetre totalment controlable mitjançant l'orientació que s'ha donat al germen prèviament.

Es considera que s'està a la temperatura de saturació quan el germen creix i es dissol simultàniament en una etapa de temps relativament llarga (aprox. hores).

Posteriorment es dissenya un programa de rampes de refredament tenint en compte les característiques del cristall que es vol créixer, les dimensions del gresol per tal de crear una sobresaturació adequada i la durada aproximada de l'experiència per tal d'obtenir un monocristall de les dimensions i pes desitjats. La sobresaturació s'aconsegueix mitjançant un refredament intern indirecte. En els creixements del present treball es controla aquest paràmetre a través de les rampes de refredament aplicades al sistema.

Quan el cristall té la grandària desitjada, s'extreu de la solució també d'una manera controlada, en aquestes experiències la velocitat d'extracció és de 0.2 mm/min, per tal d'evitar possibles fractures tèrmiques pel canvi sobtat de temperatura al sortir de la solució.

Quan el monocristall està uns mil·límetres per sobre de la solució i encara dins l'interior del forn, s'aplica al sistema una segona rampa de temperatures, una rampa de refredament lent, aconseguint així portar tot el sistema del forn i el monocristall des de la temperatura de creixement a la temperatura ambient. Quan a l'interior del forn s'aconsegueix una temperatura pròxima a la temperatura ambient exterior, ja es pot extreure el cristall del forn d'una manera ràpida per tal de separar-lo del germen i poder ja maniobrar amb ell amb tranquil·litat.

4.2.- CREIXEMENT DE MONOCRISTALLS DE KGd(WO₄)₂.

Sabent en quin punt del diagrama de fases es vol créixer, es passa a mesclar els òxids inicials per preparar la solució. Aquests òxids són: K₂CO₃ (K₂O) carbonat potàssic, Gd₂O₃ òxids de gadolini, WO₃ òxid de wolframí (reactius Aldrich i Fluka amb grau analític de puresa 99.9%) en relació estequiomètrica. Aquests es fonen en un gresol de platí cilíndric de 50 mm de diàmetre i 6.5 cm d'alçada.

La solució fosa a l'interior del gresol té una alçada de 3-3.5 cm. El perfil tèrmic axial del forn, presenta una diferència de 5 °C i el radial de 2 °C. Quan ja tenim la solució fosa dins el gresol (dins el forn després del procés d'homogenització de la solució a una temperatura aproximadament de 50 °C per sobre la temperatura de saturació de 5 o 6 h), es realitza el procés de *seeding*.

Els gèrmens utilitzats són de KGW sense dopar i tallats de manera paral·lelepípedica, orientats en una direcció determinada. S'ha crescut en tres diferents orientacions: direcció cristal·logràfica *b*, direcció cristal·logràfica *c* i direcció cristal·logràfica *a**. S'ha observat que els monocristalls crescuts sobre la direcció *b* permeten velocitats de creixement lleugerament més elevades obtenint monocristalls lliures de inclusions i defectes, mantenint igual tots els altres paràmetres de creixement.

El germen està rotant a una velocitat angular de 60 rpm assegurant la presència d'un flux convectiu forçat a prop del cristall [7,8].

Aquest cristalls s'han obtingut en rampes de refredament en les que s'ha disminuït la temperatura de solució en 10 °C. Les rampes utilitzades han estat de 0.05 °C/h.

Aproximadament el creixement es perllonga uns vuit dies, després dels quals s'extreuen, lentament, els cristalls fins que perden contacte amb la solució (0.20 mm/min) i la darrera rampa de refredament aplicada ha estat de 15 °C/h.

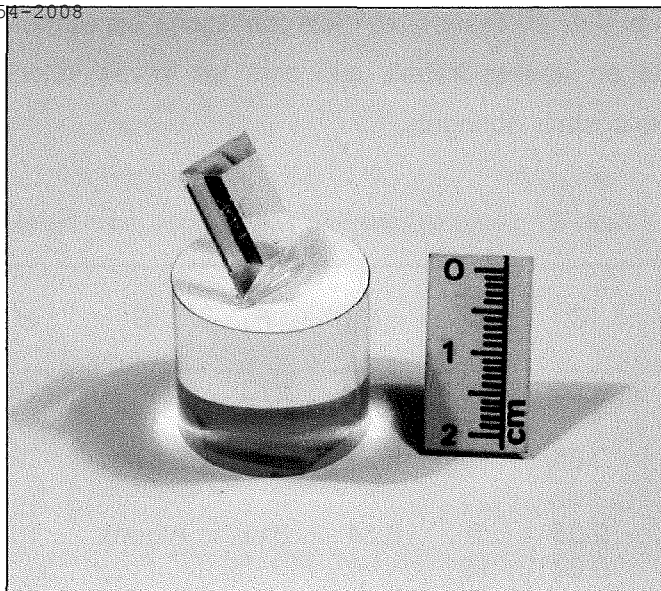


Figura 4.1- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

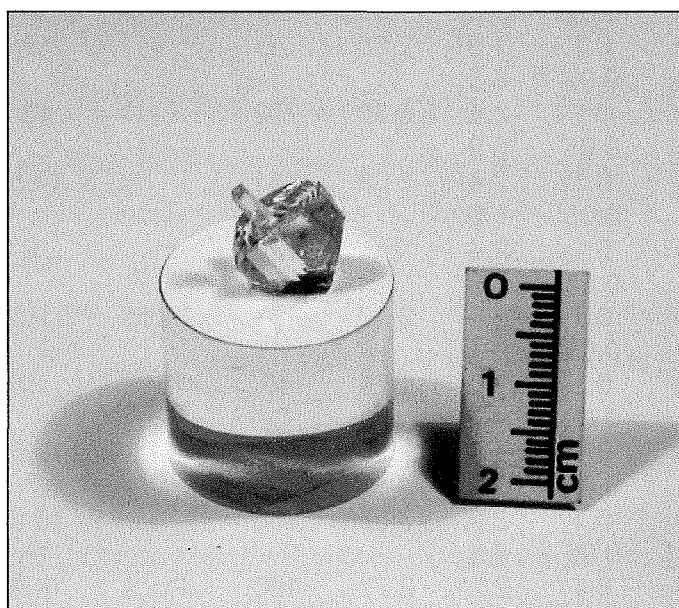


Figura 4.2- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció **c** cristal·logràfica.

4.3.- CREIXEMENT DE MONOCRISTALLS DE $\text{KGd}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{WO}_4)_2$ (Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb).

És important conèixer les millors condicions per créixer cristall, voluminosos i sense inclusions, de KGW dopat amb diferents lantànids per posteriors aplicacions làsers.

S'han crescut diferents monocristalls de KGW:Ln^{3+} (Ln: Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb) utilitzant la mateixa metodologia usada per obtenir el KGW sense dopar. En aquest apartat es compararà el creixement del KGW sense dopar i el creixement del KGW dopat i concretarà les principals diferències d'aquestes experiències de creixement.

A la taula 4.1, es resumeixen les condicions experimentals pels processos de creixement cristal·lí inserits en aquest treball, així com les seves velocitats mitjanes de creixement i les dimensions dels cristalls obtinguts.

Taula 4.1- Dades del creixement cristal·lí dels monocristalls de KGW i KGW: Ln³⁺.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
No dopat	b	0.05	10	5.46	273	-	16	11	6	Incolor
No dopat	a*	0.05	10	6.24	312	Alguns	22	6.2	13	Incolor
No dopat	c	0.05	2	6.84	311	Alguns	16	7	14	Incolor
		0.02	10							
1 % Pr	b	0.1	2.0	2.57	69	-	11	11	4.5	Verdós
		0.02	7.0							
3 % Pr	b	0.1	2.0	2.46	77	-	11.8	10	4	Verdós
		0.02	6.0							
5 % Pr	b	0.1	1.0	2.55	76	-	12	9	5	Verdós
		0.02	6.5							
1 % Nd	b	0.1	2.4	3.30	202	-	12	11	5.5	Violeta
		0.05	6.0							
3 % Nd	b	0.1	2.4	3.68	231	-	14.5	8.5	6	Violeta
		0.05	5.9							
5 % Nd	b	0.1	2.4	2.0	126	-	10	9	4.5	Violeta
		0.05	5.9							
1 % Ho	b	0.1	2.0	3.40	181	Molts	16	11	4	Groguenc /rosat
		0.05	8.9							
3 % Ho	b	0.1	1.0	1.71	49	-	11.5	8	4.5	Groguenc / rosat
		0.02	4.5							
5 % Ho	b	0.1	1.5	2.28	49	-	10.5	10.5	4.5	Groguenc/ rosat
		0.02	5.0							
1 % Er	b	0.1	2.0	3.58	188	-	13.8	10	5.2	Rosat
		0.05	8.5							
3 % Er	b	0.1	2.2	3.77	198	Pocs	14.5	12	4.8	Rosat
		0.05	8.5							
5 % Er	b	0.1	2.0	3.51	191	Alguns	17	11	4.3	Rosat
		0.05	8.2							
1 % Tm	b	0.1	2.0	2.83	82	-	13.5	11	4	Incolor
		0.02	6.5							
3 % Tm	b	0.1	2.0	2.67	64	-	11	10	6	Incolor
		0.02	8.0							
5 % Tm	b	0.1	2.0	3.21	76	Pocs	13.0	11.5	5	Incolor
		0.02	8.0							
1 % Yb	b	0.1	2.0	3.19	197	-	11.5	11.5	5	Incolor
		0.05	7.1							
3 % Yb	b	0.1	2.0	3.12	150	-	12	10	6	Incolor
		0.05	9.4							
5 % Yb	b	0.1	2.0	2.73	142	-	10.5	11	5.5	Incolor
		0.05	8.6							

A: Relació $\text{Ln}_2\text{O}_3/(\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ln}_2\text{O}_3)$ en la solució, àtom %. **B:** Orientació del germen. **C:** Velocitat de refredament per crear la sobresaturació, °C/h. **D:** Interval de refredament, °C. **E:** Pes del cristall, g. **F:** Velocitat de creixement ($\times 10^{-4}$), g/h.

G: Macrodefectes. **H:** Dimensió del cristall al llarg de la direcció *c* cristal·logràfica, mm. **I:** Dimensió del cristall al llarg de la direcció *a*^{*} cristal·logràfica, mm. **J:** Dimensió del cristall al llarg de la direcció *b* cristal·logràfica, mm. **K:** Color dels cristalls.

Basant-se en aquesta informació, es pot discutir l'efecte dels diferents paràmetres del creixement sobre els diferents dopatges estudiats.

Els resultats demostren clarament que la qualitat del cristall depèn fortament de la velocitat de refredament i com més lenta és aquesta, la qualitat del cristall és millor.

Mantenint el mateix programa de refredament, la qualitat cristal·lina ve influenciada pel grau de substitució del Gd³⁺ pel lantànid. També s'observa, que fins a un dopatge del 5 % molar en solució de Ln³⁺, la qualitat del cristall està influenciada pel nivell del dopatge, de manera que incrementant el nivell de dopatge i mantenint iguals tots els paràmetres de creixement, la qualitat del cristall disminueix.

S'ha observat que els casos del dopatge de neodimi i iterbi permeten rampes que comporten un refredament més ràpid que en els casos dels altres lantànids.

La concentració de macrodefectes també depèn del lantànid utilitzat com a dopant. En els lantànids considerats en aquest treball han estat requerides diferents rampes de refredament per aconseguir cristalls sense defectes. En el cas de KGW:Nd³⁺ i KGW:Yb³⁺, per obtenir monocristalls lliures d'inclusions, la rampa utilitzada ha estat 0.05 °C/h. Per cas del KGW:Er³⁺, aquesta rampa s'ha disminuït fins a 0.04 °C/h. En els casos de KGW:Ho³⁺ i KGW:Tm³⁺ s'han emprat rampes més lentes, en aquest casos la velocitat de refredament de 0.025 °C/h sembla ser suficient. Finalment en el cas de KGW:Pr³⁺, la velocitat de refredament de 0.02 °C/h permet créixer sense problemes.

Els pesos dels cristalls obtinguts experimentalment concorden amb els valors calculats utilitzant la corba de solubilitat per KGW i KGW:Nd³⁺. Aquest fet suggereix que el règim de flux establert en la fase líquida assegura l'existència de diferents unitats de creixement per tal de proporcionar un adequat procés de cristal·lització. Els pesos obtinguts amb els altres lantànids són del mateix ordre, això suggereix que no poden existir grans canvis en les corbes de solubilitat

Les dimensions dels cristalls obtinguts també estan resumits a la taula- **H, I, J** -. S'observa que, en els cristalls crescuts en gèrmens paral·lels a la direcció *b*, la dimensió del cristall en la direcció *b* és més petita que en les altres direccions. Aquest fet és repeteix en tots els casos de dopatges estudiats. Això no té lloc si el creixement es realitza amb gèrmens tallats paral·lels a les direccions *c* o *a*^{*}. Per altra banda, per obtenir cristalls sense inclusions, la velocitat de creixement pot ser més elevada si el germen esta orientat en la direcció *b* que si està en les direccions *c* o *a*^{*}, mantenint igual els altres paràmetres en el creixement cristal·lí. Per tant, igual que en el cas de la matriu sense dopar, la direcció *b* és la direcció òptima per créixer els monocristalls.

Depenent del lantànid incorporat en l'estructura, el color del cristall canvia i s'intensifica quan el grau de substitució incrementa. Pel Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ i Yb³⁺, el color dels cristalls és verdós, violeta, groc/rosat, rosa, groguenc i incolor respectivament. El color dels cristalls es deu a les principals absorcions òptiques dels lantànids presents a l'estructura. A les figures següents es mostra l'aspecte d'alguns dels monocristalls crescuts.

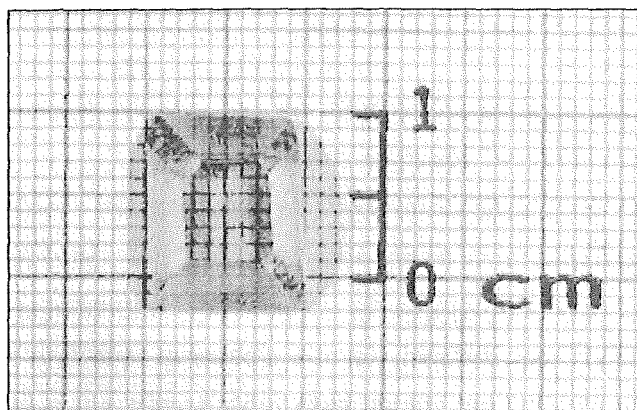


Figura 4.3- Fotografia de monocristall de KGW:Pr³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

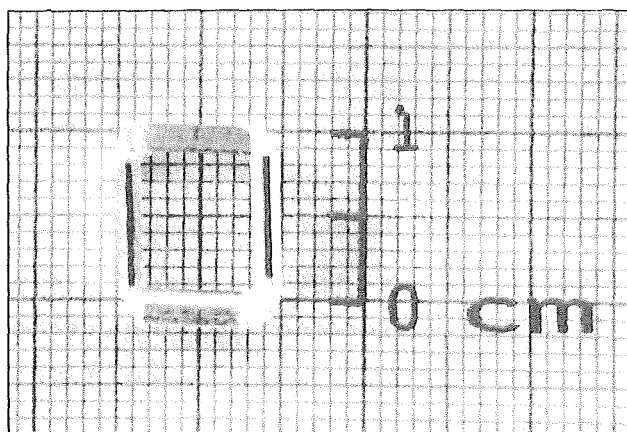


Figura 4.4- Fotografia de monocristall de KGW:Nd³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

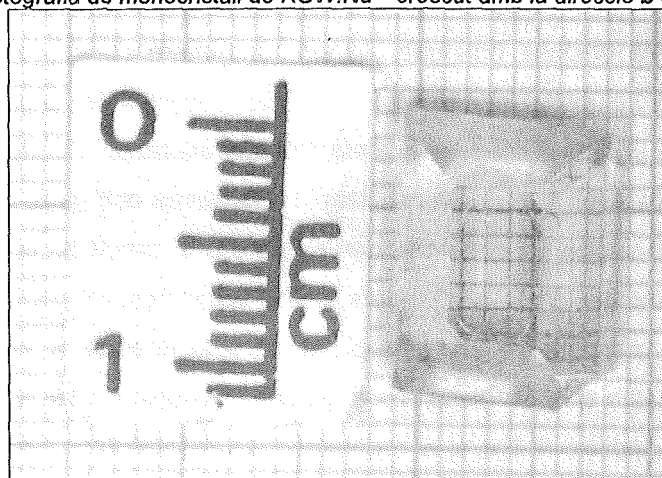


Figura 4.5- Fotografia de monocristall de KGW:Ho³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

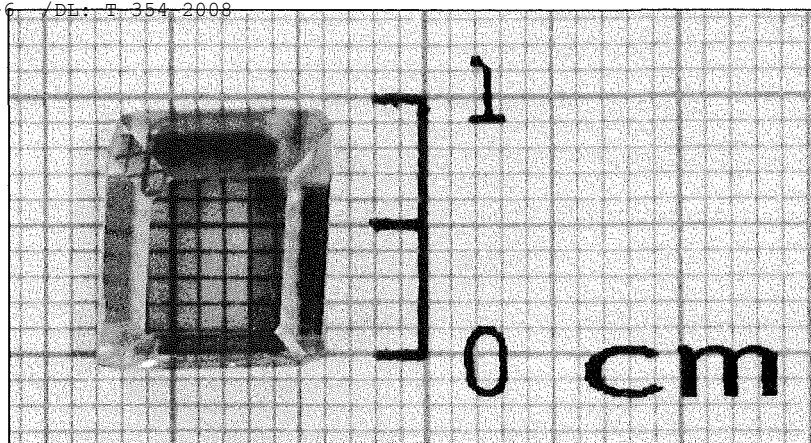


Figura 4.6- Fotografia de monocristall de KGW:Er³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

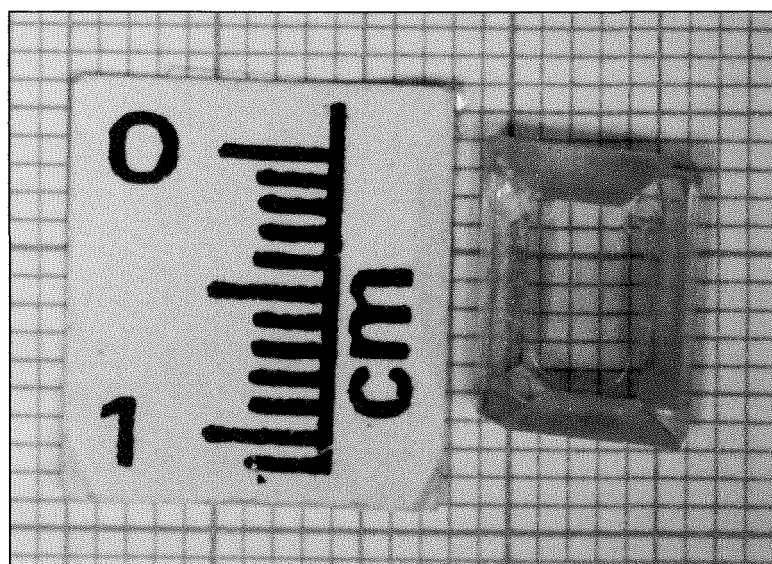


Figura 4.7- Fotografia de monocristall de KGW:Tm³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

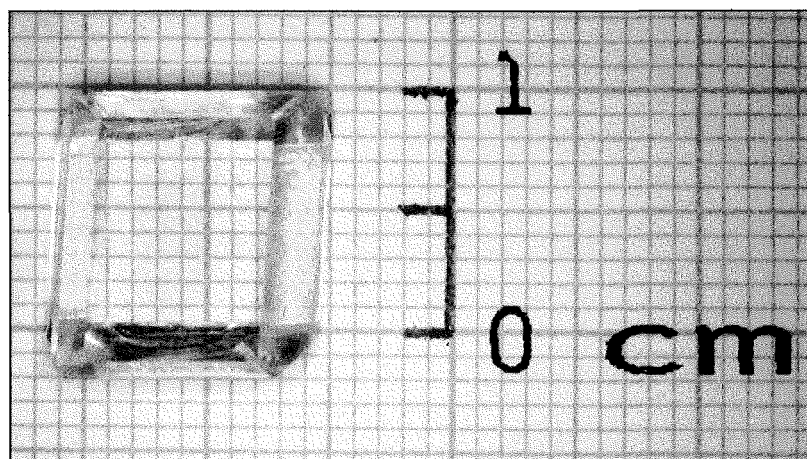


Figura 4.8- Fotografia de monocristall de KGW:Yb³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Elwell D. i Scheel. H. "*Crystal growth from High Temperatures Solutions*" Academic Press, London (1975).
- [2] Metrat G., Muhlstein N., Brenier A. i Boulon G. *Optical. Materials.* **8** (1997) 75.
- [3] Metrat G., Boudeulle M., Muhlstein N., Brenier A. i Boulon G. *Journal of Crystal Growth* **197**(1999) 883.
- [4] Gallucci E., Goutadier C., Boulon G. i M.Th.Cohen-Adad. *European J.Solid State Inorg.Chem.* **34** (1997) 1107.
- [5] Feigelson R.S. *Journal of Crystal Growth.* **79** (1986) 669.
- [6] Terada Y., Shimamura K., Fukuda T., Urata Y., Kan H., Brenier A. i Boulon G. *OSA* **10** (1997) 458.
- [7] Nikolov V., Iliev K. i Peshev P., *Journal of Crystal Growth* **89** (1988) 313.
- [8] Nikolov V., Iliev K. i Peshev P., *Journal of Crystal Growth* **89** (1988) 324.

Capítol 5. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA I FÍSICA DEL KGW I KGW:Ln³⁺

5.1- Caracterització de l'estabilitat química.....	99
5.2- Caracterització del tensor d'expansió tèrmica lineal.....	101
5.3- Caracterització òptica de la matriu.....	105
5.3.1- Banda de transparència de la matriu.....	105
5.3.2- Caracterització de la transició banda de valència - banda de conducció.....	106
5.3.3- Dispersió dels índexs de refracció. Determinació de les direccions principals òptiques.....	112
Bibliografia.....	120

En aquest capítol es pretén caracteritzar el material monocristal·lí obtingut, estudiant diferents de les seves propietats físiques i químiques que després tindran una importància decisiva al moment de ser utilitzat com a matriu de làser d'estat sòlid.

Inicialment s'ha caracteritzat la seva estabilitat química en medis de pH extrems, per assegurar la seva estabilitat al llarg del temps. Aquest estudi esdevé fonamental per tal de garantir la vida d'un làser industrial que possiblement haurà de treballar en condicions ambientals no ideals i que, en alguns casos, poden ser extremes.

Els làsers d'estat sòlid susceptibles de ser bombejats amb làsers de diode tenen, a mesura que avança el temps, un rang d'aplicacions més ampli, mentre que els preus dels làsers de diode decauen. Per tant, cada cop les aplicacions s'estenen cap al rang de més altes potències; aquest fet fa que els efectes tèrmics siguin un punt crític en el procés de disseny del làser d'estat sòlid bombejat per diode làser, ja que en el procés de bombeig focalitzen la seva radiació en el LES. Tot i això, aquest efecte tèrmic sempre serà més important en sistemes làsers bombejats per làmpada. Una part molt significant de la potència de bombeig es converteix en calor dins el material làser. L'estudi dels efectes dels canvis de temperatura sobre l'estructura, que defineixen el que seran els coeficients lineals d'expansió, és particularment profitós pels materials anisòtrops. Les propietats mecàniques i físiques del KGW estan totalment relacionades amb la seva remarcable anisotropia, gràcies a la seva naturalesa monoclínic. En aquest treball s'han estudiat els efectes de la temperatura sobre l'estructura.

La caracterització òptica del monocristall KGW es pot desglossar en dos blocs, caracterització de la matriu i caracterització de l'espectroscòpia dels diferents lantànids dins l'entorn del KGW. Dins el primer bloc, s'ha obtingut i caracteritzat la finestra de transmissió de la matriu, determinant i donant una explicació dels seus límits, també s'ha estudiat òpticament la matriu, situant-hi els tres eixos principals i la dispersió cromàtica de la matriu sense dopatge tenint en compte la seva naturalesa anisòtropa. En el segon bloc s'ha caracteritzat l'espectroscòpia dels lantànids utilitzats com a dopatge; aquest segon bloc està inserit al capítol sisè del present treball.

5.1- CARACTERITZACIÓ DE L'ESTABILITAT QUÍMICA.

Una mostra volúmica de KGW : 5% Nd ($\text{KGd}_{0.971}\text{Nd}_{0.029}\text{W}_2\text{O}_8$) s'ha sotmès a diferents atacs químics, per tal d'observar els danys produïts al monocristall en sotmetre'l a un entorn àcid o bàsic. S'ha sotmès un fragment del monocristall, amb superfície total 38 mm^2 i pes 0.192 g , a la submersió total en dues solucions de diferents pH. Els períodes de temps han estat progressivament més llargs (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h i 96 h), sense agitació i a temperatura ambient.

Inicialment cal destacar que, tot i que el medi és humit (solució aquosa), la mostra no presenta en cap moment un caràcter hidroscòpic.

En el cas de l'atac bàsic (pH= 11.4 utilitzant NH_3 0.5M), es conclou que el KGW no és sensible a un medi bàsic. Durant totes les etapes, el cristall no ha perdut pes.

En el cas de medi moderadament àcid (pH= 1.9 utilitzant HCl 0.012M), no s'aprecia atac químic ni pèrdua de pes, mentre que en el cas d'atac per medi àcid fort utilitzat (pH= 1.0 amb H_2SO_4 (96%) / HF(40%) en una 75 / 25 relació de volums), el KGW es mostra lleugerament sensible. S'observa un gradual atac superficial, amb una pèrdua de pes de 0.017g (8.85 % del pes total) després d'un atac de 96h. A la figura 5.1, es veu l'aspecte de la superfície de la mostra després d'aquest lleuger atac. La fotografia s'ha realitzat per microscopia SEM, i mostra l'atac sobre la cara (010); on es veuen dos espirals de creixement.

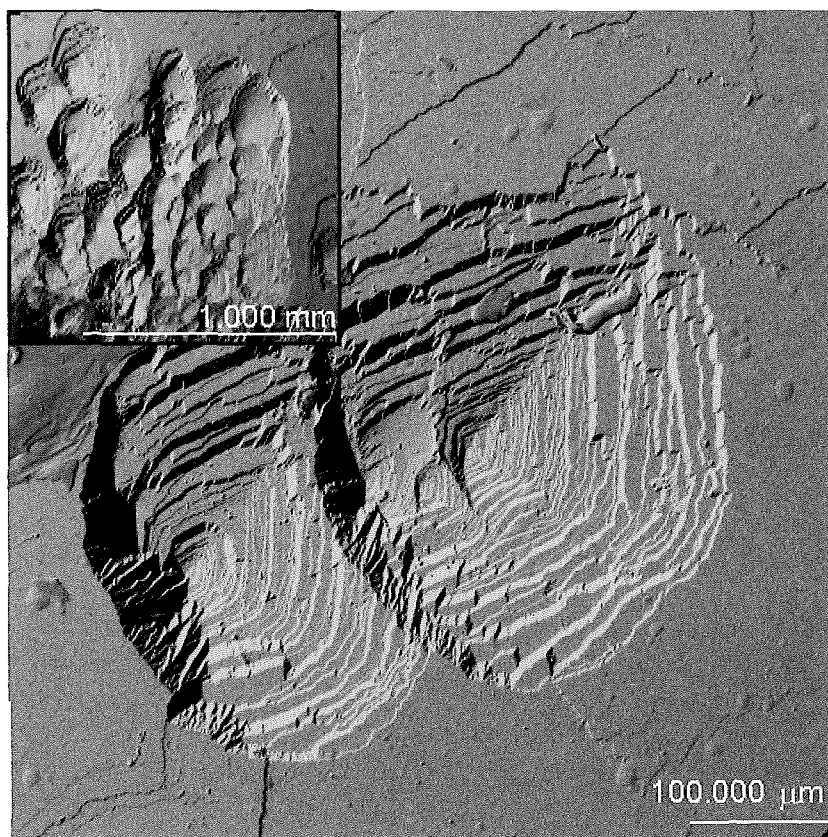


Figura 5.1- Fotografia de la cara (010) del monocristall sotmès a l'atac químic amb medi àcid fort.

5.2- CARACTERITZACIÓ DEL TENSOR D'EXPANSIÓ TÈRMICA LINEAL.

L'estudi de l'efecte dels canvis de temperatura sobre els paràmetres estructurals permet definir els coeficients lineals d'expansió tèrmica i l'estudi de la seva anisotropia. L'expansió tèrmica és un fenomen derivat de la anharmonicitat dels sòlids ^[1,2], considerant termes anharmònics a l'expressió del valor de l'energia potencial de dos àtoms que es separen a una temperatura T. Els termes anharmònics descriuran efectes com la repulsió mútua dels àtoms i l'esmoreïment general de la vibració a grans amplituds.

Mitjançant la mesura de l'increment dels paràmetres de xarxa amb l'increment de temperatura, es poden determinar els coeficients d'expansió tèrmica dels diferents paràmetres ^[3]

$$\alpha = 1/L(\partial L/\partial T) \quad (\text{eq. 5.1})$$

on L és la mesura inicial del paràmetre a temperatura 25 °C i $\partial L/\partial T$ és el canvi que sofreix aquest paràmetre quan la temperatura s'incrementa \mathcal{T} . Suposant un caràcter lineal de la propietat en el rang de temperatures estudiat, la darrera expressió, es podria escriure de la següent manera

$$\alpha = (\Delta L/L)/\Delta T \quad (\text{eq. 5.2})$$

Si es tracta d'un material anisòtrop, aquesta propietat física anterior adopta l'expressió matemàtica d'un tensor de segon ordre:

$$\alpha_{ij} \equiv \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.3})$$

A partir de l'expressió anterior i considerant el teorema d'Onsager, es pot simplificar el tensor α_{ij} ja que té naturalesa simètrica

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.4})$$

tensors expressats en el sistema cristal·lofísic ortogonal. Es pot obtenir el corresponent tensor diagonalitzat utilitzant el sistema d'eixos ortogonals anomenats eixos principals.

$$\alpha_{ij}' \equiv \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.5})$$

Aquesta diagonalització s'obté resolent una equació de valors propis

$$(\alpha_{ij} - \lambda I)\vec{v} = 0 \quad (\text{eq. 5.6})$$

essent λ_{ij} els valors propis i v_i els vectors propis que es corresponen a les direccions principals.

A la pràctica la ubicació dels vectors propis es veu afavorida pel coneixement de la simetria del material cristal·lí. El principi de Newman (la propietat física que manifesta qualsevol material mostra com a mínim la simetria del grup puntual del propi material) és de gran ajut, en aquest aspecte. La simetria d'un cristall imposa condicions sobre el tipus de simetria del tensor de segon ordre. És a dir, la simetria del material s'utilitza per a situar realment aquests eixos respecte les direccions cristal·logràfiques.

Com ja s'ha dit repetides vegades, l'estructura cristal·lina del KGW pertany al grup espacial C2/c i el seu grup puntual és el 2/m. Sabent que pertany al sistema monoclínic, els tres coeficients d'expansió tèrmica lineal en les direccions principals tindran valors diferents $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$ i degut que la direcció cristal·logràfica **b** conté l'eix binari i és perpendicular al pla de simetria (pla **a-c**), és un dels eixos principals. Les altres dos direccions principals estaran contingudes en el pla **a-c**, ortogonals entre elles i alhora ortogonals a l'eix **b**.

Aquest tensor d'ordre dos simètric li correspon, a l'espai, el lloc geomètric en forma de superfície característica. Quan els tres valors són positius i diferents entre ells, aquesta superfície és una el·lipsoide. Escollint l'apropiat sistema de coordenades, es pot reduir l'el·lipsoide a la seva forma convencional

$$\frac{1}{\alpha_{11}^2}x^2 + \frac{1}{\alpha_{22}^2}y^2 + \frac{1}{\alpha_{33}^2}z^2 = 1 \quad (\text{eq. 5.7})$$

Les direccions dels eixos de coordenades d'aquest sistema coincideixen amb els eixos principals i els valors dels seus semieixos són α_{11} , α_{22} i α_{33} , els valors principals del tensor α_{ij} .

Resolució dels paràmetres en funció de la temperatura

S'han mesurat els paràmetres de xarxa del KGW sense dopar en funció de la temperatura utilitzant el mètode de difracció de raig X en pols utilitzant el difractòmetre Siemens D-5000 amb la cambra d'alta temperatura en un rang de temperatures ($25 < T (^{\circ}\text{C}) < 400$). El rang de temperatures estudiat pretén ser descriptiu de les condicions tèrmiques a les quals el cristall està sotmès durant el procés de bombeig. A més a més, aquest rang és suficientment ampli per assegurar una fiabilitat dels resultats que s'extrapolen a temperatura ambient.

Aquesta tècnica, coneguda com dilatomètria de raig X, requereix una mesura precisa de les constants de xarxa, per aquesta raó s'ha utilitzat un estàndard de calibratge. El estàndard utilitzat és silici, i la utilització del estàndard permet reduir la dificultat de l'ajust de paràmetres.

La pols cristal·lina de la matriu que es vol resoldre es diposita sobre un suport de Platí, convenientment mesclada pols de l'estàndard de silici. Degut a això, la resolució d'aquests paràmetres pot comportar la resolució dels paràmetres de tres fases. En les condicions experimentals de mesura dels difractograms que s'han utilitzat s'ha escombrat un angle de $2\theta = 10-70^{\circ}$, amb una increment *size step* de $ss = 0.02^{\circ}$, amb un temps de mesura en cada punt de *step size*, $st = 16$ s.

Amb el programa Fullprof, basat amb el mètode Rietveld es realitza l'afinament dels paràmetres. A la taula 5.1, es mostren les dades tècniques de l'afinament i a la taula 5.2, el valors dels paràmetres cristal·logràfics per les diferents temperatures.

Taula 5.1- Metodologia de l'afinament realitzat amb el programa fullprof.

Paràmetres afinats
<u>1er. Cicle, amb factor de relaxació 0.5</u>
Zero
S, Factor d'escala
Paràmetres de la cel·la unitat de KGW.
Paràmetres de la cel·la unitat de Si
Paràmetres de la cel·la unitat de Pt
<u>2on. Cicle, amb factor de relaxació 0.3</u>
W
M
<u>3er. Cicle, amb factor de relaxació 0.2</u>
B (Factor de temperatura total)
X

Taula 5.2- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics de KGW en relació a la temperatura.

Temperatura (°C)	a (Å)	b(Å)	c (Å)	β (°)	Volum (Å ³)
25	10.6890(6)	10.4438(5)	7.6036(4)	130.771(3)	642.834
50	10.6947(12)	10.4432(11)	7.6092(7)	130.764(5)	643.678
100	10.7057(15)	10.4476(14)	7.6169(9)	130.755(6)	645.353
200	10.7196(15)	10.4491(14)	7.6340(9)	130.774(5)	647.545
300	10.7305(15)	10.4509(14)	7.6515(9)	130.803(6)	649.518
400	10.7455(15)	10.4552(14)	7.6696(9)	130.823(3)	652.050

Càlcul del tensor de dilatació tèrmica lineal.

S'ha observat una relació lineal entre $\Delta L/L$ i la temperatura, (es mostra a la figura 5.2). Segons l'equació 5.2, els pendents dels ajusts lineals en la figura 5.2 proporcionen els valors de α , components del tensor de dilatació tèrmica lineal, pel KGW. Aquests valors experimentals són: $\alpha_a = \alpha_{11} = 13.61 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, $\alpha_b = \alpha_{22} = 2.83 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, $\alpha_c = \alpha_{33} = 20.47 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, $\alpha_c = \alpha_n = 22.8 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; i $\alpha_v = 37.05 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$.

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 13.61 & 0 & -5.41 \\ 0 & 2.83 & 0 \\ -5.41 & 0 & 20.47 \end{pmatrix} 10^{-6} \text{ C}^{-1}$$

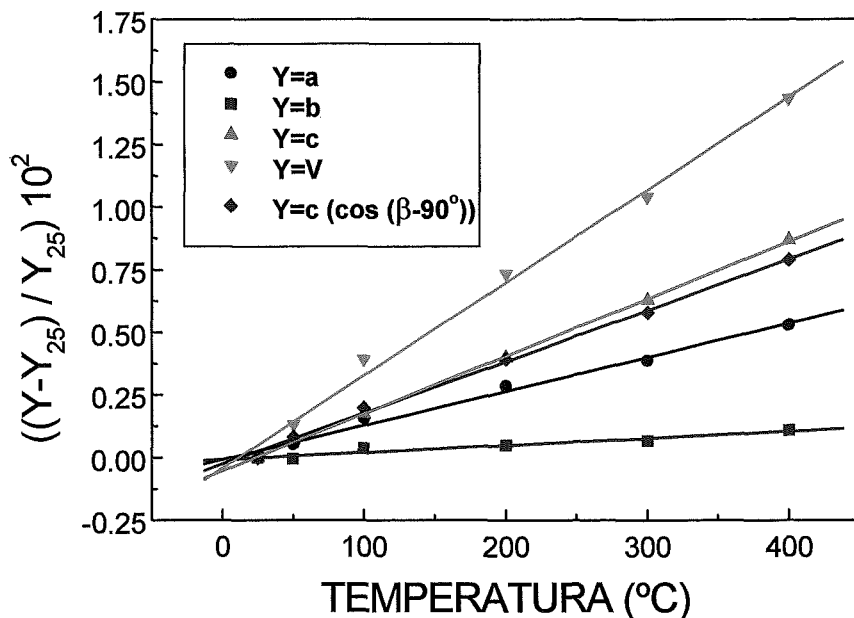


Figura 5.2- Gràfic de l'evolució lineal dels paràmetres cristal·logràfics estudiats en relació amb la temperatura.

Aquests valors caracteritzen el tensor tèrmic lineal a temperatura ambient en el sistema cristal·lofísic $X_1 // a$, $X_2 // b$, $X_3 // c^*$. Diagonalitzant aquest últim tensor, es troba el tensor d'expansió tèrmica lineal en el sistema principal X'_1 , $X'_2 // b$, X'_3 .

$$\alpha'_{ij} = \begin{pmatrix} 10.64 & 0 & 0 \\ 0 & 2.83 & 0 \\ 0 & 0 & 23.44 \end{pmatrix} 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$$

Observant aquests valors es veu una important diferència entre aquests. Aquest fet redueix l'eficiència del KGW com a medi làser, limita la potència del bombeig i possibilita el *crashing* termoplàstic en el cas de canvis sobtats de temperatura.

A la bibliografia anterior, trobem en l'article de Graf i col.^[4,5] (1995), els valors: [100], 4; [010], 3.6; [001], 8.5 (10^{-6} K^{-1} per 25 °C) i també aquests paràmetres per la temperatura de 100 °C, donats per Mochalov (1995) el qual ens referència a Kardashov i col.^[6] i dona: [100], 4; [010], 1.6; [001], 8 (10^{-6} K^{-1} per 100 °C). Aquests resultats no es poden comparar en els descrits en el present treball, ja que en aquests articles, el sistema de referència cristal·logràfic és incorrecte, com ja s'ha dit al capítol 3, i per tant, no és clar quin és el sistema de referència utilitzat per definir el tensor d'expansió tèrmica lineal.

En els cristalls monoclíncics, un dels eixos principals, sempre concedeix amb l'eix de simetria C_2 . L'eix cristal·logràfic b és escollit en aquesta mateixa direcció en el sistema monoclínic; en aquest material es correspon al coeficient d'expansió tèrmica mínim X'_2 . L'eix principal amb el valor màxim del coeficient de dilatació tèrmica, X'_3 , es troba a 12° del eix c rotant en la direcció anti-

horària, mirant perpendicularment a l'eix **b** (**b** positiu emergent del dibuix), es correspon amb la direcció [106] cristal·logràfica. Finalment, l'eix principal amb el valor mitjà, X'_1 , es troba a 28.8° de l'eix cristal·logràfic **a** en la direcció de rotació horària i es correspon a la direcció [302] cristal·logràfica.

És possible representar l'el·lipsoide de dilatació tèrmica i els seus eixos principals amb les seves direccions, com es veu a la figura 5.3.

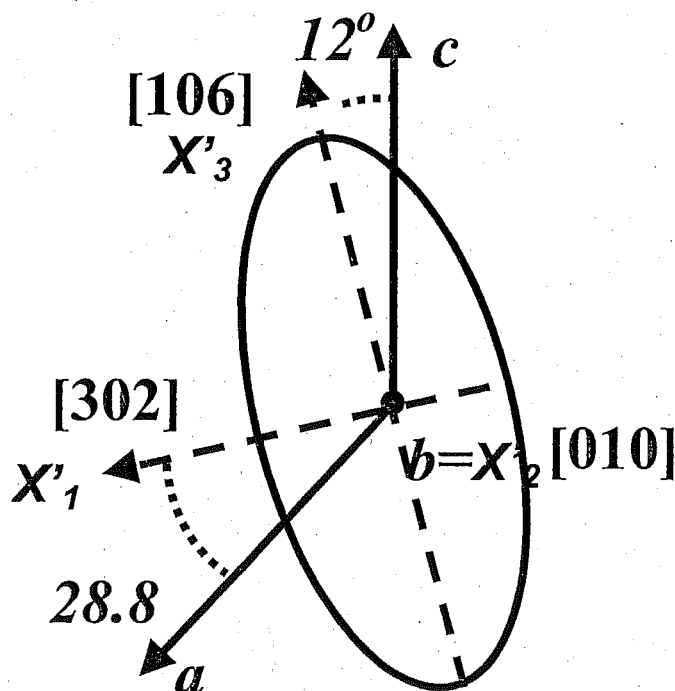


Figura 5.3- Situació de l'el·lipsoide tèrmic en relació amb el sistema cristal·logràfic.

5.3.- CARACTERITZACIÓ ÒPTICA DE LA MATRIU.

5.3.1- Banda de transparència de la matriu.

El rang de transmissió del KGW abraça la zona UV-Visible fins l'IR pròxim. Aquesta transparència en la zona de l'espectre es mostra a la figura 5.4. En el KGW, el límit UV (pel "punt 1/e" aprox. 63% del valor màxim) determinat és a 310 nm (32258 cm^{-1}), degut a la transició electrònica Gd-O i en la zona del IR, la transparència està limitada a 5330 nm (1876 cm^{-1}) valor

energètic que correspon al sobretò $2\nu_1$ del grup tungstat (vibració fonamental d'aquest grup en solució aquosa, $\nu_1=931\text{ cm}^{-1}$) [7].

La banda de transparència és totalment plana fins a 2800 nm (3571 cm^{-1}), en aquest punt s'observa l'absorció del grup radical OH⁻ [8]. A la zona de 4240 nm s'observa també una absorció. Probablement l'origen d'aquesta absorció és la contaminació amb CO₂ de l'ambient. Aquesta molècula presenta absorcions similars a 4233 nm (2362 cm^{-1}) i 4290 nm (2331 cm^{-1}).

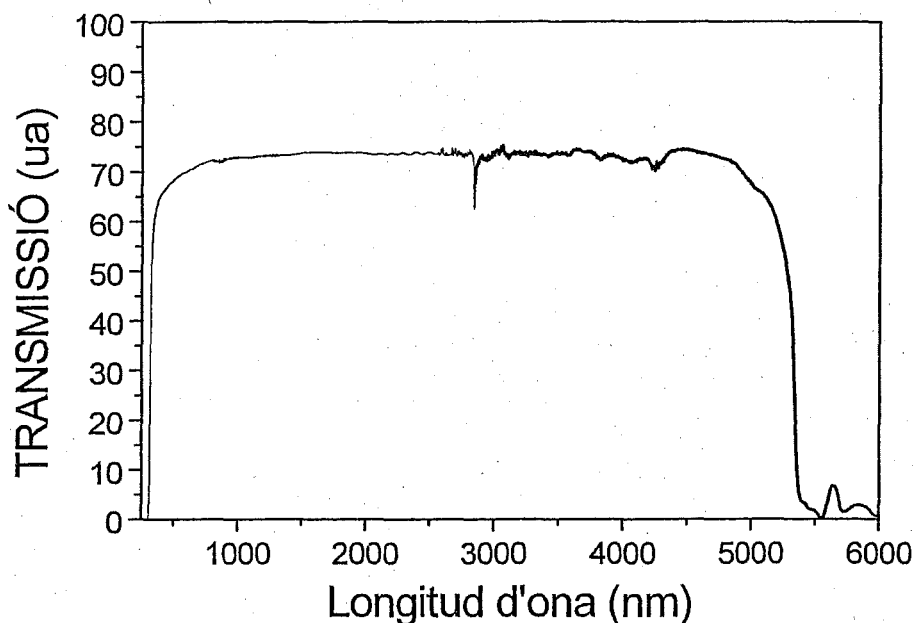


Figura 5.4- Banda de transparència del KGW a temperatura ambient.

5.3.2- Caracterització de la transició banda de valència- banda de conducció.

Dins de l'estudi de la caracterització de la matriu, s'ha centrat aquest apartat en la caracterització de l'interval energètic entre la banda de valència i la banda de conducció, comunament anomenat banda de energia prohibida (*gap* en anglès). L'absorció òptica proporciona un mètode per l'estudi de la naturalesa de la transició banda – banda [9].

S'ha realitzat un estudi d'absorció òptica de la matriu a la regió ultravioleta. Aquesta regió de l'espectre és interessant gràcies al bombeig de fonts ultraviolades de banda ampla com podrien són les làmpades de Xenó. En estar sotmès a la il·luminació de làmpades de Xenó, el KGW podria sofrir dany òptic. En aquest cas, serien necessaris filtres ultraviolats per a prevenir-ne el dany òptic.

Teoria del Gap

Com ja s'ha dit anteriorment, en el procés d'absorció, un fotó d'energia coneguda excita un electró, d'un estat més baix energèticament a un estat més elevat –excitat. En aquest apartat, es

centra l'estudi en l'absorció fonamental (també anomenada intrínseca). Aquest terme es refereix a l'excitació d'un electró de la banda de valència a la banda de conducció i es manifesta com un ràpid increment en l'absorció. S'utilitza l'estudi d'aquesta absorció fonamental per determinar el *gap* i, per tant, és una metodologia per estudiar les transicions banda-banda.

L'absorció s'expressa en termes del coeficient α . (eq. 2.20). Per obtenir valors significatius de les transicions banda valència a banda de conducció es requereix la mesura de valors grans del coeficient d'absorció, típicament $\alpha \geq 500 \text{ cm}^{-1}$. En sòlids això sol és possible disposant de mostres molt fines. La naturalesa del *gap* pot classificar-se en les següents categories tenint en compte les regles de selecció:

- Transicions directes permeses.
- Transicions directes prohibides.
- Transicions indirectes.

Transicions directes

S'anomenen transicions directes aquelles que el màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció es donen pel mateix valor del moment de l'electró, k (quasi-impuls). S'ha de produir una conservació de l'energia i del valor de k , expressat en les equacions de llei de conservació,

$$E_c(k') = E_v(k) + h\nu \quad (\text{eq. 5.8})$$

$$\hbar k' = \hbar k + \hbar k_{\text{fot}} \quad (\text{eq. 5.9})$$

Per tant, en l'àmbit de bandes parabòliques per donar-se la transició s'ha de complir:

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_f^*} \right) \quad (\text{eq. 5.10})$$

on $h\nu$ és l'energia del fotó i E_g és l'energia del *gap*, i m^* són les masses reduïdes de l'electró i del forat respectivament. A partir d'aquí aplicant la estadística de Fermi-Dirac en aproximació semi-clàssica es pot arribar a l'expressió

$$\alpha = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{eq. 5.11})$$

Per tant en transicions directes permeses entre bandes parabòliques s'espera que el coeficient d'absorció sigui proporcional a aquesta diferència d'energies $\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2}$, per tant en transicions directes permeses $\alpha^2 \approx E$ (Aquesta E descriu l'energia del fotó).

Transicions directes prohibides

En alguns materials, les regles de selecció prohibeixen les transicions per $k=0$, però són permeses per $k \neq 0$. En aquestes transicions la relació entre el coeficient d'absorció i la diferència d'energies anàloga a l'expressió 5.11, serà

$$\alpha = A^* (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (\text{eq. 5.12})$$

En transicions directes prohibides, el coeficient d'absorció en relació a l'energia mantindrà una relació de proporcionalitat del tipus $\alpha^2 \approx E^3$.

Transicions indirectes

Es parla de transicions indirectes quan la transició necessita un canvi en l'energia i en el moment (per tant les equacions 5.8 i 5.9 no es compleixen), per tant és necessari un segon procés ja que el fotó no pot proporcionar aquest canvi de moment. És necessària la interacció via fonó (vibració de la xarxa). En aquest cas l'equació anàloga a les equacions 5.11 i 5.12 serà

$$\alpha = A' N (h\nu - E_g - \xi)^2 \quad (\text{eq. 5.13})$$

on ξ és el canvi d'energia proporcionat per aquest segon procés, via fonons.

Per tant, en el cas de tenir transicions indirectes, el coeficient d'absorció hauria de manifestar un proporcionalitat amb l'energia del tipus $\alpha^{1/2} \approx E$.

La llei d'Urbach

La llei d'Urbach s'aplica en el cas que les bandes d'energia presenten una contribució dominant de les "cues" exponencials a energies inferiors (Banda de valència) o superiors (Banda de conducció) degut a les pertorbacions per defectes (dislocacions, vacants etc...) i impureses. Això es tradueix en una contribució dependent de la temperatura que es representa empíricament com

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left[-\sigma(E_0 - E) / kT \right]} \quad (\text{eq. 5.14})$$

Quan α és elevat, la transició directe i la llei d'Urbach es compleixen, per tant, per tal de distingir o determinar el caràcter de la transició que es té, s'estudien en mostres molt primes.

Donada la dificultat experimental per determinar valors grans del coeficient d'absorció en les transicions banda - banda, sovint l'absorció del materials es caracteritza per l'anomenat llinar d'absorció. Aquest paràmetre empíric E_{llindar} (T°) depèn de la temperatura. Existeixen diversos mètodes empírics per determinar aquest paràmetre, en aquest treball s'utilitzarà l'extrapolació del règim lineal amb la relació αE^2 versus E [10].

Resultats experimentals

S'ha estudiat l'absorció òptica en funció de la temperatura del rang d'interès 28500-36000 cm⁻¹. La figura 5.5 presenta els espectres d'absorció a temperatura ambient i 7 K. S'observen en aquesta zona les bandes de les transicions electròniques ⁸S_{7/2} → ⁶P_{5/2} i ⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2} del Gd³⁺, àtom propi de la matriu. La presa de l'espectre ha estat amb una resolució nominal de 0.02 nm. La mostra era KGW sense dopar, i era necessari que fos d'una mínima doblària, per tant s'ha utilitzat una mostra de doblària 66 μm. Quan es tenen alts valors de α , tant les transicions directes com la

llei d'Urbach tenen lloc dins la resolució experimental. Per això, per tal d'esbrinar la naturalesa del mecanisme responsable d'aquesta transició, és millor tenir mostres de mínima doblària.

A la figura 5.9, es veu aquesta absorció a temperatura ambient (300K) i a baixa temperatura (7 K).

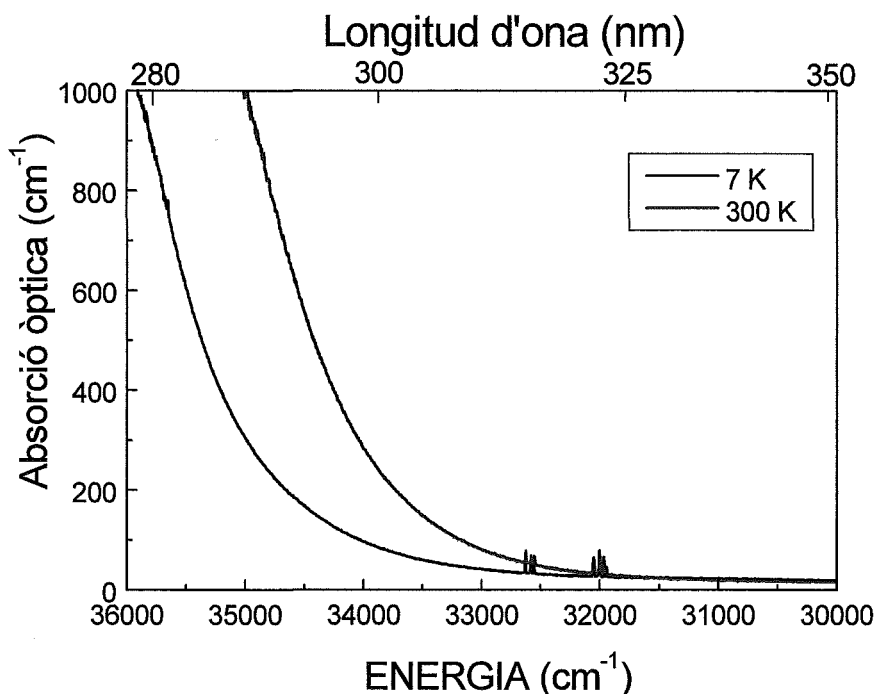


Figura 5.5- Absorció òptica del KGW en la zona espectral pròxima al gap a la temperatura de 7 K i 300 K.

S'ha determinat empíricament l'energia lindar (E_{lindar}) per l'absorció a partir de l'extrapolació lineal de la representació de $(\alpha \times E)^2$ versus E . Està representat a la figura 5.6.

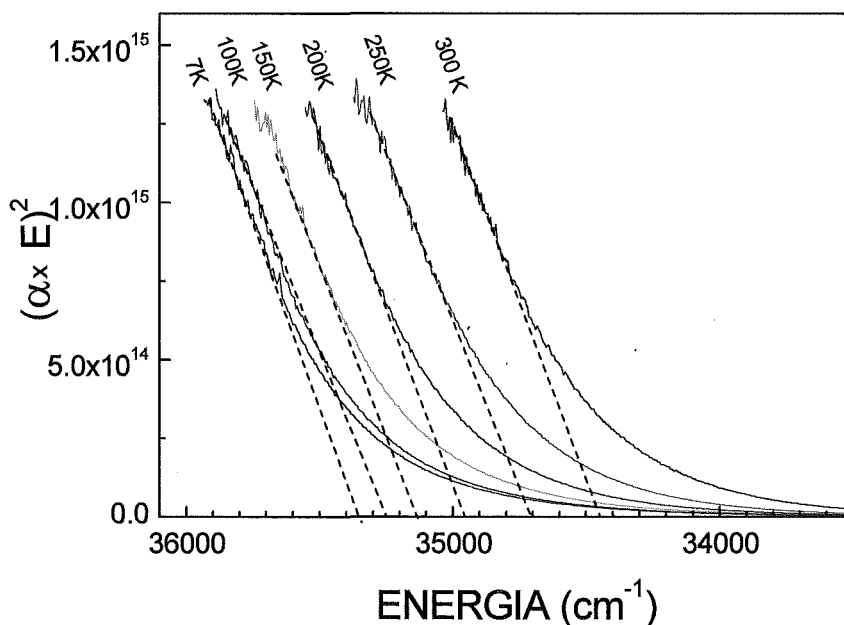


Figura 5.6- $(\alpha \times E)^2$ en front l'energia lindar per la matriu KGW a diferents temperatures.

L'evolució d'aquesta energia llindar en front la temperatura, es veu clarament. En baixar la temperatura aquesta energia augmenta, està representat a la figura 5.7. L'absorció òptica del KGW en la transició del gap depèn de la temperatura, l'energia llindar d'absorció varia de 34405 cm⁻¹ a 300 K fins a 35330 cm⁻¹ a 7 K.

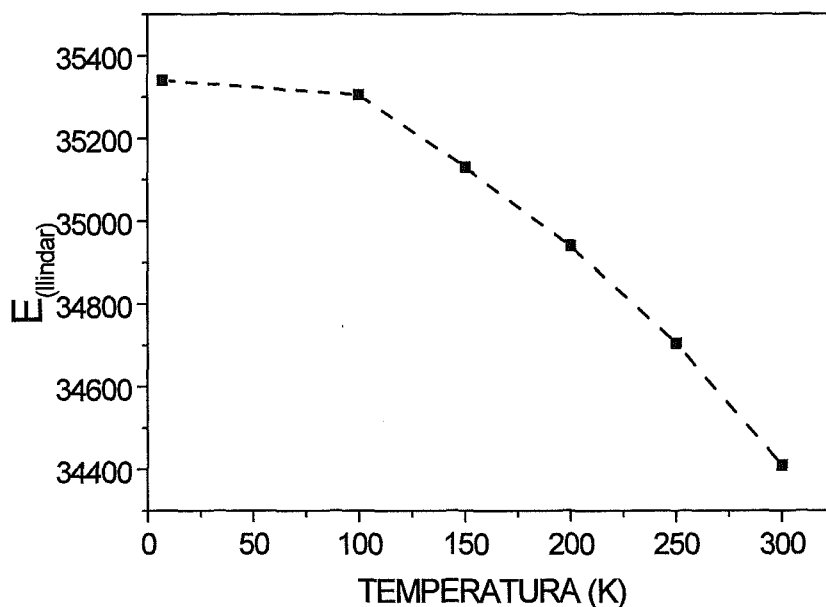


Figura 5.7- Variació de l'energia llindar en relació amb la temperatura.

Taula 5.3- Valors numèrics de l'energia llindar en funció de la temperatura.

Temperatura	Energia Llindar (cm ⁻¹)
7	35340
100	35305
150	35130
200	34940
250	34705
300	34410

El ràpid increment d'absorció òptica en el KGW en la regió de 34000-36000 cm⁻¹ es relaciona amb la transició entre les bandes de valència i les bandes de conducció. Com actualment no es coneix la naturalesa d'aquesta transició en el KGW, no existeix cap model teòric de bandes pel KGW, hem ajustat empíricament les nostres dades als diferents mecanismes que es poden esperar:

- Permesa directe $\alpha^2 \approx E$, descrit a la figura 5.8.

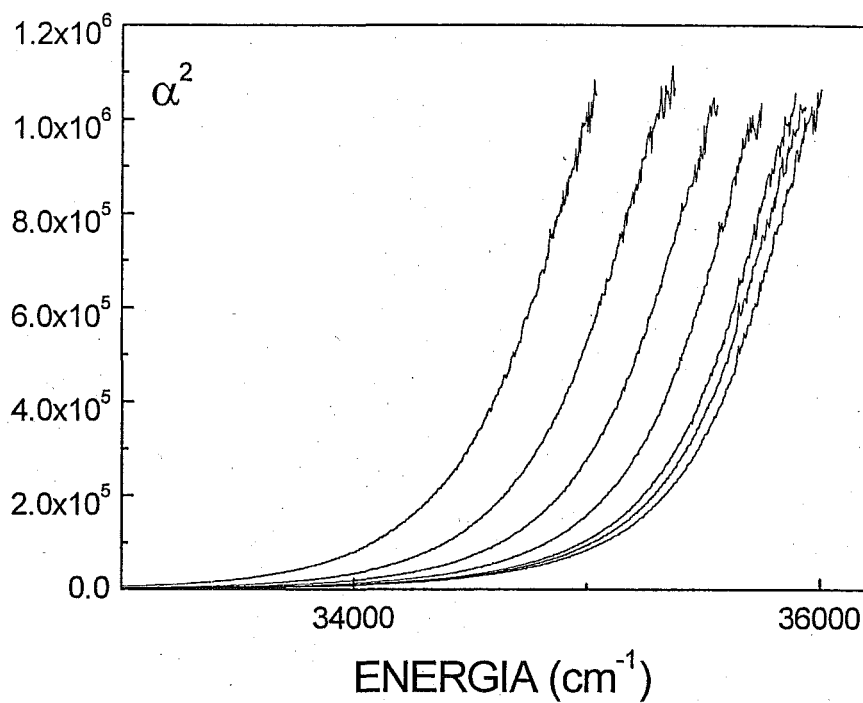


Figura 5.8- $(\alpha)^2$ en front l'energia pel KGW.

- Indirecte $\alpha^{1/2} \approx E$, descrit a la figura 5.9.

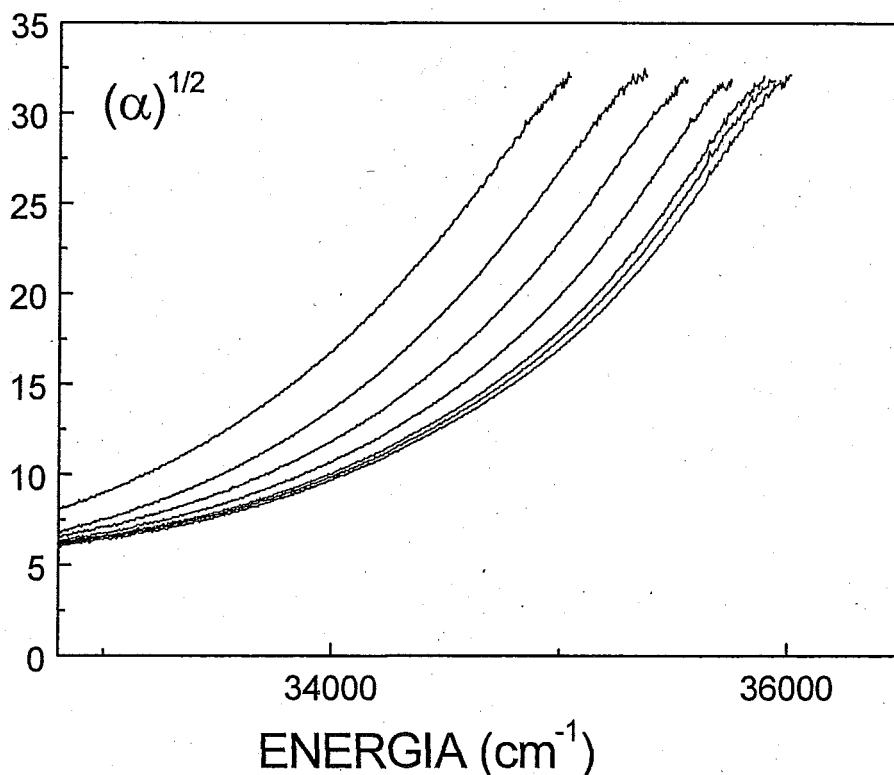


Figura 5.9- $(\alpha)^{1/2}$ en front l'energia pel KGW.

- Cues de bandes exponencialment amples (descrites per la llei d'Urbach, eq. 5.14), descrit a la figura 5.10.

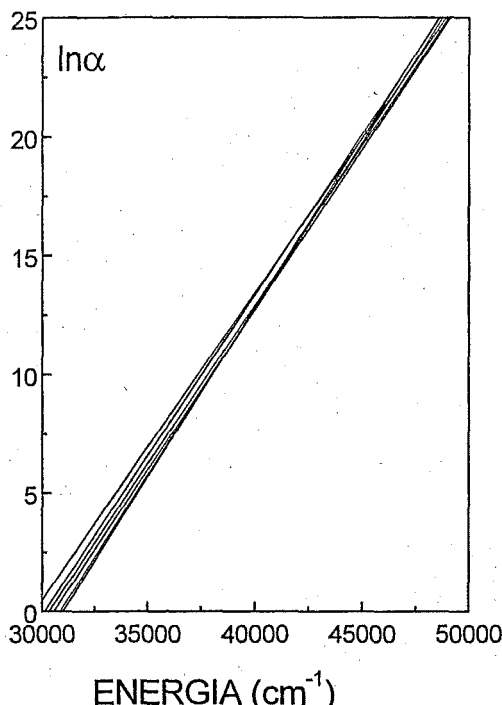


Figura 5.10- Representació de la llei d'Urbach en el KGW.

Dels ajusts realitzats es pot concloure que tant la hipòtesis de transició directe permesa com la llei d'Urbach són consistents amb les dades experimentals. Un estudi més detallat requeriria un rang major d'absorbància i en conseqüència la utilització de mostres més fines. Donat que els espessors de les mostres preparades estan pròxims al grau de planitud de les plaques de polí, aquest objectiu sol podria ser assolit mitjançant l'estudi de làmines primes amb adequades condicions de cristal·linitat o bé, epitàxies.

5.3.3- Dispersió dels índexs de refracció. Determinació de les direccions principals òptiques.

Aspectes teòrics

Les equacions de Maxwell juntament amb les relacions de constitució d'un medi, $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ i $\vec{B} = \mu \vec{H}$ (on \vec{D} i \vec{E} són el desplaçament i el camp elèctric, \vec{B} i \vec{H} són la inducció magnètica i el camp magnètic, i les constants de proporcionalitat s'anomenen permetivitat dielèctrica ϵ i permeabilitat magnètica μ del medi) permeten escriure l'equació d'una ona electromagnètica en un medi com

$$\nabla^2 \vec{E} = \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{eq. 5.15})$$

o alternativament

$$\nabla^2 \vec{H} = \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (\text{eq. 5.16})$$

La velocitat de propagació de l'ona en el medi ve donada per

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (\text{eq. 5.17})$$

essent $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ la velocitat de propagació en el buit.

Definint el concepte d'índex de refracció

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{eq. 5.18})$$

Es pot escriure

$$n = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad (\text{eq. 5.19})$$

on $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ és la constant dielèctrica relativa del material en una freqüència d'oscil·lació de l'ona electromagnètica. La velocitat de propagació d'una ona electromagnètica varia en funció de la freqüència d'ona i conseqüentment també varia l'índex de refracció, aquest efecte o propietat s'anomena dispersió cromàtica de la llum.

En medis anisòtrops, aquestes propietats físiques tenen la forma de tensor de segon ordre:

$$n_{ij} \equiv \sqrt{\epsilon_r} \equiv \begin{pmatrix} \sqrt{\epsilon_{r11}} & \sqrt{\epsilon_{r12}} & \sqrt{\epsilon_{r13}} \\ \sqrt{\epsilon_{r21}} & \sqrt{\epsilon_{r22}} & \sqrt{\epsilon_{r23}} \\ \sqrt{\epsilon_{r31}} & \sqrt{\epsilon_{r32}} & \sqrt{\epsilon_{r33}} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.20})$$

Aquest tensor, tenint en compte el teorema d'Onsager, es pot deduir que té una naturalesa simètrica

$$\begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{12} & n_{22} & n_{23} \\ n_{13} & n_{23} & n_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.21})$$

Aquest fet permet significar que la propietat passa d'estar definida per nou valors numèrics a sis valors numèrics.

Tenint en compte que tota matriu simètrica es pot diagonalitzar, a través d'un càlcul de valors propis

$$(n_{ij} - \lambda 1) \vec{v} = 0 \quad (\text{eq. 5.22})$$

on \vec{v} són els vectors propis que defineixen les direccions o eixos principals, i λ són els valors propis, el valor numèric de la propietat. S'arriba a la conclusió que el tensor d'índexs de refracció de qualsevol material es descriu per un màxim de tres valors numèrics que es

corresponen als valors de la diagonal, per tant els valors que caracteritzen els eixos principals òptics.

$$n'_{ij} = \begin{pmatrix} n_{11} & 0 & 0 \\ 0 & n_{22} & 0 \\ 0 & 0 & n_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 5.23})$$

Aquest tensor simètric i real se li pot assignar el lloc geomètric en forma d'el·lipsoide que s'anomena El·lipsoide de Fresnel en òptica cristal·lina (expressat en ϵ_r) o el que és el mateix la indicatriu òptica d'índexs de refracció. Escollint l'apropiat sistema de coordenades, es pot reduir l'el·lipsoide a la seva forma convencional:

$$\frac{x^2}{n_{11}^2} + \frac{y^2}{n_{22}^2} + \frac{z^2}{n_{33}^2} = 1 \quad (\text{eq. 5.24})$$

Les direccions dels eixos de coordenades d'aquest el·lipsoide es corresponen amb les direccions principals i els valors dels seus semieixos són $n_{11} = n_x$, $n_{22} = n_y$, $n_{33} = n_z$, els valors principals del tensor n_{ij} . Durant aquest treball, la nomenclatura per aquestes tres direccions serà N_g , N_m i N_p .

Per tant, queda l'índex de refracció amb tres valors numèrics que són el valor dels índexs en tres direccions, els 3 eixos principals.

La simetria d'un cristall imposa condicions sobre el tipus de simetria del tensor polar de segon ordre. És a dir, la simetria del material és una ajuda per tal de situar experimentalment aquest eixos, a través del principi de Newman comentat anteriorment. Per tant, el grup puntual determina les propietats òptiques lineals del material.

Com ja s'ha dit repetides vegades, l'estructura cristal·lina del KGW pertany al grup espacial C2/c i el seu grup puntual és el 2/m. Sabent que pertany al sistema monoclínic, els tres índexs en els eixos principals tindran valors diferents $n_{11} \neq n_{22} \neq n_{33}$ i degut que la direcció cristal·logràfica b conté el eix binari i és perpendicular al pla de simetria (pla $a-c$), contindrà un eix principal. Les altres dos direccions principals tindran una orientació depenent dels valors dels components del tensor (dispersió d'eixos). La superfície característica serà un el·lipsoide triaxial.

Orientació de l'indicatriu òptica

En el cas dels cristalls monoclínic, es té el que s'anomena dispersió d'eixos^[11], és a dir els eixos principals situats en el pla $a-c$ no són fixes i la seva posició varia amb la longitud d'ona i amb la temperatura. Per descriure la òptica lineal del monocristall monoclínic KGW s'haurien de definir n_i , $\frac{\partial n_i}{\partial T}$, $\frac{\partial n_i}{\partial \lambda}$, κ , $\frac{\partial \kappa}{\partial T}$, $\frac{\partial \kappa}{\partial \lambda}$ (sent κ l'angle en sentit horari que fa l'eix principal a partir de c amb el b positiu mirant cap a nosaltres).

Per tal de situar l'el·lipsoide òptic a temperatura ambient, s'han realitzat mesures de reflectivitat en la longitud d'ona de 632 nm (làser d'He-Neó) amb incidència normal i llum

polaritzada verticalment sobre el pla **a-c**. La reflectància amb incidència normal en el sistema es relaciona matemàticament amb l'índex de refracció a través d'una simple de l'equació :

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{eq. 5.25})$$

La intensitat de la llum reflectida serà funció del valor de l'índex de refracció del cristall en la direcció paral·lela a la polarització de la llum. Degut a que la polarització varia en el pla **a-c**, on estan situades les direccions principals N_g i N_m formant un angle de 90° entre elles, el valor de la intensitat de la llum reflectida en funció de l'angle de gir aplicat a la mostra presentarà un màxim i un mínim que es corresponen a la direcció N_g i N_m .

Un altre metodologia que s'ha aplicat per situar aquestes direccions principals ha estat el mètode de polaritzadors creuats. Es posicionen els polaritzadors de manera que hi hagi un mínim de transmissió de la llum i es mesura la rotació a la qual s'ha de sotmetre el cristall per retrobar aquest mínim quan el cristall es posa en la trajectòria del raig de llum. També s'ha realitzat aquesta mesura a temperatura ambient i amb mateixa font de llum anterior, làser d'heli-neó, per tant longitud d'ona de 632 nm.

Variació dels índexs de refracció amb la longitud d'ona: Dispersió cromàtica ($\frac{\partial n_i}{\partial \lambda}$)

Com ja s'ha dit anteriorment l'índex de refracció presenta una dependència amb la longitud d'ona. Per tal de descriure l'origen d'aquest efecte, es parteix de l'equació de Maxwell d'un medi dielèctric

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{eq. 5.26})$$

Sabent que en el cas d'un medi material podem considerar els electrons (e^-) com a partícules oscil·lants degut a la interacció amb la ona electromagnètica de la llum, i aquestes oscil·lacions es poden considerar com una corrent de polarització \vec{j} no nul·la, que es descriu per l'equació

$$\vec{j} = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\lambda)} \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (\text{eq. 5.27})$$

On N és el nombre d'electrons que oscil·len en fase, m és la massa de l'electró i ω és la pulsació. A partir de les equacions anteriors, podem redefinir la constant dielèctrica del nostre medi, la qual englobarà una part real, l'índex de refracció i una part complexa, el coeficient d'extinció. Centrant-se en la part real, és a dir l'índex de refracció aquest s'expressa ara com

$$n = 1 + \frac{Ne^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{\epsilon_0 2m[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (\text{eq. 5.28})$$

En materials transparents, és a dir materials òptics, el coeficient γ és petit per tant es fa l'aproximació que és igual a zero, tenint en compte la relació entre la pulsació i la longitud d'ona:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (\text{eq. 5.29})$$

es pot expressar l'índex de refracció com

$$n = 1 + \frac{Ne^2 \lambda_o^2}{8\pi mc^2 \epsilon_o} \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2} \right) \quad (\text{eq. 5.30})$$

Quan λ està molt llunyana a la longitud d'ona de ressonància λ_o es pot simplificar l'equació anterior aplicant un desenvolupament de Taylor, de manera que queda

$$n = 1 + \frac{Ne^2 \lambda_o^2}{8\pi mc^2 \epsilon_o} \left(1 + \frac{\lambda_o^2}{\lambda^2} + \frac{\lambda_o^4}{\lambda^4} + \dots \right) \quad (\text{eq. 5.31})$$

A partir d'aquesta expressió, fent una aproximació de segon ordre, s'arriba a l'expressió coneguda de Cauchy, per la qual definint dos constant que es determinen experimentalment es descriu la variació de l'índex de refracció amb la longitud d'ona

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{eq. 5.32})$$

No obstant si un cristall experimenta una absorció selectiva forta per un interval de longituds d'ones, la corba de dispersió cromàtica no segueix la relació de Cauchy en les seves proximitats, en aquests casos les corbes segueixen una equació empírica anomenada expressió de Sellmeier corregida a l'infraroig pel terme $D\lambda^2$ per tenir en compte la presència de possibles segones ressonàncies a menor freqüència.

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - (C/\lambda_o)^2} - D\lambda^2 \quad (\text{eq. 5.33})$$

L'expressió de Sellmeier s'utilitza sovint en treballs experimentals ^[12]. El valor numèric de l'índex de refracció en una determinada direcció principal es determina experimentalment pel mètode de l'angle mínim (δ_{min}) ^[13]. Utilitzant tres fragments de monocristall KGW tallats en forma de prisma de angle α i generatriu una de les direccions principals, es mesura l'angle que dona una trajectòria simètrica al feix de llum incident polaritzada verticalment en un dels laterals del prisma, aquest angle és el que s'anomena angle mínim i està relacionat amb el índex de refracció, suposant que el medi extern és l'aire, de manera

$$n_i = \frac{\sin\left[\frac{1}{2}(\delta_{min} + \alpha)\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad (\text{eq. 5.34})$$

Resultats experimentals

El KGW és biaxial (2 eixos òptics) i presenta per tant 3 eixos principals òptics que s'anomenen: N_g , N_m , i N_p (que tenen respectivament el valor màxim, mitjà i mínim) [14]. L'eix òptic principal paral·lel a b , s'anomena N_p . Es realitza les mesures de reflectància i de polaritzadors creuats per tal de situar la posició dels eixos N_g i N_m al pla perpendicular a b , pla a - c . Es referencien respecte a c .

La disposició d'aquests eixos trobats en relació amb els eixos cristal·logràfics es veu a la figura 5.11, l'eix principal amb el valor més alt de refracció N_g , se situa a un angle de $\kappa=21.5^\circ$ en sentit horari respecte a c amb l'eix b positiu emergent del dibuix. Conseqüentment el N_m se situaria a 62.3° respecte l'eix cristal·logràfic a girant en sentit horari cap a c .

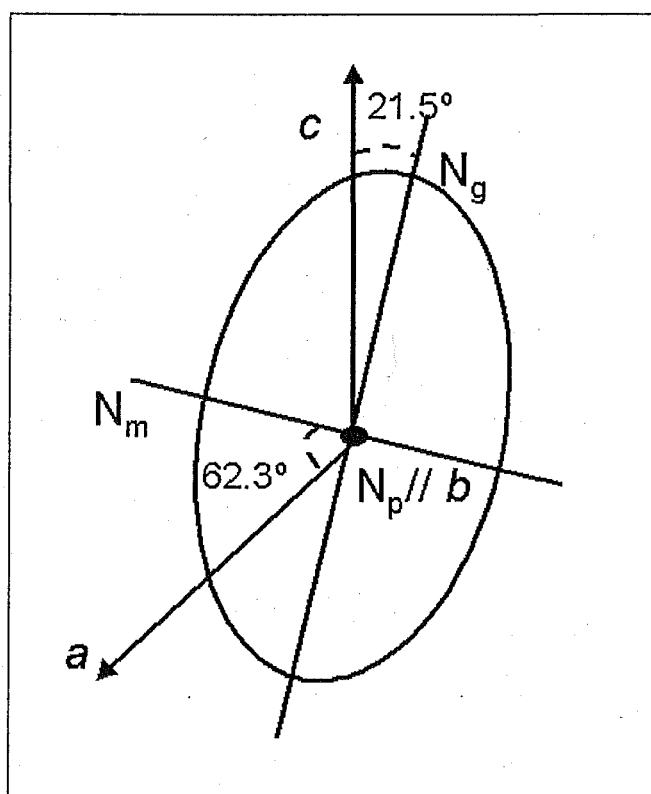


Figura 5.11- Disposició dels eixos principals òptics en relació als eixos cristal·logràfics.

La variació dels índexs de refracció en funció de la longitud d'ona en el rang espectral visible i IR pròxim, ha estat determinada mesurant l'angle mínim de desviació, utilitzant tres prismes diferents de KGW sense dopar tallats perpendicularment a un eix principal òptic N_g , N_m i N_p , respectivament. Aquesta dispersió està representada a la figura 5.12.

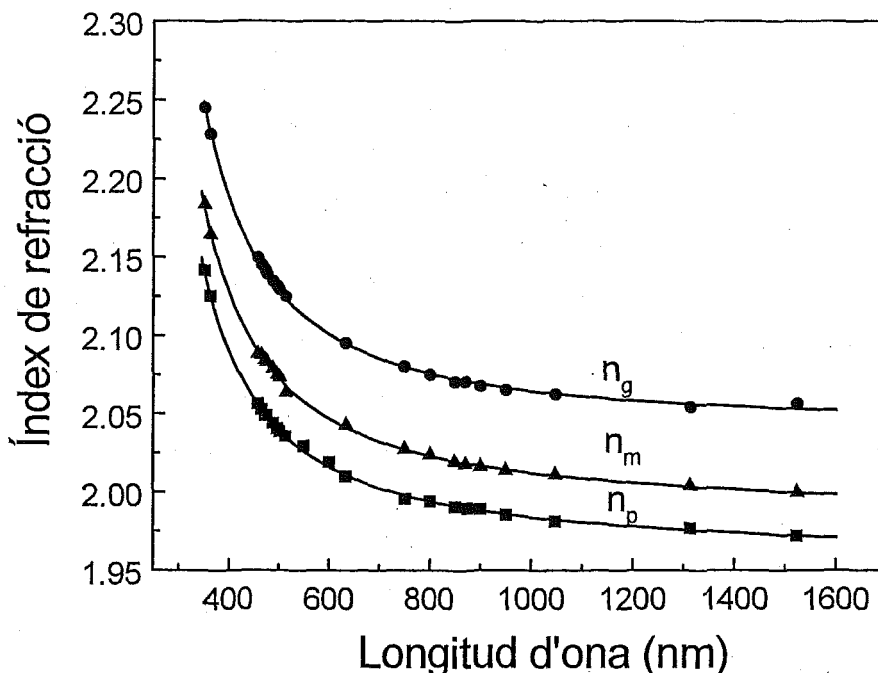


Figura 5.12- Variació dels índexs de refracció amb la longitud d'ona.

Aquesta dispersió s'ajusta en bon grau d'aproximació a una expressió de tipus Sellmeier (eq. 5.20). Els valors d'aquest ajust que caracteritzen el KGW es troben a la taula 5.4.

Taula 5.4- Paràmetres de Sellmeier per temperatura ambient del cristall KGW.

	A	B	C (nm)	D (nm ⁻²)
n _g	2.366	1.823	198.82	2.322x10 ⁻⁹
n _m	2.352	1.638	198.82	8.646x10 ⁻⁹
n _p	2.329	1.553	195.82	8.338x10 ⁻⁹

L'any 1995 els autors Graf i col. [6] publiquen els valors d'índex de refracció a les longituds d'ona $\lambda=632$ nm i $\lambda=1067$ nm, els valors són: $n_p=1.95$, $n_m=2.0$ i $n_g=2.05$ i $n_p=1.978$, $n_m=2.014$ i $n_g=2.049$ respectivament. La situació dels eixos òptics en aquest article, no és molt clara ja que es referencien als eixos cristal·logràfics, i com ja s'ha dit, el sistema de referència és incorrecte. En aquesta referència, es diu que el grup espacial del KGW és el C_{2h}, i $a''=8.098$, $b''=10.417$ i $c''=7.583$. Situen el N_m a 24 °C respecte l'eix a'' girant cap a c'' .

L'any 1995, Mochalov i col. [15] citen els valors dels índexs de refracció en les tres direccions dels eixos òptics a la $\lambda=1.06$ nm. Els eixos òptics els situen utilitzant l'altre sistema de referència, i de manera, N_p//b mentre que N_m i N_g fan 24° i 20° amb [100] i [001] respectivament.

A la taula següent es mostren alguns valors dels índex de refracció a les longitud d'ona més significatives de treball.

Taula 5.5- Valors dels índexs de refracció del KGW del present treball i en la bibliografia.

λ (nm)	n_p	n_m	n_g	Referència
632	2.0110	2.0415	2.0941	En el present treball
	1.95	2.0	2.05	[4]
800	1,9940	2,0232	2,0732	En el present treball
980	1,9847	2,0132	2,0616	En el present treball
1060	1.9820	2.0103	2.0581	En el present treball
1060	1.978	2.014	2.049	[4]
	1.937	1.986	2.033	[14]
1500	1,9725	2,0003	2,0460	En el present treball

Dispersió de l'indicatriu òptica $\frac{\partial \kappa}{\partial \lambda}$

En aquest apartat s'ha estudiat la rotació de la indicatriu òptica amb la longitud d'ona. Mitjançant el mètode de polaritzadors creuats, s'ha pogut situar la direcció principal N_g a diferents longituds veien com rotava aquesta; aquesta rotació es descriu amb la variació de l'angle κ . Com s'observa a la figura 5.13, en el rang del visible i el principi de l'IR proper, el angle κ disminueix fins a aproximadament 2.5° (La direcció principal N_g s'acosta a la direcció c cristal·logràfica) i a partir de 900-1000 nm canvia de sentit aquesta rotació de l'indicatiu òptica i l'angle κ torna a augmentar.

Es troba a la bibliografia un valor de $\frac{\partial \kappa}{\partial \lambda} = 6 \times 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{nm}$ [4] (sense indicar el sentit de la rotació de la direcció principal). Si en el nostre estudi es fa un ajust lineal en la zona del visible, el pendent trobat es correspon $5 \times 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{nm}$, que s'ajusta bastant en aquest valor citat (representat en línia discontinua vermella). Tenint en compte tot el rang experimental de l'espectre estudiat, l'ajust matemàtic que descriuria millor aquest comportament seria un polinomi de segon grau, que està representat a la figura amb una línia continua vermella.

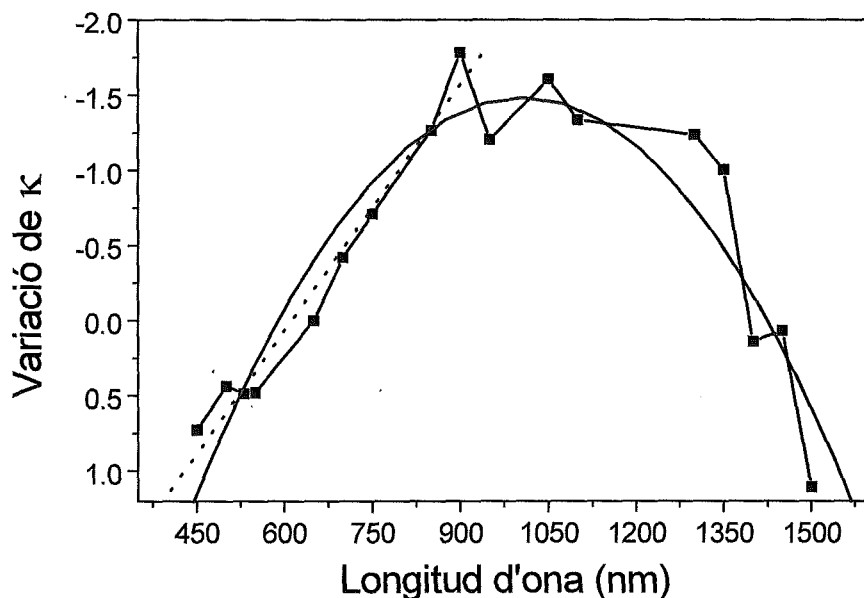


Figura 5.13- Dispersió de la indicatriu òptica amb la longitud d'ona.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Madelung "Introduction to solid-state theory" Springer verlag. Solid-State –Science 2.
- [2] Kittel "Introducción al a Física del estado Sólido" Editorial reverté, S.A.
- [3] Chung D.D.L., DeHaven P.W., Arnold H. "X-Ray diffraction at Elevated Temperatures. A method for In Situ Process Analysis." Debashis Ghosh (1993) VCH Publishers, Inc.
- [4] Graf T. i Balmer J.E. *Optical.Engineering.* **34** (1995) 2349.
- [5] Moncorge R., Chambon B., Rivoire J.Y., Garnier N., Descroix E., Laporte P., Guillet H., Roy S., Mareschal J., Pelenc D., Doury J. i Farge P. *Optical.Materials.* **8** (1997)109.
- [6] Kardashov B.K. i Romanova G.I. *Pisma Zh. Tekh. Fiz.*
- [7] Weinstock N., Shulze H. i Müller A., *J. Chem.Phys.* **59** (1973) 5063.
- [8] Zumsteg F.C., Bierlein J.D. i Gier T.E., *Journal Appl. Phys.* **47** (1976) 4980.
- [9] Pankove J.I. "Optical Processes in Semiconductors". Dover Publications. New York (1971).
- [10] Seeger K. "Semiconductor Physics. An Introduction." Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [11] Born M. i Wolf E."Principles of Optics. Electromagnetic Theory of propagation, Interference and diffraction of Light" Ed. Pergamon Press.
- [12] Vanherzeele, Beirlein J.D. i Zumsteg F.C. *Appl. Opt.* **27** (1988) 3314.
- [13] Jenkins F.A. i White H.E. "Fundamentals of Optics". McGraw Hill, 4^a edició (1976).
- [14] Mochalov I.V. *Journal of Optical Technology* **62** (1995) 746.

Capítol 6. ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS EN EL KGW.

6.1- Introducció a l'espectroscòpia dels lantànids.....	123
6.1.1- Nivells d'energia dels lantànids en matrius cristal·lines.....	123
6.1.2- Transicions òptiques dels ions lantànids.....	129
6.1.2.1- Introducció a les transicions òptiques dels ions lantànids.....	133
6.1.2.2- Teoria Judd-Ofelt.....	129
6.1.2.3- Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt.....	137
6.1.3- Processos no- radiatius.....	139
6.2- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Pr^{3+} dins la matriu KGW.....	142
6.2.1- Absorció òptica del Pr^{3+} dins el KGW.....	143
6.2.2- Emissió òptica del Pr^{3+} en el KGW.....	149
6.2.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Pr^{3+}.....	151
6.2.4- Mesures de les vides mitjanes del Pr^{3+} dins la matriu KGW.....	155
6.2.5- Processos no radiatius del Pr^{3+} dins la matriu KGW.....	157
6.3- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Gd^{3+} dins la matriu KGW.....	160
6.3.1- Absorció òptica del Gd^{3+} en el KGW.....	160
6.4- Estudi de l'espectroscòpia òptica de l'Ho^{3+} dins la matriu KGW.....	162
6.4.1- Absorció òptica de l'Ho^{3+} en el KGW.....	163
6.4.2- Emissió òptica de l'Ho^{3+} en el KGW.....	170
6.4.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Ho^{3+}.....	172
6.5- Estudi de l'espectroscòpia òptica de l'Er^{3+} dins la matriu KGW.....	176
6.5.1- Absorció òptica de l'Er^{3+} en el KGW.....	178
6.5.2- Emissió òptica de l'Er^{3+} en el KGW.....	181
6.5.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Er^{3+}.....	184
6.5.4- Mesura de les vides mitjanes de l'Er^{3+} dins la matriu KGW.....	187
6.6- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Tm^{3+} dins la matriu KGW.....	191
6.6.1- Absorció òptica del Tm^{3+} en el KGW.....	192
6.6.2- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Tm^{3+}.....	197
6.6.3- Mesura de les vides mitjanes del Tm^{3+} dins la matriu KGW.....	199
6.7- Estudi de l'espectroscòpia òptica del Yb^{3+} dins la matriu KGW.....	201
6.7.1- Absorció òptica del Yb^{3+} en el KGW.....	202
6.7.2- Paràmetres radiatius del KGW:Yb^{3+}.....	204
<i>Bibliografia.....</i>	205

En aquest capítol es fa una descripció detallada de l'espectroscòpia dels lantànids dins la matriu KGW. Inicialment s'ha realitzat una descripció genèrica de l'espectroscòpia característica d'aquests ions, que presenta certes peculiaritats. Posteriorment, es realitza una descripció dels resultats experimentals realitzats. S'han realitzat mesures d'absorció i emissió òptica dels següents ions lantànids: praseodimi, gadolini, holmi, erbi, tuli i iterbi en la matriu KGW. L'absorció òptica s'ha fet a temperatura ambient i a baixa temperatura sota condicions de llum polaritzada per tal de caracteritzar la marcada anisotropia òptica del material.

S'han determinat els paràmetres Judd-Ofelt mitjançant la teoria dels mateixos autors. Aquests paràmetres caracteritzen cada lantànid dins la nostra matriu i permeten modelitzar algunes propietats de l'emissió del lantànid dins la matriu. S'obté així la probabilitat de transició radiativa de cada transició, de la qual se'n deriva els coeficients de distribució de la luminiscència i la vida mitjana radiativa de cada multiplet. S'ha realitzat, també, un estudi experimental de les vides mitjanes dels estats metaestables més importants, així com la seva dependència amb temperatura i amb la concentració. Els estudis de la dependència amb la temperatura proporcionaran informació sobre els processos no radiatius associats a excitacions fonòniques que tenen lloc en el cristall, ja que l'estudi de la dependència de les vides mitjanes amb la concentració descriu la magnitud dels processos no radiatius associats a processos de transferència d'energia entre els ions lantànid actius a l'estructura.

En aquest capítol, es donaran les dades d'espectroscòpia tant en unitats d'energia com en unitats de longitud d'ona. El motiu d'aquesta duplicitat de dades és facilitar i agilitzar la comprensió.

6.1- INTRODUCCIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS.

6.1.1- Nivells d'energia dels lantànids en matrius cristal·lines.

Configuració electrònica dels lantànids com a ió lliure

Les propietats espectroscòpiques dels lantànids venen determinades per la seva especial configuració electrònica. Els lantànids pertanyen al període 5 (Ce: $5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$, Yb: $5s^2 5p^6 4f^{13} 5d^1 6s^2$). En la seva majoria, aquest ions es troben, als sòlids, carregats positivament de manera trivalent; tanmateix, alguns lantànids també es troben carregats de manera divalent. Quan els lantànids estan carregats triplement, es perden els electrons de la capa 5d i 6s, i queda la capa 4f parcialment plena. La capa activa 4f està lleugerament afectada pel seu entorn, ja que està apantallada per les capes plenes $5s^2$ i $5p^6$, que són més externes (això ho determina la part radial de les funcions d'ona electròniques, els 4f estan més propers al nucli que les capes $5s^2$, $5p^6$), i no està afectada fortament pel camp cristal·lí, aquest es considera camp cristal·lí feble. Tot i que

aquesta interacció feble és la responsable de l'estructura espectral dels lantànids. Aquest apantallament dels electrons actius és una de les característiques més importants i significatives dels ions lantànids, per això moltes de les propietats espectroscòpiques dels lantànids s'entenen o s'estudien des de la perspectiva de l'ió lliure o caràcter quasi-atòmic.

Les configuracions $4f^n$ de la sèrie dels lantànids es poden descriure en termes de l'esquema d'acoblament Russell-Saunders, tot i que, aquest acoblament, no es manté rigorosament en els electrons $4f^n$. Existeix una mescla dels diferents termes L-S per la interacció spin-òrbita i altres interaccions spin dependents. Tot i això, l'*splitting* d'Stark dels nivells electrònics en les configuracions $4f^n$ poden ser considerats des de l'aproximació més simple com a multiplets J individuals. Els nivells de les configuracions $4f^{n-1} 5d^1$ i de les altres configuracions electròniques estan a més altes energies i, habitualment, estan pròximes o per sobre del límit d'absorció del material, per això tenen poc ús en els processos de bombeig òptic.

A partir dels espectres dels lantànids se'n treu diferent informació: la posició dels pics descriu la estructura electrònica de la capa 4f, l'*splitting* del camp cristal·lí dona la informació sobre la simetria del lloc del lantànid i sobre la forma del polèdrec de coordinació; i la intensitat de les transicions espectrals reflecteix la interacció entre el lantànid i el seu voltant.

Abans de descriure la interacció de l'ió lantànid en la matriu cristal·lina, és convenient fer un desenvolupament dels nivells d'energia de l'ió lliure. Per trobar els estats estacionaris del sistema electrònic, l'hamiltonià de l'ió lliure polieletrònic té la forma (en l'aproximació més simple, descrita per Slater 1929, on el potencial vist per un electró es tracta com si fos esfèricament simètric, és l'anomenada aproximació del camp central)

$$H_o = h_o + V_{corr} + V_{so} \quad (\text{eq. 6.1})$$

On H_o és un hamiltonià no pertorbat. La primera part d'aquest hamiltonià, h_o , és l'aproximació al camp central (que es resol dins el model de Hartree-Fock) i té la forma

$$h_o = \sum_{i=1}^q \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (\text{eq. 6.2})$$

el sumatori corre per tots els electrons de la configuració $4f^n$, les contribucions dels electrons de capes tancades, però, són nul·les. El primer terme de l'equació 6.2 descriu l'energia cinètica, mentre que el segon és el potencial del camp central. $U(r_i)$ és l'operador monoelectrònic simètric esfèric que representa l'energia potencial de l'electró i en el camp elèctric del nucli. Aquest hamiltonià és per als electrons externs, en el nostre cas, els electrons f. Els electrons interns sols es tenen en compte en la creació de la constant electrostàtica del camp central (U_i). Amb l'aproximació al camp central, se substitueix aquest sumatori per un terme energètic promitjat de forma esfèrica, que té la forma:

$$U(r_i) = \left\langle \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{ij}} \right\rangle \quad (\text{eq. 6.3})$$

Les funcions pròpies de l'hamiltonià h_0 , tenen la forma de determinants d'Slater

$$\psi_{nlm_l m_s}(r) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s} \quad (\text{eq. 6.4})$$

(n = principal nombre quàntic, per als electrons 4f $n=4$; l = nombre quàntic del moment angular orbital, per als electrons 4f $l=3$; m_l és la component z del moment angular, m_s és la component z del spin, R_{nl} és la funció radial (amb $n-l-1$ nodes) i Y_{lm_l} són els harmònics esfèrics, χ_{m_s} és la component d'spin.

Per tal de que les funcions pròpies descrites en l'equació 6.4 compleixin el principi d'exclusió de Pauli, s'introdueix també com a nombre quàntic el valor propi de l'operador d'intercanvi, $\gamma = \pm 1$. Aquest valor propi ha de ser $\gamma = -1$ per tal que la funció sigui antisimètrica i compleixi doncs el principi d'exclusió de Pauli.

El segon i tercer termes de l'equació 6.1 són els operadors necessaris per descriure l'estructura electrònica, V_{corr} = Operador d'efectes de correlació electrònics i V_{so} = Operador d'interacció spin òrbita.

Les funcions pròpies descrites en la equació 6.4 estan degenerades. La degeneració es trenca quan considerem la interacció de Coulomb interelectrònica:

$$V_{corr} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^q \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{eq. 6.5})$$

Aquest és el terme de repulsió bielectrònica, terme de més dificultat computacional. La interacció e-e, interacció d'origen electrostàtica, ens proporciona els nombres quàntics L (moment angular orbital total), i S (moment angular d'spin electrònic). A partir d'aquest moment la configuració electrònica es pot descriure en forma de terme ^{2S+1}L .

El tercer terme de l'equació 6.1, és el terme d'acoblament spin-òrbita,

$$V_{so} = \zeta \sum_{i=1}^q s_i l_i \quad (\text{eq. 6.6})$$

La forma de la funció $\zeta(r)$ va ser proporcionada per la teoria de Dirac l'any 1978. La interacció spin-òrbita, interacció d'origen magnètica proporciona el J ($J=L+S$), moment angular total o també anomenat, nombre quàntic rotacional. A partir d'aquest moment, la configuració electrònica també es pot descriure com a nivell $^{2S+1}L_J$.

Els $^{2S+1}L_J$, nivells electrònics, són estrictament de l'ió lliure. Inicialment s'ha descrit un esquema on primer es sumen els moments angulars orbitals electrònics individuals (l_i) per formar un moment angular orbital total L, i es fa el mateix amb els spins s_i per obtenir S. Llavors es combina L i S per obtenir J. Aquest esquema es coneix com aacoblament Russell-Saunders (o aacoblament L-S) i és apropiat quan la interacció spin-òrbita és petita en relació amb l'energia de repulsió interelectrònica. Tot i que els operadors L i S commuten amb $h_0 + V_{corr}$ quan s'inclou V_{so} al

hamiltonià, L i S no commuten amb el H_0 . Si la interacció spin-òrbita és petita, L i S casi commuten amb H_0 i el acoblament L - S és vàlid.

Mentre creix el nombre atòmic, la velocitat mitjana dels electrons augmenta, i tal com augmenta v/c , tan els efectes relativistes com la interacció spin-òrbita augmenten. En els àtoms amb nombre atòmic molt elevat, la interacció spin-òrbita excedeix a l'energia de repulsió interelectrònica i no es pot considerar que L i S commutin amb H_0 , llavors J commuta amb H_0 . En aquest cas, primer s'introdueix la interacció V_{so} , en l'expressió de l'hamiltonià, que la interacció V_{corr} . Això es correspon a combinar, en primer lloc, els moments angulars orbitals i d'spin de cada electró per obtenir un moment angular total j_i per cada electró $j_i = l_i + s_i$. Després se sumen j_i per obtenir el moment angular electrònic total J . Aquest segon esquema s'anomena acoblament j - j . Per la majoria d'àtoms pesats, com és el cas dels ions lantànids, la situació real és intermitja entre l'acoblament j - j i l'acoblament L - S . És a dir, en el cas dels lantànids, la interacció electró-electró i la interacció spin-òrbita es poden considerar del mateix ordre i es poden tractar com a pertorbacions dels nivells degenerats de la configuració $4f^n$.

En aquest acoblament intermedi, els termes L - S estan energèticament molt pròxims i l'aproximació Russell-Saunders deixa de ser vàlida. Els nivells energètics es poden descriure a partir d'estats que són combinació de diferents termes Russell-Saunders

$$|4f^n(\gamma' S' L')J' \rangle = \sum_{\gamma LS} C(\gamma LS) \parallel |4f^n(\gamma SL)J \rangle \parallel \quad (\text{eq. 6.7})$$

on l'etiqueta $(\gamma' S' L')$ de l'estat d'acoblament intermedi indica quin terme Russell-Saunders contribueix en més proporció a la combinació lineal.

Introducció del lantànid dins la matriu

La interacció del camp cristal·lí és anàloga a l'aplicació d'un camp elèctric extern, és la pertorbació sobre el núvol electrònic de l'ió lantànid central pels lligants i els altres electrons propis del mateix lantànid.

L'operador hamiltonià que ens descriurà el centre actiu en la matriu tindrà un terme pertorbatiu més. L'hamiltonià total s'escriu com

$$H = H_0 + V_{CC} \quad (\text{eq. 6.8})$$

on V_{CC} = operador del camp cristal·lí que representa la interacció dels electrons externs amb el camp electrostàtic de l'entorn cristal·lí. Es pot expressar com:

$$V_{CC} = \sum_i (-e)\Phi(\vec{r}_i) \quad (\text{eq. 6.9})$$

on $\Phi(r)$ és el potencial que sent l'electró i , i \vec{r}_i és el vector posició dels electrons. El sumatori corre sobre els e_i , els electrons de les capes no plenes que, en el cas dels lantànids, són els electrons $4f$. Normalment es descriu el camp cristal·lí d'una manera simple, amb el model ió

puntual, on es considera que els lligants causen un camp electrostàtic, i són representats com a càrregues puntuals. El potencial electrostàtic degut als lligants és:

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}|} \quad (\text{eq. 6.10})$$

llavors l'hamiltonià del camp cristal·lí pren la forma

$$V_{cc} = \sum_l (-e)\Phi(r_l) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_l|} \quad (\text{eq. 6.11})$$

on els ions lligants l ocupen les posicions R_l . Els ions l , es representen amb la càrrega $q_l = -Z_l e$ al punt de la xarxa R_l , que té coordenades polars esfèriques (R_l, θ_l, ϕ_l) . Quan l'equació 6.8 s'utilitza per casos on el camp cristal·lí és feble, com és el cas dels lantànids, llavors l'operador V_{cc} es tracta com una pertorbació i l'aproximació al sistema iònic lliure s'aplica per construir les funcions d'ona. Això vol dir que la matriu sencera que conté els elements de h_0 , V_{corr} i V_{so} es diagonalitza, mentre que el camp cristal·lí és té en compte, afegint-hi correccions energètiques que s'avaluen en les funcions d'ona del sistema iònic simple, des del marc de la teoria pertorbacions. D'aquesta manera, el camp cristal·lí es tracta com una pertorbació a l'energia i les funcions d'ona vénen donades pel sistema iònic lliure. Aquestes funcions d'ona, normalment, són combinacions lineals apropiades que formen el conjunt base de les representacions irreductibles d'un grup puntual que descriu la simetria de l'entorn del centre actiu. Quan l'operador del camp cristal·lí s'inclou en la matriu, es trobem en el model del camp cristal·lí fort, això s'utilitza en cas dels metalls de transició on estan fortament afectats pel seu entorn i per això el camp cristal·lí no es pot tractar com a pertorbació.

Tornant a l'equació 6.11 i assumint que $r_l < a_l$ es pot expandir $|\vec{R}_l - \vec{r}_l|^{-1}$ en termes d'harmònics esfèrics. S'expressa així, ara, l'hamiltonià:

$$V_{cc} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{t=-k}^{+k} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z_l e^2}{R_l^{k+1}} r_l^k C_t^{(k)}(\theta_l, \phi_l) Y_k^t(\theta_l, \phi_l) \quad (\text{eq. 6.12})$$

on

$$C_t^{(k)}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_k^t(\theta, \phi) \quad (\text{eq. 6.13})$$

Simplificant l'expressió anterior, es pot expressar l'operador com a una combinació lineal de $r_l^k C_t^{(k)}(\theta, \phi)$,

$$V_{cc} = \sum_{k,t} A_k^t r_l^k C_t^{(k)}(\theta, \phi) \quad (\text{eq. 6.14})$$

Sent els A_k^t , els anomenats components del camp cristal·lí, coeficients de la combinació lineal. Es pot expressar també l'equació 6.14 com

$$V_{CC} = \sum_{k,t} A_k^t \sum_i r_i^k C_k^t(\theta_i, \phi_i) \tag{eq. 6.15}$$

L'expressió 6.15 és la fórmula correcta per descriure els efectes de primer ordre del camp cristal·lí; però els elements matricials de V_{CC} , amb les funcions de l'equació 6.7, tenen una part constant que sol depèn de la funció radial; per tant l'expressió més utilitzada en la literatura, per l'operador camp cristal·lí serà:

$$V_{CC} = \sum_{k,t} B_k^t \sum_i C_k^t(i) \tag{eq. 6.16}$$

on B_k^t són els paràmetres del camp cristal·lí que representen la simetria del sistema, donats en el model electrostàtic com,

$$B_k^t = A_k^t \langle r^k \rangle \tag{eq. 6.17}$$

i

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty R_{4f}^2(r) r^k \tag{eq. 6.18}$$

A la pràctica el sumatori de l'expressió 6.16 està limitat pels sistemes 4f fins a $k=7$. Es pot dividir el potencial del camp cristal·lí en dues parts: la part amb k =parell, que és la responsable del desdoblament del camp cristal·lí; i la part amb k =imparell, que és la principal responsable de la intensitat de les transicions dipolar elèctriques, com s'explicarà més endavant.

El camp cristal·lí redueix o trenca la degeneració $2J+1$ del nivell de l'ió lliure, i canvia el valor energètic del baricentre energètic del multiplet $^{2S+1}L_J$; gràcies a l'apantallament dels electrons exteriors, aquest desplaçament energètic, respecte el que seria el centre de gravetat energètic en l'ió lliure, és petit.

Cada nivell $2J+1$ vegades degenerat es desdobla en subnivells (components Stark) caracteritzats per les representacions irreductibles Γ del grup de simetria del camp cristal·lí. El desdoblament de nivells dona lloc als subnivells Stark, que són com a màxim $2J+1$. El nombre real de subnivells Stark depèn de la simetria del camp cristal·lí i del propi valor de J (quan J és enter dona lloc a $2J+1$ subnivells, quan J és semienter, dona lloc als doblets degenerats de Kramer i es té un desdoblament de $(2J+1)/2$).

A la taula 6.1 es descriu el desdoblament esperat en funció de la simetria local C_2 , que és la simetria que presenten els entorns del lantànid en aquesta matriu.

Taula 6.1- Representacions irreductibles associada a la simetria C_2 .

C_2			
J	Representacions irreductibles	J	Representacions irreductibles
0	Γ_1	1/2	$\Gamma_{3,4}$
1	$\Gamma_1+2\Gamma_2$	3/2	$2\Gamma_{3,4}$

2	$3\Gamma_1+2\Gamma_2$	5/2	$3\Gamma_{3,4}$
3	$3\Gamma_1+4\Gamma_2$	7/2	$4\Gamma_{3,4}$
4	$5\Gamma_1+4\Gamma_2$	9/2	$5\Gamma_{3,4}$
5	$5\Gamma_1+6\Gamma_2$	11/2	$6\Gamma_{3,4}$
6	$7\Gamma_1+6\Gamma_2$	13/2	$7\Gamma_{3,4}$
7	$7\Gamma_1+8\Gamma_2$	15/2	$8\Gamma_{3,4}$
8	$9\Gamma_1+8\Gamma_2$	17/2	$9\Gamma_{3,4}$

6.1.2- Transicions òptiques dels ions lantànids.

6.1.2.1- Introducció a les transicions òptiques dels ions lantànids.

Les absorcions òptiques dels lantànids es deuen a transicions intraconfiguracionals 4f-4f. (les transicions interconfiguracionals es podrien descartar de principi, ja que aquestes estarien fortament influenciades per l'entorn, electrons de la capa d, i per tant no tindrien aquesta naturalesa estreta).

La probabilitat de transició entre dos estats electrònics, estat inicial φ_i i estat final φ_f , ve donada per l'element de matriu

$$\langle \varphi_f, n | H_1 | \varphi_i, n' \rangle \quad (\text{eq. 6.19})$$

on

$$H_1 = \sum \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (\text{eq. 6.20})$$

L'equació 6.20 descriu l'hamiltonià de la interacció entre el camp electromagnètic de la llum (representat a través del vector potencial $A \approx e^{\pm i\vec{k}\vec{r}}$) i un electró de moment \vec{p} . n i n' són els operadors de creació i aniquilació, i el sumatori es pot estendre a tots els electrons que participen en la interacció.

El producte $e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \cdot \vec{p}$ es desenvolupa en tres sumands. El primer d'ells és proporcional a $e\vec{r}_i$ i les transicions que se'n deriven s'anomenen transicions dipolars elèctriques. El segon sumand de H_1 , és proporcional a $\vec{l}_k \times \vec{l}$ i dóna lloc a transicions denominades dipolars magnètiques i, finalment, el tercer sumand és proporcional a $(\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}$, i és el responsable de les interaccions quadripolars elèctriques.

L'any 1937, Van Vleck ^[1], considera la importància dels tres diferents tipus de transicions electròniques dels lantànids, Broer i col. (1945) ^[2] revisa i amplia aquest treball.

TRANSICIONS DIPOLARS ELÈCTRIQUES

La majoria de les estretes línies de l'espectre dels lantànids són causades per una transició electrònica dipolar monofotònica forçada o induïda. Una transició elèctrica dipolar induïda és conseqüència de la interacció de l'ió lantànid amb el vector del camp elèctric a través del dipol elèctric. La creació del dipol elèctric és un desplaçament lineal de càrrega elèctrica (canvia de sentit sota l'efecte d'un centre d'inversió), per tant l'operador matemàtic que la descriu és imparell. En els ions de la capa 4f, les transicions dipolars elèctriques són prohibides per paritat (regla de Laporte), i per tant, les mescles de funcions d'ona de paritat oposades són necessàries.

Són transicions forçades ja que, des del punt de vista teòric estricte, aquestes transicions són prohibides per paritat, això porta a l'existència de diferents mecanismes que fan que la paritat dels estats de sortida i d'arribada no estigui estrictament definida, permetent, en part, la transició. Aquests mecanismes poden ser:

- La interacció amb les vibracions de la xarxa, (potencial de pertorbació) camp cristal·lí, fa que hi hagi una mescla d'estats de diferent paritat, i permet, en part i dèbilment, així les transicions dipolars elèctriques. És a dir, si el lantànid es troba en una posició no centrosimètrica, els termes imparells d'expansió del camp cristal·lí estàtic (també dinàmic) mesclen estats d'alta energia amb paritat oposada (com els $4f^n - 5d$) amb els estats 4f, i llavors les transicions són permeses.
- La introducció de paritat oposada també pot ser causada per l'acoblament d'electrons amb moviments del cristall. És a dir un efecte d'acoblament vibrònic.

Per calcular les intensitats de les transicions dipolars elèctriques induïdes no és suficient conèixer les funcions d'ona, és necessari també un procés de parametrització (paràmetres Judd-Ofelt).

Les forces d'oscil·lador (paràmetre definit més endavant, proporcional a la probabilitat de transició) de les transicions dipolars elèctriques f-f són petites, de l'ordre de 10^{-6} . Per altra banda, les transicions interconfiguracionals $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ estan caracteritzades per forts factors de Frank-Condon i són les transicions responsables de les bandes amples d'absorció i emissió en la zona espectral en el VUV (*Vacuum ultraviolet*) i en el UV (*ultraviolet*). Aquestes transicions són permeses per paritat. Les seves forces d'oscil·lador són molt més grans que en transicions f-f i són de l'ordre de 10^{-1} a 10^{-2} .

TRANSICIONS DIPOLARS MAGNÈTIQUES

La transició magnètica dipolar és causada per la interacció de l'ió actiu amb la component del camp magnètic de la llum, a través del mecanisme de dipol magnètic. La radiació magnètica dipolar es pot considerar com un desplaçament rotacional de la càrrega. Com que el sentit de la rotació no s'inverteix amb un centre d'inversió, l'operador matemàtic del dipol magnètic té paritat parell; per això les transicions entre estats d'igual paritat són permeses. Per tant, el procés de transició dipolar magnètica està formalment permès en els ions lantànids.

Les transicions magnètiques, en alguns casos, poden tenir prou intensitat com per contribuir a la intensitat observada en els espectres. Normalment, en els casos en què la transició magnètica dipolar és significant, el valor calculat per la intensitat del dipol magnètic es resta de la intensitat total mesurada, i el que queda s'assigna a la naturalesa de dipol elèctric. Les principals transicions dipolars magnètiques i les seves forces d'oscil·lador estan reportades a la bibliografia [3], a la taula 6.2 es reproduïx aquesta informació.

Taula 6.2- Transicions magnètiques dipolars en els espectres d'absorció dels ions trivalents. Els valors són corresponents a transicions en solució aquosa HClO₄.

<i>Ió</i>	<i>Transició</i>	<i>Força d'oscil·lador dipolar magnètic (10⁸)</i>	<i>Intensitat dipolar (10⁶ Debye²)</i>
Pr ³⁺	³ H ₄ → ³ H ₅	9.76	90
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{11/2}	14.11	15
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2} → ⁶ P _{7/2}	4.13	2.7
	⁸ S _{7/2} → ⁶ P _{5/2}	2.33	1.5
Ho ³⁺	⁵ I ₈ → ⁵ I ₇	29.47	123
	⁵ I ₈ → ³ K ₈	6.39	6.4
Er ³⁺	⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	30.82	99
	⁴ I _{15/2} → ² K _{15/2}	3.69	2.8
Tm ³⁺	³ H ₆ → ³ H ₅	27.25	69
Yb ³⁺	² F _{5/2} → ² F _{7/2}	17.76	36

Tot i que existeixen poques transicions dipolars magnètiques pels lantànids trivalents, són interessants, ja que en una primera aproximació la seva intensitat és independent dels lligants i, per tant, es poden utilitzar com a estàndards d'intensitat. La intensitat de la transició magnètica dipolar pot ser calculada exactament si es tenen les funcions d'ona apropiades.

TRANSICIONS QUADRIPOARS ELÈCTRIQUES

Les transicions quadripolars elèctriques sorgeixen d'un desplaçament de càrrega que té naturalesa quadripolar. Un quadripol elèctric es descriu com quatre càrregues puntuals que tenen una càrrega total nul·la i un moment dipolar nul. El quadripol elèctric té sempre paritat parell, per tant, les transicions elèctriques quadripolars estan permeses per paritat entre diferents estats 4fⁿ.

La força d'oscil·lador per les transicions purament elèctriques quadripolars és de diferent ordre, però de magnitud més baixa que les intensitats observades experimentalment en els lantànids.

Al 1962, Judd ^[4] s'adonà de la sensibilitat de la intensitat de determinades transicions en els lantànids en relació amb el medi, és a dir, respecte el solvent. Són transicions més dependents a la matriu que les demés (la intensitat de les altres transicions varien només en un factor de 2 o 3 en canviar de matriu). Aquestes transicions, majoritàriament, obeeixen les regles de selecció de les transicions quadripolar elèctriques, per això també s'anomenen transicions pseudo-quadripolars. Aquestes transicions, anomenades també transicions hipersensitives, acostumen a ser les que presenten una intensitat d'absorció més gran entre les transicions 4f-4f pròpies d'un determinat lantànid.

Es coneixen les diferents transicions hipersensitives per cada lantànid, estan resumides a la taula 6.3.

Taula 6.3- Transicions hipersensitives o pseudo-quadripolars d'alguns dels ions lantànids.

Lantànid	Transició hipersensitiva
Pr ³⁺	$^3H_4 \rightarrow ^3F_2, (^3H_4 \rightarrow ^1D_2, ^3H_4 \rightarrow ^3P_2)$
Nd ³⁺	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$
Gd ³⁺	-----
Ho ³⁺	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5I_8 \rightarrow ^3H_6$
Er ³⁺	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
Tm ³⁺	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3H_6 \rightarrow ^1G_4$
Yb ³⁺	-----

En el cas del praseodimi, hi ha dues transicions que s'anomenen pseudo hipersensitives (entre parèntesis a la taula 6.3).

L'any 1979 ^[5] Judd justificà la causa de les transicions hipersensitives amb dos diferents mecanismes, que demostra que son idèntics. El primer mecanisme s'anomena dielèctric no homogeni (1964) i el segon, proposat per Mason i col. (1974), és el mecanisme de l'acoblament dinàmic. Aquest mecanisme es podria descriure com a una teoria de Judd-Ofelt complementada per la interacció entre un multipol (ió central) i un dipol (llicant), que dona lloc a les contribucions de segon ordre dels paràmetres Judd-Ofelt (aquests paràmetres es definiran més endavant).

DICROÏSME DE LES TRANSICIONS ÒPTIQUES

El caràcter dicroïc de les transicions òptiques ve determinat per les regles de selecció entre els nivells amb igual o diferent representació irreductible. A la taula 6.4 es resumeixen aquestes regles de selecció per la simetria puntual C₂.

Taula 6.4- Regles de selecció del grup puntual C₂.

	Transició dipolar elèctrica		Transició dipolar magnètica	
	$\Gamma_1=A$	$\Gamma_2=B$	$\Gamma_1=A$	$\Gamma_2=B$
$\Gamma_1=A$	z	X, y	R _z	R _x , R _y
$\Gamma_2=B$	x, y	Z	R _x , R _y	R _z

En el cas del KGW, el sistema de coordenades x, y i z es correspon a ; N_g, N_m i N_p respectivament (La direcció z correspon a la direcció del binari de la simetria C₂, per tant, en el cas del KGW coincideix amb l'eix *b* cristal·logràfic, la direcció principal N_p; les altres dues direccions principals, ortogonals entre elles, es corresponen als eixos x i y).

A partir de la taula 6.4, a priori ja es pot saber quins seran els ions lantànids, que presentaran un comportament dicroïc en les seves transicions òptiques dins el KGW. Dels lantànids estudiats al llarg d'aquest capítol, els ions Pr³⁺, Ho³⁺ i Tm³⁺, ja que tenen un J enter, presenten representacions irreductibles no equivalents, i per tant, les transicions òptiques d'aquest ions tindran un caràcter dicroïc amb la polarització. En canvi, els ions Gd³⁺, Er³⁺ i Yb³⁺, presenten doblets degenerats de Kramer, per tant les regles de selecció segons la polarització de la llum, no distingiran les representacions irreductibles, és a dir, les seves transicions òptiques no tindran un caràcter dicroïc segons la polarització de la llum.

6.1.2.2- Teoria Judd-Ofelt.

Judd (1962) i Ofelt (1962) van desenvolupar, independentment, la teoria que permet el càlcul de la intensitat de les transicions dipolars elèctriques en un material isòtrop. Aquesta teoria de les transicions f-f, anomenada teoria Judd-Ofelt, descriu processos monofonònics i està basada en l'aproximació de la configuració simple dins l'aproximació del sistema iònic lliure. Basada en la àlgebra de Racah, dona una bona correlació entre la teoria de les transicions i les dades experimentals.

Com ja s'ha dit anteriorment, les transicions òptiques en els lantànids es deuen a transicions intraconfiguracionals 4f-4f. Judd-Ofelt se centren en les transicions induïdes pel mecanisme del dipol elèctric; aquestes transicions dipolars elèctriques estan prohibides per culpa de la paritat del moment dipolar elèctric; no obstant, la interacció amb les vibracions de la xarxa, és a dir el camp cristal·lí, fa que hi hagi una mescla d'estats de diferent paritat, permetent les transicions parcialment.

La probabilitat de transició radiativa (absorció o emissió) entre dos diferents nivells ve donada quànticament per l'expressió

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | H | f \rangle \right| \quad (\text{eq. 6.21})$$

on $|i\rangle$ i $|f\rangle$ representen l'estat inicial i l'estat final de la transició i H es correspondria amb el hamiltonià de la interacció descrit anteriorment i responsable de la transició radiativa.

En aquest cas, on el mecanisme responsable de la transició és d'origen dipolar elèctric, és necessari l'expressió de l'operador del moment dipolar elèctric,

$$D = -e \sum_i r_i \equiv -e D_q^k \quad (\text{eq. 6.22})$$

on el sumatori s'extèn per tots els electrons i . En la segona igualtat de l'expressió anterior, el vector de posició r s'expressa en forma tensorial de manera que,

$$D_q^k = \sum_i r_i^k C_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{eq. 6.23})$$

on D_q^k és una matriu rotacional de rang k i les components són q . El $C_q^k(\theta_i, \phi_i)$ operador tensorial irreductible es pot relacionar amb els harmònics esfèrics,

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k \quad (\text{eq. 6.24})$$

Per tant, l'operador dipol elèctric D és un tensor de rang $k=1$, amb les components q . Aquestes components indiquen la polarització de la llum i s'anomenen nombres de polarització, i tenen els valors de $q=0$, associats a la component z , i de $q=\pm 1$, associats a les restants components x i y .

Tenint en compte les expressions 6.21 i 6.22, i construint els estats i i f a partir de la configuració $4f^n$, s'obtenen estats de la mateixa paritat. Per tant, en una primera aproximació al problema, com a conseqüència de la regla de Laporte, la probabilitat de transició radiativa seria nul·la. La solució és mesclar els estats i i f amb estats originats a partir de configuracions de paritat oposada a la $4f^n$, com podrien ser $4f^{n-1} n'd^1$ o $4f^{n-1} n'g^1$ o configuracions amb vacants $4d^9 4f^{n+1}$.

Judd i Ofelt consideren, com a operador responsable d'aquesta mescla de configuracions de paritat oposada la part imparella ($k=$ imparell) de l'operador del camp cristal·lí, expressat en la fórmula 6.17. Es rescriuria, doncs, la part de l'operador cristal·lí que interessa en aquest apartat com,

$$V_{cc, \text{impar}} = \sum_{k=\text{impar}, t} A_k^t \sum_i r_i^k C_t^k \quad (\text{eq. 6.25})$$

Per tant, els termes imparells del camp cristal·lí són els responsables de la mescla entre els estats dels lantànids descrits en l'equació 6.7 ($|4f^n \gamma SLJ J_z\rangle$) i estats de diferent paritat de les configuracions excitées, anomenats com $|\varphi_{nl}\rangle$. A causa d'aquesta mescla de funcions, les transicions s'anomenen elèctriques dipolar forçades o induïdes.

Tractant el camp cristal·lí com una pertorbació de primer ordre s'obtenen els estats mescla

$$|A'\rangle = |4f^N \gamma SLJJ_z\rangle + \sum_k \frac{\langle 4f^N \gamma SLJJ_z | V_{cc,impar} | \varphi_{nl} \rangle}{E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})} |\varphi_{nl}\rangle \quad (\text{eq. 6.26})$$

$$|B'\rangle = |4f^N \gamma' S' L' J' J'_z\rangle + \sum_k \frac{\langle 4f^N \gamma' S' L' J' J'_z | V_{cc,impar} | \varphi_{nl} \rangle}{E(4f^N J') - E(\varphi_{nl})} |\varphi_{nl}\rangle \quad (\text{eq. 6.27})$$

on k representa els nombres quàntics de la configuració excitada.

Definides les funcions dels estats d'arribada i de sortida, es pot descriure ara el concepte de força d'oscil·lador, magnitud adimensional relacionada directament amb la probabilitat de transició radiativa. S'expressa com:

$$f_{de} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left| \langle A' | D_q^{(1)} | B' \rangle \right|^2 \quad (\text{eq. 6.28})$$

on m = massa de l'electró, c és la velocitat de la llum, h és la constant de Planck, σ és la energia de la transició en cm^{-1} i χ és l'anomenada correcció de Lorentz.

La correcció de Lorentz és una correcció aplicada al camp elèctric efectiu existent sobre els centres actius, causada per la polarització induïda per la matriu. En fenòmens d'absorció per transicions dipolars elèctriques s'expressa,

$$\chi_{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (\text{eq. 6.29})$$

S'anomena com a intensitat de línia el terme quadràtic de anterior expressió 6.28:

$$S_{de} = \left| \langle A' | D_q^{(1)} | B' \rangle \right|^2 \quad (\text{eq. 6.30})$$

La intensitat de línia és una mesura de la força de la transició dipolars elèctriques des del nivell J al nivell J' i és fàcil de relacionar amb quantitats mesurables com els coeficients d'absorció i els coeficients d'Einstein A i B, per emissió espontània

$$A = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h} S_{de} \quad (\text{eq. 6.31})$$

i per absorció,

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} S_{de} \quad (\text{eq. 6.32})$$

Utilitzant les funcions que descriuen els estats mescla dels lantànids, es pot calcular la intensitat de línia de cada transició:

$$S_{de} = \left[\sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\langle 4f^N \phi JJ_z | D_q^1 | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | D_p^t | 4f^N \phi' J' J'_z \rangle}{E(4f^N J') - E(\varphi_{nl})} + \frac{\langle 4f^N \phi JJ_z | D_q^t | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | D_p^1 | 4f^N \phi' J' J'_z \rangle}{E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})} \right\} \right]^2 \quad (\text{eq. 6.33})$$

Per tal de calcular l'anterior equació, es quan entren en joc les diferents aproximacions suggerides per Judd-Ofelt:

1a. L'aproximació consisteix a considerar com a degenerades les configuracions excites. En els lantànids, les transicions a la primera configuració excitada (transicions intraconfiguracionals) tenen lloc aproximadament cap a $60000-100000 \text{ cm}^{-1}$, per tant l'aproximació ha estat durament criticada degut a la seva aparent no validesa. Tot i això, simplifica notablement els càlculs, ja que permet realitzar la suma sobre φ_{nl} , aplicar la relació de closure i obtenir un operador tensorial de ordre λ parell per $U_{\rho+q}^{(\lambda)}$.

2a. La segona aproximació realitzada consisteix a suposar que les diferències energètiques entre els nivells no depenen de J, tant en la configuració fonamental com en l'excitada, per tant, $E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})$ es pot substituir per una diferència energètica constant ΔE . Igual que l'anterior aproximació, és necessària per simplificar el càlcul, però és poc vàlida perquè les transicions dels lantànids entre $J \rightarrow J'$ acostumen a ser molt energètiques.

3a. Se suposa que les diferents components Stark dels multiplets (o del multiplet fonamental) estan igualment poblades. Aquesta tercera aproximació té certa validesa, almenys a temperatura ambient; experimentalment se sap que el desdoblament de l'Stark del multiplet fonamental pot ser de l'ordre de 500 cm^{-1} , per tant, a temperatura ambient no tenim igualtat de poblacions electròniques. No obstant, el fet que els components Stark siguin combinacions lineals de diferents J_z valida aquesta tercera aproximació.

Realitzant aquestes tres aproximacions i assumint que estem en un material isòtrop, i, per tant, s'eliminen les dependències direccionals sobre q, es pot expressar la intensitat de línia com a sumatori dels productes dels tres paràmetres fenomenològics Ω_λ , dels anomenats paràmetres de Judd-Ofelt i dels elements reduïts de matriu dels operadors tensorials U^λ :

$$S_{ed} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle 4f^N (\gamma SL) J \left\| U^\lambda \right\| 4f^N (\gamma' S' L') J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.34})$$

Els elements reduïts de matriu de l'operador U^λ no són molt sensibles a l'entorn en el qual es troba el lantànid, per tant, se solen utilitzar els valors obtinguts i tabulats pels diferents ions en diferents matrius [6, 7, 8]. L'expressió matemàtica dels paràmetres de Judd-Ofelt és

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{k=\text{imparell}, t} |A_k^t|^2 \Xi^2(k, t) (2t + 1)^{-1} \quad (\text{eq. 6.35})$$

on

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle n'l|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E} \quad (\text{eq. 6.36})$$

Els paràmetres de Judd-Ofelt caracteritzen les propietats radiatives del lantànid estudiat en una matriu específica.

A partir de l'expressió de la força de línia, es pot expressar, ja, la força d'oscil·lador del dipol elèctric com:

$$f_{de} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{h} \right] \frac{1}{3\bar{\lambda}(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle 4f^N (\gamma SL)J \left\| U^{\lambda} \right\| 4f^{N'} (\gamma S' L')J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.37})$$

La teoria de Judd-Ofelt quan s'aplica de manera semiempírica es converteix en una eina molt útil per preveure els paràmetres de les transicions radiatives (emissió) a partir de mesures d'absorció òptica.

Regles de selecció de les transicions dipolars elèctriques

A partir d'aquests càlculs es poden derivar unes regles de selecció per les transicions dipolars elèctriques en els lantànids. Les transicions dipolars elèctriques són permeses quan es compleix:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6, |\Delta J_z| = p + q, |\Delta J| = 2, 4 \text{ i } 6 \text{ (prohibida quan } J \text{ i } J' \text{ són } 0).$$

Aquestes regles són restrictives en diferents graus, les regles d' L i S no són molt rígides ja que no tenim estats purament Russell-Saunders, les regles dels valors de J són una mica més rígides, exceptuant-ne els casos en què tenim mesclades de J.

6.1.2.3- Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt.

Per tal d'obtenir els paràmetres Judd-Ofelt són necessàries les mesures d'absorció òptica experimental a temperatura ambient. A partir d'aquestes dades es calcula l'àrea de cada multiplet, $\Gamma_{JJ'}$ associada a la transició de l'estat J a l'estat excitat J', utilitzant la dada $\alpha(\lambda)$ obtinguda a partir de l'espectre experimental

$$\Gamma_{JJ'} = \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (\text{eq. 6.38})$$

i com a longitud d'ona mitjana del multiplet, $\bar{\lambda}$, s'utilitza la següent expressió 6.39, on Γ_i i λ_i s'obtenen de les mesures d'absorció a baixa temperatura.

$$(\bar{\lambda})^{-1} = \frac{\sum_i \Gamma_i / \lambda_i}{\sum_i \Gamma_i} \quad (\text{eq. 6.39})$$

Es pot calcular el valor de la força d'oscil·lador experimental utilitzant la següent expressió:

$$f_{ed,exp} = \frac{2mc}{\alpha_f h N \bar{\lambda}^2} \Gamma_{JJ'} \quad (\text{eq. 6.40})$$

Les forces d'oscil·lador teòriques es calculen a partir de l'expressió 6.37, utilitzant l'índex de refracció per cada direcció principal i per cada longitud d'ona mitjana de cada multiplet, calculat a partir de les equacions de Sellmeier que defineixen el nostre material (descrites a l'apartat 5.3.3).

Els paràmetres JO s'obtenen realitzant una minimització de les diferències entre la forces d'oscil·lador experimentals i les forces d'oscil·lador teòriques mitjançant un ajust de mínims quadrats, extès a tots els multiplets d'absorció estudiats. La condició de mínims quadrats ve donada

$$\frac{\partial}{\partial \Omega_k} \sum_{J=1}^q (f_{ed,teo} - f_{ed,exp})^2 = 0 \quad (\text{eq. 6.41})$$

La desviació mínima quadràtica ens donarà la qualitat de l'ajust:

$$RMS = \left[\frac{\sum_{i=1}^q (f_{ed,teo} - f_{ed,exp})^2}{q - p} \right]^{1/2} \quad (\text{eq. 6.42})$$

On q és el nombre de transicions que entren dins l'ajust i p és el nombre de paràmetres a calcular, que usualment són tres.

A partir dels paràmetres de Judd-Ofelt calculats i utilitzant les expressions següents, es poden calcular les probabilitat d'emissió espontània $A_{JJ'}$ per cada transició

$$A_{JJ'} = \chi_{de} \left[\frac{32\pi^3 c \alpha_f}{3\lambda^3} \right] \frac{n^2}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle 4f^N (\nu S L) J \parallel U^{\lambda} \parallel 4f^{N'} (\nu' S' L') J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.43})$$

En els fenòmens d'emissió, la correcció de Lorentz per les transicions elèctriques dipolars pren la forma

$$\chi_{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (\text{eq. 6.44})$$

I a partir d'aquesta probabilitat d'emissió espontània $A_{JJ'}$, es calculen els valors d'altres propietats radiatives teòriques com podrien ser els coeficients de distribució de la luminiscència, $\beta_{JJ'}$ i els temps de vida mitjana radiativa τ_{rad} ,

$$\beta_{JJ'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (\text{eq. 6.45})$$

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (\text{eq. 6.46})$$

Com ja s'ha descrit anteriorment, la teoria Judd-Ofelt suposa un medi isòtrop. Com que el KGW és un medi anisòtrop, el càlcul dels seus coeficients s'ha realitzat de manera independent per cadascuna de les tres direccions principals òptiques. Posteriorment s'han definits uns paràmetres

Judd-Ofelt promitjats $\bar{\Omega}_k = \frac{1}{3}(\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)$. Aquests valors promitjats són els que s'han utilitzat pel càlcul de les propietats radiatives.

6.1.3- Processos no-radiatius.

Les transicions no-radiatives degudes a interaccions ió-fonó o interaccions ió-íó afecten l'eficiència i el posterior funcionament dels làsers d'estat sòlid.

L'eficiència quàntica radiativa o luminescent es defineix com el quocient entre el nombre de fotons emesos i el nombre de fotons absorbits, que és igual a la relació entre el temps de vida mitjana experimental i el temps de vida mitjana radiativa. La seva expressió matemàtica serà doncs,

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{eq. 6.47})$$

La diferència entre el temps de vida mitjana experimental i el temps de vida mitjana radiatiu ve donat per l'existència de processos no radiatius.

$$\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{no-rad}} \quad (\text{eq. 6.48})$$

Les interaccions ió-fonó, descrites pels processos multifonònics, també anomenades relaxacions fonòniques són degudes a les interaccions del lantànid amb el camp cristal·lí dinàmic, o també anomenat fluctuant. En aquest processos té lloc una transferència d'energia electrònica des del lantànid excitat als fonons de la xarxa, transformant-se així en energia vibracional. Les velocitats de decaïment fonònic dels lantànids determinaran propietats importants en els làsers d'estat sòlid com són: eficiència de conversió del bombeig, eficiència quàntica radiativa i la vida mitjana del nivell final del làser.

Per altra banda, les interaccions ió-íó, és a dir, les transferències d'energia no-radiatives entre ions lantànids, tenen lloc quan la separació entre ions és petita ($\cong 1-2$ nm) i llavors la interacció pot tenir lloc a través de mecanismes multipolars elèctrics. Depenent de les transicions electròniques i els ions involucrats, aquestes transferències d'energia donen lloc a fenòmens com poden ser: la migració d'energia, el "quenching" de la fluorescència o la sensitivització de la fluorescència. La relativa importància dels diferents termes multipolars: dipol-dipol, dipol-quadrípol, quadrípol-quadrípol variarà segons la concentració present de l'íó en la matriu.

EMISSIONS MULTIFONÒNIQUES.

Inicialment, aquests fenòmens van ser estudiats teòricament per Kiel, els anys 1962-1964, més tard van ser descrits per model fenomenològic de Riseberg-Moos (1968), posteriorment també han estat estudiats per Miyakawa i Dexter (1971) i per Fong i col. (1972). Els processos

multifonònics (MF) s'estudien a través de les probabilitats de transició no radiativa. El model fenomenològic de Reed i Moos (1973) té en compte el hamiltonià d'interacció entre el lantànid i l'entorn cristal·lí; el camp cristal·lí varia amb el temps degut a la xarxa que està vibrant.

La interacció del lantànid amb el camp cristal·lí, com ja s'ha explicat anteriorment ve donada pel hamiltonià d'interacció V_{CC} . Aquest hamiltonià consta de dos parts:

$$V_{CC} = V_{CC,estàtic} + V_{CC,dinàmic} \quad (\text{eq. 6.49})$$

La part estàtica, és la part estudiada en l'apartat 6.1 d'aquest capítol i és la responsable del desdoblament en subnivells Stark i, en part, responsable de les transicions radiatives dipolars elèctriques. El segon terme de l'equació anterior, és la part dinàmica de la interacció del camp cristal·lí amb el lantànid. Aquest segon terme és responsable de diferents fenòmens com poden ser l'ampliació dels pics a temperatures elevades, el desplaçament de pics amb la temperatura i també dels processos no radiatius multifonònics, també anomenats relaxacions multifonòniques.

Es pot expressar l'hamiltonià d'interacció electró-fonó, $V_{cc,dinàmic}$ amb una sèrie de desenvolupament de Taylor (quan es considera que el desplaçament dels ions de la xarxa és molt petit respecte la posició d'equilibri). El fet de que la interacció dels lantànids amb el camp cristal·lí sigui feble permet expressar aquest hamiltonià en forma d'escalars, així doncs podem expressar-ho de manera que

$$V_{CC,dinàmic} = V^1 u + V^2 u^2 + \dots + V^n u^n \quad (\text{eq. 6.50})$$

La probabilitat de la transició multifonònica es calcula a través de la teoria de perturbacions de primer ordre, amb la perturbació regida pels elements no diagonals de la part electrònica del primer terme de l'expressió 6.49, l'operador $V^1 u$.

El decaïment no radiatiu entre multiplets J s'atribueix a l'emissió fonònica que té lloc a partir d'interaccions del moment orbital de l'ió amb el camp cristal·lí fluctuant causat per les vibracions de la xarxa. Un fonó d'una freqüència simple és actiu en una radiació no-radiativa i té lloc una emissió de fonons estimulada a causa de la població tèrmica dels modes fonònics. Quan el *gap* energètic entre els nivells és ΔE , la relaxació pot tenir lloc per un nombre p_i de fonons de la mateixa energia $\hbar \omega_i$ de manera que,

$$\sum_i p_i \hbar \omega_i = \Delta E \quad (\text{eq. 6.51})$$

En general, la major contribució als processos fonònics involucra les vibracions de més alta energia, per tal de tenir un procés on es conservi l'energia total i a més a més, tingui lloc el procés d'ordre inferior possible. El decaïment inclou l'emissió dels fonons d'alta energia i té lloc en l'ordre més baix permès per la llei de conservació de l'energia en l'espectre fonònic. Les probabilitats de que tingui lloc una transició no radiativa mitjançant l'emissió de fonons, W_{MF} , augmenten quan l'energia del fonó efectiu augmenta.

Dependència amb la temperatura

Les probabilitats de relaxacions multifonòniques tenen una dependència amb la temperatura que s'expressa amb l'expressió següent,

$$W_{MF}(T) = W_{MF}(T=0) \prod_i (n_i + 1)^{p_i} \quad (\text{eq. 6.52})$$

On p és el nombre total de fonons emesos, $W_{MF}(T=0)$ és la velocitat de processos multifonònics ideal a temperatura zero i n_i és la probabilitat de ocupació de Bose-Einstein que té la forma,

$$n_i = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{eq. 6.53})$$

El 1 que hi ha dins el parèntesis representa l'emissió espontània dels fonons. A baixa temperatura té lloc l'emissió fonònica espontània, en augmentar la temperatura, l'emissió fonònica estimulada es fa important i, per tant, la W_{MF} augmenta. Aquest model es coneix com a emissió fonònica estimulada.

Dependència amb el gap energètic

Quan s'estudien les relaxacions multifonòniques en l'àmbit de la pertorbació de primer ordre, la probabilitat de relaxació multifonònica és dependent exponencialment de la diferència d'energies entre el nivell considerat i el que es troba situat a una energia immediatament inferior, és a dir del *gap* energètic. Això s'explica amb la convergència simple de l'expansió de la pertorbació xarxa-òrbita. Quan dos nivells spin-òrbita estan suficientment propers en energia, la probabilitat de relaxació multifonònica del nivell superior és gran i per tant, la seva emissió fluorescent és dèbil. Aquesta relació exponencial es coneix com la llei clàssica exponencial del *gap* energètic, i es pot expressar com

$$W_{MF} = C \exp[-\alpha \Delta E] \quad (\text{eq. 6.54})$$

C i α són constant característiques de la matriu i depenen de la força de l'acoblament entre l'ió lantànid i la xarxa, però no depenen del lantànid específic ni del estat electrònic involucrat. La constant α depèn del factor S (factor de Huang-Rhys), del nombre d'ocupació fonònic a la temperatura T i del nombre de fonons N involucrats en el procés de relaxació. Alguns autors prefereixen utilitzar una versió modificada de la llei del *gap* energètic que seria

$$W_{MF} = C' \exp[-\alpha(\Delta E - \varepsilon)] \quad (\text{eq. 6.55})$$

En aquest cas la nova constant C' no depèn tant fortament de la naturalesa de la matriu i $\varepsilon = 2\hbar\omega_m$, on $\hbar\omega_m$ és l'energia del mode fonònic promotor.

Per estudiar els processos multifonònics, s'estudia la dependència de les vides mitjanes amb la temperatura i en les mostres de menor concentració de lantànids. Així s'arriba a l'aproximació que la diferència entre la vida mitjana radiativa i l'experimental ve donada per

l'existència de processos multifonònics no radiatius i que no tenim processos transferència d'energia entre ions.

PROCESSOS DE TRANSFERÈNCIA D'ENERGIA

Aquests processos van ser tractats per Dexter (1953). Posteriorment, l'acoblament d'intercanvi i les anàlisis de la dependència amb el temps de la transferència ió-íó va ser estudiada per Inokuti i Hirayama (1965).

El caràcter no exponencial del decaïment en les altes concentracions es pot definir pel model desenvolupat per Inokuti i Hirayama [9]. Aquest model assumeix una transferència d'energia entre els ions lantànids excitats donadors i els ions lantànid del voltant.

El decaïment de la intensitat segueix la llei,

$$I(t) = I_0 e^{\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{N}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right]} \quad (\text{eq. 6.56})$$

on $c_0 = 3/4\pi R_c^3$ és la concentració crítica relacionada amb la distància R_c . Aquesta distància R_c es dóna quan la velocitat de transferència d'energia del donor-al trap iguala la probabilitat exponencial de decaïment i $\Gamma(x)$ és la funció gamma avaluada pels valors de x , $s=6, 8$ o 10 , aquest valor de s indica el mecanisme a través del qual les dona la transferència de càrrega i són per caràcter de dipol-dipol elèctric, dipol-quadripol elèctric i quadripol-quadripol respectivament.

El caràcter del mecanisme de transferència d'energia es dedueix a partir de la representació de $\ln[I/I_0] + t/\tau_0$ respecte $t^{3/s}$.

6.2- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Pr^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El praseodimi ofereix unes perspectives interessants com a ió activador gràcies a que el seu espectre òptic és molt ric, i s'estén des de l'ultraviolat fins a l'infraroig pròxim, això garanteix una gran possibilitat de bombeig i laserar en diferents regions, i això es tradueix en diferents canals de excitació i des-excitació.

Les diferents emissions del praseodimi interessants per a posteriors aplicacions tecnològiques són

- Transició ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ $E \approx 20700-20100 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \approx 480-500 \text{ nm blava}$

Aquesta transició visible s'ha vist en algunes matrius, mitjançant el fenomen d'*upconversion*: Se suposa un mecanisme que consisteix en l'absorció d'un fotó de 3H_4 a 1G_4 , i un segon fotó 1G_4 a 3P_1 , a partir d'aquests estats té lloc un decaïment no radiatiu ràpid fins a 3P_0 i d'aquest estat té lloc l'emissió visible.

- Transició ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ $E \approx 18300-17730 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \approx 545-565 \text{ nm verda}$

- Transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ $E \cong 16400-15665 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 610-638 \text{ nm}$ vermell
- Transició $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ $E \cong 9710-8910 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.03-1.12 \text{ }\mu\text{m}$ infraroig proper
- Transició $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ $E \cong 7455-6880 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.34-1.45 \text{ }\mu\text{m}$ infraroig proper

Com ja s'ha dit anteriorment, aquesta transició és de gran importància en l'àmbit de les telecomunicacions. A més, és característica d'aquesta transició una gran secció eficaç i una llarga vida mitjana [10]. El dopatge de vidres [11,12] amb praseodimi és abundant degut a la transició 1.3 micres ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$). No obstant, aquest canal solament es pot laserar a baixes temperatures.

El praseodimi, com ió actiu làser dins la matriu KGW, ja es troba en la bibliografia a l'any 1995 [13,14]. Un autor rus, Kaminskii, aconseguí l'emissió estimulada amb una longitud d'ona de 1.0657 μm (Canal $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), bombejat per làmpada de xenó a temperatura ambient, tan en mode quasi continu com en mode polsat. Aquesta emissió estimulada presenta un esquema de quatre nivells. L'estat final actiu és el 3F_4 situat 7000 cm^{-1} . El llindar d'excitació es situa al voltant de 0.4 J amb una concentració de 3% de Pr^{3+} i al voltant de 0.8 J al voltant de 0.5%, i lasera amb un poder d'1 kW d'una manera estable.

Tot i l'interès que presenta aquest ió, l'espectroscòpia del praseodimi dins la matriu KGW, fins l'any 1999, sol s'ha estudiat a temperatures iguals o per sobre de 77K [15,16]. A causa d'aquest fet, s'ha cregut necessari realitzar un estudi espectroscòpic més profund, arribant a baixes temperatures (7 K), per tal de determinar amb més precisió les posicions energètiques dels subnivells.

6.2.1- Absorció òptica del Pr^{3+} dins el KGW.

S'ha mesurat l'absorció òptica del praseodimi en el KGW en el rang de temperatures de 7-300 K i en el rang de concentracions de $0.03 \times 10^{20} - 1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. S'ha mesurat l'absorció electrònica de l'ió praseodimi de manera polaritzada, és a dir, amb el camp elèctric de la llum monocromàtica incident paral·lel a les direccions principals de la indicatriu òptica del KGW, les direccions N_g , N_m i N_p .

A la taula 6.5 es resumeixen les característiques de les mostres estudiades i s'etiqueten per tal de facilitar la nomenclatura i descripció dels seus estudis posteriors.

Taula 6.5- Descripció de les mostres de KGW: Pr^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

Etiqueta	% en solució	[Pr^{3+}]	Fòrmula estequiomètrica
PrA	0.1%	0.03×10^{19}	$\text{KGd}_{0.999}\text{Pr}_{0.001}(\text{WO}_4)_2$
PrB	1%	3.03×10^{19}	$\text{KGd}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}(\text{WO}_4)_2$
PrC	3%	9.02×10^{19}	$\text{KGd}_{0.986}\text{Pr}_{0.014}(\text{WO}_4)_2$
PrD	5%	1.93×10^{20}	$\text{KGd}_{0.970}\text{Pr}_{0.030}(\text{WO}_4)_2$

Experimentalment s'han detectat 74 nivells d'Stark, dels 91 teòrics esperats de la configuració $4f^2$ des del multiplet $^3\text{H}_4$ al $^1\text{S}_0$. A la figura 6.1 es mostra l'espectre no polaritzat a temperatura ambient de la mostra PrB.

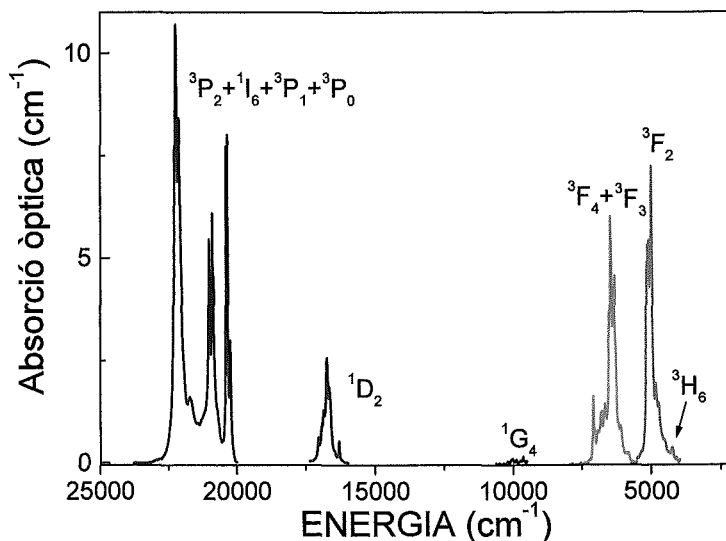


Figura 6.1- Absorció no polaritzada de la mostra PrB a temperatura ambient.

Les absorcions de l'estat $^3\text{H}_5$ que estaria a la zona espectral infraroja, no s'ha mesurat perquè està situada fora del rang de l'espectrofotòmetre utilitzat. Aparentment, el multiplet $^1\text{G}_4$, a temperatura ambient, sembla poc resolt i amb molt de soroll. Els multiplets $^3\text{P}_j$ i $^1\text{I}_6$ estan fortament solapats.

Les absorcions òptiques del praseodimi determinaran el color exterior de la mostra; en el cas dels praseodimi les mostres eren de color groc verdós, aquest fet estaria associat a les intenses absorcions situades en blau ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) i en vermell ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$).

A la figura 6.2 es mostra la dependència de l'absorció òptica promitjada dels diferents multiplets de praseodimi, en diferents concentracions. Aquesta relació permet calcular la concentració de praseodimi en la mostra PrA, la qual no s'ha mesurat per EPMA ja que estava fora de límit de detecció d'aquesta tècnica.

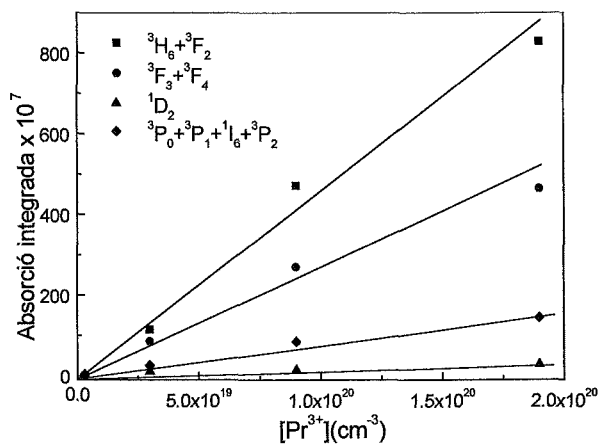


Figura 6.2- Absorció integrada promitjada a temperatura ambient en funció de la concentració total del praseodimi.

Posteriorment s'ha realitzat l'estudi de l'absorció òptica a baixes temperatures per tal d'assignar correctament els valors energètics dels diferents subnivells Stark.

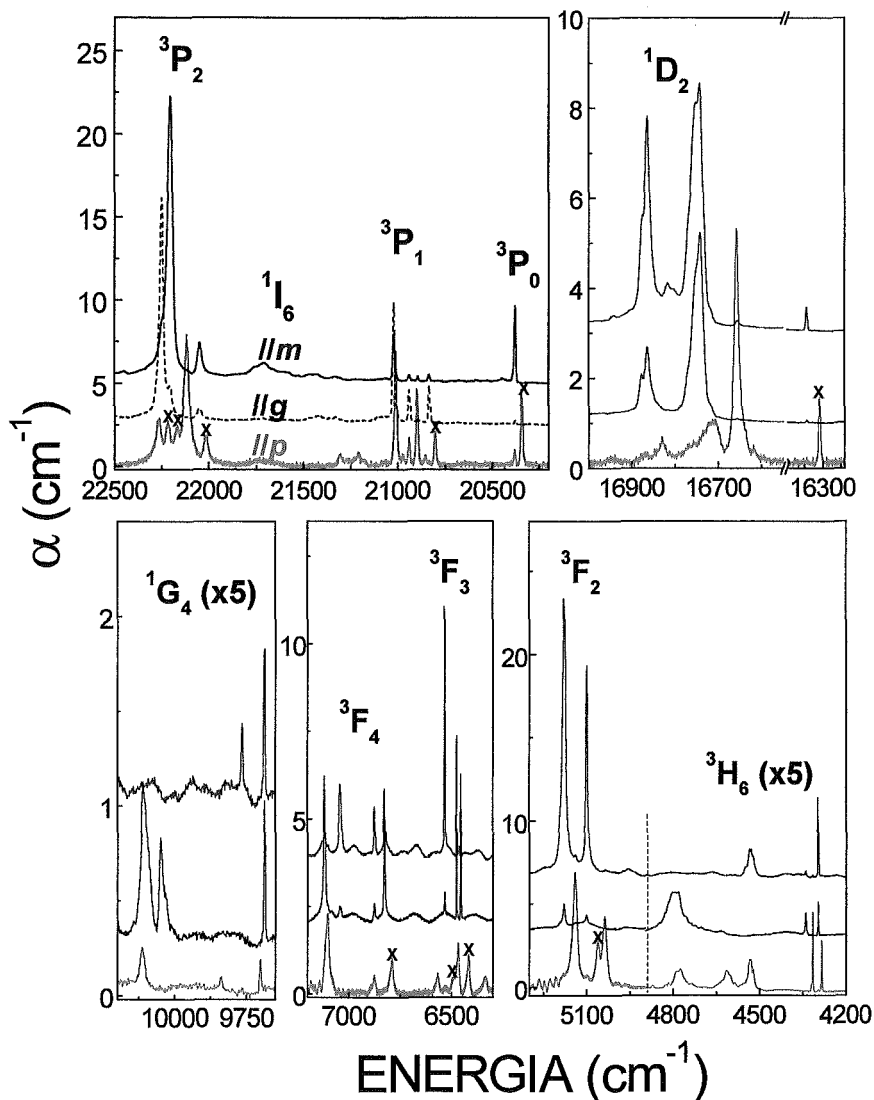


Figura 6.3- Absorció polaritzada de la mostra PrB a 7 K. Els pics marcats amb x provenen de la població del primer subnivell excitat del multiplet ${}^3\text{H}_4$.

Com es pot observar als espectres mostrats a la figura 6.3, l'absorció a baixa temperatura és sensible a la polarització de la llum utilitzada (Els espectres N_g i N_m han estat desplaçats arbitràriament per clarificar el dibuix).

A primera vista, els espectres d'absorció òptica a 7 K presenten més línies de les esperades pel desdoblament a causa del camp cristal·lí $2J+1$. Això és particularment evident en el multiplet ${}^3\text{P}_0$, del que solament s'espera un pic d'absorció; no obstant experimentalment s'observa un pic a 20380 cm^{-1} en la polarització // m i un pic a 20341 cm^{-1} en la polarització // a p. Aquesta situació es reproduïx també en d'altres multiplets. A priori, la presència de més bandes de les esperades es deu a la presència de més d'un centre de Pr^{3+} o bé a efectes tèrmics per la distribució Boltzmann del multiplet fonamental ${}^3\text{H}_4$. Existeixen també contribucions als espectres de la polarització

paral·lela a N_p dels dos primers subnivells excitats tèrmicament de l'estat fonamental, que estan a 39 i 144 cm^{-1} respectivament (marcats a la figura 6.3 amb *). Aquest fet i, l'important solapament entre els multiplets 3P_1 i 1I_6 , i la baixa intensitat del 1G_4 , han fet problemàtica l'assignació dels estats energètics del praseodimi en el KGW. Per aquest fet s'han estudiat les quatre diferents concentracions (es mostra a tall d'exemple l'evolució d'alguns dels multiplets a temperatura ambient en les diferents concentracions estudiades a la figura 6.4)

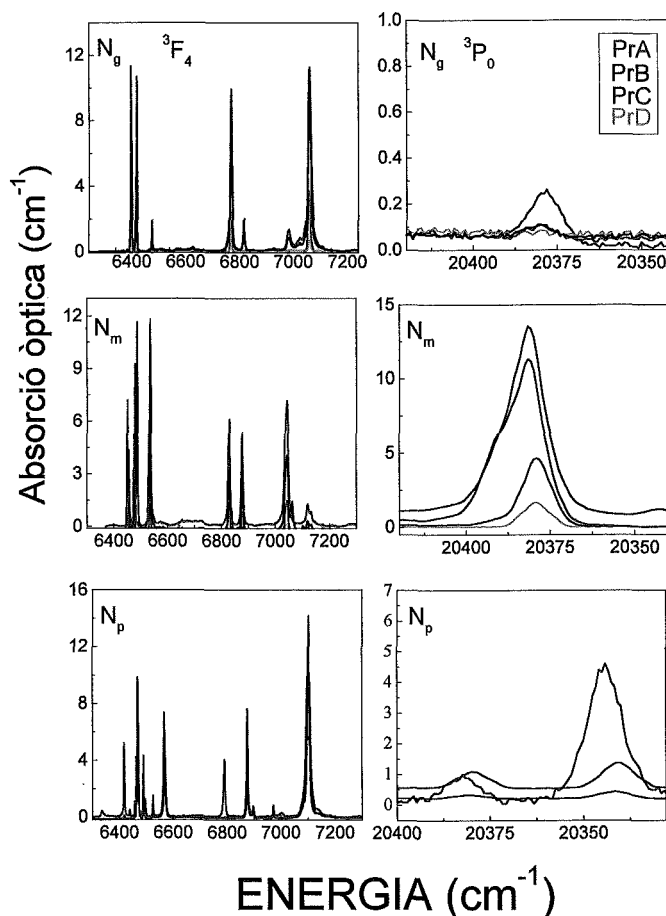


Figura 6.4- Absorció òptica a 7 K de les mostres de diferents concentracions de praseodimi.

En general s'observa que l'augment de la concentració de Pr^{3+} no genera la presència de noves bandes d'absorció ni la deformació de les bandes existents. Algunes de les absorcions més intenses no mostren una bona linealitat amb la concentració a causa d'efectes de saturació durant la presa de l'espectre.

L'energia del primer subnivell excitat de l'estat fonamental ha estat determinada a partir de l'evolució tèrmica de l'absorció òptica no polaritzada, com es mostra a la figura 6.5. En aquesta figura es mostra el desplaçament de 39 cm^{-1} a més baixes energies de l'absorció, des de l'estat fonamental al multiplet 3F_3 (s'ha escollit aquest multiplet degut a les seves amplades de banda/pic de 2.5 cm^{-1} , aproximadament, que permeten veure aquest efecte; tot i això en l'absorció dels altres multiplets també s'observa aquest desplaçament amb la temperatura). L'espectre a 10 K, sobretot, mostra les transicions del subnivell zero de l'estat fonamental, mentre que en l'espectre de 60

K apareixen bandes addicionals a causa de la població tèrmica del primer subnivell 39 cm^{-1} de l'estat $^3\text{H}_4$.

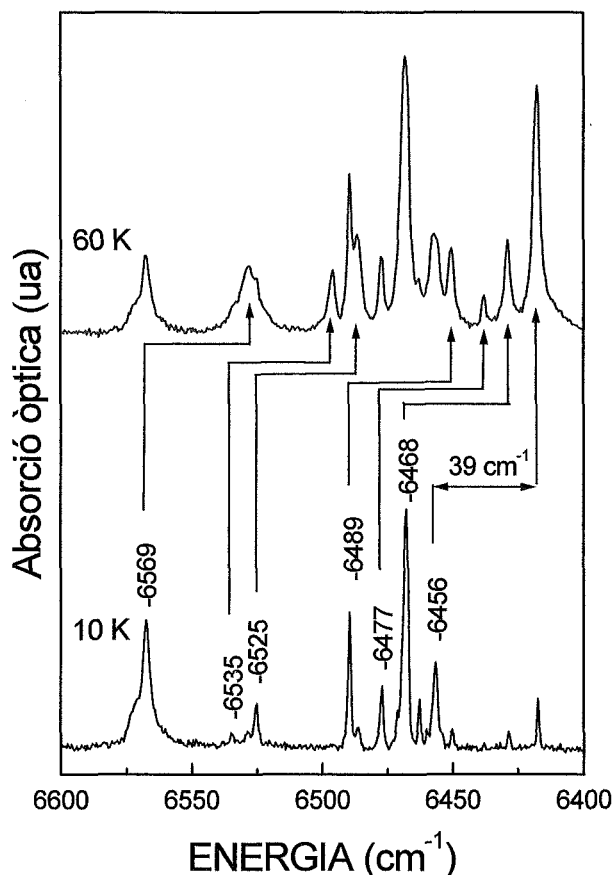


Figura 6.5- Evolució tèrmica de la transició $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ (espectres no polaritzats) en la mostra PrB.

S'ha d'observar ara, que la diferència energètica entre els pics associats en el multiplet $^3\text{P}_0$ en les dues polaritzacions és de 39 cm^{-1} . En conseqüència, la presència d'aquesta multiplicitat de pics té origen tèrmic, i es pot deduir que el Pr^{3+} , en una primera aproximació, ocupa un únic lloc de simetria C_2 associat a la substitució del Gd^{3+} . L'*splitting* Stark del praseodimi dins la matriu KGW està resumit a la taula 6.5. Algunes de les posicions energètiques de l'estat fonamental $^3\text{H}_4$, i primer estat excitat $^3\text{H}_5$, han estat determinades a partir de les mesures de desexcitació de l'estat $^1\text{D}_2$. (emissió a baixa temperatura, apartat 6.2.2).

El desdoblament descrit a la taula 6.6 concorda bastant amb els resultats previs en la literatura; però el nombre de subnivells determinats en el present treball és més alt i també més fiable gràcies a la utilització de temperatures més baixes. El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals i a través de càlculs de simulació del camp cristal·lí descrits en el treball [17].

En la matriu KGW s'observa un *splitting* del $^1\text{D}_2$ aproximadament, de 520 cm^{-1} , aquest *splitting* pot ser indicador de la força de camp cristal·lí en la matriu (en el YSZ és aproximadament de 800 cm^{-1} i es considera el camp cristal·lí d'aquesta matriu és intens [18]). La transició $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ és

més sensible al camp cristal·lí perquè és una de les transicions pseudo-hipersensitives del praseodimi, juntament amb la transició $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$.

Taula 6.6- Subnivells energètics (en cm^{-1}) del Pr^{3+} observats a 7 K en la matriu $KGd(WO_4)_2$. Les lletres **G**, **M** i **P** indiquen la polarització experimental de l'absorció.

$^{2S+1}L_J$	Pol	Energia (cm^{-1})	$^{2S+1}L_J$	Pol	Energia (cm^{-1})
3H_4	M	0	3F_4	GM	6831
	P	39		P	6872
	GM	144		GM	6877
	P	172		P	6973
	GM	358		M	7041
	P	370		P	7102
	GM	608		G	7118
	P	615	M	7131	
3H_5	G	2187	1G_4	GM	9688
	P	2217		P	9703
	M	2239		M	9766
	P	2378		P	9933
	GM	2409		G	10049
	P	2493		G	10110
	G	2543		P	10114
	P	2689			
	M	2706	1D_2	M	16347
				P	16654
3H_6	P	4284		GM	16750
	GM	4297		GM	16866
	P	4316			
	GM	4341	3P_0	M	20380
	M	4531			
	P	4534	$^1I_6 + ^3P_1$	G	20836
	P	4603		P	20899
	P	4775		G	20940
	G	4796		P	20942
	M	4959		P	21013
P	4965	GM		21022	
		P	21209		
3F_2	P	5038		GM	21473
	GM	5100		M	21708
	P	5141			
	GM	5179	3P_2	GM	22049
	GM	5192		P	22117
				GM	22204
		G		22252	
3F_3	GM	6456		P	22267
	P	6468			
	GM	6477			
	P	6489			
	P	6525			
	GM	6535			
	P	6569			

6.2.2- Emissió òptica del Pr^{3+} en el KGW.

En l'estudi d'emissió a temperatura ambient s'ha excitat la mostra PrA , a 22204 cm^{-1} (450 nm). Amb aquest bombeig s'exciten els electrons als estats $^3\text{P}_J$ del praseodimi; a causa de les baixes diferències d'energia entre aquests estats excitats, hi ha una relaxació no radiativa fins el multiplet $^3\text{P}_0$, a partir del qual tenen lloc les emissions radiatives. A partir d'aquí s'han observat tres canals d'emissió, vegeu figura 6.6.

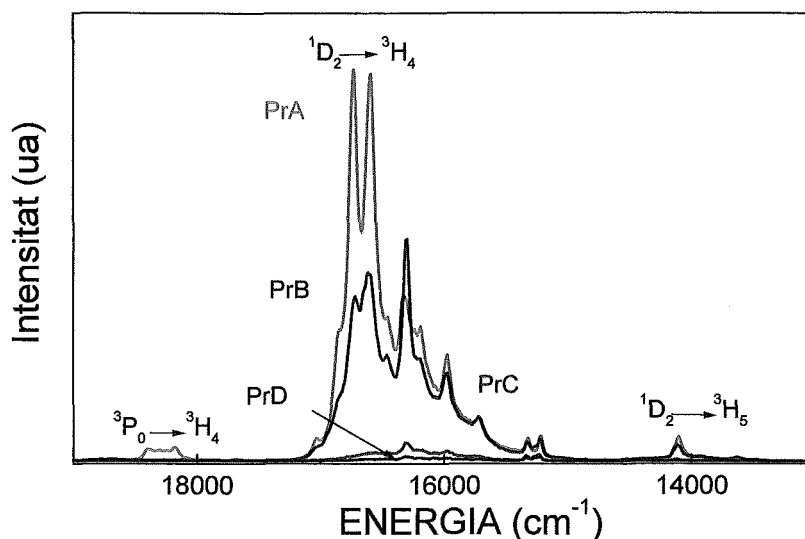


Figura 6.6 – Emissió òptica a temperatura ambient de KGW:Pr^{3+} amb les diferents concentracions de praseodimi estudiades, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.

El primer canal, que presenta una intensitat feble, es correspon a la transició $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ amb una energia de 18280 cm^{-1} (aprox. 547 nm, emissió visible verda). El segon canal més intens es correspon a la transició $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, amb una energia de $15000\text{-}17000 \text{ cm}^{-1}$ (588-667 nm, emissió visible vermella). I el tercer canal es presenta com a una banda dèbil situada a 14180 cm^{-1} (705 nm, límit del visible, vermell), que es correspon a la transició $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$. L'emissió $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (aproximadament 17674 cm^{-1} , 565 nm) no s'ha detectat a temperatura ambient.

Com es veu a la figura 6.7, la intensitat de l'emissió disminueix amb l'increment de la concentració en els quatre canals. Aquest efecte té més importància en la transició $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, això

indica un fort relaxament de la població electrònica de l'estat $^3\text{P}_0$ a l'estat $^1\text{D}_2$. Aquest comportament és habitual en els cristalls on la transició intraconfiguracional $4f^2 \rightarrow 4f^{14}d^1$ és poc energètica [19] (en el

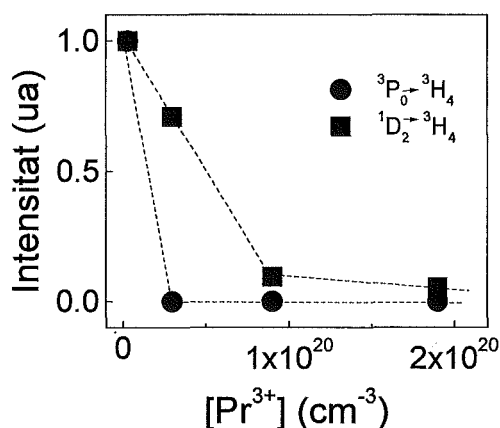


Figura 6.7 – Intensitat integrada de l'emissió a temperatura ambient en funció de la concentració de praseodimi.

KGW, el màxim de transició és a 30530 cm^{-1}). S'han realitzat també mesures de fotoluminiscència a baixa temperatura, en particular, sols es mostren les emissions corresponents a la desexcitació del multiplet 1D_2 , a la figura 6.8.

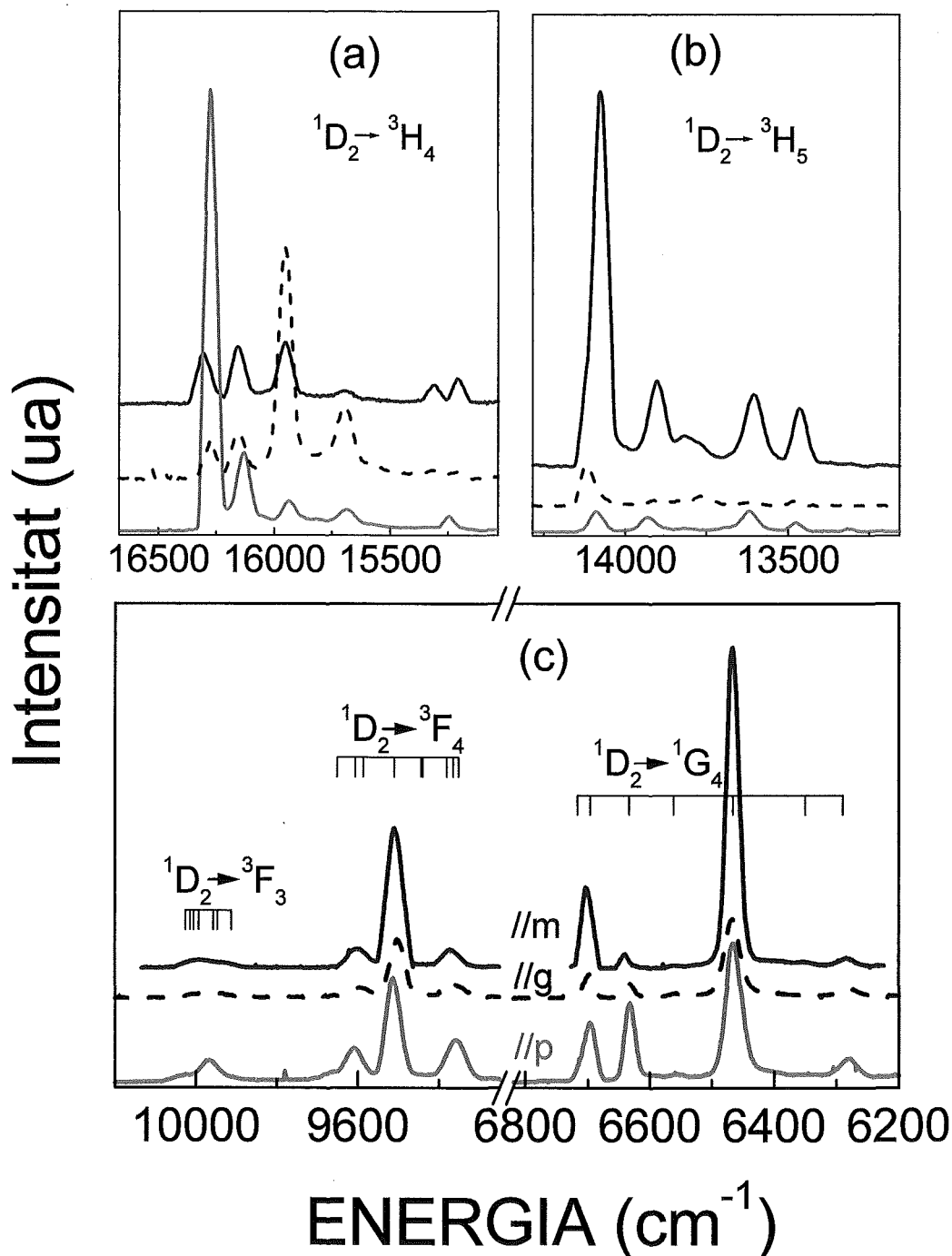


Figura 6.8 – Emissió òptica a 7 K del multiplet 1D_2 de la mostra PrB.

La font d'excitació utilitzada ha estat l'emissió ultraviolada del làser d'argó multilínia sense polaritzar. Les emissions s'han enregistrat paral·leles a les direccions principals N_g , N_m i N_p de la matriu KGW. Els espectres corresponents a les polaritzacions N_g i N_m han estat desplaçades

arbitràriament per clarificar la figura. En la figura 6.8., a més a més, es mostren les diferències energètiques entre els subnivells de l'estat d'arribada. S'han determinat 5 canals d'emissió a baixa temperatura, etiquetats a la figura 6.8, que es corresponen amb: $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (Energia = 16300-15400 cm^{-1} , $\lambda=613$ -649 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (Energia = 14180-13400 cm^{-1} , $\lambda=705$ -746 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_3$ (Energia = 10125-9880 cm^{-1} , $\lambda=988$ -1012 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Energia = 9730-9300 cm^{-1} , $\lambda=1028$ -1075 nm) i $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ (Energia = 6730-6200 cm^{-1} , $\lambda=1485$ -1613 nm). Aquestes emissions observades es corresponen correctament a d'altres ja descrites en diferents matrius [19, 20, 21] i amb les posicions energètiques dels subnivells descrites a l'apartat 6.2.1. A la figura 6.9 estan esquematitzades aquestes emissions. A partir de les diferències d'energia entre les dues emissions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ i $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ s'obté el desdoblament Stark d'aquests multiplets no accessibles mitjançant mesures d'absorció òptica. Els resultats estan inclosos a la taula 6.5.

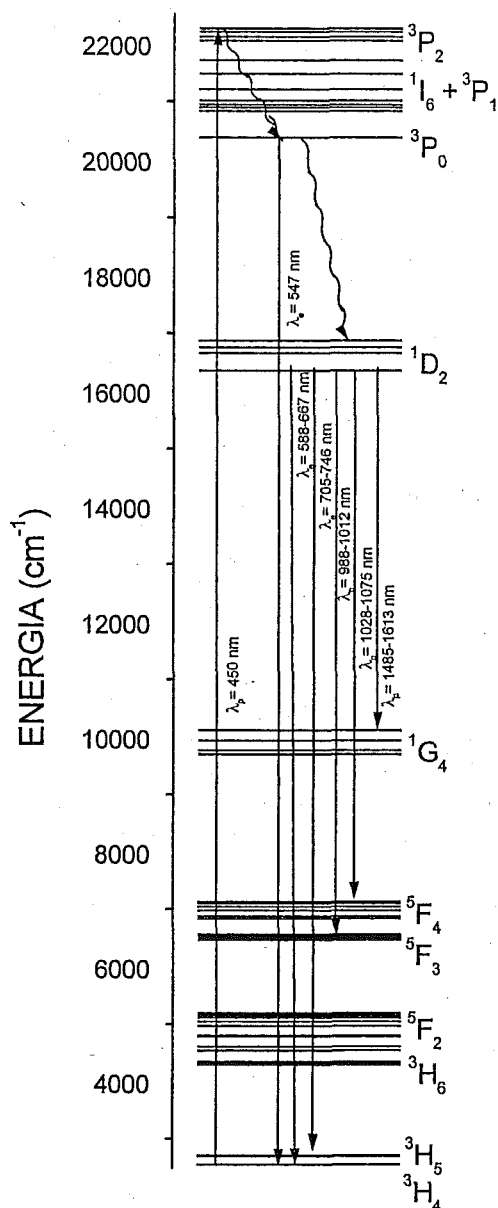


Figura 6.9 – Canals d'emissió òptica de KGW:Pr^{3+} .

6.2.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Pr^{3+} .

Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt del KGW:Pr^{3+} .

En el cas del lantànid praseodimi, l'aplicació de la teoria standard Judd-Ofelt presenta dificultats per calcular la força d'oscil·lador teòrica i experimental de la transició $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ (transició de naturalesa pseudo-hipersensitiva). Això es deu a que el praseodimi, sent un dels primers elements de la sèrie dels lantànids, presenta, en la seva estructura electrònica, un *gap* energètic entre el $4f^2$ i el $4f^{14}5d^1$ menor que en els altres lantànids. A fi de reduir l'error de l'aproximació Judd-Ofelt en aquest cas, aquesta transició no es fa entrar en el càlcul d'ajust, i, solament, es tenen en compte les transicions cap als multiplets amb energia inferior al 3P_2 . Per millorar els resultats es poden utilitzar, per aquest lantànid, els anomenats models JO modificats [22, 23].

En el càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt pels models Judd-Ofelt modificats la força de línia presenta la fórmula modificada:

$$S_{JJ'} = [1 + 2\alpha(E_J + E_{J'} - 2E(4f))] \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle U^k \rangle \right|^2 \quad (\text{Eq. 6.57})$$

on $\alpha = 1/(2\Delta_{5d}) \approx 0.1 \times 10^{-4}$ cm, Δ_{5d} és la diferència energètica entre les configuracions de l'ió Pr^{3+} , $4f^2$ i $4f^1 5d^1$. E_J i $E_{J'}$ són les energies de l'estat inicial i terminal respectivament i $E(4f) \approx 9940 \text{ cm}^{-1}$ [23] és l'energia mitjana dels nivells 4f.

S'han considerat tres metodologies per obtenir els paràmetres Judd-Ofelt del praseodimi dins la matriu KGW. Inicialment s'han utilitzat les dades d'absorció a temperatura ambient polaritzades i s'han promitjat. A partir d'aquest promig a 300 K s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt estàndard i la modificada.

Amb la finalitat de tenir en compte l'anisotropia òptica del KGW, s'han tractat separatament les diferents contribucions de cada polarització i s'han calculat tres jocs de paràmetres Ω_k per cada polarització $\Omega_k^{g,m,p}$. Els valors $f_{ed,leo}$ corresponents a cada multiplet JJ' s'han calculat tenint en compte els corresponents índexs de refracció n_g , n_m i n_p del KGW a la corresponent $\bar{\lambda}$ de cada multiplet. La mitjana $\bar{\Omega}_k = (\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)/3$ s'utilitza posteriorment per l'anàlisi de la luminiscència. A la taula 6.7 es mostra, pels tres diferents mètodes, la comparació dels valors obtinguts $\bar{\Omega}_k$.

Taula 6.7- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr^{3+} dins la matriu KGW. a) Model estàndard sense considerar la força d'oscil·lador del multiplet 3P_2 . b) Model estàndard incloent la força d'oscil·lador del 3P_2 . c) Model modificat sense considerar la força d'oscil·lador del 3P_2 .

		$\Omega_2 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_4 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_6 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$
G	a	3.19	4.16	3.23
	b	3.05	4.10	3.44
	c	6.19	3.91	5.18
M	a	22.05	9.76	2.25
	b	21.77	9.65	2.69
	c	34.13	8.73	4.59
P	a	10.77	10.54	2.45
	b	10.51	10.44	2.96
	c	18.17	9.30	4.81
Promig	a	12.0	8.15	2.64
	b	11.8	8.06	3.00
	c	19.50	7.31	4.86

A la taula 6.8, es mostren alguns dels paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen el praseodimi en d'altres matrius d'estat sòlid significatives.

Taula 6.8- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr³⁺ en diferents matrius LES.* valors determinats en el present treball.

Matriu	$\Omega_2 \times 10^{20} (cm^2)$	$\Omega_4 \times 10^{20} (cm^2)$	$\Omega_6 \times 10^{20} (cm^2)$	Ref.
LaF ₃	1.08	2.01	4.53	[24]
LiYF ₄ (YLF)	0	8.07	7.32	[25]
BaYbF ₈	1.5	8.7	5.9	[26]
Y ₂ O ₃	17.21	19.8	4.88	[27]
YAIO ₃ (YAP)	2.00	6.00	7.00	[28]
	46.00	28.00	20.00	[24]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0	11.78	9.20	[29]
KGW	12.0	8.15	2.64	*

Mitjançant el càlcul Judd-Ofelt és possible fer una comparació de les forces d'oscil·lador experimentals i teòriques, la seva semblança estarà regida per la qualitat del paràmetres determinats. A la següent taula es mostren aquests valors pel Pr³⁺ en la matriu KGW amb els paràmetres Judd-Ofelt calculats amb les diferents metodologies.

Taula 6.9- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Pr³⁺ dins el KGW.

^{2S+1} L _J	$f_{ed,exp} \times 10^6$			$f_{ed,teo} \times 10^6$								
	G	M	P	G			M			P		
				a	b	c	a	b	c	a	B	c
³ H ₆ + ³ F ₂	5.35	19.28	12.64	5.35	5.31	5.29	19.28	19.19	19.16	12.64	12.56	12.53
³ F ₃ + ³ F ₄	9.38	12.99	12.06	9.41	9.77	9.85	13.05	13.77	13.99	12.12	12.77	12.95
¹ G ₄				0.16	0.16	0.18	0.26	0.27	0.3	0.22	0.23	0.25
¹ D ₂	3.06	5.48	5.10	1.03	1.07	1.35	1.33	1.41	1.79	1.29	1.36	1.73
³ P ₀ + ³ P ₁ + ³ I ₆	9.46	21.25	21.77	9.47	9.38	9.39	21.26	21.07	21.08	21.78	21.61	21.62
³ P ₂	15.03	26.29	24.51		3.77	5.34		4.15	5.92		4.31	6.22

A partir de la taula 6.9, es pot concloure que s'ha obtingut un millor ajust amb les dades experimentals aplicant la teoria estàndard Judd-Ofelt. A partir dels paràmetres Judd-Ofelt és possible calcular diferents propietats radiatives teòriques tal com s'ha explicat a la primera part d'aquest capítol. A la següent taula, es mostren els valors de la probabilitat de transició radiativa $A_{JJ'}$, coeficients de distribució de la luminiscència $\beta_{JJ'}$ i vida mitjana radiativa τ_{rad} del praseodimi dins el KGW, utilitzant els paràmetres Judd-Ofelt determinats amb la metodologia a).

Taula 6.10- Propietats radiatives teòriques del Pr^{3+} dins el KGW.

	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})	$A_{JJ'}$ (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$ (%)	τ_{rad} (μs)
${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^1\text{I}_6$	10788	926,9	0	0	6.6
${}^3\text{P}_1$	8306	1203,9	9	0	
${}^3\text{P}_0$	5531	1808,0	15	0	
${}^1\text{D}_2$	1840	5434,8	112	0	
${}^1\text{G}_4$	812	12315,3	16171	11	
${}^3\text{F}_4$	660	15151,5	31605	21	
${}^3\text{F}_3$	638	15674,0	27313	18	
${}^3\text{F}_2$	586	17064,8	18036	12	
${}^3\text{H}_6$	563	17762,0	30686	20	
${}^3\text{H}_5$	508	19685,0	19101	12	
${}^3\text{H}_4$	462	21645,0	9158	6	
${}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{P}_1$	36101	277,0	0	0	43.1
${}^3\text{P}_0$	11351	881,0	0	0	
${}^1\text{D}_2$	2218	4508,6	1	1	
${}^1\text{G}_4$	878	11389,5	53	53	
${}^3\text{F}_4$	703	14224,7	33	33	
${}^3\text{F}_3$	678	14749,3	0	0	
${}^3\text{F}_2$	620	16129,0	1	1	
${}^3\text{H}_6$	594	16835,0	2	2	
${}^3\text{H}_5$	534	18726,6	0	0	
${}^3\text{H}_4$	483	20703,9	10	10	
${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{P}_0$	16556	604,0	0	0	6.3
${}^1\text{D}_2$	2363	4231,9	0	0	
${}^1\text{G}_4$	900	11111,1	1	1	
${}^3\text{F}_4$	717	13947,0	8	8	
${}^3\text{F}_3$	691	14471,8	33	33	
${}^3\text{F}_2$	631	15847,9	17	17	
${}^3\text{H}_6$	604	16556,3	2	2	
${}^3\text{H}_5$	542	18450,2	22	22	
${}^3\text{H}_4$	490	20408,2	17	17	
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{D}_2$	2756	3628,4	0	0	5.8
${}^1\text{G}_4$	951	10515,2	1	1	
${}^3\text{F}_4$	750	13333,3	8	8	
${}^3\text{F}_3$	721	13869,6	0	0	
${}^3\text{F}_2$	656	15243,9	46	46	
${}^3\text{H}_6$	627	15949,0	3	3	
${}^3\text{H}_5$	560	17857,1	0	0	
${}^3\text{H}_4$	505	19802,0	42	42	
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	1453	6882,3	15	15	72.5
${}^3\text{F}_4$	1039	9624,6	49	49	
${}^3\text{F}_3$	976	10245,9	5	5	

³ F ₂	860	11627,9	11	11	
³ H ₆	811	12330,4	8	8	
³ H ₅	703	14224,7	1	1	
³ H ₄	618	16181,2	11	11	
<hr/>					
¹ G ₄ → ³ F ₄	3532	2831,3	4	4	971
³ F ₃	2970	3367,0	0	0	
³ F ₂	2109	4741,6	1	1	
³ H ₆	1835	5449,6	44	44	
³ H ₅	1360	7352,9	46	46	
³ H ₄	1075	9302,3	5	5	
<hr/>					
³ F ₄ → ³ F ₃	18657	536,0	0	0	1292
³ F ₂	5236	1909,8	1	1	
³ H ₆	3818	2619,2	21	21	
³ H ₅	2212	4520,8	35	35	
³ H ₄	1544	6476,7	43	43	
<hr/>					
³ F ₃ → ³ F ₂	7278	1374,0	0	0	653
³ H ₆	4801	2082,9	2	2	
³ H ₅	2509	3985,6	35	35	
³ H ₄	1684	5938,2	958	63	
<hr/>					
³ F ₂ → ³ H ₆	14104	709,0	0	0	756
³ H ₅	3830	2610,9	83	6	
³ H ₄	2190	4566,2	1239	94	
<hr/>					
³ H ₆ → ³ H ₅	5258	1901,9	14	46	33261
³ H ₄	2593	3856,5	16	54	
<hr/>					
³ H ₅ → ³ H ₄	5115	1955,0	17	100	59289

6.2.4- Mesures de les vides mitjanes del Pr³⁺ dins la matriu KGW.

Per realitzar la mesura de vida mitjana experimental del multiplet ³P₀ s'ha bombejat de manera energèticament ressonant amb un bombeig de 20380 cm⁻¹ (440 nm) i enregistrant l'emissió corresponent a 17730 cm⁻¹ (564 nm) pròpia de l'emissió ³P₀ → ³H₅. Aquestes mesures s'han fet en la mostra de menor concentració (PrA) per tal d'evitar efectes de transferència d'energia entre ions praseodimi. A la figura 6.10 es mostra gràficament la forma d'aquest decaïment; la línia vermella mostra l'ajust teòric realitzat.

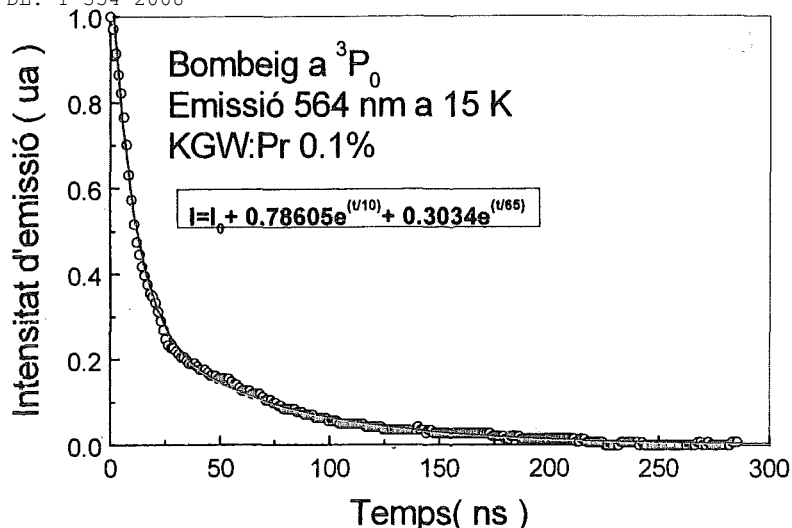


Figura 6.10- Decaïment de la intensitat de l'emissió a 15 K a partir de l'estat 3P_0 .

A la temperatura de 15 K el decaïment radiatiu de la intensitat es pot ajustar a una superposició de dos decaïments exponencials amb vides mitjanes de 10 i 65 nanosegons. A temperatures més elevades, aquest decaïment esdevé molt més ràpid i desapareix el terme de la vida mitjana més curta. A temperatures més elevades que 30 K la intensitat d'aquesta emissió decreix per sota la sensibilitat de l'aparell experimental, per tant no s'ha pogut estudiar.

Dependència de τ amb la temperatura

L'estudi de la vida mitjana del multiplet 1D_2 , ha estat realitzat excitant de manera ressonant a 16863 cm^{-1} (593 nm) i recollint les dades a 15948 cm^{-1} (627 nm), que es correspon a la transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. L'estudi de la dependència amb la temperatura s'ha realitzat en la mostra de menor concentració de praseodimi, PrA, per evitar efectes de transferència d'energia entre ions praseodimi. S'ha realitzat un estudi de com varia aquest decaïment en el rang de temperatures de 10-300 K, representat a la figura 6.11.

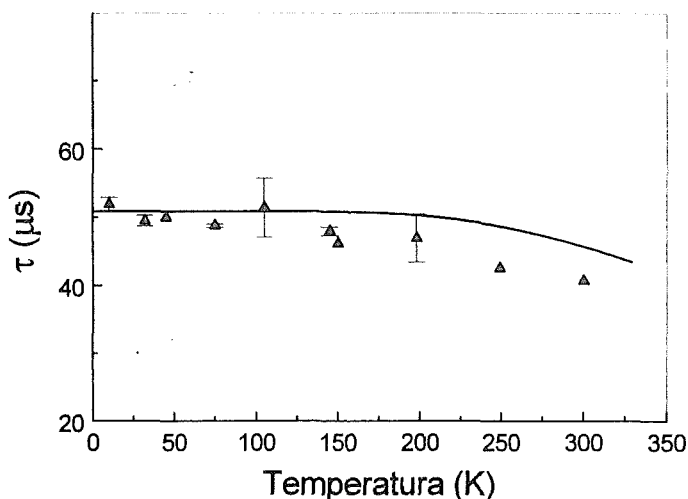


Figura 6.11- Dependència amb la temperatura del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2 en la mostra PrA.

Tots els decaïments obtinguts són exponencials simples i el temps de vida mitjana experimental del multiplet 1D_2 s'incrementa en baixar la temperatura fins a un valor de 51 μ s.

Dependència de τ amb la concentració de praseodimi

S'ha realitzat aquest estudi amb la vida mitjana del multiplet 1D_2 . L'estudi d'aquesta emissió s'ha realitzat en les diferents concentracions a temperatura ambient, es mostra a la figura 6.12. En la concentració més baixa de praseodimi presenta un decaïment de la intensitat que s'ajusta a una exponencial simple, donant un valor de vida mitjana de 40.7 μ s.

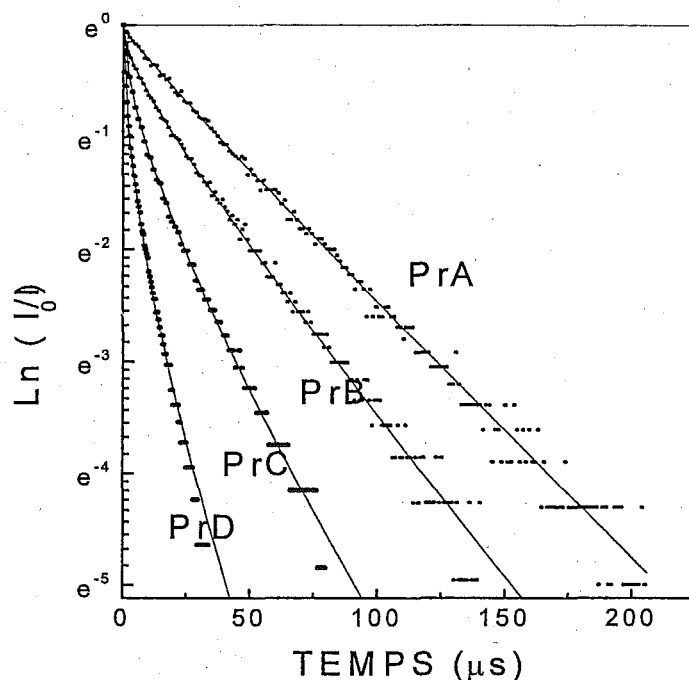


Figura 6.12- Dependència amb la concentració de praseodimi a 300 K del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2 .

6.2.5- Processos no radiatius del Pr^{3+} en la matriu KGW.

En la transició $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ (17730 cm^{-1} / 564 nm) de la mostra PrA a 15 K, la intensitat lumínica té, en relació amb el temps, una caiguda que s'ajusta a dues funcions exponencials, una que dona una vida mitjana de 10 ns, i l'altre de 65 ns. Aquesta vida mitjana més llarga és molt més curta que la que dona en el càlcul Judd-Ofelt ($\tau_{\text{rad}} = 5.8 \mu$ s). Aquest fet pot ser degut a que el decaïment a 15 K de la vida mitjana està fortament influenciat per processos no radiatius. Ja que la distància de Pr^{3+} - Pr^{3+} en aquesta concentració baixa és aproximadament de 4.3 nm, se suposa que no existeixen processos eficients de transferència d'energia entre ions Pr^{3+} - Pr^{3+} , per tant la raó de l'escurçament de la vida mitjana experimental es deu a una relaxació a l'estat excitat de menor energia 1D_2 . A 30 K, la caiguda és més ràpida i no presenta la vida mitjana llarga. A partir de

temperatures més elevades, la intensitat no és mesurable degut a que està per sota la sensibilitat del detector utilitzat.

En la transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (15949 cm^{-1} / 627 nm) de la mostra PrA, en relació amb la temperatura, es mostra una dependència exponencial de la intensitat amb el temps en tots els casos, i la seva vida mitjana decreix lleugerament en augmentar la temperatura. A la temperatura inferior, 15 K, té una màxima vida mitjana de $51 \mu\text{s}$. Aquest valor és una mica més gran que el valor de vida mitjana radiativa calculat per la teoria JO modificada, per tant sembla que la teoria JO estàndard, en aquest cas, dóna una valor més realista. Es pot calcular l'eficiència quàntica de l'emissió del l'estat 1D_2 a 10K, $\eta = \tau_e / \tau_{\text{rad}} = 0.56$.

La diferència energètica entre l'estat 1D_2 i l'estat excitat d'inferior en energia 1G_4 , és el 6883 cm^{-1} . Assumint que el fonó que s'emet és el més gran energèticament de l'espectre Raman del KGW (energia del fonó = 901 cm^{-1}), el nombre de fonons emesos, en ajustar l'equació 6.52, dóna un nombre entre 7 o 8 fonons. De l'ajust de la fig. 6.11, assumint un valor de 8 fonons, l'emissió multifonònica de l'ajust descriu bastant bé els valors experimentals, tot i que aquests són lleugerament inferiors. Aquesta diferència pot ser deguda a l'emissió de fonons energèticament menors d'una manera simultània.

El decaïment del multiplet 1D_2 també es fa més ràpid amb l'augment de concentració, aquest efecte indica que existeix una procés transferència d'energia. El caràcter no exponencial del decaïment en les altres concentracions es podria definir pel model desenvolupat per Inokuti i Hirayama [9]. Aquest model assumeix una transferència d'energia entre els praseodimi excitats donadors i els Pr^{3+} del voltant.

El decaïment de la intensitat segueix la llei descrita a l'equació 6.56. El caràcter del mecanisme de transferència d'energia es dedueix a partir de la representació de $\ln[I/I_0] + t/\tau_0$ respecte $t^{3/6}$ (el valor τ_0 s'agafa com a el corresponent a la mostra de menor concentració, $56 \mu\text{s}$). En les mostres de PrB i PrC, el decaïment s'ajustaria amb una funció amb $s=6$, per tant el caràcter del mecanisme de transferència d'energia seria el dipol-dipol elèctric. Es mostra a la figura 6.13, a tall d'exemple, aquesta representació per la mostra PrC, on es veu la quan $S=6$, la relació és lineal.

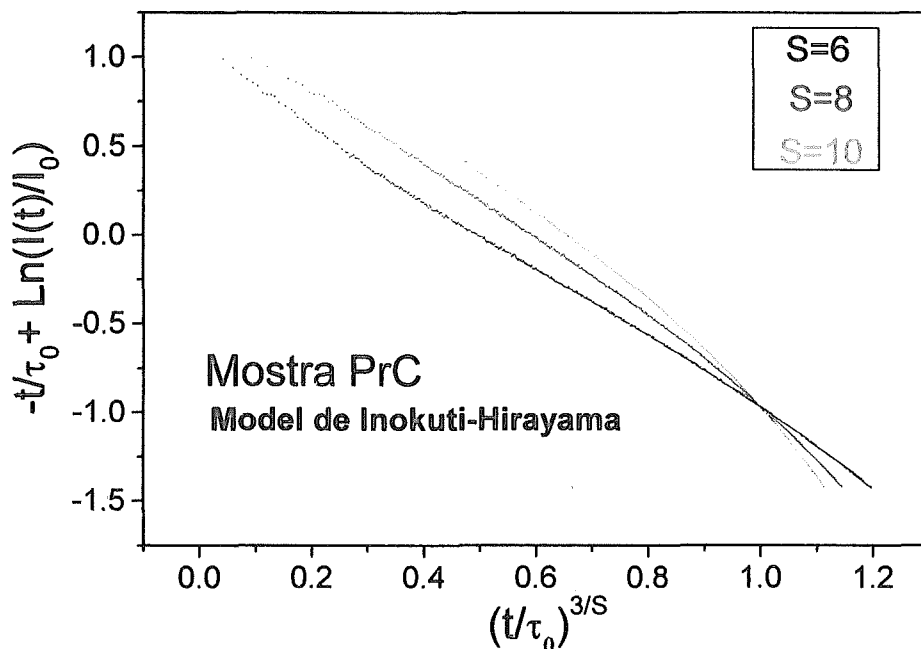


Figura 6.13- Aplicació del Model de Inokuti-Hirayama al decaïment del multiplet 1D_2 en la mostra Pr C.

En el cas de PrD, es troba una lleugera desviació en la cua del decaïment. Una raó pot ser que ja existeix en aquest cas una contribució menor de fenòmens de relaxació creuada via dipol-quadrípol. L'ajust proporciona un valor a la distància crítica R_c per a cada concentració. A la taula 6.11, es resumeixen aquestes distàncies crítiques comparades amb les distàncies mitjanes de Pr^{3+} - Pr^{3+} per a cada mostra ($\bar{r} = (4\pi N/3)^{1/3}$).

Taula 6.11- Distància Pr^{3+} - Pr^{3+} promig, \bar{r} , a l'augmentar la concentració de Pr^{3+} i R_0 distància crítica pel fenomen de relaxació creuada.

$[Pr^{3+}]$ Nominal	$N \times 10^{20}$ (cm^{-3})	\bar{r} (nm)	R_0 (nm)
0.1	0.03	4.30	--
1	0.3	2.00	1.40
3	0.9	1.38	1.41
5	1.9	1.08	1.42

Es mostra que la distància mitjana en les mostres de menor concentració és clarament més gran que la distància crítica en la que el fenomen de relaxació creuada té lloc, per tant consegüentment, el seu decaïment s'ajusta a una exponencial simple. Les distàncies mitjanes Pr^{3+} - Pr^{3+} s'escurcen en augmentar la concentració de praseodimi, és a dir, en augmentar el nombre d'ions praseodimi en la mostra, i per tant aquestes distàncies ja entren en el rang on els fenòmens de relaxacions creuades tenen lloc. Per tant, a concentracions majors el decaïment des del multiplet 1D_2 es converteix en no exponencial.

Es resumeixen a la taula 6.12 els valors de les vides mitjanes experimentals en la matriu KGW i en d'altres matrius LES.

Taula 6.12- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Pr^{3+} en la matriu KGW i en altres matrius LES. * valors determinats en el present treball.

Matriu		$\tau (^3P_0)$ (μs)	$\tau (^1D_2)$ (μs)	Ref.
LaF_3		47 ± 2	520 ± 30	[20]
LiYF_4 (YLF)	1%, 300 K	50	251	[30]
BaYF_8		42.5	175	[31]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	1%, 300 K	8	55	[32]
LiNbO_3	0.04%	0.45 (15K)	33 (300 K)	[33]
CaWO_4 (CWO)		1	5	[34]
KGW	15 K	0.65	51	*

6.3- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Gd^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El ió gadolini té com a estats metaestables el $^5P_{7/2}$, el $^6I_{7/2}$ i el $^6D_{9/2}$. Es caracteritzen aquests estats metaestables per tenir elevades energies, a partir de 30000 cm^{-1} (333 nm). Degut a aquest fet el seu diagrama energètic és difícil d'estudiar, ja que gran part queda situat a zones no transparents de les matrius, és a dir en la zona espectral ultravioleta. Estudis de l'espectroscòpia del gadolini, basats en l'interès de descriure les emissions en aquesta zona de l'espectre, es troben en matrius fluorurs [35].

Fins l'any 1997, sol es coneix una emissió del gadolini, aquesta seria $^6G_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ situada al voltant de 50000 cm^{-1} , $\lambda = 200 \text{ nm}$. Aquesta emissió s'ha estudiat en diferents matrius [36].

6.3.1- Absorció òptica del Gd^{3+} en el KGW.

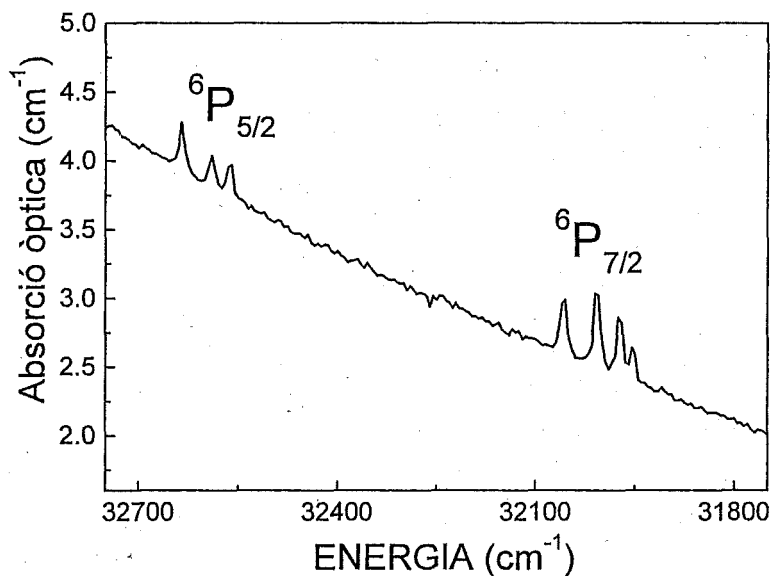
S'ha observat l'absorció òptica del gadolini en el KGW. Degut a que la transparència del KGW, comença en la zona ultraviolada a 310 nm, sol es veuen l'absorció dels dos primers estats excitats del gadolini, el $^5P_{7/2}$ i el $^5P_{5/2}$.

El rang de concentracions mitjà del gadolini en totes les mostres estudiades es resumeix a la taula 6.13.

Taula 6.13- Concentració mitjana de Gd^{3+} present a les mostres estudiades.

% en solució	$[\text{Gd}^{3+}]$
99%	6.30×10^{21}
97%	6.15×10^{21}
95%	6.05×10^{21}

L'absorció òptica del gadolini observada a temperatura ambient i sense polaritzar es mostra a la figura 6.14.

Figura 6.14- Absorció òptica del Gd^{3+} a RT i sense polaritzar.

Igual que en els anteriors dopatges, s'han datat energèticament els subnivells Stark, s'han realitzat les mesures d'absorció òptica a baixa temperatura per tal de no tenir efectes tèrmics que emmascarin aquestes posicions. Es mostren a la taula 6.14 els valors energètics determinats.

Taula 6.14- Subnivells energètics (en cm^{-1}) del Gd^{3+} en el KGW.

$^{2S+1}L_J$	ENERGIA (cm^{-1})
$^6P_{7/2}$	31942
	31963
	31998
	32047
$^6P_{5/2}$	32553
	32580
	32625

6.4- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DE L' Ho^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El catió holmi té quatre estats metaestables: $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_7$ i 14 canals làsers diferents (des de 0.55 a 3.9 μm) descrits ja en diferents matrius [8]. Per exemple, a partir de l'estat $^5\text{S}_2$ del Ho^{3+} s'assignen quatre canals d'emissió estimulada, cobrint així un ampli rang de longituds d'ona.

Actualment les matrius cristal·lines làsers dopades amb holmi desperten interès des del punt de vista tecnològic a causa de la transició làser pròxima 0.5 μm , i alhora, degut a la present demanda de làsers que emetin a longituds d'ona curtes. Utilitzant el catió holmi com a ió actiu làser, és possible obtenir emissions verdes o blaves mitjançant el fenomen d'*upconversion* [37, 38, 39, 40, 41].

Es troben anàlisis detallats de l'absorció i emissió del $\text{LaCl}_3:\text{Ho}^{3+}$, publicats per Dieke i Pandey (1964) i una investigació similar del $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$ per Caspers i col. (1970). Weber [6] estudià, l'any 1972, les probabilitats de transicions radiatives de l'holmi en aquest cristall. L'*upconversion* de l'holmi en aquesta matriu ja l'ha estudiat Reddy i col. excitant a 640 nm i 800 nm [42].

Les emissions radiatives de l'holmi de més gran interès estudiades en l'actualitat són:

- Transició $^5\text{G}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 22060\text{-}21480 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 455\text{-}465 \text{ nm}$ emissió visible blava
- Transició $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 20560\text{-}20050 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 485\text{-}500 \text{ nm}$ emissió visible blava
- Transició $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 18425\text{-}17900 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 540\text{-}560 \text{ nm}$ emissió visible verda

Com ja s'ha dit anteriorment, aquesta emissió forma part del mecanisme *upconversion* més utilitzat en l'holmi. L'holmi dona lloc a eficients *upconversion* verdes o blaves en diferents matrius sota el bombeig roig o infraroig. L'*upconversion* verda efectiva amb excitació en GSA resulta a partir d'una doble excitació entre el $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ i el $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_3$. En elevar la temperatura, normalment es trenca l'equilibri tèrmic que hi ha entre els nivells $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$, i les emissions es donen des de l'estat superior d'energia, ja que té una probabilitat de transició a l'estat fonamental més elevada que $^5\text{S}_2$.

Es pot observar *upconversion* en l'holmi a partir de tres nivells $^5\text{G}_5$, $^5\text{F}_3$ i $^5\text{S}_2$ ($^5\text{F}_4$) amb l'excitació a 640 nm (15625 cm^{-1}). El mecanisme d'*upconversion* és a través d'una excitació amb dos passos via el $^5\text{I}_6$, i amb transferències d'energia del $^5\text{F}_5$ i el $^5\text{I}_6$.

- Transició $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_6$ $E \cong 17200\text{-}16850 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 580\text{-}595 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 15150\text{-}14900 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 660\text{-}670 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ $E \cong 13300\text{-}12990 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 750\text{-}770 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_5$ $E \cong 7180\text{-}6975 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.39\text{-}1.43 \mu\text{m}$
- Transició $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 5185\text{-}4600 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.93\text{-}2.17 \mu\text{m}$

En el tungstat KYW, isoestructural al KGW, es troba l'emissió de l'holmi $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ amb $\lambda = 2.072 \mu\text{m}$ [43]. Aquesta transició és del tipus *Self-saturating laser transition*, en la qual l'estat final de la transició làser té una vida mitjana superior a l'estat inicial; aquest efecte es pot aconseguir tenint també un altre ió lantànid dins l'estructura amb la funció de desactivador. Un ió Ln^{3+} desactivador en altes concentracions en un cristall làser de tipus *self-saturating* [44, 45, 46] millora

clarament els paràmetres de sortida d'emissió. Per exemple, els ions Ho³⁺ i Tm³⁺ són bons desactivadors del Er³⁺ en el multiplet ⁴I_{13/2}. La transició làser a 2 micres es troba en la regió de seguretat ocular, a més a més de tenir unes àmplies (=4 nm) bandes d'absorció a la regió de 780 nm, on són compatibles els díodes de bombeig eficients ^[47].

Aquesta transició pot ser la base quàntica d'una emissió làser del tipus *Phonon-terminated Lasers*, un exemple de cristall on es dona aquest tipus d'esquema seria la matriu BaY₂F₈ dopada amb holmi on l'emissió ⁵I₇ → ⁵I₈ emet a λ = 2.171 μm, a temperatura ambient ^[48].

- Transició ⁵I₆ → ⁵I₇ E ≈ 3575-3330 cm⁻¹ λ ≈ 2.8-3.0 μm

Aquesta emissió important de l'holmi, és també interessant perquè està situada a la zona de seguretat ocular, i, a més a més, l'aigua l'absorbeix; això es tradueix en possibles aplicacions mèdiques incloent la possibilitat de tall de coàguls i soldadura de teixits. En la bibliografia trobem ja reportada l'emissió làser del ió actiu Ho³⁺ en la matriu KGW amb la transició ⁵I₆ → ⁵I₇ que se situa al rang espectral infraroig λ ≈ 3 μm ^[49, 50].

La acció làser a 3 micres ha estat aconseguida en diferents matrius basant-se en ions com erbi, disprosi i holmi ^[49].

6.4.1- Absorció òptica de l'Ho³⁺ en el KGW.

S'ha mesurat l'absorció òptica de l'holmi en el KGW en el rang de temperatures de 7-300 K i en el rang de concentracions de 0.59 x 10²⁰- 30.6 x 10²⁰ cm⁻³. S'ha mesurat, de la mateixa manera que en el praseodimi, l'absorció electrònica de l'ió holmi de manera polaritzada, és a dir, el camp elèctric de la llum monocromàtica incident és paral·lel a les direccions principals de la indicatriu òptica del KGW, les direccions N_g, N_m i N_p.

Es resumeix l'estequiometria de les mostres d'holmi estudiades a la taula 6.15.

Taula 6.15- Descripció de les mostres de KGW:Ho³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.

Etiqueta	% en solució	[Ho ³⁺]	Fòrmula estequiomètrica
HoA	1%	5.92 × 10 ¹⁹	KGd _{0.991} Ho _{0.009} (WO ₄) ₂
HoB	3%	1.65 × 10 ²⁰	KGd _{0.974} Ho _{0.026} (WO ₄) ₂
HoC	5%	3.06 × 10 ²⁰	KGd _{0.952} Ho _{0.048} (WO ₄) ₂

Experimentalment s'han detectat 181 transicions des del multiplet de l'estat fonamental ⁵I₈ als multiplets ⁵F₄ + ³K₆. A la figura 6.15 es veu l'espectre no polaritzat a temperatura ambient de la mostra HoA.

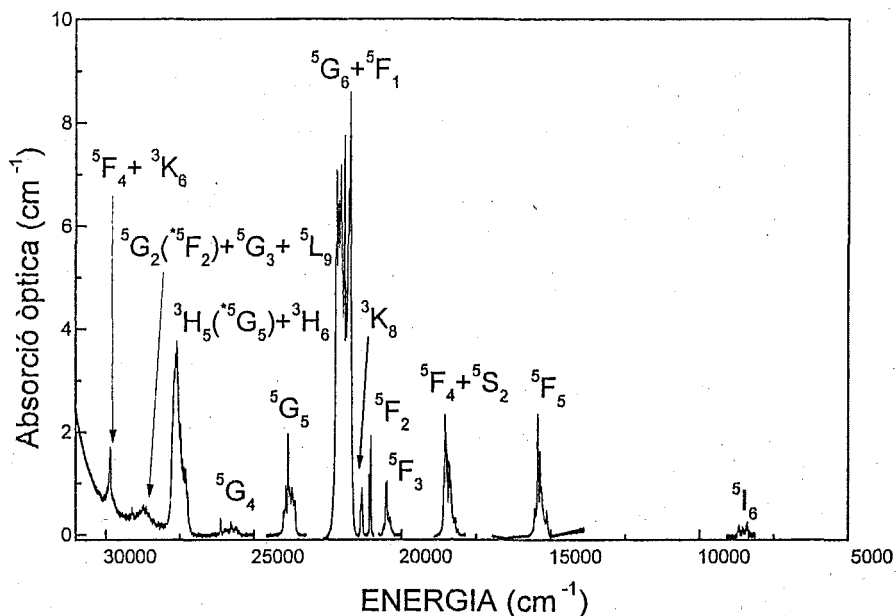
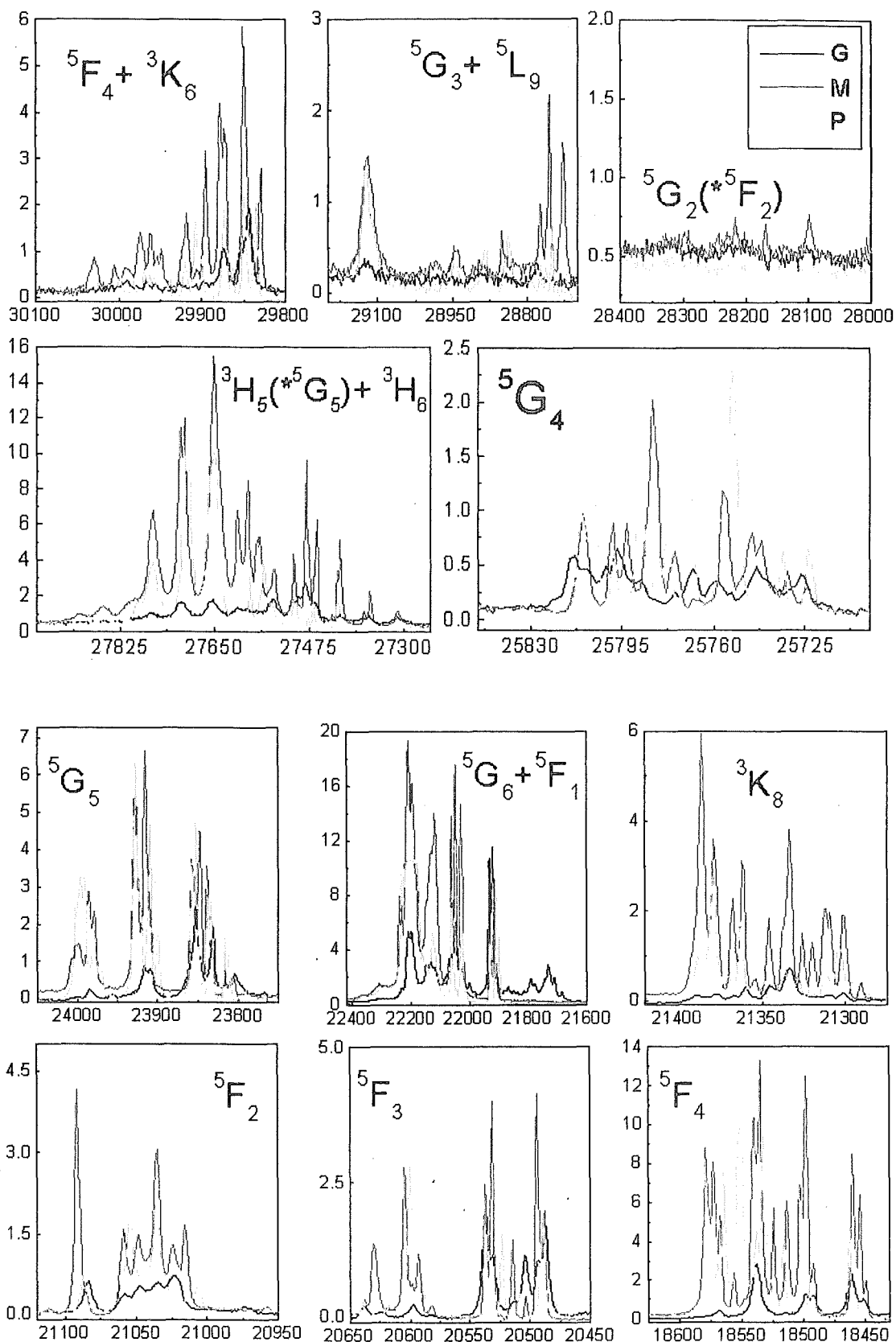


Figura 6.15- Absorció no polaritzada de la mostra HoA a temperatura ambient.

De les transicions hipersensitives de l'holmi destaca, com a més absorbent, la $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$; també observem que, en aquest cas, els multiplets estan més separats energèticament a temperatura ambient, en comparació amb el praseodimi (a causa de l'augment del terme d'acoblament spin òrbita en augmentar el nombre atòmic). Tot i això, degut a la complexitat de la configuració electrònica de l'holmi es tenen solapats molts multiplets com els $^5F_4 + ^5S_2$, $^5G_6 + ^5F_1$, $^3H_5(*^5G_5) + ^3H_6$, $^5G_2(*^5F_2) + ^5G_3 + ^5L_9$ i el $^5F_4 + ^3K_8$. A temperatura ambient no s'han observat les absorcions òptiques del 5I_5 i 5I_4 degut a la seva baixa intensitat.

El color extern de les mostres de l'holmi depèn de la font de llum que les il·lumina. El color dels cristalls dopats pot ser groc (absorció $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ al voltant de 445-455 nm, color espectral = blau, color complementari = groc) o rosa (Absorció òptica $^5I_8 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$ al voltant de 535-545 nm, color espectral = verd, color complementari = rosa (vermell insaturat)).

Per tal de resoldre les posicions energètiques dels subnivells d'Stark s'ha realitzat aquest estudi d'absorció òptica també a baixes temperatures i de manera polaritzada. A la figura 6.16 següents es mostren els espectres resultants. S'observa que fins i tot a baixes temperatures, es tenen importants contribucions d'absorcions des dels subnivells excitats del fonamental, gràcies a la població tèrmica; en aquest cas els primers subnivells de l'estat fonamental són a 6, 11, 22 i 48 cm^{-1} , i en alguns casos les absorcions que es donen des d'aquests subnivells són més intenses que no pas des del subnivell zero de l'estat fonamental. A la figura 6.17 es mostra aquest efecte en el multiplet 5F_4 .



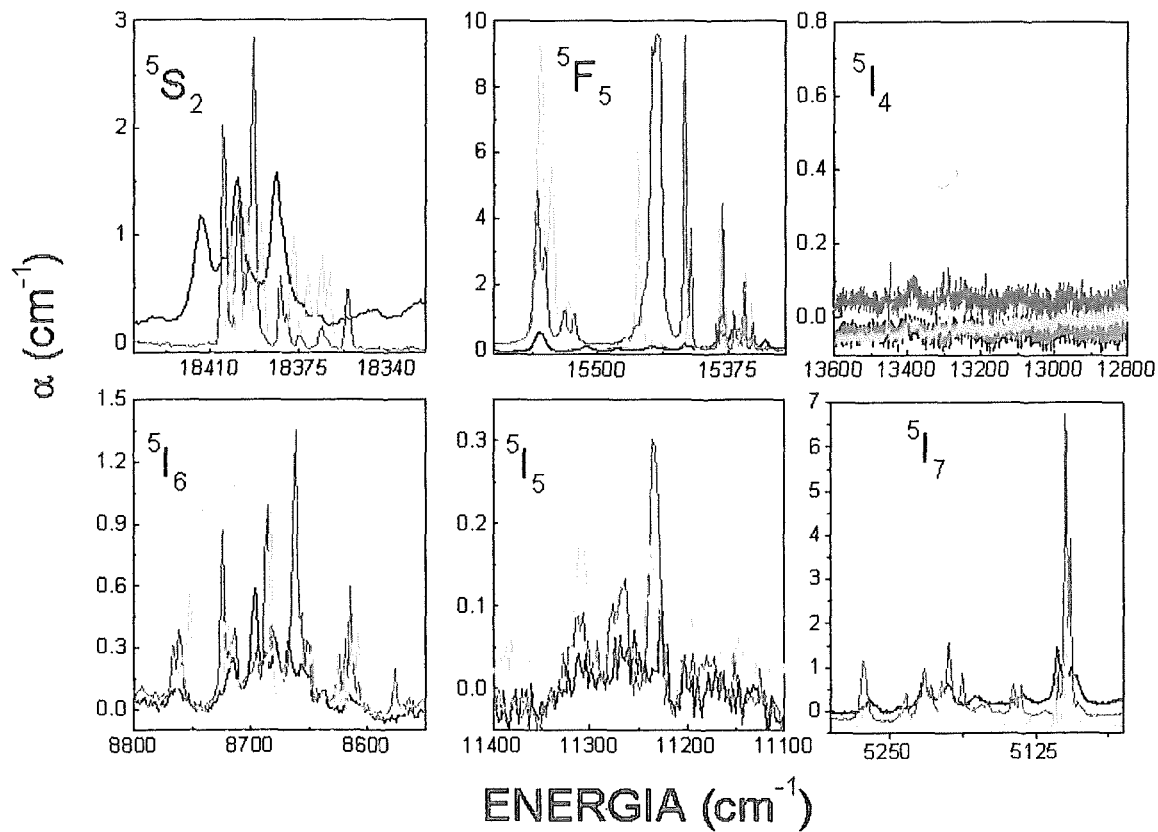


Figura 6.16- Absorció polaritzada a 6K de la mostra HoA.

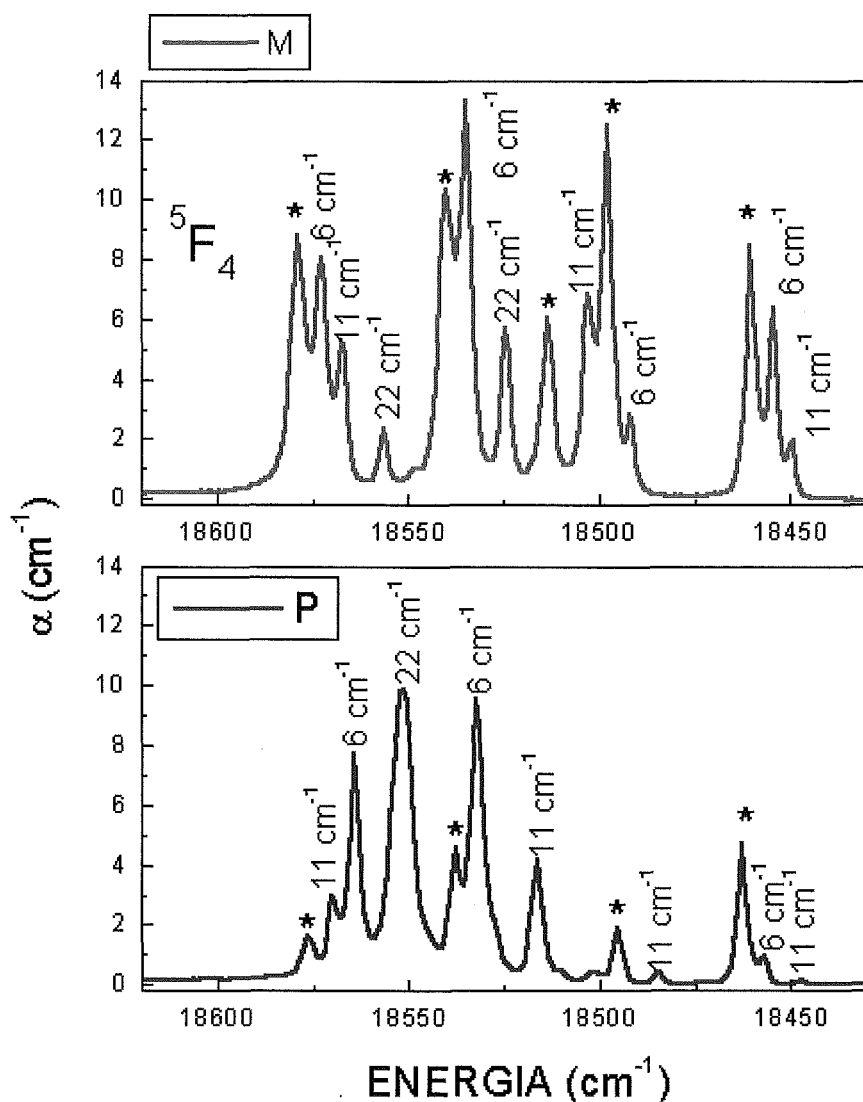


Figura 6.17- Absorció polaritzada del multiplet 5F_4 a 6 K de la mostra HoA.

Com en el cas anterior del Pr^{3+} , s'ha estudiat l'absorció en les diferents concentracions per tal de determinar més correctament les posicions energètiques dels subnivells. La figura 6.18 mostra l'evolució d'un dels multiplets 5F_5 a l'augmentar la concentració d'holmi en el cristall i la possibilitat de la presència de nous llocs a l'augmentar la concentració d' Ho^{3+} .

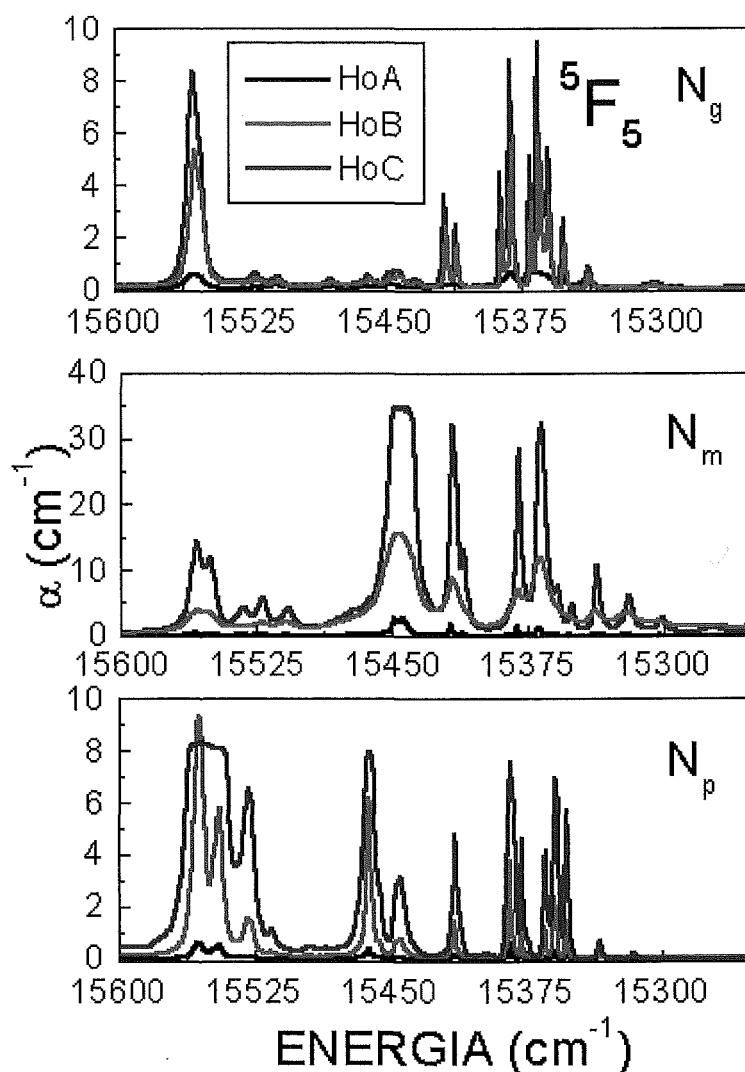


Figura 6.18- Absorció polaritzada del multiplet 5F_5 a 6 K de diferents concentracions d'holmi.

Com es pot observar, pel desdoblament presentat, es troba una simetria local de la posició de l'holmi de C_2 , per tant el desdoblament teòric $2J+1$ es correspon amb l'experimental determinat. A la taula 6.16 es mostren les posicions energètiques dels subnivells Stark en el cas de l'holmi en la matriu cristal·lina KGW. El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals i a través de càlculs de simulació del camp cristal·lí igual que en el cas del praseodimi. Els subnivells de l'estat fonamental han estat determinats a partir de les dades de fotoluminescència a baixa temperatura (Apartat 6.3.2).

Taula 6.16- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Ho³⁺ observats a 7 K en la matriu KGd(WO₄)₂. Les lletres G, M i P indiquen la polarització experimental de l'absorció.

$2S+1L_J$	Pol	Energia (cm ⁻¹)	$2S+1L_J$	Pol	Energia (cm ⁻¹)	$2S+1L_J$	Pol	Energia (cm ⁻¹)	
5I_8		0	5F_5	GM	15360	5F_1	P	22233	
		6		P	15365		GM	22240	
		11		GM	15386	5G_5	P	23858	
		22		GM	15417		P	23910	
		48		P	15445		GM	23915	
		75		GM	15448		P	23927	
		120		P	15462		GM	23928	
		163		P	15528		GM	23979	
		209		GM	15532		P	24002	
		229		P	15556		GM	24007	
	252	GM	15558	5G_4	GM	25742			
	283				GM	25756			
5I_7	GM	5106	5S_2		P	18363	P	25758	
	P	5109			P	18377	GM	25775	
	GM	5145			GM	18382	P	25788	
	P	5176			P	18402	GM	25793	
	GM	5188				P	25805		
	GM	5200	5F_4		GM	18461	GM	25810	
	P	5204			P	18463	P	25811	
	GM	5206			P	18495	$^3H_5(^5G_5)$	P	27422
	P	5217		GM	18498	GM		27460	
	GM	5221		GM	18513	P		27476	
	GM	5236		P	18538	GM		27480	
	P	5239		GM	18540	GM		24503	
	P	5271		P	18576	GM		27540	
	GM	5273		GM	18579	P		27559	
5I_6	P	8609		5F_3	GM	20494		GM	27571
	P	8614	P		20508	P		27584	
	GM	8625	GM		20538	GM		27588	
	P	8627	P		20600	3H_6	GM	27651	
	P	8659	GM		20604		P	27653	
	GM	8663	GM		20630		P	27703	
	P	8684	P	20639	GM		27713		
	GM	8687	5F_2	GM	21016		GM	27764	
	GM	8696		P	21035		P	27770	
	P	8721		GM	21059		GM	27858	
	GM	8724		P	21087		$^5G_2(^5F_2)$	GM	28097
	P	8760		GM	21091	GM		28167	
	GM	8767				GM		28218	
	5I_5	P	11180	3K_8	P	21312		P	28283
P		11197	P		21336	$^5G_5 \& ^3L_9$		GM	28637
GM		11227	P		21349			P	28719
GM		11235	P		21379		GM	28728	
P		11238	GM		21386		P	28750	
P		11263	P	21388	GM		28756		
GM		11269	5G_6	P	21910	P	28762		
P		11309		P	22025	GM	28773		
GM		11313		GM	22030	P	28845		
5I_4		GM		13189	GM	22050	GM	28850	
	P	13194		GM	22061	P	28883		
	P	13255	P	22062	GM	28945			
	GM	13305	GM	22121	P	28947			
	P	13314	P	22126	GM	28970			
	GM	13386	P	22180	GM	29123			
	P	13400	GM	22198	P	29125			
	GM	13448	GM	22210	$^3F_4 \& ^3K_6$	GM	29850		
	P	13460				P	29872		
						GM	29878		
				P		29907			
				GM		29924			
				P		29970			
				GM		29974			
				GM		30031			

6.4.2- Emissió òptica de l' Ho^{3+} en el KGW.

S'han realitzat els estudis de luminiscència sobre la mostra HoB a la temperatura de 7 K, de manera polaritzada. S'ha bombejat ressonantment als estats $^5\text{F}_2$ i $^5\text{F}_3$ a 21008 cm^{-1} (476 nm) i 20492 cm^{-1} (488 nm) respectivament; s'observen 8 canals d'emissió. A causa del gap energètic petit entre els estats $^5\text{F}_2$ i $^5\text{F}_3$, es produeix una relació fonònica, i també es relaxa fonònicament de l'estat $^5\text{F}_3$ als estats $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$. A partir d'aquests estats tenen lloc 5 emissions radiatives. Existeix també relaxació fonònica de l'estat $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ a l'estat inferior en energia $^5\text{F}_5$, tot i que el gap energètic és d'aproximadament 2800 cm^{-1} . Els canals d'emissió situats a 1010 nm i 1050 nm, poblen parcialment l'estat $^5\text{I}_6$; en suficient quantitat per permetre que aquest últim, a la seva vegada, es despobli radiativament donant lloc a l'emissió situada a 1170 nm. A la figura 6.19, s'esquematitzen les transicions radiatives de l' Ho^{3+} en el KGW i a la figura 6.20 es mostren els espectres d'emissió associats a aquest canals.

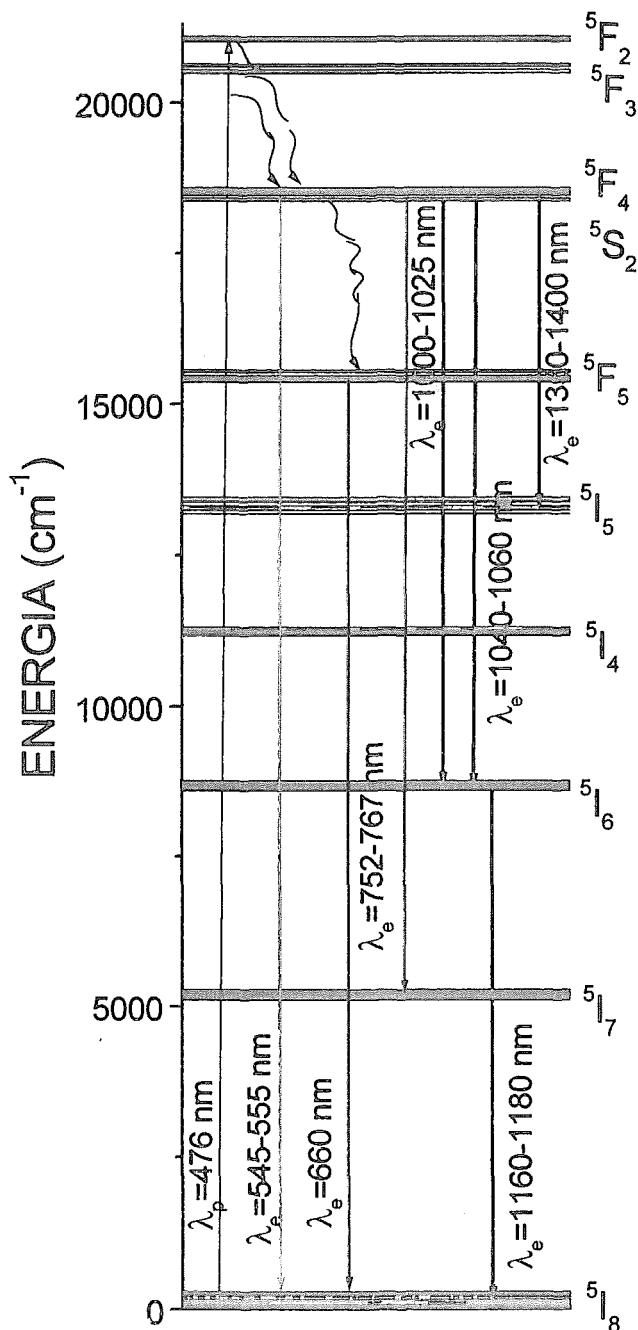


Figura 6.19- Diagrama parcial dels nivells energètics de l' Ho^{3+} en la matriu KGW, es mostren les transicions de bombeig i d'emissió.

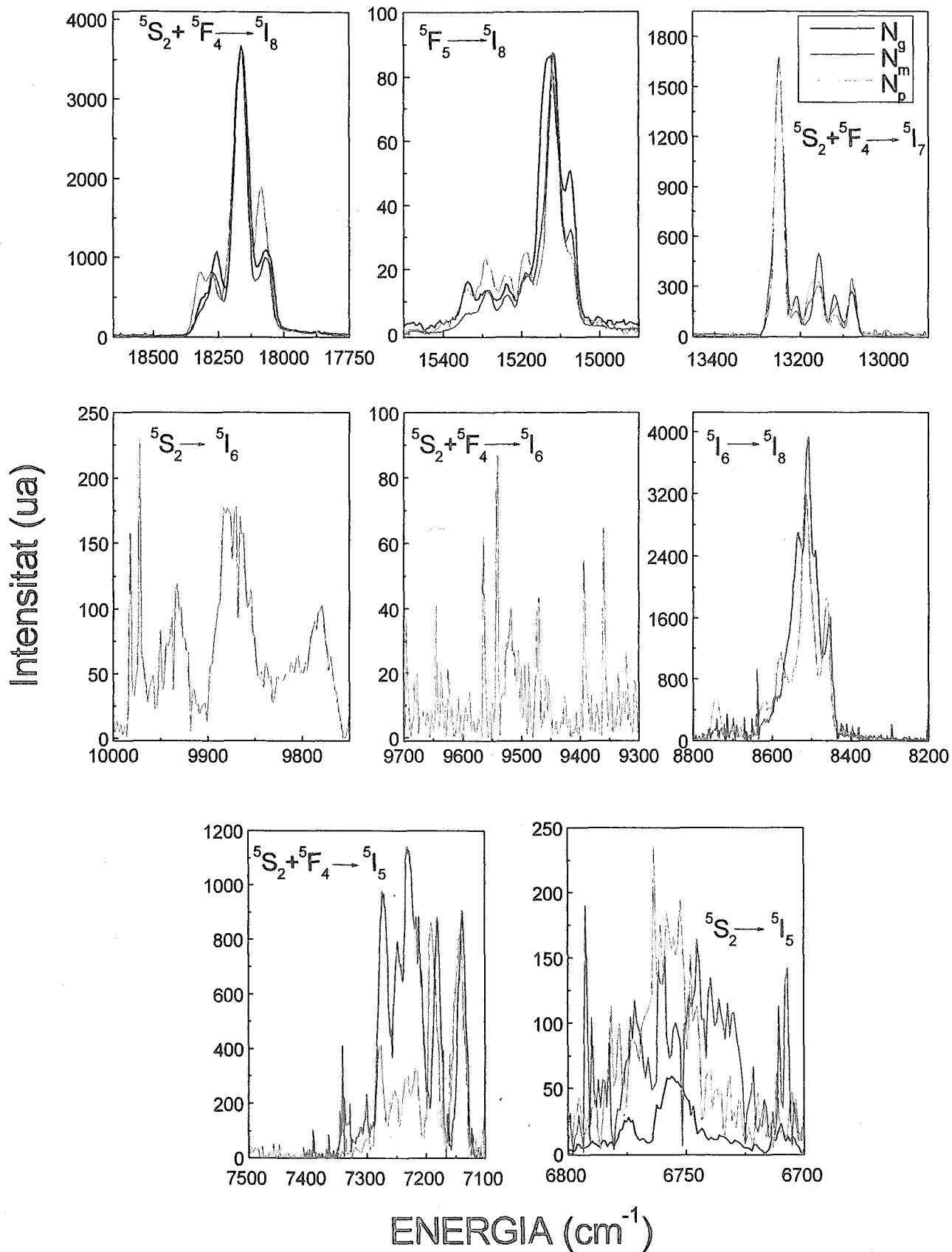


Figura 6.20- Emissió òptica a baixa temperatura 7 K de HoA, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

El primer canal que presenta amb una intensitat gran, es correspon a la transició $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ amb una energia de 18400-18000 situat a la zona espectral verda amb $\lambda=545-555$ nm. En elevar la temperatura normalment es pot trencar l'equilibri tèrmic que hi ha entre els nivells $^5S_2 + ^5F_4$, i les emissions es donarien des de l'estat superior d'energia, ja que té una probabilitat de transició a l'estat fonamental més elevada que 5S_2 [51]. El segon canal, molt menys intens, es correspon a la transició $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ amb una energia de 15400-15000 cm^{-1} situada espectralment en el vermell amb $\lambda=660$ nm. El tercer canal d'intensitat raonable està situat encara a la zona del visible, en el vermell llunyà amb $\lambda=752-767$ nm, amb una energia 13300-13350 cm^{-1} se li assigna la transició $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$. En la zona de l'espectre d'IR, presenta quatre canals més, els dos primers de poca intensitat es corresponen a les transicions $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_6$ (Energia = 10000-9750 cm^{-1} , $\lambda=1000-1025$ nm) i $^5S_2 \rightarrow ^5I_6$ (Energia = 9600-9500 cm^{-1} , $\lambda=1040-1060$ nm) i sols s'han pogut observar en la polarització N_p . Destaca, com a més intensa de les emissions infraroges, l'emissió corresponent a la transició $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ amb un valor energètic de 8400-8600 cm^{-1} i una longitud d'ona de $\lambda=1160-1180$ nm. Per finalitzar, presenta dos canals més a la zona de l'infraroig, el primer dels quals situat a $\lambda=1350-1400$ nm correspon a la transició $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_5$ (Energia = 7300-7100 cm^{-1}) i el segon, molt poc intens, que se li assigna la transició $^5S_2 \rightarrow ^5I_5$ (Energia 6800-6700 cm^{-1} , $\lambda=1450-1500$ nm).

6.4.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Ho³⁺.

S'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt estàndard a la matriu KGW dopada amb holmi utilitzant les dades d'absorció a temperatura ambient polaritzades de la mostra de HoB. En els càlculs de Judd-Ofelt del Holmi no se sol eliminar cap transició per ser hipersensitiva. Normalment es prescindeix de la transició $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ ja que té una forta contribució magnètica.

Igual que en el cas del praseodimi, tenint en compte l'anisotropia òptica del KGW, s'han tractat separatament les diferents contribucions de cada polarització i s'han calculat tres jocs de paràmetres Ω_k per cada polarització $\Omega_k^{g,m,p}$. Els valors $f_{ed,teo}$ corresponents a cada multiplet JJ' s'han calculat tenint en compte els corresponents índexs de refracció n_g , n_m i n_p del KGW a la corresponent $\bar{\lambda}$ de cada multiplet i la mitjana $\bar{\Omega}_k = (\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)/3$ s'utilitza posteriorment per el anàlisis de la luminiscència. Els paràmetres Judd-Ofelt resultants pel lantànid holmi en la matriu cristal·lina KGW estan descrits a la taula 6.17.

Taula 6.17- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ dins la matriu KGW.

	$\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$
//g	4.42	1.72	1.05
//m	27.33	6.33	3.26
//p	13.33	4.07	1.82
Promig	15.03	4.04	2.05

A la taula 6.18, es mostren alguns dels paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen l'holmi en d'altres matrius d'estat sòlid significatives.

Taula 6.18- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ en diferents matrius LES. * valors determinats en el present treball.

Matriu	$\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	Ref.
LaF ₃	1.16	1.38	0.88	[27]
LiYF ₄ (YLF)	1.16	1.62	1.60	[52]
BaYF ₈	0.93	1.75	1.94	[53]
YAlO ₃ (YAP)	1.82	2.38	1.53	[6]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	1.2	5.29	1.48	[54]
LiNbO ₃	4.3	5.11	1.89	[55]
NaLa (WO ₄) ₂	0.063	0.381	1.731	[56]
KGW	15.03	4.04	2.05	*

La comparació de les forces d'oscil·lador experimentals i teòriques permet segons la seva semblança saber la qualitat del paràmetres determinats. A la taula 6.19 es mostren aquests valors per l'holmi en la matriu KGW amb els paràmetres Judd-Ofelt calculats.

Taula 6.19- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Ho³⁺ dins el KGW.

$2S+1 L_J$	$f_{ed,exp} \times 10^6$	$f_{ed,teo} \times 10^6$
⁵ F ₅	8.14	9.23
⁵ S ₂ + ⁵ F ₄	11.08	11.30
⁵ F ₃	2.94	3.16
⁵ F ₂	1.81	1.80
³ K ₈	2.47	3.78
⁵ G ₆ + ⁵ F ₁	141.01	141.58
⁵ G ₅	9.44	3.55
⁵ G ₄	2.54	2.33
³ H ₆ + ³ H ₅ (⁵ G ₅)	36.84	31.33

A partir dels paràmetres Ω_λ que descriuen l'holmi en la matriu KGW es poden ara calcular les propietats radiatives d'aquest ió en la matriu, com són la probabilitat de transició radiativa, la vida mitjana radiativa i els coeficient de distribució de la luminiscència, en la taula 6.20 es mostren les propietats radiatives que caracteritzen els multiplets inclosos en el rang estudiat.

Taula 6.20- Propietats radiatives teòriques de l' Ho^{3+} dins el KGW.

	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})	$A_{J,J'}$ (s^{-1})	$\beta_{J,J'}$ (%)	τ_{rad} (μs)
${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^5\text{G}_5$	5091	1964	4	0	15
${}^5\text{F}_1$	2816	3551	6	0	
${}^5\text{G}_6$	2538	3939	57	0.08	
${}^3\text{K}_8$	2246	4451	18	0.02	
${}^5\text{F}_2$	2108	4743	229	0.35	
${}^5\text{F}_3$	1893	5281	332	0.5	
${}^5\text{F}_4$	1378	7255	1635	2.5	
${}^5\text{S}_2$	1365	7323	365	0.55	
${}^5\text{F}_5$	965	10353	691	1.05	
${}^5\text{I}_4$	794	12581	1049	1.6	
${}^5\text{I}_5$	686	14575	9736	14.9	
${}^5\text{I}_6$	578	17273	39495	60.47	
${}^5\text{I}_7$	482	20710	8849	13.54	
${}^5\text{I}_8$	388	25773.2	2842	4.35	
${}^5\text{G}_5 \rightarrow {}^5\text{F}_1$	6301	1587	0.3	0	21
${}^5\text{G}_6$	5063	1975	10	0.02	
${}^3\text{K}_8$	4019	2488	0.3	0	
${}^5\text{F}_2$	3598	2779	6	0.01	
${}^5\text{F}_3$	3013	3318	64	0.13	
${}^5\text{F}_4$	1890	5291	376	0.79	
${}^5\text{S}_2$	1866	5359	42	0.08	
${}^5\text{F}_5$	1192	8389	1803	3.81	
${}^5\text{I}_4$	941	10617	83	0.17	
${}^5\text{I}_5$	792	12611	501	1.05	
${}^5\text{I}_6$	653	15309	6034.	12.75	
${}^5\text{I}_7$	533	18746	37436	79.14	
${}^5\text{I}_8$	420	23809	944	1.99	
${}^5\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_6$	25773	388	0.01	0	137
${}^3\text{K}_8$	11111	900	0	0	
${}^5\text{F}_2$	8389	1192	2	0.03	
${}^5\text{F}_3$	5780	1730	4	0.04	
${}^5\text{F}_4$	2699	3704	18	0.25	
${}^5\text{S}_2$	2651	3772	15	0.2	
${}^5\text{F}_5$	1470	6802	142	1.94	
${}^5\text{I}_4$	1107	9030	841	11.52	
${}^5\text{I}_5$	907	11024	2443	33.5	
${}^5\text{I}_6$	728	13722	2581	35.39	
${}^5\text{I}_7$	582	17159	1246	17.08	
${}^5\text{I}_8$	450	22222	0	0	

$^5G_8 \rightarrow ^3K_8$	19527	512.1	0.03	0	6
5F_2	12445	803.5	0.08	0	
5F_3	7450	1342.2	0.63	0	
5F_4	3016	3315.5	81	0.05	
5S_2	2955	3383.8	22	0.01	
5F_5	1559	6413.8	2210	1.42	
5I_4	1157	8641.4	4	0	
5I_5	940	10636	220	0.14	
5I_6	750	13334	779	0.5	
5I_7	596	16771	6861	4.42	
5I_8	458	21834	144951	93.43	
$^3K_8 \rightarrow ^5F_2$	34364	291	0	0	303
5F_3	12048	830	0.002	0	
5F_4	3567	2803	0.04	0	
5S_2	3481	2872	0.003	0	
5F_5	1694	5902	10	0.3	
5I_4	1230	8129	4	0.11	
5I_5	987	10124	4	0.1	
5I_6	779	12822	100	3.03	
5I_7	615	16259	207	6.26	
5I_8	469	21322	2974	90.16	
$^5F_2 \rightarrow ^5F_3$	18552	539	0.1	0	114
5F_4	3980	2512	7	0.08	
5S_2	3875	2580	0.7	0	
5F_5	1782	5610	55	0.63	
5I_4	1275	7838	446	5.06	
5I_5	1017	9832	913	10.38	
5I_6	798	12530	1981	22.53	
5I_7	626	15967	884	10.05	
5I_8	475	21030	4504	51.23	
$^5F_3 \rightarrow ^5F_4$	5068	1973	11	0.08	77
5S_2	4897	2042	0.7	0	
5F_5	1971	5072	117	0.9	
5I_4	1370	7299	391	3.03	
5I_5	1076	9294	612	4.73	
5I_6	833	11992	1199	9.28	
5I_7	648	15428	4789	37.07	
5I_8	488	20492	5797	44.88	
$^5F_4 \rightarrow ^5S_2$	146412	68.3	0	0	72
5F_5	3227	3098.3	62	0.44	
5I_4	1877	5326	60	0.43	
5I_5	1366	7320	383	2.75	
5I_6	998	10018	931	6.7	
5I_7	743	13455	1433	10.31	
5I_8	540	18518	11029	79.35	
$^5S_2 \rightarrow ^5F_5$	3300	3030	2	0.02	145
5I_4	1901	5258	116	1.68	
5I_5	1378	7252	104	1.5	

5I_6	1005	9950	465	6.73	
5I_7	747	13387	2448	35.47	
5I_8	542	18450	3767	54.57	
$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	4488	2228	0.15	0	131
5I_5	2368	4222	22	0.28	
5I_6	1445	6920	112	1.47	
5I_7	965	10357	1491	19.57	
5I_8	648	15420	5989	78.66	
$^5I_4 \rightarrow ^5I_5$	5015	1994	14	5.6	3935
5I_6	2130	4693	99	38.88	
5I_7	1230	8129	117	45.89	
5I_8	758	13193	24	9.61	
$^5I_5 \rightarrow ^5I_6$	3706	2698	26	5.86	2282
5I_7	1630	6135	236	53.89	
5I_8	893	11198	176	40.23	
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	2909	3437	52	10	1918
5I_8	1176	8500	469	90	
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	1975	5063	199	100	5013

6.5- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DE L'Er³⁺ DINS LA MATRIU KGW.

L'ió erbi presenta cinc estats metaestables: $^2H_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ i $^4I_{13/2}$. Aquesta estructura electrònica molt rica amb nivells li possibilita tenir un ampli espectre de luminiscència; per exemple, a partir de l'estat $^4S_{3/2}$ pot donar lloc a quatre canals d'emissió estimulada, que cobreixen un ampli rang de longituds d'ona.

La espectroscòpia de l'erbi ha estat estudiada extensament, es destaquen treballs com en $LaCl_3:Er^{3+}$ per Dieke (1968), en el $LaF_3:Er^{3+}$ per Carnall i col. (1977) i en $CaF_2:Er^{3+}$, per Pollack 1964.

Les emissions radiatives més importants que presenta l'erbi són:

- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 18515-17860 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 540-560 \text{ nm}$ visible verda

Aquesta transició és la base de la majoria d'estudis actuals de l'erbi per obtenir emissió visible en verd pel fenomen d'*upconversion*.

- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 15150-14925 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 660-670 \text{ nm}$ visible vermella
- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 11900-11625 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 840-860 \text{ nm}$
- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 8695-8620 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.15-1.16 \mu\text{m}$
- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Energia $\cong 8620-7935 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.26-1.29 \mu\text{m}$
- Transició $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 6535-6020 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 1.53-1.66 \mu\text{m}$

Aquesta emissió a 1.6-1.7 μm té aplicacions interessants degut a que és una longitud d'ona de seguretat ocular. L'absorció $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (absorció de l'estat excitat, ESA, *excited state absorption*) és propera en energia a aquesta transició, per això pot pertorbar l'emissió làser. Aquesta zona de l'espectre sobre 1500 nm, té aplicació als sistemes de comunicacions òptiques a llargues distàncies, ja que les fibres òptiques de matriu sílice presenten un mínim en l'atenuació òptica a 1.5 μm .

Com que aquesta emissió presenta un esquema de tres nivells, el laserat sol s'obté en baixes concentracions d'erbi; conseqüentment, és millor treballar amb l'erbi sensitivitzat ja que el erbi presenta absorcions òptiques dèbils. Per tant, el codopatge de l'erbi per obtenir emissió làser d'aquesta transició és gairebé necessari ^[57].

- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ Energia $\cong 6060-5650 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.77-1.65 \mu\text{m}$
- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Energia $\cong 5090-4985 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.965-2.005 \mu\text{m}$
- Transició $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 3845-3333 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 2.6-3 \mu\text{m}$

La transició a tres micres coincideix amb els modes de vibració simètrics i anti-simètrics de l'aigua que es troba en el teixits corporals, per aquest fet l'emissió làser en aquesta longitud d'ona és interessant per al camp de la medicina, tant dins el camp de l'otorinolaringologia com en la cirurgia estètica.

L'alta absorció d'aquesta longitud d'ona pels teixits la converteix en un longitud d'ona molt adequada per microcirurgia, perquè esdevé un mode d'ablació dels teixits amb un mínim dany tèrmic del teixit, i es pot guiar aquesta radiació a través de fibres òptiques.

L'emissió a tres micres té lloc tant en l'ió erbi com en l'ió holmi ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$), no obstant l'erbi presenta unes certes avantatges ^[58] respecte l'holmi que s'enumeren a continuació:

- El coeficient de distribució de la luminiscència d'aquesta transició és dos cops més gran en l' Er^{3+} que no pas en l' Ho^{3+} .
- En els dos ions, el temps de vida mitjana de l'estat terminal o final $^4I_{11/2}$ és més gran que l'estat inicial, però en el cas de l'erbi té lloc un mecanisme *d'upconversion* que permet que aquest estat terminal es repobli eficientment.
- En el cas de la matriu YAG, l' Ho^{3+} té pèrdues no radiatives que no el fan efectiu en aquest matriu, mentre que l' Er^{3+} té un temps de vida mitjana adequat de l'estat terminal.

Actualment YAG:Er³⁺ és el material làser més utilitzat per l'emissió a 3 μm .

L'ió erbi també permet operar en sistemes làsers anomenats de cascada. Es coneix la possibilitat d'operar en l'Er³⁺ en mode CW mitjançant el mecanisme de cascada emetent, simultàniament, a 2.81 μm i 1.62 μm . En aquest cas, la situació de la transició a 2.81 μm permet el bombeig directe a 1.62 μm amb un increment de l'eficiència.

Existeix la possibilitat de l'ús de l' Ho^{3+} com a desactivador en els làsers d' Er^{3+} amb transicions de 3 μm . L'ió Ho^{3+} actuarà com a desactivador del nivell $^4\text{I}_{13/2}$ del Er^{3+} que té un temps de vida mitjana més llarg que el nivell làser superior $^4\text{I}_{11/2}$.

L'ió erbi presenta, dins la matriu KGW, una transició làser de tipus *self-saturating*; com ja s'ha dit anteriorment, és la transició entre dos components de Stark de l'ió actiu, en què l'estat inferior, té una vida mitjana més elevada. Aquest fet comporta dificultats en el procés d'excitar l'emissió, per tal de produir una suficient inversió de població dels nivells operatius.

L'emissió $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ amb $\lambda = 2.79/2.72 \mu\text{m}$ en el KGW:Er^{3+} a temperatura ambient és de tipus *self-saturating* [47] i presenta un solapament de les línies generades amb un desplaçament de la longitud d'ona cap a longituds d'ones més llargues (Aquest efecte, anomenat *red shift*, té lloc tant en l'augment de concentració com en l'augment de energia d'excitació).

També s'han caracteritzat les emissions $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ amb $\lambda = 0.8468 \mu\text{m}$ i $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ amb $\lambda = 1.7325 \mu\text{m}$ de l'erbi en la matriu KGW [47].

Al igual que en el cas del praseodimi, l'espectroscòpia de l'erbi està en la bibliografia ja anteriorment, però tan sols a temperatures iguals a 77 K [8,49].

6.5.1- Absorció òptica de l' Er^{3+} en el KGW.

Igual que els anteriors dopatges, inicialment s'ha realitzat un estudi de caracterització de l'absorció òptica de l'erbi en la matriu KGW sobre les mostres descrites a la taula 6.21.

Taula 6.21- Descripció de les mostres de KGW:Er^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

Etiqueta	% en solució	$[\text{Er}^{3+}]$	Fòrmula estequiomètrica
ErA	1%	5.1×10^{19}	$\text{KGd}_{0.992}\text{Er}_{0.008}(\text{WO}_4)_2$
ErB	3%	1.5×10^{20}	$\text{KGd}_{0.976}\text{Er}_{0.024}(\text{WO}_4)_2$
ErC	5%	2.5×10^{20}	$\text{KGd}_{0.96}\text{Er}_{0.04}(\text{WO}_4)_2$

S'ha caracteritzat l'absorció òptica temperatura ambient i sense polaritzar de la mostra ErA. La figura 6.21 mostra els resultats obtinguts.

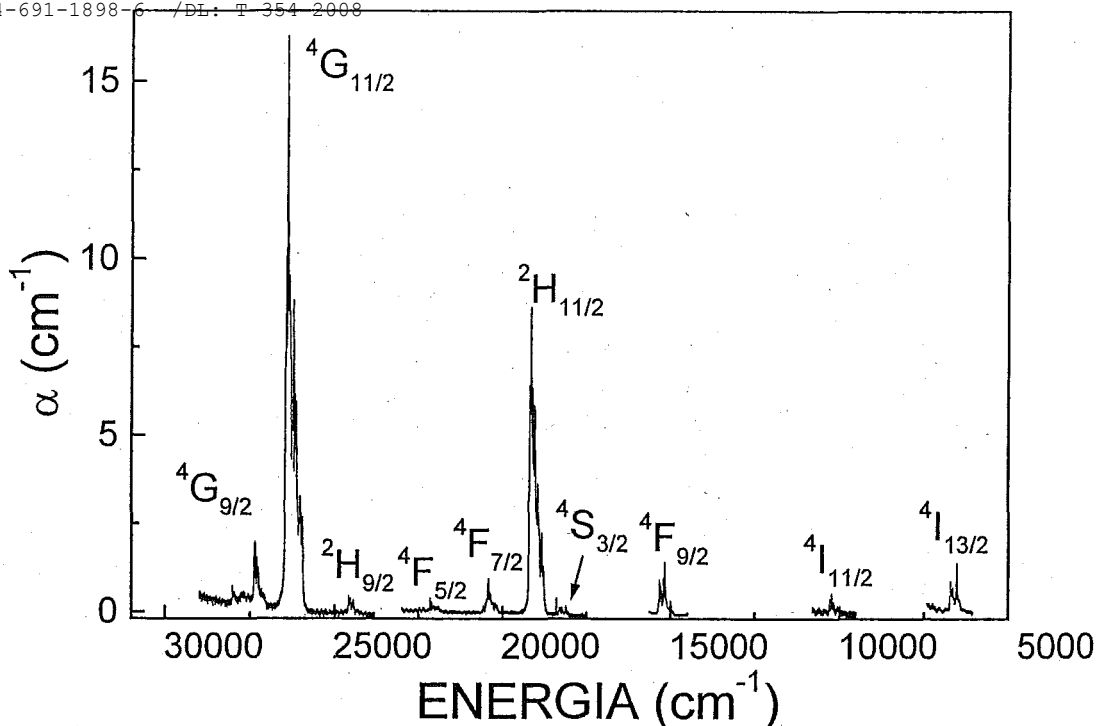


Figura 6.21- Absorció no polaritzada de la mostra ErA a temperatura ambient.

Com es pot observar clarament a la figura anterior, les bandes hipersensitives de l'erbi, $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{G}_{11/2}$ destaquen per tenir una intensitat bastant elevada. En aquest cas de dopatge, a temperatura ambient no existeix cap solapament de multiplets i es detecten gairebé tots els multiplets de l'erbi en el rang estudiat. El multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ a temperatura ambient no es detecta per culpa de la seva baixa intensitat d'absorció, que ve donada per una força d'oscil·lador feble.

El color extern de les mostres de l'erbi és rosat. Principalment aquest color ve donat per l'absorció òptica de la transició hipersensiva $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ al voltant de 530 nm, color espectral = verd, color complementari = rosa (vermell insaturat).

Per tal de definir les posicions energètiques dels subnivells de l'erbi s'ha realitzat l'estudi de l'absorció a baixa temperatura per tal d'evitar la població tèrmica dels subnivells de l'estat fonamental de l'erbi $^4\text{I}_{15/2}$ i les vibracions tèrmiques que es deuen a la temperatura. En la figura 6.22 es mostren dels diferents multiplets, l'absorció òptica a baixa temperatura de la mostra ErA.

L'etiquetatge dels multiplets està d'acord amb el ja trobat amb l'erbi en d'altres matrius, i la multiplicitat dels multiplets a baixa temperatura concorda amb l'esperada, per la baixa simetria del entorn on es situa l' Er^{3+} (C_2) i el nombre imparell d'electrons. Tot això fa que es tinguin dobles de Kramers, és a dir un desdoblament $(2J+1)/2$. Aquest fet provoca que no hi hagi regles de selecció per la polarització de la llum, és a dir, els espectres en les diferents polaritzacions han de presentar el mateix nombre i posició de pics. Per tant s'ha pogut determinar la posició energètica de 72 subnivells en el rang estudiat.

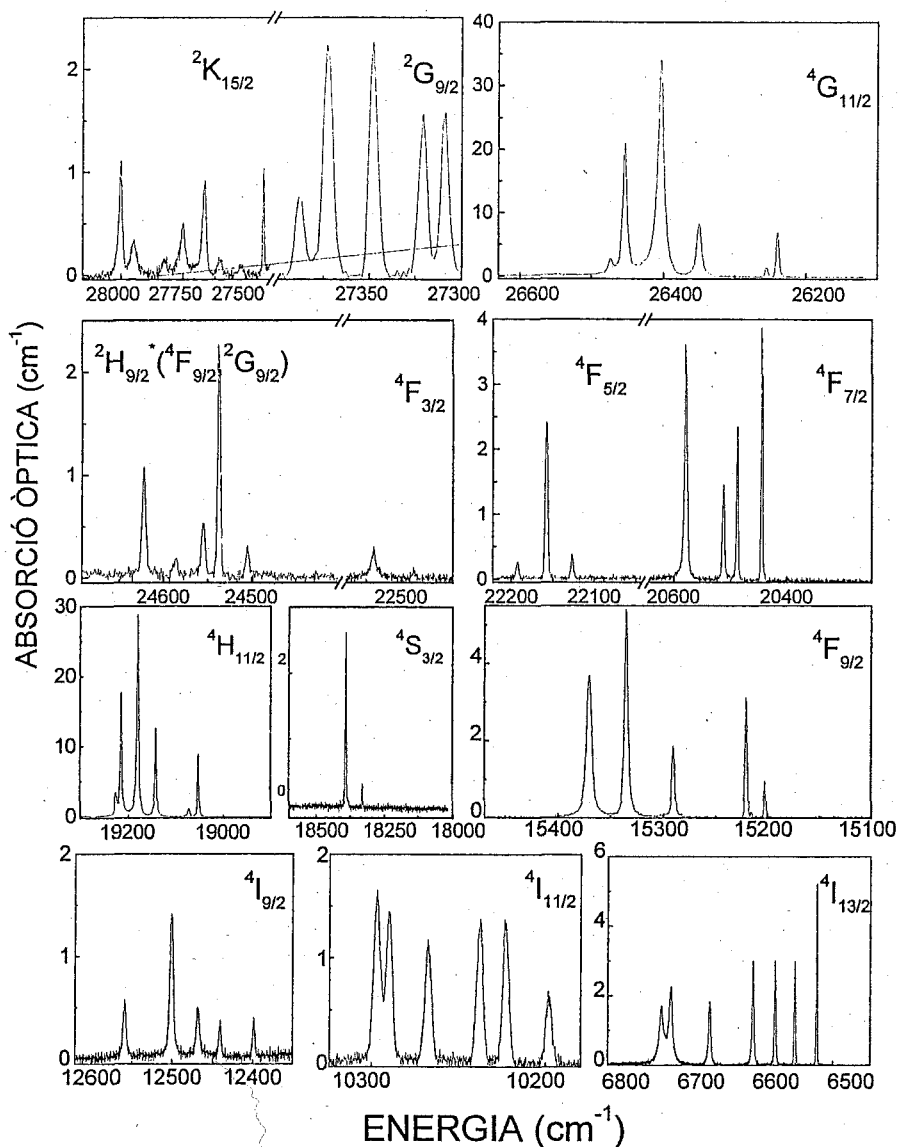


Figura 6.22- Absorció òptica sense polaritzar de la mostra ErA a baixa temperatura (7 K).

Les posicions energètiques de l'erbi trobades es resumeixen a la taula 6.22.

Taula 6.22- Subnivells energètics (en cm^{-1}) de l' Er^{3+} observats a 5 K en la matriu $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$.

$2S+1L_J$	Energia (cm^{-1})	$2S+1L_J$	Energia (cm^{-1})	$2S+1L_J$	Energia (cm^{-1})
$4I_{15/2}$	0	$4F_{9/2}$	15202	$2H_{9/2}^*(4F_{9/2}, 2G_{9/2})$	24504
	35		15220		24539
	77		15291		24555
	127		15335		24586

	169		15370		24623
	275				
	343	$^4S_{3/2}$	18329	$^4G_{11/2}$	26240
	361		18390		26256
					26351
	6521	$^2H_{11/2}$	19053		26405
$^4I_{13/2}$	6551		19074		26454
	6577		19143		26474
	6607		19181		
	6665		19215	$^4G_{9/2}$	27309
	6716		19226		27322
	6729				27348
		$^2F_{7/2}$	20445		27373
	10198		20487		27388
$^4I_{11/2}$	10224		20512		
	10237		20580	$^2K_{15/2}$	27431
	10267				27524
	10289	$^4F_{5/2}$	22127		27608
	10297		22158		27660
			22193		27750
	12399				27823
$^4I_{9/2}$	12440	$^4F_{3/2}$	22473		27948
	12469		22559		--
	12501				
	12559			$^4G_{7/2}$	28006
					--
					--
					--
					--

6.5.2- Emissió òptica de l' Er^{3+} en el KGW.

S'ha caracteritzat la luminiscència de l'erbi amb llum no polaritzada en el rang de temperatures de 5-300 K. Com es veu a la figura 6.23, s'han observat sis canals d'emissió de l'erbi en el rang espectral mesurat ($18450-6060\text{ cm}^{-1}$), a baixa temperatura, bombejant ressonantment al multiplet $^4F_{7/2}$ a 20580 cm^{-1} (486 nm). A temperatura ambient tan sols s'observen els dos primers canals, representats en línia discontinua a la figura.

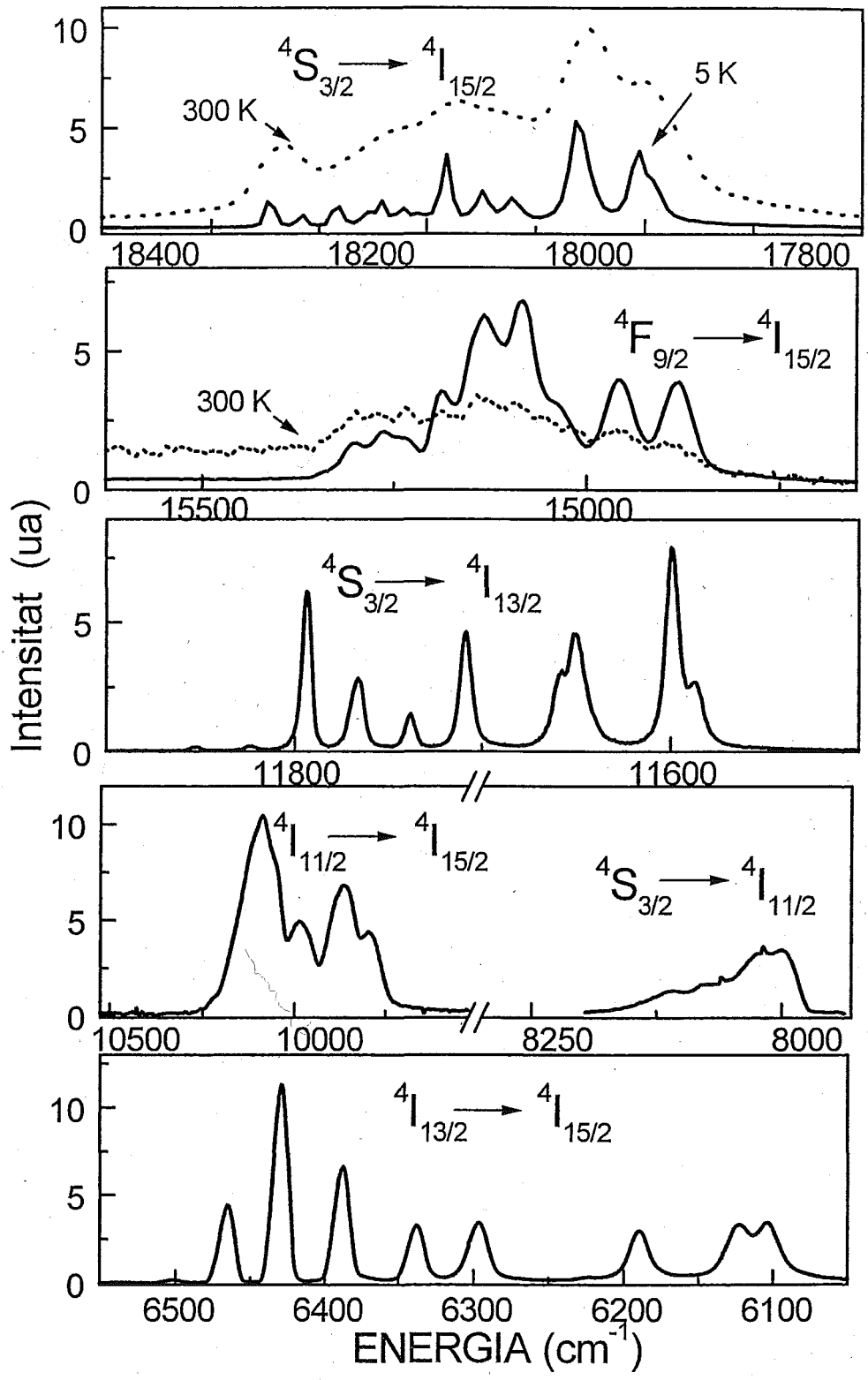


Figura 6.23- Emissió a baixa temperatura (línia continua) i a temperatura ambient (línia discontinua) en la mostra ErA sota el bombeig ressonant a l'estat $4F_{7/2}$.

Per les posicions energètiques dels nivells determinades per absorció es poden etiquetar aquestes transicions com es veu a la figura 6.24 (Se suposa que també té lloc l'emissió la transició ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, però no entra dins el rang espectral mesurat). El bombeig excita els electrons al ${}^4F_{7/2}$, des d'aquest té lloc un decaïment no radiatiu fins al ${}^4S_{3/2}$ a causa dels *gaps* energètics petits entre els nivells superiors. A partir d'aquest nivell té lloc una transició no radiativa a l'immediatament inferior, ${}^4F_{9/2}$ i també es tenen les emissions radiatives, també hi hauria la ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ la qual queda fora del rang estudiat.

Les sis emissions radiatives observades són: ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, on li correspon una energia de 18400-17850 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=543\text{-}560$ nm situat a l'espectre en la zona visible verda, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 15400-14700 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=649\text{-}680$ nm situada a l'espectre en la zona visible vermella, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ amb una energia de 11900-11500 cm^{-1} amb $\lambda=840\text{-}870$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 10260-9710 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=0.974\text{-}1.03$ μm , ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ amb una energia 8300-8000 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=1.20\text{-}1.25$ μm i ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 6500-6060 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=1.54\text{-}1.65$ μm .

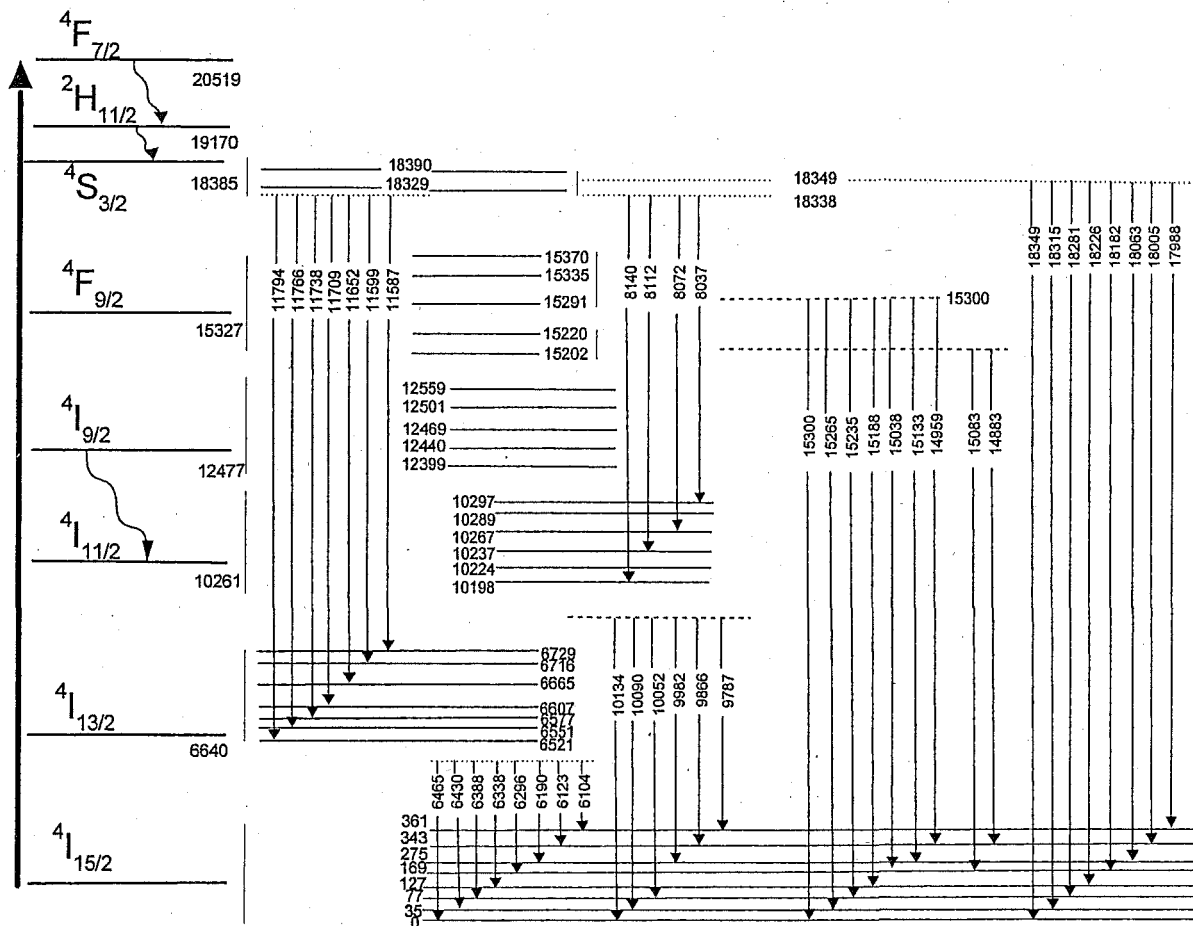


Figura 6.24- Esquema de les emissions de l'Er³⁺ dins la matriu KGW.

El desdoblament Stark de l'estat fonamental es determina gràcies a l'emissió $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Existeix una bona concordància de les dades de absorció i les dades d'emissió, tot i que en les bandes d'emissió d'elevada energia s'hi observa un desplaçament energètic, que pot ser atribuït al calibratge dels aparells o bé a un calentament de la mostra durant els experiments.

6.5.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Er³⁺.

Amb els resultats dels espectres d'absorció amb llum no polaritzada i a temperatura ambient, s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt a la mostra ErA. Per realitzar aquest càlcul s'assumeix l'existència d'un sol centre, i es prescindeix del caràcter anisòtrop de l'absorció òptica en el KGW, ja que l'erbi no presenta un caràcter dicroic en les seves transicions òptiques. Els valors obtinguts es mostren a la taula 6.23.

Taula 6.23- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ dins la matriu KGW.

	$\Omega_2 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_4 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_6 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\text{RMS} \times 10^7 (\Delta f)$
No polaritzat	8.90	0.96	0.82	3.3

Aquest valors dels paràmetres de Judd-Ofelt són semblants o de l'ordre dels obtinguts per l'erbi en la matriu isoestructural KYW^[59] i estan en el rang de valors esperats per quan es tenen en compte les dues transicions hipersensitives de l'erbi ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ i $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) en el procés de càlcul. A la taula 6.24 es resumeixen els paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen l'erbi en d'altres matrius LES.

Taula 6.24- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ en diferents matrius LES.

Matriu	$\Omega_2 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_4 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_6 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$	Ref.
LaF ₃	1.07	0.28	0.83/0.63	[60,26]
LiYF ₄ (YLF)	1.48	0.92	1.00	[61]
BaYF ₈	1.03	1.13	0.906	[62]
Y ₂ O ₃	4.6	1.2	0.5	[27]
YAIO ₃ (YAP)	1.06	2.63	0.78	[63]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0.66	0.81	0.71	[27]
	0.454	0.971	0.625	[64]
LiNbO ₃	2.51	1.47	0.46	[65]
KGW	8.90	0.96	0.82	*
KY(WO ₄) ₂ (KYW)	7.079	2.300	1.001	[59]

A partir dels paràmetres Judd-Ofelt determinats és possible calcular les forces d'oscil·lador teòriques i comparar-les amb les experimentals igual com s'ha fet amb els anteriors lantànids. Es mostren a la taula 6.25 aquests valors per l'erbi en la matriu KGW.

Taula 6.25- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l' Er^{3+} dins el KGW.

$2S+1 L_J$	$f_{ed,exp} \times 10^6$	$f_{ed,teo} \times 10^6$
$4I_{13/2}$	1.38	1.24
$4I_{11/2}$	0.24	0.83
$4I_{9/2}$	-	0.24
$4F_{9/2}$	1.97	1.94
$4S_{3/2}$	0.48	0.48
$2H_{11/2}$	19.20	19.04
$4F_{7/2}$	1.72	1.98
$4F_{5/2}$	-	0.76
$4F_{3/2}$	-	0.44
$2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$	0.54	0.77
$4G_{11/2}$	36.12	36.26

A partir d'aquest paràmetres s'han pogut calcular altres propietats teòriques de la luminiscència com són la probabilitat de transició radiativa i d'aquesta es deriven el temps de vida mitjana radiativa i els coeficients de distribució de la luminiscència. Els resultats es troben a la taula 6.26.

Taula 6.26- Propietats radiatives teòriques de l' Er^{3+} dins el KGW.

	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})	A_{JJ} (s^{-1})	β_{JJ} (%)	τ_{rad} (μs)
$2G_{9/2} \rightarrow 4G_{11/2}$	10582	945,0	0	0	27
$2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$	3593	2783,2	1	0	
$4F_{3/2}$	2070	4830,9	8	0	
$4F_{5/2}$	1927	5189,4	64	0.2	
$4F_{7/2}$	1464	6830,6	539	1.5	
$2H_{11/2}$	1223	8176,6	110	0.3	
$4S_{3/2}$	1116	8960,6	36	0.1	
$4F_{9/2}$	832	12019,2	1353	3.7	
$4I_{9/2}$	672	14880,9	48	0.1	
$4I_{11/2}$	585	17094,0	1600	4.4	
$4I_{13/2}$	483	20703,9	30227	82.8	
$4I_{15/2}$	368	27173,9	2507	6.9	
$2G_{11/2} \rightarrow 2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$	5441	1837,9	4	0.0	19
$4F_{3/2}$	2574	3885,0	1	0.0	
$4F_{5/2}$	2356	4244,5	2	0.0	
$4F_{7/2}$	1700	5882,3	46	0.1	
$2H_{11/2}$	1383	7230,7	18	0.0	
$4S_{3/2}$	1247	8019,2	16	0.0	
$4F_{9/2}$	903	11074,2	1334	2.6	

$^4I_{9/2}$	718	13927,6	415	0.8	
$^4I_{11/2}$	620	16129,0	66	0.1	
$^4I_{13/2}$	506	19762,8	2881	5.5	
$^4I_{15/2}$	381	26246,7	48018	90.9	
$^2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2}) \rightarrow ^4F_{3/2}$	4885	2047,1	0	0.0	298
$^4F_{5/2}$	4155	2406,7	0	0.0	
$^4F_{7/2}$	2472	4045,3	17	0.5	
$^2H_{11/2}$	1854	5393,7	21	0.7	
$^4S_{3/2}$	1618	6180,5	0	0.0	
$^4F_{9/2}$	1082	9242,1	31	0.9	
$^4I_{9/2}$	827	12091,9	71	2.1	
$^4I_{11/2}$	699	14306,1	455	13.6	
$^4I_{13/2}$	558	17921,1	1704	50.9	
$^4I_{15/2}$	407	24570,0	1048	31.3	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	27778	360.0	0	0.0	502
$^4F_{7/2}$	5003	1998,8	0	0.0	
$^2H_{11/2}$	2987	3347,8	0	0.0	
$^4S_{3/2}$	2420	4132,2	12	0.6	
$^4F_{9/2}$	1391	7189,1	15	0.7	
$^4I_{9/2}$	996	10040,2	207	10.4	
$^4I_{11/2}$	816	12254,9	688	34.5	
$^4I_{13/2}$	630	15873,0	90	4.5	
$^4I_{15/2}$	448	22321,4	979	49.2	
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	6101	1639,1	1	0.1	440
$^2H_{11/2}$	3347	2987,7	3	0.1	
$^4S_{3/2}$	2650	3773,6	2	0.1	
$^4F_{9/2}$	1464	6830,6	82	3.6	
$^4I_{9/2}$	1033	9680,5	111	4.9	
$^4I_{11/2}$	841	11890,6	83	3.6	
$^4I_{13/2}$	644	15527,9	892	39.3	
$^4I_{15/2}$	455	21978,0	1097	48.3	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	7413	1349.0	1	0.1	343
$^4S_{3/2}$	4686	2134,0	0	0.0	
$^4F_{9/2}$	1926	5192,1	8	0.2	
$^4I_{9/2}$	1243	8045,0	114	4.0	
$^4I_{11/2}$	975	10256,4	168	5.7	
$^4I_{13/2}$	721	13869,6	337	11.6	
$^4I_{15/2}$	492	20325,2	2287	78.4	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	12739	785.0	0	0.0	76
$^4F_{9/2}$	2602	3843,2	47	0.4	
$^4I_{9/2}$	1494	6693,4	152	1.2	
$^4I_{11/2}$	1122	8912,7	85	0.6	
$^4I_{13/2}$	798	12531,3	157	1.2	
$^4I_{15/2}$	527	18975,3	12717	96.6	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3270	3058,1	0	0.0	758
$^4I_{9/2}$	1693	5906,7	44	3.3	
$^4I_{11/2}$	1231	8123,5	27	2.1	
$^4I_{13/2}$	851	11750,9	350	26.6	
$^4I_{15/2}$	549	18214,9	896	68.0	

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3509	2849,8	7	0.7	886
$^4I_{11/2}$	1974	5065,8	65	5.7	
$^4I_{13/2}$	1151	8688,1	62	5.5	
$^4I_{15/2}$	660	15151,5	994	88.1	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4513	2215,8	1	0.5	7900
$^4I_{13/2}$	1713	5837,7	35	27.9	
$^4I_{15/2}$	813	12300,1	90	71.6	
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2762	3620,6	16,22	20.4	5376
$^4I_{15/2}$	992	10080,6	148	79.6	
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1548	6460.0	84,83	100	5988

6.5.4- Mesures de les vides mitjanes de l' Er^{3+} dins la matriu KGW.

S'han estudiat les vides mitjanes experimentals dels estats metaestables $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ i $^4I_{11/2}$, la seva dependència amb la temperatura i la concentració per tal d'estudiar els fenòmens associats a processos de relaxació multifonònica i transferència d'energia entre ions erbi.

Dependència de τ amb la temperatura

Per estudiar la dependència de les vides mitjanes amb la temperatura, s'estudia en la mostra de menor concentració, ErA, ja que així es pot fer l'aproximació que la diferència entre la vida mitjana radiativa i l'experimental ve donada solament per l'existència de relaxacions multifonònics no radiatius.

El multiplet $^4S_{3/2}$ s'excita a 543.8 nm (18389 cm^{-1}) i es recull l'emissió a 558 nm (17921 cm^{-1}) en el cas de la transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ i a 862 nm (11601 cm^{-1}) en la transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Els decaïments fotoluminiscent del $^4F_{9/2}$ s'han excitat ressonantment amb $\lambda = 652.1$ nm (15335 cm^{-1}). En el cas del multiplet $^4I_{11/2}$, la longitud d'ona d'excitació és també 543.8 nm (això és possible, ja que sabem que teòricament els temps de vida mitjana del $^4I_{11/2}$ és d'ordre més gran que el $^4S_{3/2}$) i es recull l'emissió a 980 (10204 cm^{-1}) corresponent a la transició $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A la figura 6.25 es representa la dependència amb la temperatura dels diferents estats metaestables ja enumerats. Utilitzant les equacions 6.51 i 6.52, s'han realitzat els ajustos per descriure els processos multifonònics que tenen lloc a partir d'aquest estats. El despoblament electrònic dels estats $^4S_{3/2}$ i $^4F_{9/2}$ sembla que tingui lloc amb dos tipus de fonons, els fonons de màxima energia pel KGW de 901 cm^{-1} i a l'augmentar la temperatura, entren també en joc els fonons menys energètics de 528 cm^{-1} . Les línies contínues indiquen els ajustos realitzats suposant un fonó de 901 cm^{-1} i les línies discontinues indiquen els ajustos assumint una contribució simultània de fonons amb energia 901 cm^{-1} ($p=1$) i 528 cm^{-1} ($p=4$).

En el cas del multiplet $^4I_{11/2}$, existeix una incertesa en la seva mesura experimental, tot i això l'ajust descriu correctament el seu comportament utilitzant sol fonons de 901 cm^{-1} al llarg del rang de temperatures utilitzat.

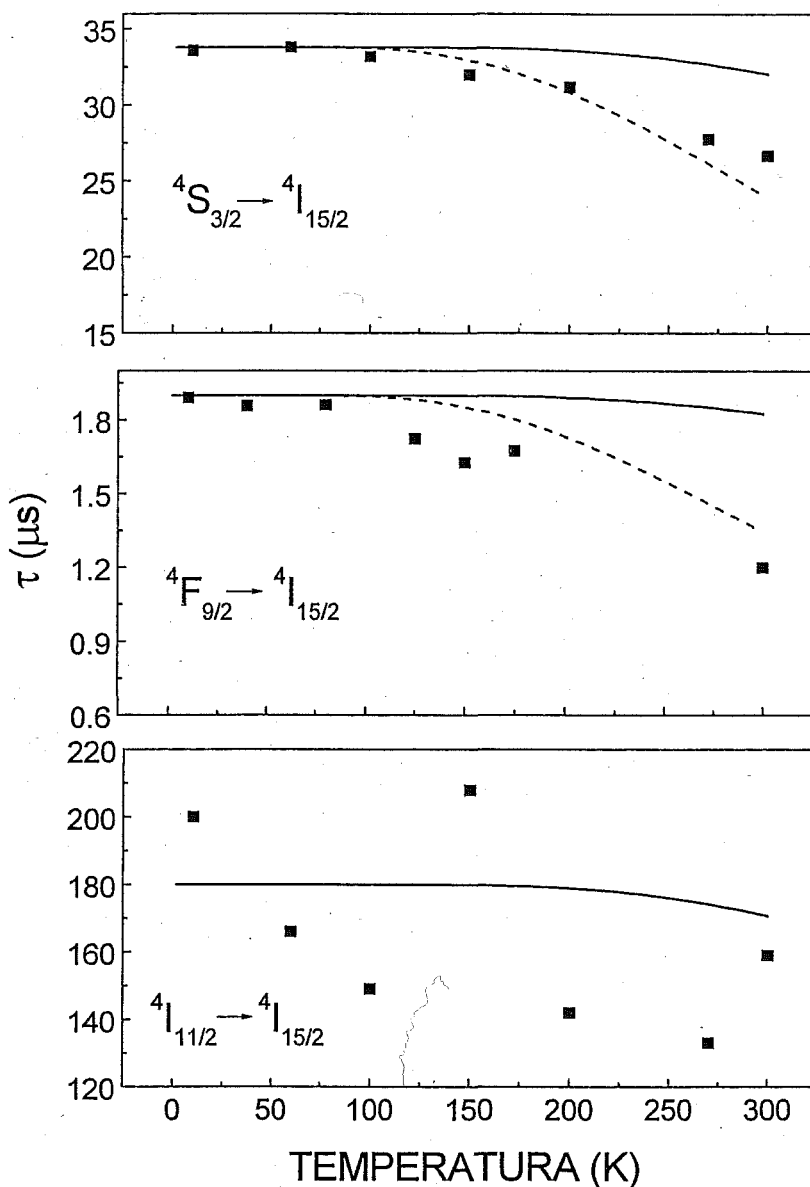


Figura 6.25 –Evolució de les vides mitjanes de l' Er^{3+} en el KGW en relació amb la temperatura.

Amb les dades obtingudes fins ara, es pot també determinar l'eficiència quàntica dels multiplets estudiats a 5 K utilitzant l'expressió 6.46, això proporciona uns valors de $^4S_{3/2}$, $\eta = 4.5\%$, $^4F_{9/2}$, $\eta = 0.1\%$ i $^4I_{11/2}$, $\eta = 2.9\%$.

Dependència de τ amb el gap energètic

A baixa temperatura es pot simplificar el tractament anterior de Riseberg-Moos, i simplificar-ho utilitzant l'expressió 6.53, obtenint els dos paràmetres que caracteritzen la matriu de KGW.

A partir de la relació del gap energètic amb la probabilitat de transició multifonònica, representat a la figura 6.26 i mitjançant l'ajust lineal s'extreuen els valors de $\alpha = 5.8 \times 10^{-3} \text{ cm}$ i $C = 7.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

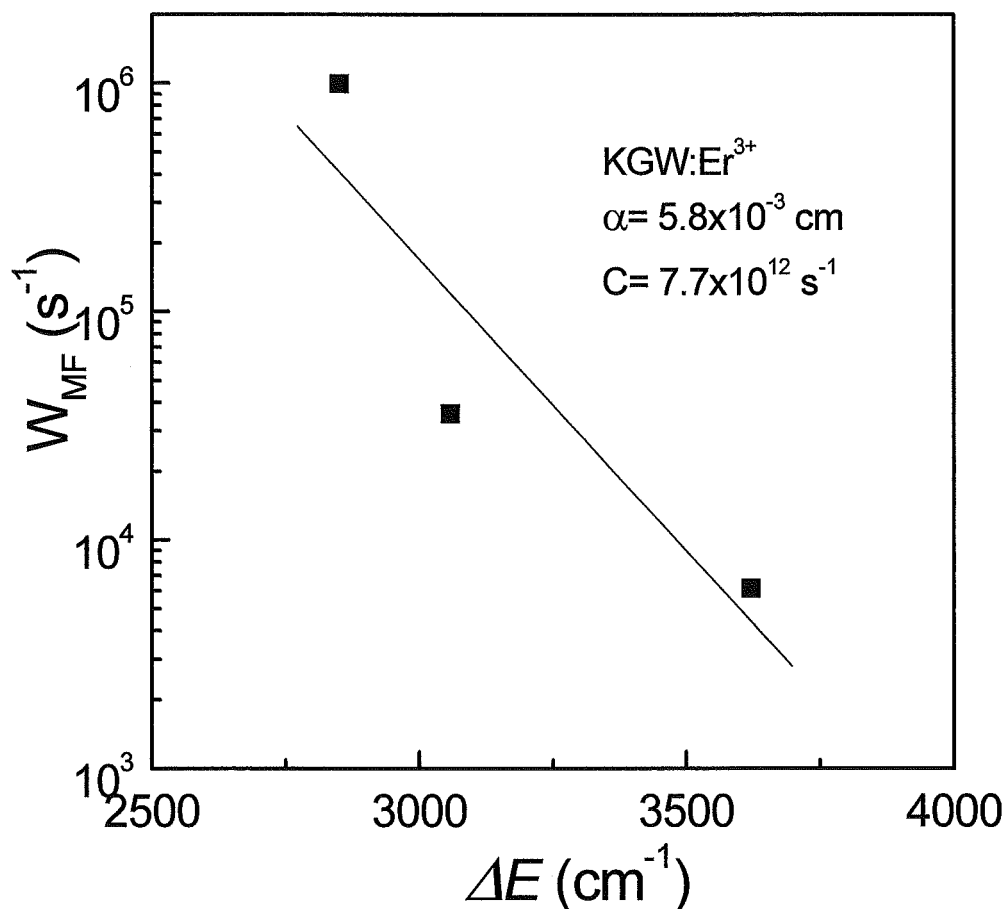


Figura 6.26- Probabilitats de transició multifonònica a 5K de l' Er^{3+} dins la matriu KGW en funció del gap energètic entre multiplets successius energèticament. La línia representa el millor ajust aconseguit.

Dependència amb la concentració

L'excitació i mesura de la luminiscència en regim polsat dels estats $^4\text{S}_{3/2}$ i $^4\text{I}_{9/2}$ es realitza en les mateixes condicions descrites en la secció anterior. S'observa una dependència exponencial simple amb la concentració d'erbi. A l'augmentar la concentració d' Er^{3+} s'observa una reducció de la vida mitjana. Això és degut a la presència de mecanismes de transferència d'energia entre ions erbi. De l'ajust de la figura 6.27 s'extreuen els valors de les vides mitjanes experimentals a temperatura ambient, valen pel $^4\text{S}_{3/2}$ $\tau = 28 \mu\text{s}$ i pel $^4\text{I}_{11/2}$ $\tau = 158 \mu\text{s}$. Aquests valors són de l'ordre d'altres valors observats en diferents matrius cristal·lines.

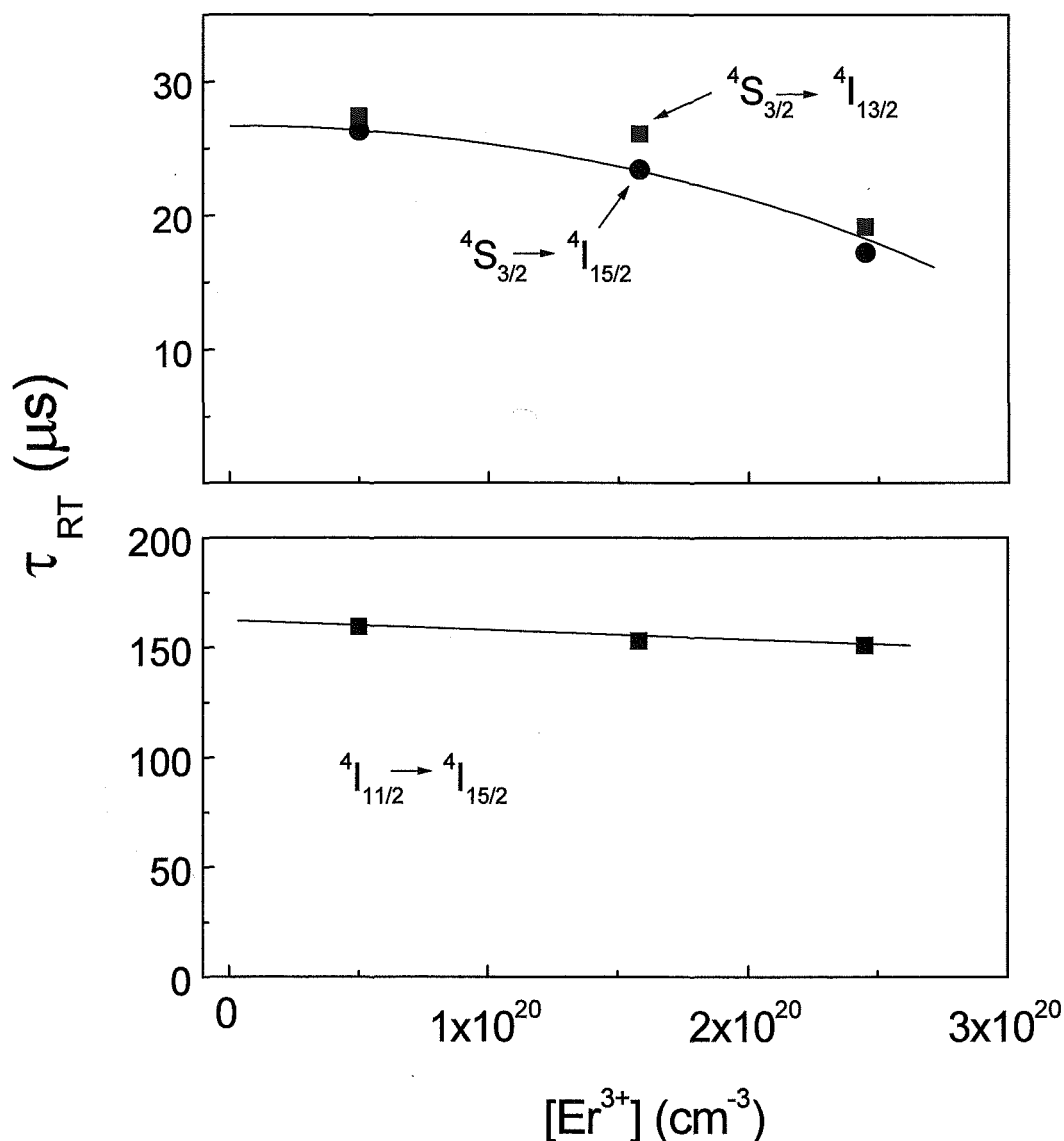


Figura 6.27- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient de l' Er^{3+} per les diferents concentracions. Les línies són els ajustos empírics als valors experimentals.

En el cas del ${}^4\text{F}_{9/2}$, en la mostra de menor concentració d'erbi, ens mostra una exponencial simple, amb un temps de vida mitjana de 1.2 μs , mentre que en les mostres de més concentració d' Er^{3+} , el seu decaïment no és exponencial, mostra el decaïment de dos exponentials simples competitives, que portarien a uns valors de 1.8 i 19 μs . Això podria ser explicat per un fenomen de repoblació d'aquest estat quan tenim alta concentració d'erbi, mitjançant l'ESA. L'excitació del 652.1 nm (15335 cm^{-1}) pobla ${}^4\text{I}_{11/2}$ per una relaxació no radiativa. A partir d'aquest nivell un segon fotó, pot ser absorbit al ${}^2\text{H}_{9/2}$. Llavors en concentracions altes d'erbi, una transferència d'energia ressonant pot poblar el nivell ${}^4\text{F}_{9/2}$ i els multiplets més alts d'energia possibiliten el mecanisme de recargament del ${}^4\text{F}_{9/2}$, això podria ser una possible explicació per l'allargament de la vida mitjana d'aquest estat.

Es resumeixen a la taula 6.27 els valors de les vides mitjanes estudiades en la matriu KGW i en d'altres matrius LES.

Taula 6.27- Vides mitjanes dels principals estats radiatius de l'Er³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.

Matriu		$\tau (^4F_{9/2}) (\mu s)$	$\tau (^4S_{3/2}) (\mu s)$	$\tau (^4I_{11/2}) (\mu s)$	$\tau (^4I_{13/2}) (\mu s)$	Ref.
LaF ₃	77 K	750	1000	11000	13000	[60]
	2%			7	20	[66]
LiYF ₄ (YLF)				4500		[67]
	4.2 K	650	650	7000	14600	[68]
BaYF ₈				5400		[69]
Gd ₂ O ₃	1 %			1.86 ms	6.97 ms	[70]
YAIO ₃ (YAP)	2 %			0.9	5	[71]
				95		[58]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)		258	400	4110	6450	[72]
CaWO ₄ (CWO)			50			[34]
KGW	ErA, 300K	1.2	28	158	--	*
KY(WO ₄) ₂ (KYW)		22.5	22	120	4600	[59]
REVO ₄ (RE=Y i Gd)				28		[73]

6.6- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Tm³⁺ DINS LA MATRIU KGW.

L'ió tuli presenta 3 estats metaestables: ³P₀, ¹D₂ i el ¹G₄. Se li coneix actualment la possibilitat de generació de 11 canals radiatius. Les transicions més laserades del tuli són a 1.9 μm i a 450 nm, tot i que la seva eficiència és pobre [74]. La naturalesa d'aquest ió permet la creació d'esquemes làsers no convencionals: làsers de cascada, cascada creuada i relaxació creuada.

Les emissions radiatives més importants que presenta el tuli són:

- Transició ¹D₂→³F₄ Energia ≅ 22727-21740 cm⁻¹ λ≅ 440-460 nm visible blava
- Transició ¹G₄→³H₆ Energia ≅ 20746-20576 cm⁻¹ λ≅ 482- 486 nm visible blava

Aquestes dues transicions visibles blaves es poden aconseguir amb un esquema de *photon-avalanche upconversion* sota el bombeig a la zona vermella.

- Transició ¹G₄→³F₄ Energia ≅ 16000-14925 cm⁻¹ λ≅ 625 - 670 nm
- Transició ¹G₄→³H₅ Energia ≅ 13333-12422 cm⁻¹ λ≅ 750 - 805 nm
- Transició ³H₄→³H₆ Energia ≅ 12903-12180 cm⁻¹ λ≅ 775 - 821 nm
- Transició ³H₄→³F₄ Energia ≅ 6849-6667 cm⁻¹ λ≅ 1.46 -1.5 μm

Com ja s'ha dit altres vegades, aquesta transició és important per aplicacions com detecció de llum (LIDAR) i comunicacions.

- Transició ¹G₄→³F₃ Energia ≅ 6345-6320 cm⁻¹ λ= 1.58-1.57 μm

• Transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ Energia $\cong 5404-4630 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.85-2.16 \mu\text{m}$

En l'àmbit dels làsers basats en la sensitivització, l'any 1997, amb el monocristall $\text{KGW:Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, s'aconsegueix l'emissió a $1.92 \mu\text{m}$ i $1.93 \mu\text{m}$ amb transicions radiatives del Tm^{3+} [75, 76].

• Transició $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ Energia $\cong 4608-4065 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 2.17 - 246 \mu\text{m}$

Aquesta emissió és útil per detectar espectroscòpicament gasos d'hidrocarburs que absorbeixen al voltant d'aquesta longitud d'ona.

6.6.1- Absorció òptica del Tm^{3+} en el KGW.

La taula 6.28 resumeix les característiques de les mostres KGW:Tm^{3+} estudiades.

Taula 6.28- Descripció de les mostres de KGW:Tm^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

<i>Etiqueta</i>	<i>% en solució</i>	<i>$[\text{Tm}^{3+}]$</i>	<i>Fòrmula estequiomètrica</i>
TmA	0.1%	--	--
TmB	1%	6.90×10^{19}	$\text{KGd}_{0.989}\text{Tm}_{0.011}(\text{WO}_4)_2$
TmC	3%	16.1×10^{19}	$\text{KGd}_{0.974}\text{Tm}_{0.026}(\text{WO}_4)_2$
TmD	5%	25.7×10^{19}	$\text{KGd}_{0.959}\text{Tm}_{0.041}(\text{WO}_4)_2$

S'ha caracteritzat l'absorció a temperatura ambient i sense polaritzar de la mostra TmB i es mostra a la figura 6. 27.

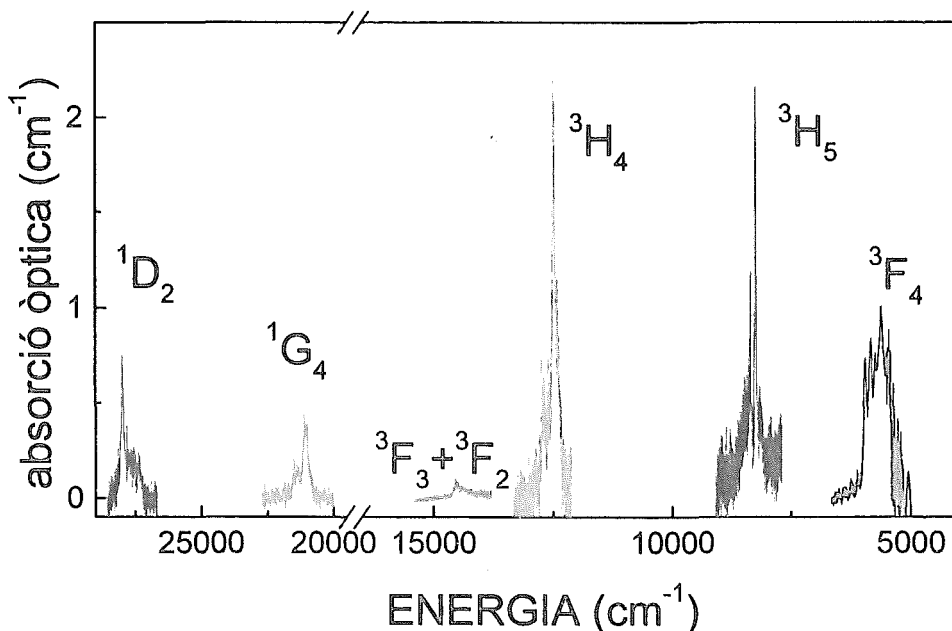


Figura 6.27- Absorció òptica no polaritzada de la mostra TmB a temperatura ambient.

Com es pot observar a la figura anterior, la banda hipersensitiva del tuli (${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$) no destaca per tenir una gran secció eficaç d'absorció en relació a les absorcions òptiques pròpies dels altres lantànids. L'absorció més important la tenim en els multiplets 3H_J .

En aquest dopatge, a temperatura ambient tan sols existeix un solapament de multiplets (${}^3F_3 + {}^3F_2$), però en general les absorcions estan molt separades energèticament, i es detecten gairebé tots els multiplets del tuli en el rang estudiat.

Les mostres de tuli són incolores ja que no predomina cap de les diferents absorcions òptiques.

Per tal de definir les posicions energètiques dels subnivells del tuli, s'ha realitzat l'estudi de l'absorció a baixa temperatura per tal d'evitar la població tèrmica dels subnivells de l'estat fonamental i eliminar part de les vibracions tèrmiques degudes a la temperatura i amb la llum polaritzada, ja que aquest lantànid té un nombre parell d'electrons desaparellats, $4f^{12}$, i per tant les seves transicions òptiques presenten un comportament dicroïc.

En la figura 6.29 es mostra, l'absorció òptica polaritzada a baixa temperatura (6 K).

Les posicions energètiques dels diferents multiplets està d'acord amb el ja trobat amb altres matrius i la seva multiplicitat concorda bastant bé amb l'esperada, suposant un sol entorn pel tuli amb simetria puntual C_2 . No obstant, ja es troba en la bibliografia, que aquest ió pot presentar pics d'origen vibrònic ^[77], per tant, en alguns dels multiplets s'observen més pics dels esperats.

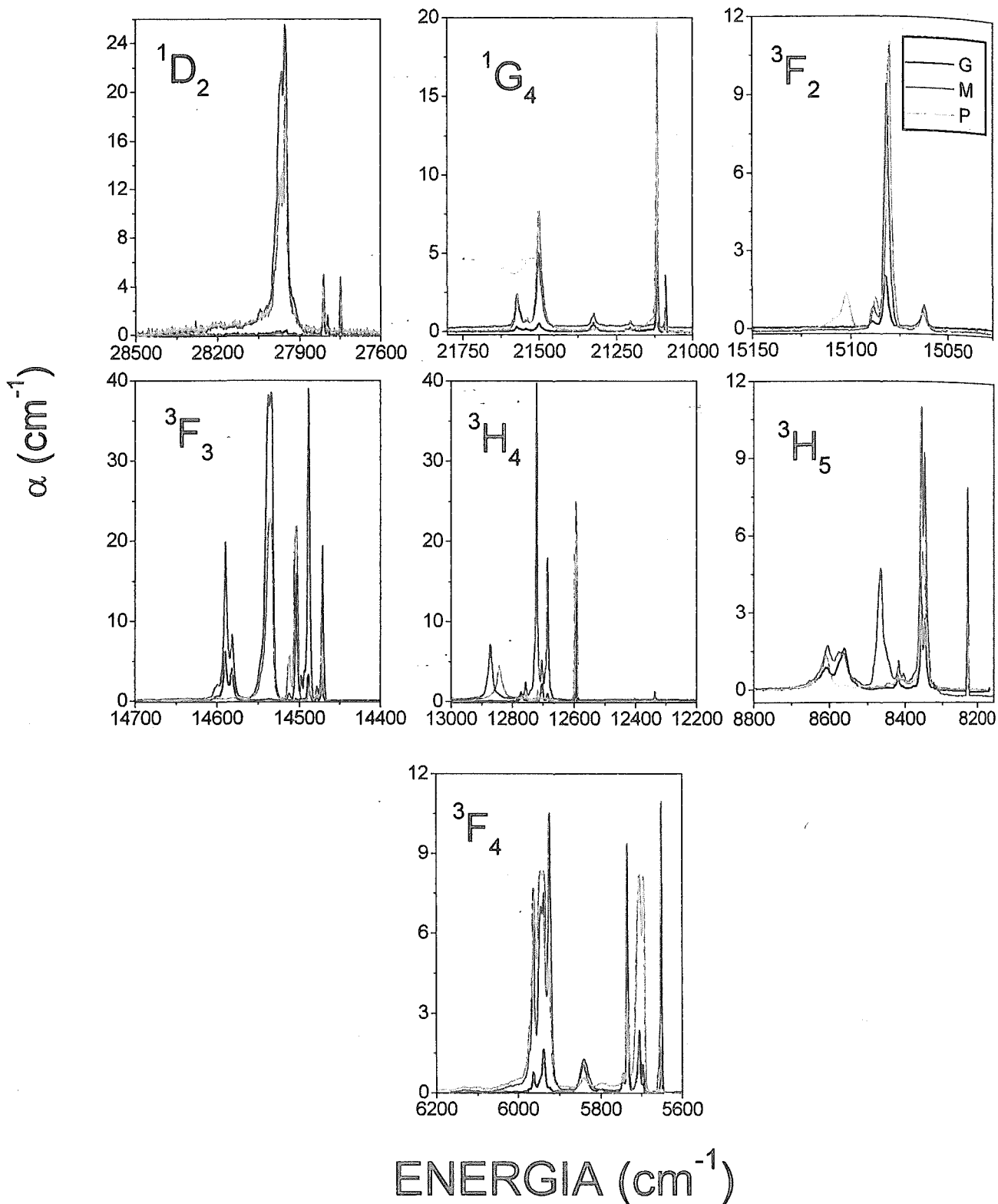


Figura 6.29- Absorció polaritzada de la mostra TmC a 6 K.

S'ha pogut determinar la posició energètica de 62 subnivells del Tm³⁺ en el rang estudiat, que es resumeixen a la taula 6.29.

Taula 6.29- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Tm³⁺ observats a 6 K en la matriu KGd(WO₄)₂.

$2S+1L_J$	Pol	Energia (cm ⁻¹)	$2S+1L_J$	Pol	Energia (cm ⁻¹)
³ H ₆					
³ F ₄	GM	5651.0	³ F ₂	GMP	15063
	P	5695.0		GMP	15082
	P	5705.0		GMP	15089
	GMP	5734.7			
	GM	5742.0	¹ G ₄	GM	21088
	GM	5746.2		GMP	21116
	P	5795.0		GM	21205
	GM	5839.9		G	21219
	MP	5923.5		GMP	21324
	MP	5938.1		GMP	21498
	GM	5946.1		GMP	21542
	GMP	5963.2		GMP	21569
³ H ₅	GMP	8228.5	¹ D ₂	GMP	27749
	GMP	8346.6		GM	27796
	GMP	8356.4		GMP	27811
	M	8403.6		GMP	27949
	GMP	8417.5		MP	27968
	GM	8465.4		G	27975
	P	8550.2		M	28092
	M	8567.6			
	GM	8606.3			
	P	8610.1			
³ H ₄	GMP	12592			
	P	12597			
	GM	12685			
	GM	12703			
	P	12709			
	GMP	12720			
	GMP	12754			
	G	12771			
	P	12842			
	MP	12871			
³ F ₃	GMP	14471			
	GMP	14478			
	GMP	14488			
	GM	14497			
	GMP	14503			
	MP	14512			
	MP	14533			
	GMP	14538			
	GM	14581			

GM	14590
GM	14601

En la bibliografia actual no s'ha trobat cap dada sobre les posicions energètiques del tuli en les matrius KREW.

Alguns dels multiplets mostren menys pics del que s'hauria d'esperar i d'altres presenten més pics. Aquest últims pics addicionals se'ls atribueix o bé un caràcter fotònic o bé un caràcter vibrònic.

El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals; en aquest cas els càlculs de simulació del camp cristal·lí igual no s'han realitzat, i per aquest fet en alguns dels subnivells encara no se'ls hi pot concretar a quina representació irreductible se li associa.

Per tal d'estudiar aquesta posicions energètiques s'ha realitzat l'estudi de l'evolució tèrmica de l'absorció òptica de dos diferents multiplets, 3F_3 i 3H_4 ; es mostra a la figura 6.30 i 6.31. Per la polarització *M* i *G* s'han determinat a 51 cm^{-1} , 81 cm^{-1} i 123 cm^{-1} pics de possible origen fotònic; mentre que per la polarització *P* es troba el primer pic monofotònic a 118 cm^{-1} .

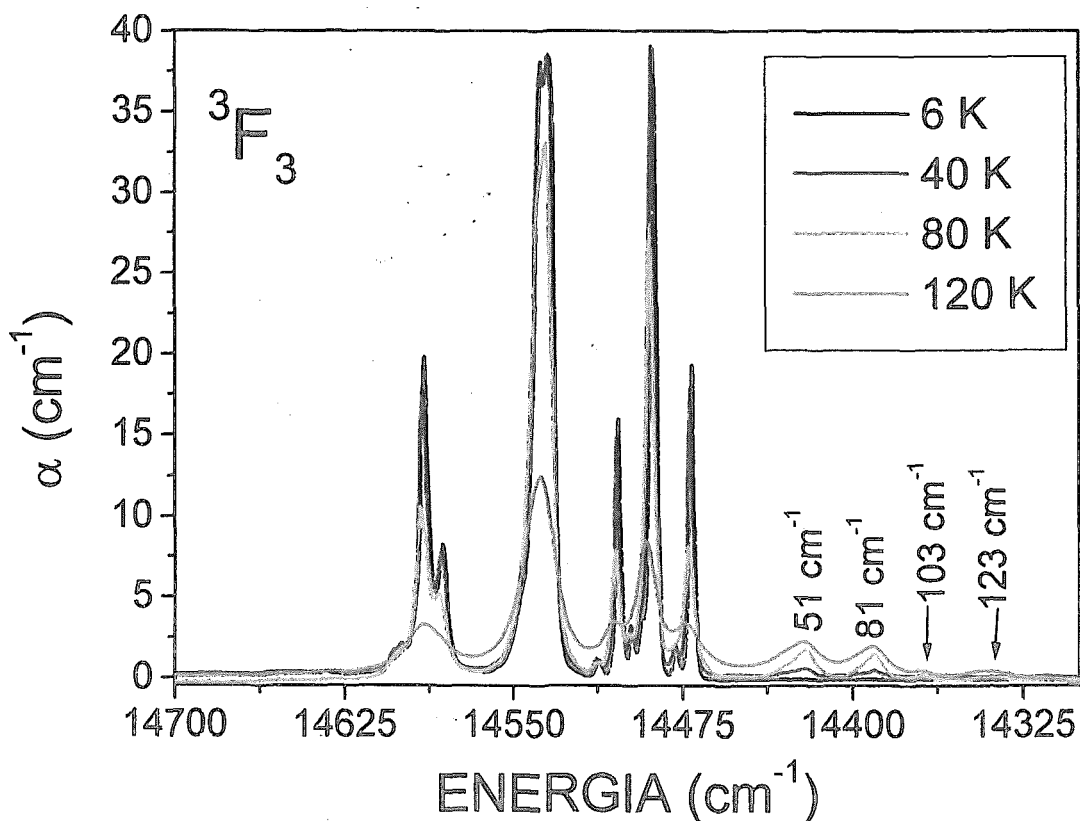


Figura 6.30- Evolució tèrmica de la transició $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ amb la temperatura per la polarització *M* en la mostra TmC.

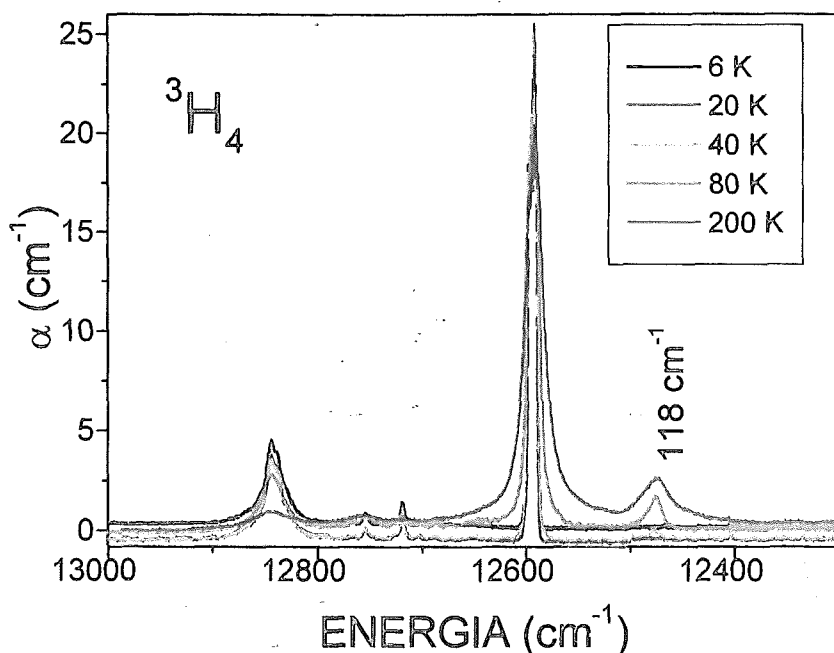


Figura 6.31- Evolució tèrmica de la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ amb la temperatura per la polarització P en la mostra TmC.

6.6.2- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Tm³⁺.

Amb els resultats dels espectres d'absorció amb llum no polaritzada i a temperatura ambient, s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt a la mostra TmC, amb $[Tm^{3+}] = 16.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Per realitzar aquest càlcul s'assumeix l'existència d'un sol centre. La transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, no entra dins el càlcul, ja que presenta una forta contribució magnètica dipolar, a més a més els multiplets 3F_3 i 3F_2 , s'han tractat com si sol fossin un multiplet perquè a temperatura ambient es troben solapats.

Els valors obtinguts es mostren a la taula 6.30.

Taula 6.30- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm³⁺ dins la matriu KGW.

	$\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$	RMS(Δf)
G	0.04	0.07	0.09	3.2 %
M	0.27	0.25	0.11	11.7 %
P	0.12	0.32	0.09	16.4 %
No polaritzat	0.14	0.21	0.10	10.4 %

A la taula 6.31 es resumeixen els paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen el tulí en d'altres matrius LES.

Taula 6.31- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm³⁺ en diferents matrius LES.

Matriu	$\Omega_2 \times 10^{20} (cm^2)$	$\Omega_4 \times 10^{20} (cm^2)$	$\Omega_6 \times 10^{20} (cm^2)$	Ref.
LaF ₃	0.52	0.59	0.22	[27]
LiYF ₄ (YLF)	2.43	1.08	0.67	[78]
BaYbF ₈	1.2	0.94	1.2	[26]
Y ₂ O ₃	4.0	1.5	0.6	[27]
YAlO ₃ (YAP)	0.67	2.30	0.74	[60]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0.89	1.08	0.68	[27]
	0.90	0.70	0.85	[27]
KGW	0.14	0.21	0.10	*
REVO ₄ (RE=Y i Gd)	13.0	6.0	0.082	[79]

Com es pot observar, aquest paràmetres d'intensitat, JO del tuli són molt més menors que els propis dels altres lantànids, aquest efecte s'observa en el KGW, com en la majoria de les altres matrius LES. A partir dels paràmetres Judd-Ofelt determinats és possible fer calcular les forces d'oscil·lador teòriques i comparar-les amb les experimentals igual com s'ha fet amb els anteriors lantànids, aquestes forces d'oscil·lador en el tuli són d'un ordre de magnitud menor que en els altres lantànids. Es mostren a la taula 6.32 aquests valors pel tuli en la matriu KGW.

Taula 6.32- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Tm³⁺ dins el KGW.

$2S+1 L_J$	$f_{ed,exp} \times 10^7$	$f_{ed,teo} \times 10^7$
³ H ₅	1.77	2.00
³ H ₄	5.38	5.23
³ F ₃ + ³ F ₂	4.19	3.92
¹ G ₄	0.91	2.12
¹ D ₂	4.00	4.26

A partir d'aquest paràmetres s'han pogut calcular altres propietats teòriques de la luminiscència com són el temps de vida mitjana radiativa, els coeficients de distribució de la luminiscència i la probabilitat de transició radiativa dels diferents multiplets. Els resultats es troben a la taula 6.33.

Taula 6.33- Propietats radiatives teòriques del Tm³⁺ dins el KGW.

λ (nm)	ENERGIA (cm ⁻¹)	A _{JJ'} (s ⁻¹)	$\beta_{JJ'}$ (%)	τ_{rad} (μ s)	
¹ D ₂ → ¹ G ₄	1453	6880	24.37	0.64	265
³ F ₂	756	13227	210.78	5.59	
³ F ₃	744	13440	111.78	2.96	
³ H ₄	651	15370	467.57	12.42	
³ H ₅	507	19703	42.24	1.12	
³ F ₄	448	22334	658.76	17.5	
³ H ₆	358	27933	2248.52	59.74	
¹ G ₄ → ³ F ₂	1575	6347	3.35	0.76	229
³ F ₃	1524	6560	8.64	1.98	
³ H ₄	1178	8490	4.70	1.07	
³ H ₅	780	12823	93.48	21.44	
³ F ₄	647	15454	156.59	35.92	
³ H ₆	475	21053	169.09	38.79	
³ F ₂ → ³ F ₃	46948	213	0	0	467
³ H ₄	4666	2143	0.69	0.32	
³ H ₅	1544	6476	37.75	17.63	
³ F ₄	1098	9107	74.47	34.79	
³ H ₆	680	14706	101.12	47.24	
³ F ₃ → ³ H ₄	5181	1930	0.10	0.01	198
³ H ₅	1597	6263	33.49	6.63	
³ F ₄	1124	8894	65.97	13.06	
³ H ₆	690	14493	405.20	80.27	
³ H ₄ → ³ H ₅	2308	4333	6.70	1.87	279
³ F ₄	1436	6964	14.88	4.15	
³ H ₆	796	12563	336.45	93.97	
³ H ₅ → ³ F ₄	3801	2631	0.99	2.53	255
³ H ₆	1215	8230	38.08	97.46	
³ F ₄ → ³ H ₆	1786	5599	13.64	100	732

6.6.3- Mesures de les vides mitjanes del Tm³⁺ dins la matriu KGW.

S'han estudiat les vides mitjanes experimentals a temperatura ambient de l'estat metaestable ¹G₄ enfront la concentració de Tm³⁺.

Dependència amb la concentració

El multiplet ¹G₄ s'excita a 475 nm i es recull l'emissió a 647 nm en el cas de la transició ¹G₄ → ³F₄ i a 475 nm en la transició ¹G₄ → ³H₆. En l'estat ¹G₄ s'observa un decaïment exponencial simple en totes les mostres de diferents concentracions de Tm³⁺ estudiades. S'observa una

reducció de la vida mitjana amb l'increment de concentració. Això és degut a la presència de mecanismes de transferència d'energia entre ions tuli. Els valors observats són de l'ordre dels observats en d'altres matrius cristal·lines. A la figura 6.32 es mostra gràficament la dependència de la vida mitjana experimental en relació amb la concentració i a la taula 6.34 es resumeixen els valors d'aquesta vida mitjana en altres matrius LES, valors trobats a la bibliografia.

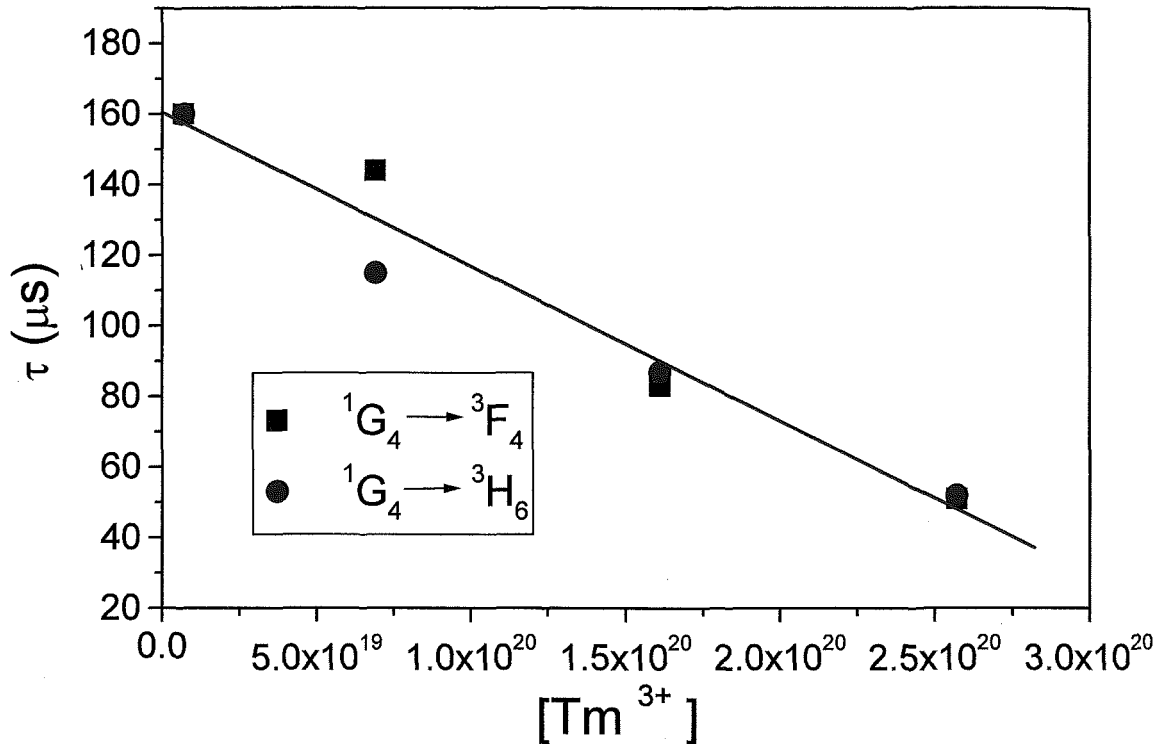


Figura 6.32- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient del tuli per les diferents concentracions. Les línies són els ajustos empírics als valors experimentals.

Taula 6.34- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Tm^{3+} en la matriu KGW i en altres matrius LES.*
 valors determinats en el present treball.

Matriu		$\tau(^1G_4)$ (μs)	Ref.
LiYF ₄ (YLF)	1%	150	[80]
Y ₂ O ₃	0.5%	258	[81]
YAlO ₃ (YAP)	5%	23	[82]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	1%	70	[82]
LiNbO ₃	0.55%, RT	103	[83]
CaWO ₄ (CWO)		125	[34]
KGW	TmA, RT	160	*

6.7- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Yb³⁺ DINS LA MATRIU KGW.

El ió iterbi sol presenta un estat metaestable $^2F_{5/2}$. El ió Yb³⁺, des del punt de vista de les seves aplicacions làser és un ió prometedor en làsers d'estat sòlid a la zona espectral IR ($\approx 1 \mu\text{m}$).

El desenvolupament dels làsers basats en Yb³⁺ està limitat per les seves característiques d'absorció, la seva zona de bombeig es situa al voltant de 900-1000 nm (IR pròxim); en aquesta zona poden ser utilitzats els làsers de diode InGaAs, però són necessàries altes intensitats de saturació per obtenir condicions de bombeig òptimes dificultoses d'aconseguir amb aquest tipus de bombeig.

Gràcies a la seva estructura bi-nivell electrònica, no existeixen estats excitats superiors al $^2F_{5/2}$, aquest fet elimina la possibilitat de processos competitius com serien l'ESA i els processos de *upconversion*, per tant s'eliminen possibles fonts de pèrdues d'energia en els processos làsers basats en l'ió Yb³⁺. A causa del seu bombeig directe dins l'estat excitat i per les seves negligibles pèrdues no-radiatives, la generació de calor al material dopat amb iterbi és molt petita.

Les mostres d'iterbi són incolores perquè no tenim cap transició òptica en la zona del visible.

A més a més té altres avantatges en front els demés lantànids susceptibles de laserar en la zona la voltant de 1 micra, com que el temps de vida mitjana és bastant més llarg en l'iterbi que en els altres lantànids en cristalls matrius similars i presenta a més a més un reduït defecte quàntic entre absorció i emissió.

L'emissió radiativa de l'iterbi és la transició $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ amb una energia al voltant de 10000-11111 cm^{-1} i amb una longitud d'ona de $\lambda=900-1000 \text{ nm}$. L'efecte làser de l'ió Yb³⁺ s'aconsegueix amb un esquema de quasi quatre nivells, gràcies al desdoblament dels estats múltiples $^5F_{5/2}$ i el $^2F_{7/2}$. Són òptims, doncs, com a matriu del Yb³⁺, aquells materials que garanteixen un desdoblament ampli degut al camp cristal·lí a l'estat $^2F_{7/2}$ i un elevats coeficients de distribució de la luminiscència als components més elevats d'aquest multiplet.

Es troba en moltes matrius, l'iterbi Yb³⁺ com a ió sensitivitzador de l'Er³⁺. Això es deu a que l'erbi té absorcions dèbils a les zones possibles de ser bombejades per làser de diode, mentre que l'iterbi té una gran absorció en el rang de 900-1000 nm.

En les matrius tungstats estudiades en aquest treball, ja s'ha aconseguit l'acció làser a mode continu (CW) del KGW:Yb³⁺. L'any 1997 s'aconsegueix l'acció làser a temperatura ambient en mode continu del KGW:Yb³⁺ a 1.025 μm , 9756 cm^{-1} amb el bombeig del làser de Ti:Zàfir i també del làser de diode ^[84].

6.7.1- Absorció òptica de l' Yb^{3+} en el KGW.

S'ha estudiat l'espectroscòpia del KGW dopat amb iterbi en les mostra amb un rang de concentració de l'ió iterbi, $[\text{Yb}^{3+}] = 4.73 \times 10^{19} - 24.9 \times 10^{19}$ àtoms/cm³. Es resumeix i s'etiqueten les mostres a la taula 6.35.

Taula 6.35- Descripció de les mostres de $\text{KGW}:\text{Yb}^{3+}$ que s'han estudiat espectroscòpicament.

Etiqueta	% en solució	$[\text{Yb}^{3+}]$	Fòrmula estequiomètrica
YbA	1%	4.53×10^{19}	$\text{KGd}_{0.993}\text{Yb}_{0.007}(\text{WO}_4)_2$
YbB	3%	14.4×10^{20}	$\text{KGd}_{0.977}\text{Yb}_{0.023}(\text{WO}_4)_2$
YbC	5%	24.9×10^{20}	$\text{KGd}_{0.961}\text{Yb}_{0.039}(\text{WO}_4)_2$

L'espectre realitzat a temperatura ambient i sense polaritzar en la mostra YbA, que es mostra a figura 6.33, mostra l'absorció característica de l'únic multiplet excitat de l'iterbi.

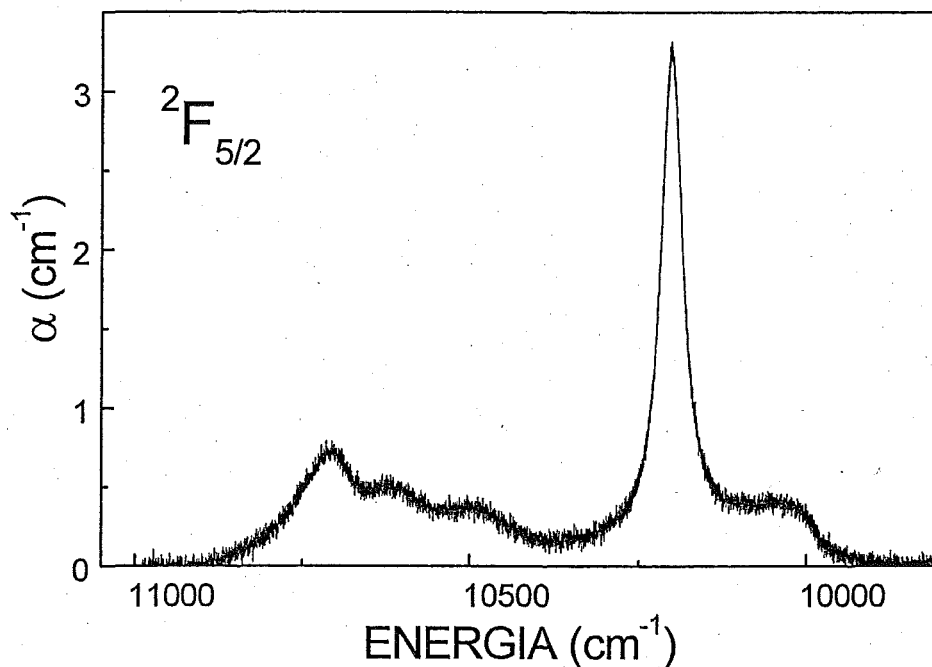


Figura 6.33- Absorció no polaritzada de la mostra YbA a temperatura ambient.

Com ja s'ha dit anteriorment, l'iterbi té un sol estat excitat, el ${}^2F_{5/2}$; degut al simetria puntual del lloc de l'iterbi (C_2 , com tots els anteriors dopatges) i el nombre imparell d'electrons de la capa f mig plena, $4f^{13}$, el desdoblament esperat del terme és de tres doblets de Kramer.

Igual que en els anteriors dopatges, per tal de datar energèticament els subnivells Stark, s'han realitzat les mesures d'absorció òptica a baixa temperatura per tal de no provocar efectes

tèrmics que emmascarin aquesta posició. Es mostren els espectres polaritzats i a la temperatura de 5 K a la figura 6.34.

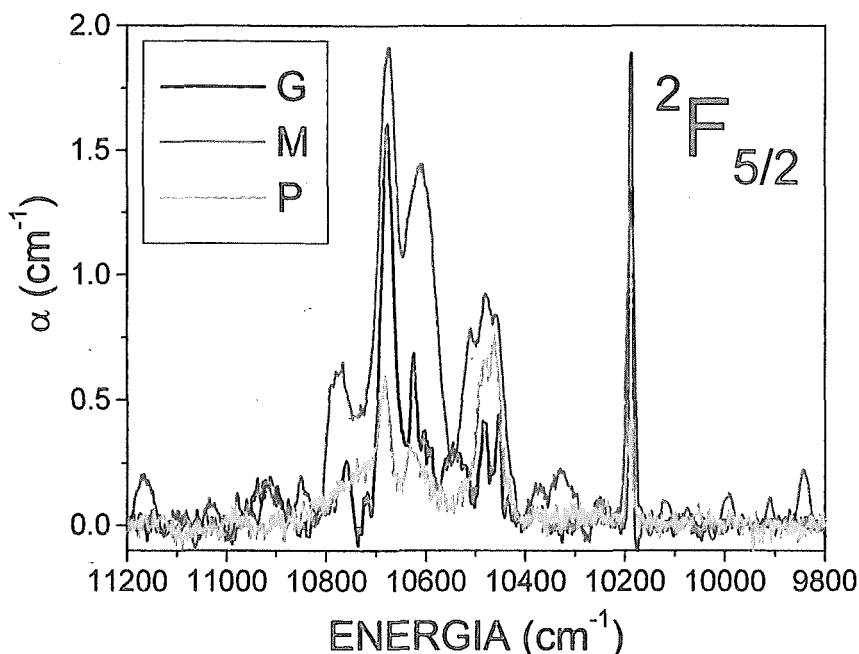


Figura 6.34- Absorció polaritzada de la mostra YbA a baixa temperatura (6 K).

Tot i que s'ha publicat, a partir dels resultats d'aquest treball, que la raó d'aquest pics extrems podria ser la presència de diferents llocs d'iterbi; actualment es creu que la raó més probable és que són pics deguts a la interacció electrò-fonó de la xarxa, interaccions molt habituals en aquest ió ja reportades en d'altres matrius [85,86,87,88]. I a més a més, degut a que el llarg d'aquest treball s'ha demostrat que totes els altres lantànids estudiats praseodimi, holmi, erbi i tuli, no presenten multiplicitat de llocs dins l'estructura.

A la taula 6.36 es mostra l'*splitting* de l'iterbi en la matriu KGW. Com en el cas de l'erbi que també es tenen nombre imparell d'electrons desaparellats, el nombre i la posició dels pics no varia amb la direcció de la polarització amb la qual es realitza la mesura, sinó que l'anisotropia queda reflectida per la diferent àrea d'absorció i diferent *FWHM* del pic. Per tant les tres transicions als tres diferents dobles de Kramer es donen en les tres polaritzacions, tot i que tindran diferents característiques, és a dir, diferent secció eficaç d'absorció.

Taula 6.36- Subnivells energètics (en cm^{-1}) del Yb^{3+} observats a 6 K en la matriu $KGd(WO_4)_2$.

$2S+1L_J$	ENERGIA (cm^{-1})
$^2F_{7/2}$	---
$^2F_{5/2}$	10196
	10491
	10688

6.7.2- Paràmetres radiatius del KGW:Yb³⁺.

A causa de la impossibilitat de calcular els paràmetres Judd-Ofelt de l'iterbi de la manera com s'ha fet en els altres lantànids, s'han intentat calcular els paràmetres radiatius de l'iterbi: probabilitat de transició radiativa i vida mitjana radiativa, a partir de l'expressió proporcionada per Weber l'any 1971 ^[89],

$$A_{JJ'} = \frac{g_f 8\pi n^2 c}{g_i N \lambda^4} \Gamma \quad (\text{eq. 6.58})$$

On g_f i g_i són les degeneracions dels diferents multiplets, en aquest cas 4 i 3 respectivament, N és la concentració de l'ió actiu, n és l'índex de refracció i Γ és l'absorció òptica integrada. Per tant sabent les absorcions integrades per cada polarització, calculades a partir de l'absorció òptica a temperatura ambient de la mostra YbA, es pot calcular que $A_{JJ'}$ és de 3911 s⁻¹ pel l'iterbi en el KGW, i això li proporciona una vida mitjana de 355 μs.

A la taula següent, veiem alguns dels valors de vides mitjanes de l'iterbi en diferents matrius significatives.

Taula 6.37- Vides mitjanes del Yb³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.

Matriu		τ (² F _{5/2}) (μs)	ref.
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)		1080	[90]
LiNbO ₃	1%	340	[91]
CaWO ₄ (CWO)		3000	[34]
KGW	YbA, RT	355	*
KY(WO ₄) ₂	0.5 %	320	[92]
		850	[84]
		600	[93]

BIBLIOGRAFIA

- [1] Van Vleck J.H., *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 67.
- [2] Broer L.J.F., Gorter C.J. i Hoogschangen J., *Physica* **11** (1945) 231.
- [3] Görrler-Walrand i Binnemans, K. "Spectral intensities of f-f transitions" Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol 25.
- [4] Judd, B.R. *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- [5] Judd, B.R. *J. Chem Phys* **70** (1979) 4830.
- [6] Weber M.J., Matsinger B.H., Donlan V.L. i Surratt G.T. *Journal of Chemical Physics.* **57** (1972) 562.
- [7] Walsh B.M., Barnes N.P. i Dibartolo B. *Journal of Applied Physics.* **83** (1998) 2772.
- [8] Kaminskii, A.A. "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes" (1996) CRC Press Inc.
- [9] Inokuti M. i Hirayama F. *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1978.
- [10] Simons D.R., Faber A.J. i de Waal H. *Opt. Lett.* **20** (1995) 3203.
- [11] Takebe H., Yoshino K., Murata T., Morinaga K., Hector J., Brocklesby W.S., Hewak D.W., Wang J. i Payne D.N. *Applied Optics.* **36** (1997) 5839.
- [12] Nishida, Y. *IEEE Journal Of Quantum Electronics.* **34**, (1998) 1332.
- [13] Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Li L., Kutnetsov F.A. i Pavlyuk A.A. *Quantum Electronics* **26** (1996) 1.
- [14] Kaminskii A.A., Bagaev S.N. i Pavlyuk A.A. *Physica.Status.Solidi.A Applied.Research.* **151** (1995) K53.
- [15] Kuleshov N. V., Shinkevich A. S., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Danger T., Sandrock T. i Huber G. *Opt. Mater.* **5** (1996) 111.
- [16] Mironov, V.S. i Li, L.E. *Journal Of Alloys.And.Compounds.* **279** (1998) 83.
- [17] Zaldo C., Rico M., Cascales C., Pujol M. C., Massons J., Aguiló M, Díaz F. i Porcher P. *J. Phys. Condens Matter.* **12** (2000) 8531.
- [18] Savoini B, Muñoz Santiuste J.E i Gonzalez, R. *Physical.Review.B* **56** (1997) 5826.
- [19] De Mello-Donagá C., Meijerink A. i Blasse G., *J.Phys.Chem Sol.* **56** (1995) 673.
- [20] Weber M.J. *J.Chem. Phys.* **48** (1968) 4774.
- [21] Aumüller G.C., Kostler W., Grabmaier B.C. i Frey R. *J. Phys. Chem Solids* **55** (1994) 767.
- [22] Goldner P. i Auzel F. *J. Appl. Phys.* **89** (1996) 7972.
- [23] Kornienko A.A., Kaminskii A.A. i Dunina E.B. *Phys. Status Solidi b* **157** (1990) 267.
- [24] Leavitt R.P. i Morrison C.A. *J. Chem Phys.* **73** (1986) 749.
- [25] Adam J.A., Silbey W.A. i Gabbe D.R., *J. Lumin.* **33** (1985) 391.
- [26] Antipenko B.M. *Opt. Spektrosk.* **56** (1984) 72.
- [27] Morrison C.A. i Leavitt R.P. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Editat per K.A. Gschneidner, Jr. i L. Eyring. North Holland Publishing Company, (1982).
- [28] Reisfeld R. *Colloq. Int. CNRS* **255** (1976) 149.

- [29] Malta O.L., Gouveia E.A. i DeSa G.F. *J. Lumin.* **31/32** (1984) 225.
- [30] Dornauf H. i Heber J. *J. Lumin.* **22** (1980) 1.
- [31] Laroche M., Braud A., Girard S., Doualan J.L., Moncorge R., Thuan M., Merkle L.D. *J. Opt. Soc. Am. B* **16** (1999) 2269.
- [32] Lorenzo A., Bausà L.E., Voda M. i Garcia Sole J. *J. Phys. (France) IV* **4** (1994) C4-381.
- [33] Lorenzo A., Bausà L.E. i Garcia Sole J. *Physical.Review.B* **51** (1995) 16643.
- [34] Gaft M., Panczer G., Uspenky E. i Reisfeld R. *Mineralogical Magazine.* **63** (1999) 199.
- [35] Wegh R.T., Donker H., Meijerink A., Lamminmäki R.J. i Hölsä J. *Physical Review B.* **56** (1997) 13841.
- [36] Brixner L.H., Blasse G. *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 283.
- [37] Zhang X., Liu X.G., Jouart J.P. i Mary G. *Journal Of Luminescence.* **78** (1998) 289.
- [38] Zhang X., Liu X., Jouart J.P. i Mary G. *Chemical.Physics.Letters.* **287** (1998) 659.
- [39] Patel D.N., Reddy B.R. i Nashstevenson S.K. *Optical. Materials.* **10** (1998) 225.
- [40] Malinowski M., Piramidowicz R., Frukacz Z., Chadeyron G., Mahiou R. i Joubert M.F. *Optical Materials* **12** (1999) 409.
- [41] Martin I.R., Rodriguez V.D., Lavin V. i Rodriguez Mendoza U.R. *Journal of Alloys.and.Compounds.* **277** (1998) 345.
- [42] Reddy B.R.,Stevenson S.N., Venkateswasru P., *J. Opt. Soc. Am. B* **11** (1994) 923.
- [43] Kaminskii A.A. i Pavlyuk A.A. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* (1977) 482.
- [44] Kaminskii A.A., Butaeva T.I., Kevorkov A.M., Fedorov A.V., Petrosyan A.G., Gritsenko M.M. *Inorg.Mater. (USSR)* **12** (1976) 1238.
- [45] Kaminskii A.A., Butaeva T.I., Ivanov A.O.,Mochalov I.V., Petrosyan A.G., Rogov G.I,Fedorov V.A.. *Zh. Tekh. Fiz. Pis'ma* **2** (1976) 787.
- [46] Kaminskii A.A.,Shultze D., Hermoneit B., Sarkisov S.E., Li L., Bohm J., Reiche P., Ehlert R., Mayer A.A., Lomonov V.A, Balashov V.A. *Phys. Status Solidi (a)* **33** (1976) 737.
- [47] Sousa J.M., Salcedo J.R. i Kuzmin V.V. *Applied.Physics.B Lasers.and.Optics.* **64** (1997) 25.
- [48] Johnson L.F.i Guggenheim H.J. *IEEE. J.Quantum Electron.* **10** (1974) 442.
- [49] Kaminskii A.A., Pavlyuk A.A., Butaeva T.I., Fedorov K.N., Balashov I.F., Berenberg V.A. i Lyubchenko V.V. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* (1977) 1541.
- [50] Kaminskii A.A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15** (1979) 1028.
- [51] Moine B., Brenier A. i Pedrini C. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **25** (1989) 88.
- [52] Tkachuk A.M., Khilko A.V. i Petrov M.V. *Opt. Spektrosk.* **58** (1985) 91.
- [53] Tkachuk A.M. "Spectroscopy of Crystals". Ed. By A.A. Kaplayanskii (Nauka, Leningrad, 1985).
- [54] Antipenko B.M. i Yu. V. Tomachevich. *Opt. Spektrosk.* **44** (1978) 272.
- [55] Lorenzo A., Bausa L.E., Garcia J.A.S. i Sole, J.G. *Journal of Physics. Condensed. Matter.* **8** (1996) 5781.
- [56] Stevens S.B., Morrison C.A., Allik T.H., Rheingold A.L. i Haggerty B.S. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7386.
- [57] Heuman E., Ledig M., Ehart D., Seeber W., Duczynski E.W., Heide H. J.V.D. i Huber, G. *Applied.Physics.Letters.* **52** (1988) 255.

- [58] Payne S.A., Smith L.K. i Krupke W.F. *Journal of Applied Physics*. **77** (1995) 4274.
- [59] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V., Mikhailov V.P., Kornienko A.A., Dunina E.B., Hartung S., Huber G. J. *Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 1205.
- [60] Weber M.J. *Phys. Rev.* **157** (1968) 262.
- [61] Hubert S., Meichenin D., Zhou B.W., i Auzel F. *J. Lumin.* **50** (1991) 7.
- [62] Macfarlane R.A. "Advanced Solid-State lasers" Ed. by L.L.Chase i A.A. Pinto (OSA, Washington, D.C. 1992).
- [63] Weber M.J., Varitimos T.E., Matsinger B.H. *Phys. Rev. B* **8** (1973) 47.
- [64] Kaminskii A.A., Kornienko A.A. i Chernatov M.I. *Phys. Status Solidi (b)* **134** (1986) 717.
- [65] Dominiak-Dzik G., Golab S., Pracka I. i Ryba-Romanowski W. *Appl. Phys.* **A58** (1994) 551.
- [66] Tkachuk A.M., Petrov M.V. *Opt. Spektrosk.* **45** (1978) 147.
- [67] Li C., Guyot Y., Linares C., Moncorge R. i Joubert M.F. OSA. Proceedings on Advanced Solid State Lasers, edited by A.A. Pinto i T.Y. Fan (Optical Society of American. Washington DC 1993).
- [68] Renfro G.M., Windscheif J.C., Sibley W.A. i Belt R. *J. Lumin.* **22** (1980) 51.
- [69] Kaminskii A.A., Sobolev B.P., S.E. Sarkisov, G.A. Denisenko, V.V. Ryabchenkov, V.A. Fedorov i T.V. Uranova. *Inorg. Mater.* **18** (1982) 402.
- [70] Brenier A. *Chemical Physics Letters*. **290** (1998) 329.
- [71] Kaminskii A.A., Ivanov A.I., Sarkisov S.E. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **71** (1976) 984.
- [72] Luo L.G., Tee T.J. i Chu P.L. *Journal of the optical society of America B Optical Physics*. **15** (1998) 972.
- [73] Lupei A., Lupei V., Georgescu S., Ursu I. Zhekov V.I., Murina T.M. i Prokhorov A.M. *Phys. Rev B*. **16** (1990) 10923.
- [74] Ryba Romanowski, W., Golab, S., Sokolska, I., Dominiak Dzik, G., Zawadzka, J., Berkowski, M., Fink Finowicki, J. i Baba, M. *Applied Physics B Lasers and Optics*. **68** (1999) 199.
- [75] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev S.N. i Ueda K. *Optical Review*. **4** (1997) 309.
- [76] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev Sn i Ueda, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters*. **36** (1997) L107.
- [77] Ellens A., Schenker S., Meijerink A. i Blasse G. *Journal of luminescence* **69** (1996) 1.
- [78] Dulick M., Faulkner G.E., Cockroft N.J. i Nguyen D.C. *J. Lumin.* **48-49** (1991) 517.
- [79] Ohta K., Saito H., Obara M i Djeu N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1651.
- [80] Manaa H., Wiedemann V, Moncorgé R., Koselja M., Souriau J.C., *J. Phys. IV, Colloque C 4* (1994) 501.
- [81] Martin I.R., Goutaudier C., Guy S., Guyot Y., Boulon G. i Cohen-Adad M.T. *Physical Review B-Condensed Matter* **60** (1999) 7252.
- [82] Heine F., Ostroumov V., Heumann E., Jensen T., Huber G., Chai B.T.H., OSA *Proc. Adv. Solid-State Lasers* **24** (1995) 77.
- [83] Tesis doctoral M.L. Nuñez U.A.M. (1995)

- [84] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Heumann E., Jensen T., Dening A. i Huber, G. *Applied Physics B Lasers And Optics*. **64** (1997) 409.
- [85] Hehlen M.P., Kuditcher A., Rand S.C. i Tischler M.A. *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4886.
- [86] Lupei A., Enaki V., Lupei V., Presura C. i Petraru A. *Journal of Alloys and Compounds*. **275-277** (1998) 196.
- [87] Lupei A., Lupei V., Enaki V., Presura C. i Petraru A. *Spectrochimica Acta Part A* **55** (1999) 773.
- [88] Acevedo R., Tanner P.A., Meruane T. i Poblete V. *Physical Review B*, **54** (1996) 3976.
- [89] Weber M.J. *Phys. Rev. B*. **4** (1971) 9
- [90] DeLoach L. D., Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L. i Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.* **29** (1993) 1179.
- [91] Cantelar E., Cussó F. *Appl. Phys. B* **69** (1999) 29.
- [92] Métrat G., Boudelle M., Muhlstein N., Brenier A. i Boulon G. *Journal of Crystal Growth* **197** (1999) 883.
- [93] Kulezhov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V., Mikhailov V.P. i Huber G. *Opt. Lett.* **22** (1997) 1319.

Les conclusions més rellevants que extraiem del present treball són les següents:

- El $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ és un solvent adequat per el creixement del material $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ i també per les seves substitucions amb ions lantànids. S'ha delimitat la composició del binari solut –solvent que permet obtenir monocristalls de les característiques i de la fase desitjades. La relació solut/solvent idònia per dur a terme els corresponents creixements és de 10-15% molar solut /90-85 % molar solvent.
- Amb les caracteritzacions dels coeficients de distribució dels diferents dopatges a través de les anàlisis per EPMA, s'ha pogut constatar la facilitat de dopar aquest material amb lantànids, assolint amb tots els dopatges estudiats uns coeficients de distribució alts.
- S'ha assolit realitzat un coneixement exhaustiu de l'estructura del KGW. S'ha resolt l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X de monocristall, determinant en detall les distàncies interatòmiques i els diferents entorns dels cations de l'estructura. Aquest estudi ha servit de base, per un posterior estudi qualitatiu que ens relaciona les cares presents de la morfologia dels monocristalls obtinguts amb la seva estructura, ajudant-nos de la teoria dels PBCs.
- Els monocristalls obtinguts amb la metodologia de creixement aplicada, TSSG-slow cooling amb els paràmetres de creixement descrits en el present treball, presenten un grau de perfecció i qualitat cristal·lina òptimes per les possibles aplicacions tècniques i tecnològiques posteriors. En resum, la metodologia de creixement descrita i estudiada en el present treball, descriu una forma òptima i econòmica d'obtenir aquests materials amb la qualitat desitjada.
- S'ha caracteritzat tèrmicament la matriu, descrivint el tensor tèrmic de dilatació lineal. Aquests valors són importants en el moment d'inserir el KGW en un dispositiu làser, on estarà sotmès a un procés de calentament sota el procés de bombeig. El fet de tenir una marcada anisotropia, donada per la seva naturalesa monoclínica, fa molt útil i necessari aquest tipus d'anàlisis.
- Al igual que la seva caracterització tèrmica, s'ha fet un estudi exhaustiu de les seves característiques òptiques. S'ha delimitat la seva banda de transparències, la que ens assegura una transparència a les zones espectrals utilitzades per bombeig i emissió posterior.

- La caracterització del tensor òptic, situant els seus eixos òptics principals respecte els eixos cristal·logràfics a temperatura ambient, ens ha permès realitzar estudis posteriors de absorció òptica polaritzada amb la llum polaritzada paral·lela en aquestes direccions característiques del cristall. A més a més, donada la seva naturalesa monoclínic, s'ha caracteritzat com aquest tensor òptic rotar al llarg de l'espectre.

- La caracterització espectroscòpica dels diferents lantànids introduïts com a dopatge, permet estudiar la seva absorció òptica, delimitar quines poden ser les seves possibles fonts de bombeig i en quines condicions. El estudi de les emissions, ens dóna la base per saber quines són les possibles emissions làsers que podem esperar del KGW:Ln³⁺. I els diferents estudis de Judd-Ofelt, vides mitjanes i processos no radiatius, ens permeten preveure les característiques d'aquestes emissions làser, coneixent les seves vides mitjanes ens permet saber quins són els estats més susceptibles de bombejar i la possible eficiència quàntica en el procés de bombeig.

Es conclou d'aquest estudi, que el KGW:Ln³⁺, presenta gran potencialitat de ser laserat en un ampli rang espectral des d'emissions visibles i infraroges, i un rang ampli de bombeig cobert per els sistemes de bombeig existents i utilitzats en l'actualitat.

- Per tant, en resum, el KGW és una matriu làser d'estat sòlid que presenta unes bones característiques fisico-químiques com matriu per làser d'estat sòlid i el seu dopatge amb Ln³⁺, dóna a priori un ampli rang d'obtenció de radiació làser.