

## Growth, optical characterization, and laser $\mu\text{m}$ operation of epitaxial Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composites with monoclinic structure

A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, and F. Diaz<sup>a)</sup>

Grup de Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, Plaça Imperial Tàrraco, 1, 43005 Tarragona, Spain

U. Griebner,<sup>b)</sup> R. Grunwald, and V. Petrov

Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, 12489 Berlin, Germany

(Received 29 December 2003; accepted 4 September 2004)

Epitaxial monoclinic double tungstate laser crystals were grown with high crystalline quality. Based on these Yb-doped composites, laser operation was demonstrated. Continuous-wave laser emission of a Yb:KYW/KYW crystal was achieved at 1030 nm. The 25- $\mu\text{m}$ -thin Yb:KYW layer was pumped at wavelengths near 980 nm by a Ti:sapphire laser. A maximum output power of 40 mW was obtained at room temperature. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1814426]

Yb-doped materials are well suited for building simple and robust diode-pumped lasers in the 1  $\mu\text{m}$  spectral range<sup>1</sup> which have proved their potential in high power operation.<sup>2</sup> The attraction of Yb-doped materials are their small quantum defect and the absence of excited state absorption, upconversion processes, cross relaxation, and concentration quenching. Moreover, the broad absorption bands of these laser materials are covered by high-power InGaAs laser diodes that permit efficient pumping. The small Stokes shift ( $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ) between absorption and emission reduces the thermal load and increases the laser efficiency.

The magnitudes of the Yb<sup>3+</sup> absorption and emission cross-section peaks strongly depend on the chosen laser host material. The Yb-doped monoclinic low temperature phases of the double tungstates KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYW) and KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KGW) stand out because of their large absorption and emission cross sections.<sup>3</sup> Comparative studies based on the spectroscopic characteristics predicted that they are one of the most promising representatives of this class of materials.<sup>4</sup> KYW can incorporate higher concentrations of Yb<sup>3+</sup> ions than KGW approaching the stoichiometric composition KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYbW)<sup>5</sup> while maintaining the same structure. Yb:KYW, Yb:KGW, and KYbW are strongly anisotropic and all show an absorption maximum near 981 nm which, for light polarization parallel to the  $N_m$ -crystallo-optic axis, is about 15 times higher than that of Yb:YAG. In all three of them, efficient laser operation near 1  $\mu\text{m}$  has already been demonstrated.<sup>3,5,6</sup>

The extremely high absorption and emission cross sections of Yb:KYW permit the use of very thin crystals. For such laser crystals even low beam quality pump sources (like most of the laser diodes) can be used, still achieving a good overlap of pump beam and resonator mode. As Yb<sup>3+</sup> is a quasi-three-level system, poor overlap would not only mean wasted pump power but also cause additional reabsorption of the stimulated emission. Thin disk Yb lasers have already proved their potential for high output powers,<sup>2,6</sup> but have required complicated pump optics to realize several pump passes through the active medium for efficient absorption.

This problem can be overcome by using highly doped tungstate materials, but the handling of free-standing crystals is a great technological challenge, in particular for a thickness between 10 and 50  $\mu\text{m}$ . Therefore thin epitaxial structures of highly Yb-doped KYW on KYW substrates seem to be ideal for face-cooled laser concepts including microchip lasers and thin disk laser designs. Our approach is to achieve cw lasing by the use of such epitaxial samples to minimize the reabsorption loss and to pump near the absorption maximum at 981 nm.

Liquid phase epitaxy (LPE) is a well-known technique to obtain homogeneous single crystal layers.<sup>7</sup> It is based on epitaxial growth from solution over a crystalline substrate and allows doping the layers during growth with optically active ions like ytterbium. Moreover it is possible to control the layer thickness by adjusting the temperature and the growth time. Some preliminary results on LPE of KYbW films on KYW substrates were reported only very recently.<sup>8</sup> In the present letter we describe the growth and the properties of an epitaxial Yb:KYW/KYW structure with improved crystal quality at the interface which permitted laser generation to be achieved with a strongly anisotropic (monoclinic) composite structure used as an active medium.

Single crystals of KYW to be used as substrates have been grown by the top seeded solution growth (TSSG) method. The experiments were performed in a vertical cylindrical furnace and the solvent chosen was K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.<sup>9</sup> The solution composition was, in molar ratio, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/KYW = 88/12. We inserted the reagents, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub>, mixed in the appropriate ratios, weighting about 200 g, in a platinum crucible of an inner diameter of 50 mm. The solution was homogenized by maintaining the temperature at 50 K above the expected temperature of saturation,  $T_{\text{sat}}$ . The axial thermal gradient in the solution was about 1 K/cm, keeping the bottom hotter than the surface. After homogenization of the solution the  $T_{\text{sat}}$  has been accurately determined in each run and it is, on average, 920 °C.

Then, the crystal growth process was initiated on seeds in contact with the surface of the solution, which was cooled at a rate of 0.05 K/h by 6 K. Finally, the crystals were removed from the solution and cooled down slowly to room temperature.

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: diaz@quimica.urv.es

<sup>b)</sup> Electronic mail: griebner@mbi-berlin.de

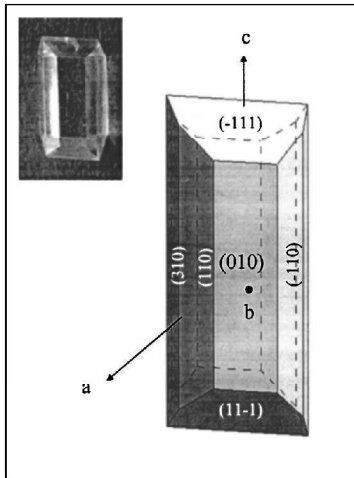


FIG. 1. KYW crystal grown and its morphological scheme.

The KYW substrates obtained were transparent and free from macroscopic defects. The typical dimensions ranged between  $3 \times 3 \times 6$  and  $5 \times 5 \times 8$  mm<sup>3</sup> in *a*, *b*, and *c* crystallographic directions, respectively. The unit cell parameters of KYW in the *C*2/*c* space group determined at room temperature are,<sup>10</sup>  $a=10.6313(4)$  Å,  $b=10.3452(6)$  Å,  $c=7.5547(3)$  Å, and  $\beta=130.752(2)^\circ$  and the unit cell parameters of KYbW amount to  $a=10.590(4)$  Å,  $b=10.290(6)$  Å,  $c=7.478(2)$  Å, and  $\beta=130.70(2)^\circ$ .<sup>5</sup> It can be seen in Fig. 1 that the KYW morphology is mainly formed by {010}, {110}, {310} and {-111} faces.

The LPE experiments were performed in a vertical furnace with practically no axial gradient to obtain a homogeneous epitaxial layer thickness on every crystal face. The solution was prepared by mixing about 70 g of the reagents in a cylindrical platinum crucible with a 30 mm diameter. The ratio between the solvent, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and the solute, KY<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, was decreased by 7% as compared to the value in the substrate growth, to perform the epitaxial growth at lower temperatures. This permits a better control of the growth rate according to the solubility curve of KYW in K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.<sup>10</sup>

Once the solution was homogeneous, we accurately determined  $T_{\text{sat}}$  in each run being, on average, 820 °C, which means 100 °C less than  $T_{\text{sat}}$  obtained in the substrate growth. Next we studied the kinetics of the growth and dissolution of a seed at different temperatures close to  $T_{\text{sat}}$ , before the epitaxial growth. This information was very useful for the choice of the temperature and time to perform the epitaxial growth. The substrate was introduced slowly into the furnace and maintained near the surface of the solution for about 30 min to reach a thermal equilibrium with the solution. At the beginning of the epitaxial growth, the temperature of the solution was kept 1 °C higher than  $T_{\text{sat}}$  with the objective to dissolve the outer layer of the crystal. Thus, the substrate was dipped into the solution at this temperature for 5 min and then the temperature was decreased to 2 °C below  $T_{\text{sat}}$  for 4 h to grow the epitaxial layer. The crystal rotation velocity during all these procedures (also for TSSG) was kept constant at 40 rpm. Finally we removed the crystal from the

TABLE I. Epitaxial film thickness and rate of growth, *R*, for different crystallographic faces measured by SEM.

Face	Thickness (μm)	<i>R</i> (μm/h)
(010)	48.1	12
(110)	29.9	7.5
(310)	8.0	2

solution and took it out slowly from the furnace to avoid cracks due to thermal shocks and the differences of the thermal expansion coefficients between the layer and the substrate. It is important to note that the epitaxial growth takes place on all natural faces of the crystals used as substrates.

The thickness of the epitaxial layers was measured by a scanning electron microscope (SEM) using backscattered electrons with the sample cut and polished perpendicular to the *c* crystallographic direction. The results obtained are listed in Table I. The rate of layer growth was faster on the {010} faces followed by the {110} and {310} faces. From the images obtained by SEM a sharp interface between the substrate and the 48 μm thin doped layer, corresponding to a (010) face, can be detected visually (inset Fig. 2).

The substrate and layer composition was determined by electron probe microanalyses with a CAMECA SX-50 equipment. The results obtained show that the Yb content in the layer ( $11.96 \times 10^{20}$  Yb<sup>3+</sup> ions/cm<sup>3</sup>) is more or less the same as in the solution, while the Yb content in the substrate is zero, even close to the interface. Thus, the distribution coefficient of Yb<sup>3+</sup> in these layers is close to unity, which is very favorable for obtaining a homogeneous distribution of ytterbium in the epitaxy. Figure 2 represents the evolution of yttrium and ytterbium concentration at the substrate/layer interface. We observe that there is practically no diffusion of Yb<sup>3+</sup> into the substrate.

Using an optical microscope we could detect that the surface morphology of these layers was quite good and flat over large areas. There was no essential difference in surface morphology between the different natural faces of the crystal, although the face (010) seems to be the best. The typical defects that appeared were steps of growth in all faces. Furthermore, in {110} and {310} faces some cracks could be identified.

For the laser experiments the (010) faces of the epitaxial crystal were additionally polished with high optical quality. From the measured absorbed pump power we deduced a thickness of the 20% Yb/Y-site KYW layer of 25 μm. The

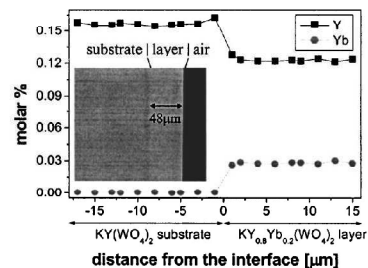


FIG. 2. Evolution of the yttrium (Y) and ytterbium (Yb) concentration at the substrate/layer interface. Inset: SEM micrograph of the epitaxial crystal with the Yb:KYW/KYW interface.

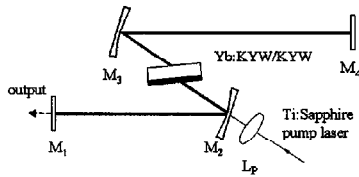


FIG. 3. Laser setup:  $M_2$ ,  $M_3$ —folding mirrors (RC=100 mm);  $M_1$ —output coupler; Yb:KYW/KYW—1.6-mm-thick epitaxial crystal;  $L_p$ —focusing lens.

uncoated 1.6-mm-thick Yb:KYW/KYW epitaxial crystal with an aperture of  $3 \times 5 \text{ mm}^2$  was positioned in the laser resonator under Brewster angle to minimize the Fresnel losses. Pump light absorption was maximized by orienting the crystal for the  $N_m$ -crystallo-optic axis parallel to the pump light polarization. The experiments were performed with a cw Ti:sapphire laser as the pump source. It was optimized for emission in the range from 960 to 1025 nm with a linewidth  $<1 \text{ nm}$ , delivering more than 2 W output power. We studied a Z-shaped resonator with two folding mirrors in the middle (Fig. 3) to form a  $30 \mu\text{m}$  intracavity beam waist at the position of the epitaxial crystal. No special provision was made for cooling the sample. The Ti:sapphire beam was focused by an  $f=62.8 \text{ mm}$  lens through the folding mirror  $M_2$  giving an estimated  $30 \mu\text{m}$  pump waist.

Laser operation could be obtained for pump wavelengths between 963 and 997 nm determined by the absorption characteristics of the Yb:KYW layer. Independent of the pump wavelength, the laser emission was centered at 1030 nm (inset Fig. 4). Because of the reduced reabsorption in the thin active layer, the spectral emission corresponds to the maximum of the gain curve. Continuous-wave laser operation was achieved for all pump wavelengths. Approaching the absorption peak near 981 nm, thermal problems occurred and resulted in decreasing the slope efficiency.

The cw laser performance of the Yb:KYW/KYW epitaxial crystal was studied at pump wavelengths  $\lambda_p$  below and

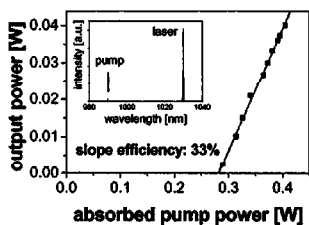


FIG. 4. Output power vs absorbed pump power of the continuous-wave Yb:KYW/KYW laser. Inset: Spectral record of the Yb:KYW/KYW and pump laser emission.

above the main absorption peak. Using the setup of Fig. 3, stable laser operation was observed for output coupler transmissions up to 3.5%. Best performance was achieved at  $\lambda_p = 984 \text{ nm}$  with a 2% transmission output coupler. The laser threshold of the 25- $\mu\text{m}$ -thin Yb:KYW layer was reached at an absorbed pump power of about 275 mW. The maximum output power amounted to 40 mW resulting in a slope efficiency of 33% with respect to the absorbed pump power (Fig. 4). Applying a chopper with a duty cycle of 4% and comparing the output power for  $\lambda_p = 984 \text{ nm}$  and  $\lambda_p = 981 \text{ nm}$ , an increase of nearly a factor 4 could be obtained for pumping in the main absorption peak.

In conclusion, epitaxial monoclinic double tungstate crystals have been grown with high optical quality by the LPE method. A  $48 \mu\text{m}$  thin KYW (010) layer doped with 20% Yb<sup>3+</sup> as the active ion was grown on a KYW substrate. Laser operation of a Yb:KYW/KYW epitaxial crystal was achieved. Continuous-wave lasing at 1030 nm with an output power of 40 mW was obtained at room temperature. There is great potential for applying such Yb-doped epitaxial KYW crystals in waveguide structures and microchip lasers which profit from the short absorption length.

The authors gratefully acknowledge financial support from CICYT under Project Nos. MAT2002-04603-C05-03, FIT-07000-2001-477, and FIT-07000-2002-461, from CIRIT under Project No. 2001SGR00317, and the EU Project DT-CRYS, STRP-505580-1, and the EU-LIMANS Programme No. mbi000367 for MBI.

- <sup>1</sup>W. F. Krupke, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **6**, 1287 (2000).
- <sup>2</sup>C. Stewen, K. Contag, M. Larionov, A. Giesen, and H. Hügel, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **6**, 650 (2000).
- <sup>3</sup>N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Podlipensky, V. P. Mikhailov, and G. Huber, Opt. Lett. **22**, 1317 (1997).
- <sup>4</sup>G. Boulon, A. Brenier, L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M.-T. Cohen-Adad, G. Metrat, and N. Muhlstein, J. Alloys Compd. **341**, 2 (2002).
- <sup>5</sup>M. C. Pujol, M. A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Diaz, P. Klopp, U. Griebner, and V. Petrov, Phys. Rev. B **65**, 165121 (2002).
- <sup>6</sup>S. Erhard, J. Gao, A. Giesen, K. Contag, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, J. Aus der Au, G. J. Spühler, F. Brunner, R. Paschotta, and U. Keller, in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), Vol. 56, Technical Digest, Postconference Edition (Optical Society of America, Washington, DC, 2001), p. 333.
- <sup>7</sup>B. Ferrand, B. Chambaz, and M. Couchaud, Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.) **11**, 101 (1999).
- <sup>8</sup>A. Aznar, D. Ehrentraut, Y. E. Romanyuk, R. Solé, M. Aguiló, P. Gerner, H. U. Güdel, and M. Pollnau, in *Fifth International Conference on F-elements*, Geneva, Switzerland, 24–29 August 2003, Final Programme and Abstract Book, p. 111, paper PC-42.
- <sup>9</sup>R. Solé, V. Nikolov, X. Ruiz, J. Gavalda, X. Solans, M. Aguiló, and F. Diaz, J. Cryst. Growth **169**, 600 (1996).
- <sup>10</sup>M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, J. Gavalda, F. Diaz, and M. Aguiló, Mater. Sci. Forum **378–381**, 710 (2001).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE KRE 1-X 4BX (WO4)2 / KRE (WO4)2 (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija

ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

# Laser Operation of Epitaxially Grown Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Composites With Monoclinic Crystalline Structure

Uwe Griebner, Junhai Liu, Simon Rivier, Ana Aznar, Rüdiger Grunwald, Rosa Maria Solé, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, and Valentin Petrov

**Abstract**—Epitaxial monoclinic double tungstate composites based on the strongly anisotropic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KLuW) were grown with high crystalline quality and laser operation of ytterbium was demonstrated for the first time. Highly efficient CW laser emission of an Yb:KLuW-KLuW crystal was achieved near 1030 nm. The 100- $\mu$ m-thick Yb:KLuW layer was pumped at wavelengths near 980 nm by a tapered diode laser as well as by a Ti:sapphire laser. More than 500 mW of CW output power and slope efficiencies up to 66% were obtained at room temperature without cooling.

**Index Terms**—Diode pumping, epitaxial layers, monoclinic double tungstates, Yb lasers.

## I. INTRODUCTION

THE growing interest in Yb-doped lasers has been underlined by creating new active materials with Yb<sup>3+</sup> as a dopant [1]–[3]. Some of these materials have already proved their potential in high-power lasers in the wavelength region near 1  $\mu$ m. The attractive features of Yb-doped laser crystals include their small quantum defect, the absence of excited state absorption, up-conversion, cross-relaxation and concentration quenching processes, and the broad absorption bands which are covered by high-power InGaAs laser diodes. The relatively small Stokes shift between absorption and emission in the quasi three level Yb ion reduces the thermal load and sets an increased quantum limit for the laser efficiency in comparison to the Nd-ion operating in the same wavelength region.

The magnitudes of the Yb<sup>3+</sup> absorption and emission cross-section peaks strongly depend on the chosen laser host material. Comparative studies based on the spectroscopic characteristics predicted that the Yb-doped monoclinic low-temperature phases of the double tungstates KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYW) and KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KGdW) belong to the most promising representatives of this class of materials [4]. They stand out

because of their large absorption and emission cross sections and their capability to adopt higher dopant concentrations [5]. KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KLuW) is isostructural to KYW and KGdW and many relevant properties like refractive index, optical transparency, and thermal conductivity are very similar [6]. The spectral characteristics of Yb:KLuW are also similar to those of Yb:KYW and Yb:KGdW, and the measured fluorescence lifetime of 375  $\mu$ s for low doped Yb:KLuW is slightly longer than the 300- $\mu$ s lifetime of Yb:KYW and Yb:KGdW [7]. In fact, we could already demonstrate excellent laser performance of Yb:KLuW in the 1- $\mu$ m spectral range [7] which was comparable to that reported for Yb:KGdW and Yb:KYW [5]. The highly efficient CW laser operation with this novel Yb-doped monoclinic double tungstate was achieved with 2.2–2.8-mm-thick, 5 at% and 10 at% Yb-doped KLuW samples oriented for polarization  $E//N_m$ . Output powers of the order of 1 W with pump efficiencies as high as 50% were obtained at room temperature [7].

Due to the closer ionic radii, KYW and KLuW can incorporate higher concentrations of Yb<sup>3+</sup>-ions than KGdW approaching the stoichiometric composition KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYbW) [8] while maintaining the same structure. Yb:KYW, Yb:KGdW, Yb:KLuW, and KYbW are all strongly anisotropic and exhibit an absorption maximum centered near 981 nm. The maximum absorption cross section  $\sigma_a$  for light polarization parallel to the  $N_m$ -principal optical axis is about 15 times larger than that of Yb:YAG. For KYbW, the absorption length (1/e level) calculated from  $\sigma_a$  (981 nm) =  $11.7 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> is only 13.3  $\mu$ m. Such exceptionally short absorption lengths permit the use of very thin crystals which considerably reduces the beam quality requirements for the laser diodes used for pumping. To achieve a good overlap of pump beam and resonator mode is especially important in quasithree-level systems like the Yb<sup>3+</sup> ion because poor overlap would not only mean wasted pump power but will also cause additional reabsorption of the stimulated emission. Thin-disk Yb lasers have already shown their potential for high output powers [2], [9], but up to now require complex pump optics to realize several pump passes through the active medium for efficient absorption. It is this problem that can be overcome by using very thin and highly doped monoclinic double tungstate crystals. Thermo-mechanical limitations, however, set a great technological challenge, in particular for the manufacturing of free standing active elements with a thickness less than 100  $\mu$ m corresponding to the absorption length. Using epitaxially grown Yb-doped/undoped

Manuscript received August 9, 2004; revised October 5, 2004. This work was supported by the European Union under Project DT-CRYS, CICYT under Projects MAI2002-04603-C05-03 and FIT-07000-2003-661, and CIRIT under Project 2001SGR00317.

U. Griebner, J. Liu, S. Rivier, R. Grunwald, and V. Petrov are with the Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, D-12489 Berlin, Germany (e-mail: griebner@mbi-berlin.de, jliu@mbi-berlin.de, rivier@mbi-berlin.de; grunwald@mbi-berlin.de; petrov@mbi-berlin.de).

A. Aznar, R. M. Solé, M. Aguiló, and F. Díaz are with Grup de Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, E-43005 Tarragona, Spain (e-mail: aznar@quimica.urv.es; sole@quimica.urv.es; aguiló@quimica.urv.es; diaz@quimica.urv.es).

Digital Object Identifier 10.1109/JQE.2004.842313

TABLE I

UNIT CELL PARAMETERS ( $C2/c$  SPACE GROUP, ROOM TEMPERATURE) OF KLuW AND KYW IN COMPARISON TO THE STOICHIOMETRIC KYbW AS AN IDEAL EPITAXIAL LAYER. FOR COMPARISON THE VALUES FOR YAG AND THE OTHER KNOWN STOICHIOMETRIC Yb-CRYSTAL YbAG ARE ALSO INCLUDED

lattice parameters	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$	average
KLuW (ref. [17])	10.576(7)	10.214(7)	7.487(2)	130.68(4) <sup>o</sup>	
KYbW (ref. [18])	10.590(4)	10.290(6)	7.478(2)	130.70(2) <sup>o</sup>	
Difference	0.13%	0.74%	0.12%	0.02%	0.33%
YAG (ref. [19])	12.0116(3)				
YbAG (ref. [19])	11.9380(5)				
difference	0.61%				0.61%
KYW (ref. [20])	10.6313(4)	10.3452(6)	7.5547(3)	130.752(2) <sup>o</sup>	
KYbW (ref. [8])	10.590(4)	10.290(6)	7.478(2)	130.70(2) <sup>o</sup>	
difference	0.39%	0.53%	1.01%	0.04%	0.64%

composites instead of bulk crystals as gain media for thin disk lasers might be prospective, because this technology allows the fabrication of homogeneous epitaxial crystalline layers with perfect structure and suitable composition having a thickness down to the 10- $\mu$ m range.

Very recently, the first demonstration of a CW thin-disk Yb laser based on an epitaxial crystal as an active material was reported [10]. The authors used a 200- $\mu$ m-thick Yb:YAG film on YAG as the thin disk. With the 20 at% Yb-doped film and 24 passes for sufficient absorption of the pump light at 940 nm, they achieved 60 W of output power with 30% pump efficiency. Successful fabrication of some thin double tungstate layers with different dopants has also been realized very recently, e.g., by ion implantation (Tm:NaYW) [11] and by laser ablation (Nd:KGdW) [12], but without demonstration of laser operation.

The liquid phase epitaxy (LPE) used in [10] is a well-known technique to obtain homogeneous single crystal layers [13]. The first reports on successful growth of LPE layers were in 1972 [14]. LPE is based on epitaxial growth from solution over a crystalline substrate and allows doping the layers with optically active ions like Yb<sup>3+</sup> during the growth. Moreover, it is possible to control the layer thickness by adjusting the temperature and the growth time. Some preliminary results on LPE of KYbW films on KYW substrates were reported only very recently [15]. We demonstrated for the first time, to the best of our knowledge, laser operation based on epitaxial double tungstate structures by using a 25- $\mu$ m 20 at% Yb-doped KYW layer on a KYW substrate crystal [16]. CW lasing at 1030 nm with 40 mW of output power could be achieved.

Essential for laser applications of composite structures is the high optical quality of the epitaxial interface. One important issue is the minimization of the crystal lattice mismatch between the substrate crystal and the epitaxial layer, otherwise stress induced defects can occur. We established that further increase of the Yb-doping concentration in the KYW layer produces a nontolerable stress in the epitaxial structure resulting in cracks at the interface. Consequently we were looking for alternative double tungstate host materials where a reduced stress at the epitaxial interface can be expected. Therefore, KLuW became the focus of our investigations on highly Yb-doped epitaxial double tungstate crystals because of the lower crystal lattice mismatch

relative to KYbW in comparison to KYW. The present paper is devoted to characterization and laser investigations of epitaxially grown Yb:KLuW-KLuW composites with optimized crystal quality at the interface. We report highly efficient CW laser operation at room temperature without cooling.

## II. EPITAXIAL GROWTH

The top-seeded solution growth (TSSG) slow-cooling method was applied to synthesize KLuW single crystals to be used as substrates [17]. The KLuW substrates obtained were transparent and free from macroscopic defects. The typical dimensions ranged between  $3 \times 3 \times 6$  and  $5 \times 5 \times 8$  mm<sup>3</sup> in  $a$ ,  $b$  and  $c$  crystallographic directions, respectively. The unit cell parameters of KLuW and KYW in the  $C2/c$  space group determined at room temperature are listed in Table I in comparison to KYbW. Note that for KYbW and KLuW single crystal diffraction measurements are available whereas for YAG, YbAG, and KYW we used powder diffraction data. The closer unit cell parameters of KYbW and KLuW with differences of 0.12...0.74% against 0.39...1.01% between KYbW and KYW can be seen as a prerequisite for the growth of high-quality epitaxial structures. From Table I, we can also expect a lower induced stress due to the lower lattice mismatch of an epitaxial structure of KLuW and KYbW compared to a composite of YAG and YbAG, the other known Yb-containing stoichiometric crystal with demonstrated laser operation [21].

The LPE experiments were performed in a vertical furnace with practically no axial gradient to obtain a homogeneous epitaxial layer thickness on every crystal face. It is important to note that the epitaxial growth takes place on all natural faces of the crystals used as substrates. From Fig. 1 it can be seen that the KLuW morphology is mainly formed by  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{310\}$  and  $\{-111\}$  faces. The thickness of the Yb:KLuW layer, grown on the (010) face, amounted to 130  $\mu$ m. For the laser experiments, the (010) faces of the epitaxial crystal were additionally polished with high optical quality, resulting in a layer thickness of 100  $\mu$ m measured by translating the sample in a ZYGO<sup>TM</sup> interferometer. Using the ZYGO<sup>TM</sup>, we could detect that the surface morphology of the layer of interest was quite good and flat over large areas. Fig. 2(a) shows the surface profile plot of the (010) epitaxial surface. The radius of curvature of the surface

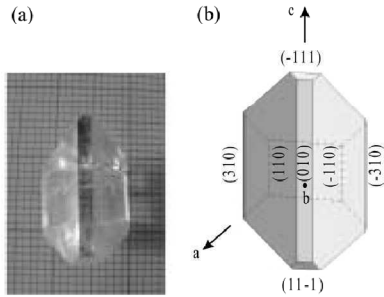


Fig. 1. (a) Photograph and (b) morphological scheme of the KLuW crystal.

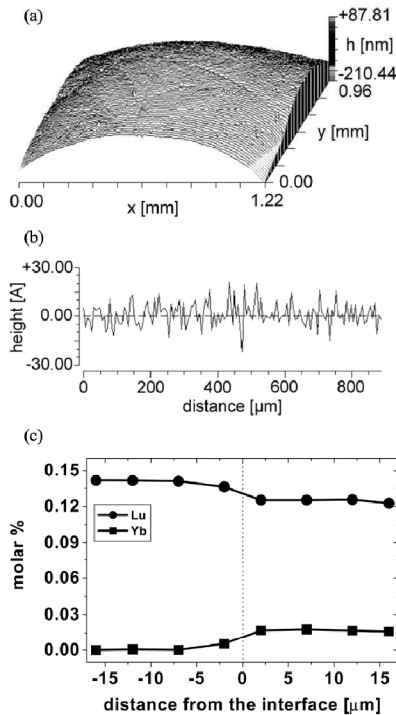


Fig. 2. Characterization of the epitaxial Yb:KLuW-KLuW crystal. (a) Surface profile plot of the (010) epitaxial layer. (b) Roughness of the (010) epitaxial surface. (c) Evolution of the lutetium (Lu) and ytterbium (Yb) concentration at the interface.

is 0.71 m. The surface roughness with an rms value of  $<0.8$  nm presented in Fig. 2(b) emphasizes the excellent optical quality of the (010) epitaxial surface. No cracks at the epitaxial interface could be identified with the ZYGO<sup>TM</sup> interferometer.

The substrate and layer composition was determined by electron probe microanalysis with a CAMECA SX-50 equipment. The results obtained show that the Yb content in the layer ( $7.888 \times 10^{20}$  Yb<sup>3+</sup> ions/cm<sup>3</sup>) is more or less the same as in the solution, while the Yb content in the substrate is zero, even close to the interface. Thus, the distribution coefficient of Yb<sup>3+</sup> in these layers is close to unity, which is very favorable

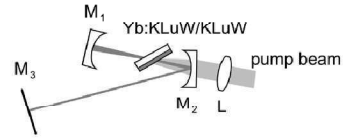


Fig. 3. Experimental setup.  $M_1$ : mirror with  $ROC = -50$  mm or  $-100$  mm,  $M_2$ : mirror with  $ROC = -100$  mm;  $M_3$ : plane outcoupling mirror;  $L$ :  $f = 6.28$  cm focusing lens; Yb:KLuW-KLuW—epitaxial crystal.

for obtaining a homogeneous distribution of ytterbium in the epitaxy. From Fig. 2(c), it can be seen that there is practically no diffusion of Yb<sup>3+</sup> into the substrate.

### III. LASER SETUP

The laser experiments with Yb:KLuW-KLuW were performed in a V-type astigmatically compensated resonator as shown in Fig. 3. The 1.2-mm-thick epitaxial sample was positioned in the focal region between the two focusing mirrors which formed a  $30\text{-}\mu\text{m}$  intracavity beam waist. It was uncoated and inclined under Brewster angle to minimize the Fresnel losses. The Yb:KLuW-KLuW crystal was oriented for propagation along the  $b(N_p)$  axis with faces parallel to the  $N_m-N_g$  plane and polarization along the  $N_m$  principal optical axis. Deviations from this orientation occurred only as a consequence of the Brewster geometry used but did not essentially modify the absorption and gain spectral profiles. The polarization choice plays a very important role for the optimization of the net amplification. The folding mirror  $M_2$  (radius of curvature  $ROC = -100$  mm) transmitted  $\approx 99\%$  of the pump radiation near 980 nm and was highly reflective for the laser radiation. The end mirror  $M_1$  with a  $ROC = -50$  mm was highly reflective only for the laser wavelength, alternatively a mirror with  $ROC = -100$  mm which was highly reflecting also for the pump radiation was applied in order to study double-pass pumping. The cavity length was about 67 and 72 cm, respectively. In both cases, the calculated mode size in the center of the stability range was about  $40\ \mu\text{m}$  for the Gaussian waist. The plane output coupler  $M_3$  had a transmission between 1% and 10% near 1030 nm. No special care was taken for good thermal contact or cooling of the sample.

We used a diode laser or a Ti:sapphire laser as pumping sources but only in the latter case was it possible to realize a double pass pumping utilizing the residual radiation which was not absorbed in the first pass. The tunable Ti:sapphire laser was optimized for emission in the range from 960 to 1025 nm with a linewidth  $< 1$  nm, delivering more than 2.5 W of output power. For the diode-pumped operation, a tapered diode laser (TDL) was used [22], delivering up to 2 W at an  $M^2 < 3$  for the slow axis emission. Temperature tuning of this laser was possible between 975–982 nm. The emission of the TDL with a spectral bandwidth of only 1 nm was stabilized near 980 nm by feedback of a small amount of the radiation ( $< 0.02\%$ ) using a reflection grating. Due to the excellent beam quality of the TDL, relatively simple beam shaping optics were required, and a good overlap of pump and cavity modes could be realized. The astigmatic emission of the TDL was formed by an aspherical ( $f = 4.5$  mm) and a cylindrical ( $f = 40$  mm) lens

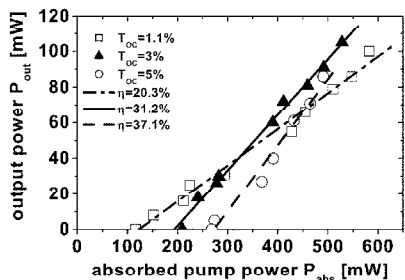


Fig. 4. Output power  $P_{out}$  versus absorbed pump power  $P_{abs}$  (symbols) of the TDL-pumped CW Yb:KLuW-KLuW laser obtained at the optimum  $\lambda_P = 981.3$  nm, and linear fits (lines) for calculation of the slope efficiency  $\eta$  for three different output couplers ( $T_{OC}$ ). In all cases  $\lambda_L \approx 1030$  nm.

to achieve a nearly collimated pump beam. The pump beam was focused in both cases by an  $f = 62.8$  mm AR-coated lens (Fig. 3) through the folding mirror  $M_2$  onto the crystal giving an estimated  $30\text{-}\mu\text{m}$  pump waist in the case of Ti:sapphire pumping and slightly larger for the TDL pump source.

The measured single pass low-signal absorption of the 10% Yb-Lu-site KLuW layer at 981.5 nm amounted to 64% in good agreement with the calculated value of 64.7% for a  $100\ \mu\text{m}$  thickness under Brewster angle ( $\sigma_a = 11.8 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> at 981.5 nm [7]).

#### IV. RESULTS AND DISCUSSION

In the laser experiments with TDL pumping, the end mirror  $M_1$  (Fig. 3,  $ROC = -50$  mm) was highly transmissive for the pump radiation and the absorbed power in the single pass could be precisely measured. CW laser operation could be obtained for output coupler transmissions ( $T_{OC}$ ) between 1.1% and 10%. The output power ( $P_{out}$ ) versus the absorbed pump power ( $P_{abs}$ ) for three different  $T_{OC}$  is shown in Fig. 4. The laser threshold achieved with the  $100\text{-}\mu\text{m}$ -thin Yb:KLuW layer was as low as  $P_{abs} \approx 120$  mW for the 1.1% output coupler. Note that the thresholds we measured with different outcouplers were three to five times lower than with the bulk Yb:KLuW samples [7] where reabsorption forced the laser to oscillate at longer wavelength  $\lambda_L$ . At the maximum applied pump power (1.25 W incident on the sample), the maximum output power amounted to 105 mW and the pump efficiency with respect to the absorbed power reached 20% ( $T_{OC} = 3\%$ ). The highest slope efficiency with respect to the absorbed power,  $\eta = 37.1\%$ , was achieved with the  $T_{OC} = 5\%$  output coupler.

The actual absorption depends on the depletion effect and can be substantially lower than the small-signal value. It depends, however, also on the output coupler transmission since the different intracavity power produces a different recycling effect which counteracts the depletion [23]. Fig. 5(a) shows the absorption dependence on the incident pump power  $P_{inc}$  for three output couplers and also without lasing. The incident pump intensity is comparable to or exceeding the saturation intensity and since the active layer thickness is smaller than the absorption length the absorption depletion effect can be clearly observed [Fig. 5(a)]. Note that this was not the case when pumping thick bulk samples of Yb:KLuW with the same

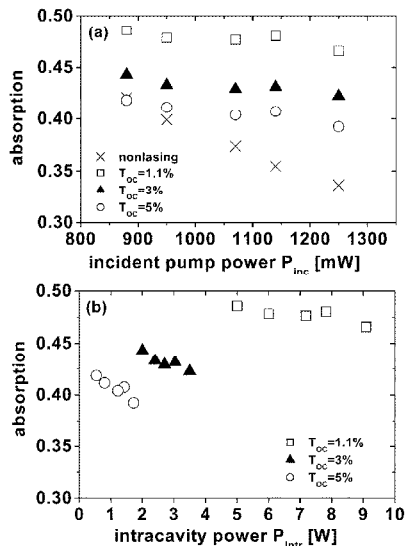


Fig. 5. Estimated single-pass absorption in the case of TDL pumping versus (a) the incident pump power  $P_{inc}$  on the epitaxial crystal and (b) the intracavity laser power  $P_{intr}$ .

TDL [7]. It can be seen from Fig. 5(a) that the depletion effect is strongest when lasing is interrupted (in the  $M_2-M_3$  arm in Fig. 3). Lower  $T_{OC}$  corresponds to increased intracavity power  $P_{intr}$ , and consequently the absorption increases [Fig. 5(b)]. But for a given  $T_{OC}$  the dependence on  $P_{inc}$  is not strong because  $P_{intr}$  also increases with  $P_{inc}$  [Fig. 5(a) and (b)].

With the Ti:sapphire laser used as a pump source in the same single-pump-pass cavity configuration, a much better performance was achieved which was due to its nearly diffraction limited beam quality and the improved mode matching between the pump and laser modes as compared to the TDL pumping. The CW output characteristics are presented in Fig. 6. We limited the incident pump power applied to 1.85 W. The maximum measured output power of 415 mW corresponds to a maximum efficiency of 55% with respect to the absorbed pump power ( $T_{OC} = 3\%$ ). The slope efficiency with respect to the absorbed power increases with  $T_{OC}$  reaching a maximum value of  $\eta = 66\%$  ( $T_{OC} = 10\%$ , Fig. 6). Both the pump and slope efficiencies exceed those we recently reported for a 2.2-mm-thick 10 at% Yb-doped bulk KLuW in a similar pump and laser configuration [7]. This is attributed to the strongly reduced reabsorption which leads to about 4 times lower thresholds in the case of the epitaxial sample (about 70 mW in Fig. 6) and to shorter laser wavelengths  $\lambda_L$ . Note that the dependence of  $\lambda_L$  on  $T_{OC}$  in Fig. 6 can be explained by stronger absorption depletion and more homogeneous pumping along the beam path when increasing  $T_{OC}$ .

The dependence of the actual absorption on the intracavity intensity is more pronounced in the case of Ti:sapphire laser pumping because of the stronger pump induced absorption depletion (Fig. 7). The stronger saturation due to the smaller pump spot size can be seen by comparison of the absorption with

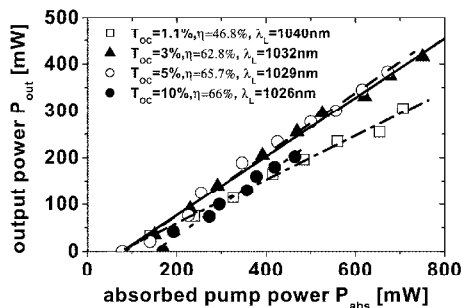


Fig. 6. Output power  $P_{out}$  versus absorbed pump power  $P_{abs}$  (symbols) of the Ti:sapphire laser pumped CW Yb:KLuW-KLuW laser obtained at the optimum  $\lambda_P = 981.5$  nm, and linear fits (lines) for calculation of the slope efficiency  $\eta$  for four different output couplers  $T_{OC}$ .

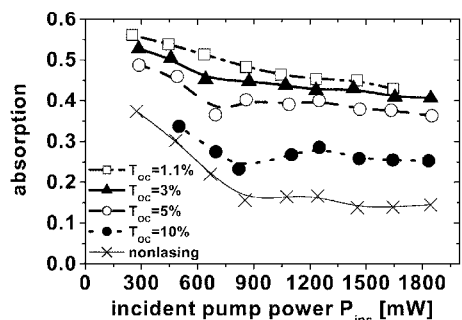


Fig. 7. Estimated single-pass absorption in the case of Ti:sapphire laser pumping versus the incident pump power  $P_{inc}$  on the epitaxial crystal.

lasing interrupted in the cases of diode and Ti:sapphire laser pumping. In the case of Ti:sapphire laser pumping, the absorption is depleted at relatively low incident powers and the further dependence on  $P_{inc}$  is saturated.

We examined the influence of thermal effects by employing a chopper with a 1:10 duty cycle. We observed only a weak effect of about 10% at the maximum applied pump powers (see Fig. 6), i.e., the maximum average output power achieved with the chopper was 45 mW.

The Ti:sapphire laser beam quality and the close pump and laser wavelengths allow in principle simple double pass pumping by using a retroreflector for the pump radiation. In general the second pass can help to suppress the reabsorption effect. In the present case, we were motivated to try this on one hand by the reduced single-pass absorption in comparison to the small-signal case (Fig. 7) and on the other hand by the observation that feedback effects caused by mirror  $M_1$  (Fig. 3) could increase the pump power leading to coupled cavities or equivalently the Yb:KLuW-KLuW laser could be considered as being partially intracavity pumped. To investigate this possibility we employed another mirror  $M_1$  with  $ROC = -100$  mm which was highly reflective both for the pump and laser radiation. The feedback effect on the Ti:sapphire pump laser strongly depended on its output power and decreased at higher powers.

In the CW regime, we applied a maximum pump power of 950 mW measured at the output of the Ti:sapphire laser. The

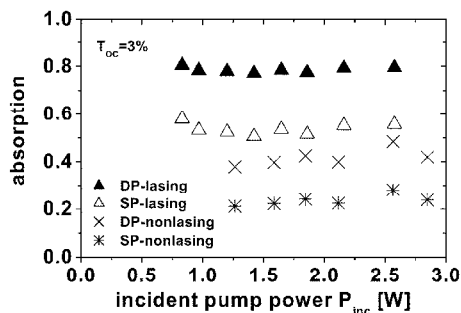


Fig. 8. Estimated single-pass (SP) and double-pass (DP) absorption with lasing and without lasing in the case of Ti:sapphire laser pumping with feedback versus the calculated incident pump power  $P_{inc}$  on the epitaxial crystal.

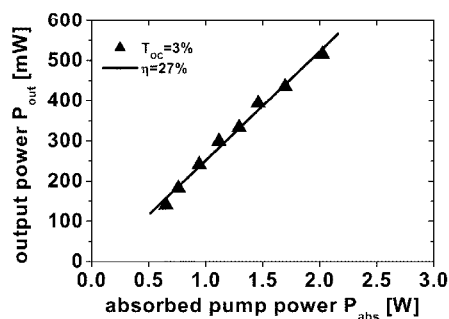


Fig. 9. Output power  $P_{out}$  in the case of Ti:sapphire laser pumping with feedback versus the calculated absorbed pump power in double pass  $P_{abs}$ .

actual incident pump power was calculated by monitoring a weak retroreflection from the lens (Fig. 3). As can be seen from Fig. 8, the absorption without lasing was strongly saturated but increased with the second pass. Lasing not only increased the actual absorption but as a consequence of this decreased the feedback and the maximum incident pump power was lower ( $P_{inc} = 2.85$  W without lasing and  $P_{inc} = 2.58$  W with lasing, respectively).

The maximum output power  $P_{out}$  obtained from the Yb:KLuW-KLuW laser with pump feedback reached 515 mW with  $T_{OC} = 3\%$  ( $\lambda_L = 1030$  nm) (see Fig. 9). This corresponds to a maximum pump efficiency of 25.5%. The maximum  $P_{out}$  slightly dropped with  $T_{OC} = 5\%$  to 480 mW and amounted to 400 mW with the 1.1% output coupler.

Using the same chopper with 1:10 duty cycle, we increased then the Ti:sapphire laser pump power measured directly at its output to 2 W. The feedback increased this value to  $P_{inc} = 3$  W. With the 3% output coupler, the average output power of the epitaxial laser was 100 mW and the wavelength remained unchanged,  $\lambda_L = 1030$  nm. The estimated double-pass absorption leads in this case to a pump efficiency of 40% which means a substantial increase in comparison with Fig. 9. Notwithstanding the fact that the results in terms of efficiency are worse in comparison to the case of pumping without feedback (presumably because of poor mode matching and overestimation of the absorption in the second pass), the feedback provides higher

output powers. While this type of quasi-intracavity pumping is of practical interest because it increases the overall (relative to the Ar laser) pump efficiency about two times, the feedback mechanism is expected to play a minor role at increased dopant concentrations. From the maximum output power obtained with the chopper, it can be concluded that CW output powers in excess of 1 W can be expected from this epitaxial laser once a proper cooling is provided.

It is interesting to note that, even without cooling, no damage of the epitaxial crystal occurred regardless of the high power levels (intracavity intensity exceeding 1 MW/cm<sup>2</sup> with the T<sub>OC</sub> = 1.1% outcoupler).

In conclusion, we studied for the first time, to the best of our knowledge, CW lasing in the 1- $\mu$ m range of Yb<sup>3+</sup>-doped epitaxial layers using the monoclinic host KLuW as a substrate. Pump efficiencies as high as 55% and CW output powers exceeding 500 mW were achieved without active cooling the crystal. This is an improvement of about one order of magnitude in comparison to our initial results obtained with Yb:KYW-KYW epitaxies [16]. In the present work we also demonstrated diode pumping of the epitaxial laser near 980 nm. Work is in progress to increase the doping level of the epitaxial layer toward the stoichiometric composition KYbW.

#### REFERENCES

[1] W. F. Krupke, "Ytterbium solid-state lasers—The first decade," *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, vol. 6, no. 6, pp. 1287–1296, Nov/Dec. 2000.

[2] C. Stewen, K. Contag, M. Larionov, A. Giesen, and H. Hügel, "A 1-kW CW thin disc laser," *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol. 6, no. 4, pp. 650–657, Jul.–Aug. 2000.

[3] V. Petit, J. L. Doualan, P. Camy, V. Menard, and R. Moncorge, "CW and tunable laser operation of Yb<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub>," *Appl. Phys. B*, vol. 78, pp. 681–684, 2004.

[4] G. Boulon, A. Brenier, L. Laverne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M.-T. Cohen-Adad, G. Metrat, and N. Muhlstein, "Search of optimized trivalent ytterbium doped-inorganic crystals for laser applications," *J. Alloys Compounds*, vol. 341, pp. 2–7, 2002.

[5] N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, V. G. Shcherbitsky, V. P. Mikhailov, E. Heumann, T. Jensen, A. Diening, and G. Huber, "CW laser performance of Yb and Er, Yb doped tungstates," *Appl. Phys. B*, vol. 64, pp. 409–413, 1997.

[6] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. E. Eichler, J. Findeisen, S. N. Bagaev, F. A. Kuznetsov, A. A. Pavlyuk, G. Boulon, and F. Bourgeois, "Monoclinic tungstates K Dy(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—New  $\lambda^{(3)}$ -active crystals for laser Raman shifters," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. L923–L926, 1998.

[7] X. Mateos, V. Petrov, M. Aguiló, R. M. Solé, J. Gavalda, J. Massons, F. Díaz, and U. Griebner, "Continuous-wave laser oscillation of Yb<sup>3+</sup> in monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 40, no. 8, pp. 1056–1059, Aug. 2004.

[8] M. C. Pujol, M. A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner, and V. Petrov, "Growth, optical characterization, and laser operation of a stoichiometric crystal KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 65, no. 165 121, 2002.

[9] S. Erhard, J. Gao, A. Giesen, K. Contag, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, J. Aus der Au, G. J. Spühler, F. Brunner, R. Paschotta, and U. Keller, "High power Yb:KGW and Yb:KYW thin disk laser operation," in *OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), Conf. Lasers and Electro-Optics, Tech. Digest, Postconference Edition*, Washington, DC, 2001, p. 333.

[10] S. B. Ubizskii, A. O. Matkovskii, S. S. Melnyk, I. M. Syvorotka, V. Müller, V. Peters, K. Petermann, A. Beyert, and A. Giesen, "Optical properties of epitaxial YAG:Yb films," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 201, pp. 791–797, 2004.

[11] F. Chen, H. Hu, K.-M. Wang, F. Lu, B.-R. Shi, F.-X. Wang, Z.-X. Cheng, H.-C. Chen, and D.-Y. Shen, "Refractive index profiles of ion implanted waveguides in thulium sodium yttrium tungstate," *Opt. Commun.*, vol. 200, pp. 179–185, 2001.

[12] P. A. Atanasov, A. Perea, M. Jimenez de Castro, J. A. Chaos, J. Gonzalo, C. N. Afonso, and J. Perriere, "Luminescence properties of thin films prepared by laser ablation of Nd-doped potassium gadolinium tungstate," *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. 109–113, 2002.

[13] B. Ferrand, B. Chambaz, and M. Couchaud, "Liquid phase epitaxy: A versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media," *Opt. Mat.*, vol. 11, pp. 101–114, 1999.

[14] J. P. Van der Ziel, W. A. Bonner, L. Kopf, and L. G. Van Uiter, "Coherent emission from Ho<sup>3+</sup> ions in epitaxially grown thin aluminum garnet films," *Phys. Lett.*, vol. 42A, pp. 105–106, 1972.

[15] A. Aznar, D. Ehrentraut, Y. E. Romanyuk, R. Solé, M. Aguiló, P. Gerner, H. U. Güdel, and M. Pollnau, "Liquid-phase epitaxy and optical investigation of stoichiometric KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thin layers," in *5th Int. Conf. f.Elements, Geneva, Switzerland, Aug. 24–29, 2003, Final Programme and Abstract Book*, paper PC-42, p. 111.

[16] A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, R. Grunwald, and V. Petrov, "Growth, optical characterization and laser operation of epitaxial Yb : KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composites with monoclinic structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, pp. 4313–4315, 2004.

[17] X. Mateos, A. Aznar, M. C. Pujol, R. Solé, X. Solans, J. Massons, F. Díaz, and M. Aguiló, "Crystal growth and structural characterization of undoped and Yb-doped KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *J. Appl. Cryst.*, 2004, submitted for publication.

[18] M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, J. Gavalda, X. Solans, F. Díaz, and M. Aguiló, "Structure, crystal growth and physical anisotropy of KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a new laser matrix," *J. Appl. Cryst.*, vol. 35, pp. 108–12, 2002.

[19] X. Xu, Z. Zhao, P. Song, G. Zhou, J. Xu, and P. Deng, "Structural, thermal, and luminescent properties of Yb-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals," *J. Opt. Soc. Amer. B*, vol. 21, pp. 543–547, 2004.

[20] M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, J. Gavalda, F. Díaz, and M. Aguiló, "Linear thermal expansion tensor in KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd, Y, Er, Yb) monoclinic crystals," *Mat. Sci. Forum*, vol. 378–381, pp. 710–717, 2001.

[21] F. D. Patel, E. C. Honea, J. Speth, S. A. Payne, R. Hutcheson, and R. Equall, "Laser demonstration of Yb<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 37, no. 1, pp. 135–144, Jan. 2001.

[22] P. Klopp, V. Petrov, U. Griebner, and G. Erbert, "Passively mode-locked Yb:KYW laser pumped by a tapered diode laser," *Opt. Exp.*, vol. 10, pp. 108–113, 2002.

[23] C. Lim and Y. Izawa, "Modeling of end-pumped CW quasi-three-level lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 38, no. 3, pp. 306–311, Mar. 2002.

**Uwe Griebner** received the Ph.D. degree in physics from the Technical University of Berlin, Berlin, Germany in 1996. His Ph.D. research was on fiber bundle lasers with high average power.

Since 1992, he has been with the Max-Born-Institute, Berlin, Germany, working on diode pumped solid-state lasers, fiber lasers, waveguide lasers, microoptics, microoptics for special resonators, and ultrafast lasers. He is currently focused on ultrafast diode-pumped solid-state lasers and amplifiers applying new active materials and the use of micro-optical components for femtosecond beam-shaping.

**Junhai Liu** was born in Shandong Province, China, in 1964. He received the B.S., M.S., and Ph.D. degrees in physics from Shandong University, Shandong, China, in 1984, 1990, and 1999, respectively.

His current research interest is within the field of diode-pumped solid-state lasers based on newly developed laser crystals.

**Simon Rivier** was born in Bristol, U.K., in 1978. He received the M.T.Sc. degree from the Swiss Polytechnical School, Lausanne, Switzerland, in 2003. Currently, he is working toward the Ph.D. degree at the Max-Born-Institute, Berlin, Germany. His doctoral work focuses on diode-pumped solid-state lasers with new active materials.

**Ana Aznar** was born in Tarragona, Spain, in 1975. She received the B.Sc. degree in chemistry from Rovira i Virgili University (URV), Tarragona, Spain, in 1999, where she is currently working toward the Ph.D. degree. Her doctoral work focuses on crystal growth of KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> layers doped with Yb and their characterization.

**Rüdiger Grunwald** studied physics at Humboldt University Berlin until 1982 and prepared a doctoral thesis on multiphoton dissociation and spectroscopy in 1986.

He worked in the development of gas and solid-state lasers and frequency conversion. Since 1998, he has been with Max-Born-Institute, Berlin, Germany, where his interest is concentrated on shaping and characterization of ultrashort-pulse lasers by thin-film microoptics and nonlinear nanooptics.

**Rosa María Solé** was born in Tarragona, Spain, in 1965. She received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1994.

She is currently a Lecturer of applied physics at the Rovira i Virgili University (URV), Tarragona, Spain. Her research interests include phase diagrams, crystal growth, and physical properties of the solutions and crystals.

**Magdalena Aguiló** was born in Sa Pobla, Mallorca, Spain. She received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1983.

Currently, she is Professor of Crystallography at the Rovira i Virgili University (URV), Tarragona, Spain. Her research interests include growth of bulk crystals, epitaxies and nanoparticles, X-ray diffraction, X-ray texture analysis, and physical properties in relation with the crystalline structure.

**Francesc Díaz** was born in Mondoñedo (Lugo), Spain, in 1953. He received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1982.

Currently, he is Professor of Applied Physics at the Rovira i Virgili University (URV), Tarragona, Spain. His research interests include growth of bulk crystals, epitaxies and nanoparticles, optical spectroscopy (absorption and emission) of rare-earth ions for laser applications and nonlinear optical processes. He has published approximately 150 papers in scientific journals.

**Valentín Petrov** was born in Plovdiv, Bulgaria, in 1959. He received the M.Sc. degree in nuclear physics from the University of Sofia, Sofia, Bulgaria, in 1983 and the Ph.D. degree in optical physics from the Friedrich-Schiller-University, Jena, Germany, in 1988.

He joined the Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, Berlin, Germany, in 1992. His research interests include ultrashort light pulses, laser physics, and nonlinear optics, and he has coauthored about 130 papers in scientific journals.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE KRE 1-X 4BX (WO4)2 / KRE (WO4)2 (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija

ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

# Mode-locked laser operation of epitaxially grown Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composites

Simon Rivier, Xavier Mateos, Valentin Petrov, and Uwe Griebner

Max-Born-Institute, Max-Born-Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany

Ana Aznar, Oscar Silvestre, Rosa Sole, Magdalena Aguilo, and Francesc Diaz

Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, Marcel·li Domingo,  
E-43007 Tarragona, Spain

Martin Zorn and Markus Weyers

Ferdinand-Braun-Institute, Gustav-Kirchhoff-Strasse 4, D-12489 Berlin, Germany

Received February 24, 2005; revised manuscript received April 4, 2005; accepted April 22, 2005

Mode locking based on an epitaxial composite of the monoclinic double tungstate crystal Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is realized. A 100 μm thin Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> layer grown on a KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> substrate is used as an active medium in a laser passively mode locked by a semiconductor saturable absorber. Pulse durations of 114 fs have been achieved for an average power of 31 mW at 1030 nm. Results in the femtosecond and picosecond regimes of the Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser are presented. The great potential of Yb-doped tungstate composite structures as active elements for mode-locked laser systems is demonstrated. © 2005 Optical Society of America

OCIS codes: 140.5680, 140.4050, 160.5690.

There is a strong trend toward simplification and miniaturization of Yb-based ultrashort-pulse solid-state lasers operating in the 1 μm spectral region. Yb-doped monoclinic KRE<sup>3+</sup>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE=Y, Gd, Lu) single crystals are host-dopant combinations that are interesting for highly efficient laser operation.<sup>1</sup> The doping level can reach the stoichiometric structure<sup>2</sup> KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYbW), but thermomechanical limitations do not allow the fabrication and use of active elements with a thickness less than 100 μm. The absorption length, for operation in the absorption maximum at 981 nm and with polarization parallel to the N<sub>m</sub> dielectric axis, reaches 13.3 μm for KYbW. Epitaxial growth of highly Yb-doped layers on passive substrates is especially interesting for such strongly anisotropic hosts, where the extremely large cross sections would permit the utilization of the thin disk laser concept.<sup>3</sup> Furthermore, for operation at higher power levels, the undoped part of the epitaxial structure can act as a heat sink to reduce the temperature in the crystal. Recently, we demonstrated for the first time laser operation based on epitaxial double tungstate structures by using a 25 μm thin, 20 at. % Yb-doped KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYW) layer on a KYW substrate crystal.<sup>4</sup> However, the crystal lattice mismatch seems to be the inherent limitation on the achievable interface quality in the case of KYW and KYbW, and the mismatch relative to KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KGdW) is even larger. The closer ionic radii of Lu and Yb make potassium lutetium tungstate, KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KLuW), potentially interesting as a passive host because of the possibility not only of doping with very high concentrations of Yb<sup>3+</sup> but also of the

growth of KYbW/KLuW epitaxial structures. The maximum absorption σ<sub>a</sub> and emission cross sections σ<sub>e</sub> of Yb:KLuW and many other relevant laser properties are very close to those reported for Yb-doped KGdW and KYW.<sup>1</sup> The better match of the unit cell parameters of KYbW and KLuW with an average mismatch of 0.33% compared with 0.64% between KYbW and KYW can be seen as a prerequisite for the growth of high-quality epitaxial structures. Highly efficient cw<sup>5</sup> and mode-locked laser operation<sup>6</sup> with this novel Yb-doped monoclinic double tungstate was achieved by using a 2.8 mm thick, 5 at. % Yb-doped KLuW bulk sample. Output powers of the order of 1 W with pump efficiencies as high as 50% and pulse durations down to 81 fs with a saturable absorber mirror (SAM) used for mode locking were obtained at room temperature. The pulse durations achieved with bulk Yb:KLuW are slightly longer than the 71 fs once obtained with a Kerr-lens mode-locked Yb:KYW laser<sup>7</sup> but consistently shorter than the ≈100 fs limit reported for SAM mode-locked Yb:KGdW and Yb:KYW lasers.<sup>8,9</sup>

In this Letter we report for the first time to our knowledge mode-locked operation of Yb:KLuW/KLuW epitaxially grown composite crystal, and we compare its performance to the bulk Yb:KLuW laser.

Yb-doped KLuW layers have been grown with high crystalline quality by the liquid-phase epitaxy method. The thickness of the Yb:KLuW layer with an Yb-doping concentration of 10%, grown on the (010) face of a 1.1 mm thick KLuW substrate, amounted to 100 μm. The maximum σ<sub>a</sub> and σ<sub>e</sub> of Yb:KLuW for E||N<sub>m</sub> amount to σ<sub>a</sub>=1.18×10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup> and σ<sub>e</sub>=1.47

ISBN: 978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

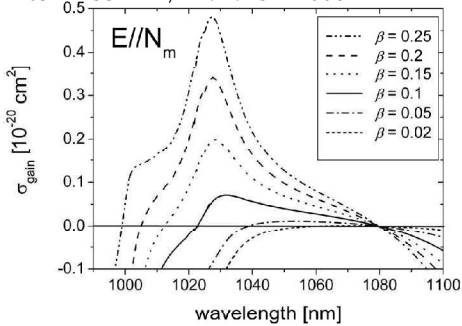


Fig. 1. Calculated gain cross section  $\sigma_{\text{gain}} = \beta\sigma_e - (1-\beta)\sigma_a$  for polarization along the  $N_m$  principal optical axis of Yb:KLuW and various population inversions  $\beta$ .

$\times 10^{-19} \text{ cm}^2$  at  $981 \text{ nm}$ .<sup>5</sup> In order to estimate the potential gain bandwidth for mode-locked operation, the gain cross section for various population inversions  $\beta$  is calculated and presented in Fig. 1.  $\beta$  is the ratio of the excited ion density to the total Yb-ion density.

We studied a Z-shaped astigmatically compensated resonator similar to that used in Ref. 6. The polished (010) faces of the epitaxial crystal were normal to the  $N_p$  principal optical axis, and the sample was oriented for polarization parallel to  $N_m$ . The Yb:KLuW/KLuW crystal was positioned between two folding mirrors at the Brewster angle. The laser was pumped by a cw Ti:sapphire laser, delivering more than 3 W at the pump wavelength of  $981 \text{ nm}$ , focused to a beam waist of about  $30 \mu\text{m}$ . The used semiconductor SAM was grown by metal organic vapor-phase epitaxy and consisted of a bottom Bragg mirror. The absorber was a  $10 \text{ nm}$  thick InGaAs surface quantum well structure<sup>10</sup> with a saturable absorption of  $\approx 1\%$ . Its relaxation time was measured by the pump-probe technique to be less than  $5 \text{ ps}$ .

The measured single-pass low-signal absorption of the  $10\%$  Yb:KLuW layer at  $981 \text{ nm}$  was  $64\%$ . Initially the cw laser performance without SAM and prisms in a three-mirror cavity was investigated. The maximum output power of  $415 \text{ mW}$  corresponds to a maximum optical conversion efficiency of  $55\%$  with respect to the absorbed pump power. Note that even without cooling the Yb:KLuW/KLuW composite, no thermal problems and no damage occurred. The pump and slope (up to  $66\%$ ) efficiencies achieved both exceed those obtained with a  $2.2 \text{ mm}$  thick bulk KLuW doped with  $10 \text{ at. \%}$  Yb in a similar pump and laser configuration.<sup>5</sup> This is attributed to the strongly reduced reabsorption.

Without intracavity prisms the SAM mode-locked laser operated in the picosecond regime at a pulse repetition frequency  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ MHz}$ . In Fig. 2(a) the autocorrelation function is shown together with the emission spectrum centered at  $1030 \text{ nm}$ . Assuming a  $\text{sech}^2$  pulse shape, the deconvolved FWHM of the pulse is  $1.8 \text{ ps}$ . The output power versus the absorbed

pump power  $P_{\text{abs}}$  in the picosecond configuration, below and above the mode-locking threshold, is shown in Fig. 2(b). Mode-locked operation was obtained with a maximum output power of  $119 \text{ mW}$ , applying an output coupler transmission  $T_{\text{OC}} = 3\%$ . From these experimental data the measured slope efficiency amounted to  $27\%$ , and the optical conversion efficiency reached  $17\%$ . We attribute the overall reduction of the efficiency caused by the presence of the SAM to the cavity realignment connected with the additional focusing mirror. The femtosecond regime was realized by inserting two SF10 Brewster prisms with a separation of  $31 \text{ cm}$  into the arm containing  $T_{\text{OC}} = 1.1\%$ , which resulted in an  $f_{\text{rep}} = 101 \text{ MHz}$ . The measured autocorrelation traces are well fitted, assuming a  $\text{sech}^2$  pulse shape. Pulses as short as  $114 \text{ fs}$  [Fig. 3(a)] at a central wavelength of  $1030 \text{ nm}$  were generated with an average output power of  $31 \text{ mW}$  for  $P_{\text{abs}} = 632 \text{ mW}$ . The time-bandwidth product  $\tau\Delta\nu = 0.43$  is slightly above the Fourier limit [spectrum, inset Fig. 3(a)]. We believe that the lower limit for the pulse duration and the observed deviation from the transform-limited pulse performance are related to the reflection characteristics of the folding mirrors, which are restricted by the close separation between the pump and the lasing wavelengths. This entails a high transmission  $< 980 \text{ nm}$  and a high reflection  $> 1020 \text{ nm}$ . The output power could be increased by using  $T_{\text{OC}} = 3\%$ , and  $94 \text{ mW}$  were obtained, again at  $1030 \text{ nm}$ , for  $P_{\text{abs}} = 671 \text{ mW}$ . The generated pulses

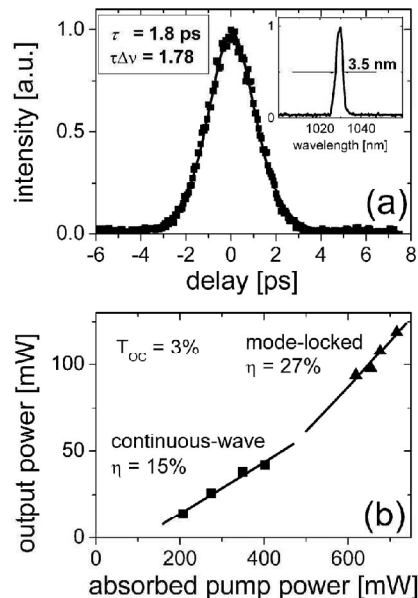


Fig. 2. Mode-locked laser performance of the Yb:KLuW/KLuW epitaxial composite in the picosecond regime;  $T_{\text{OC}}$ , output coupler transmission. (a) Autocorrelation trace and (inset) spectrum;  $\tau$ , pulse duration;  $\tau\Delta\nu$ , time-bandwidth product. (b) Output power versus absorbed pump power above and below the mode-locking threshold (cw);  $\eta$ , slope efficiency.

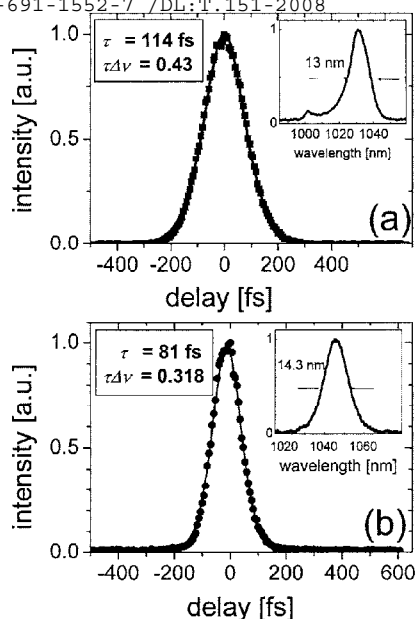


Fig. 3. Autocorrelation traces and (inset) spectra in the femtosecond regime. (a) Epitaxial composite, 100  $\mu\text{m}$  thin Yb(10%):KLuW layer on a 1.1 mm thick KLuW substrate. (b) 2.8 mm thick Yb(5%):KLuW bulk single crystal;  $\tau$ , pulse duration;  $\tau\Delta\nu$ , time-bandwidth product.

had a FWHM of 200 fs in this case and were almost bandwidth limited ( $\tau\Delta\nu=0.32$ ).

To illustrate that the 114 fs pulse duration is not the limit, we compare the femtosecond laser performance of the epitaxial Yb:KLuW with that of the bulk Yb(5%):KLuW (2.8 mm thick) single crystal [Fig. 3(b)] under the same experimental conditions. We expect a larger gain bandwidth for the epitaxial structure due to the reduced reabsorption, leading to a higher average population inversion  $\beta$ . Such behavior can be clearly observed in Fig. 1, visualizing the estimated gain bandwidth for various  $\beta$ . From the central wavelength of 1045 nm for spectrum of the bulk Yb:KLuW laser [inset Fig. 3(b)],  $\beta\approx 0.08$  can be deduced. The pulse spectrum of the epitaxial composite is centered at 1030 nm with a broadened shape of the short-wavelength wing extending beyond 1000 nm. Both the central wavelength and the spectral shape can be associated with larger population inversion in Fig. 1 ( $\beta>0.2$ ), corresponding to broader gain bandwidths. Thus the strongly reduced reabsorption of the epitaxial Yb:KLuW, resulting in po-

tentially broader gain bandwidths, is expected in the future to allow pulse lengths below 80 fs to be produced, by use of specially designed dichroic coatings for the folding mirrors.

For the development of composite-based femtosecond oscillators the use of epitaxial structures, where the layer and the substrate consist of the same crystal host, have essential advantages compared with heterocomposite structures like bonded crystals of Yb:YAG on sapphire.<sup>11</sup> They can reduce the problem of parasitic reflections and birefringence effects,<sup>12</sup> which could strongly affect the femtosecond regime and have to be taken into consideration. Neither in the emitted spectrum nor in the field distribution of the Yb:KLuW/KLuW laser could we detect any indications of modulations.

This work has been supported through the project DT-CRYS, NMP3-CT-2003-505580 (EU). X. Mateos acknowledges financial support from Secretaria de Estado de Educacion y Universidades of Spain and Fondo Social Europeo. U. Griebner's e-mail address is griebner@mbi-berlin.de.

## References

1. A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov, and V. P. Mikhailov, *Opt. Commun.* **165**, 71 (1999).
2. M. C. Pujol, M. A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Sole, J. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Diaz, P. Klopp, U. Griebner, and V. Petrov, *Phys. Rev. B* **65**, 165121 (2002).
3. F. Brunner, T. Südmeyer, E. Innerhofer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, V. E. Kisel, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, J. Gao, K. Contag, A. Giesen, and U. Keller, *Opt. Lett.* **27**, 1162 (2002).
4. A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, F. Diaz, U. Griebner, R. Grunwald, and V. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4313 (2004).
5. X. Mateos, V. Petrov, M. Aguiló, R. M. Solé, J. Gavalda, J. Massons, F. Diaz, and U. Griebner, *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 1056 (2004).
6. U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov, M. Zorn, G. Erbert, M. Weyers, X. Mateos, M. Aguiló, J. Massons, and F. Diaz, *Opt. Express* **13**, 3465 (2005).
7. H. Liu, J. Nees, and G. Mourou, *Opt. Lett.* **26**, 1723 (2001).
8. G. Paunescu, J. Hein, and R. Sauerbrey, *Appl. Phys. B* **79**, 555 (2004).
9. P. Klopp, V. Petrov, U. Griebner, and G. Erbert, *Opt. Express* **10**, 108 (2002).
10. A. Garnache, S. Hoogland, A. C. Tropper, I. Sagnes, G. Saint-Girons, and J. S. Roberts, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3892 (2002).
11. C. L. Bonner, T. Bhutta, D. P. Shephard, and A. C. Tropper, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**, 236 (2000).
12. F. Krausz, M. E. Fermann, T. Brabec, P. F. Curley, M. Hofer, M. H. Ober, C. Spielmann, E. Wintner, and A. J. Schmidt, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2097 (1992).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE KRE 1-X 4BX (WO4)2 / KRE (WO4)2 (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija

ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

Journal of

**Applied  
Crystallography**

ISSN 0021-8898

Editor: **Gernot Kostorz**

## Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$

M. C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar, X. Solans, S. Suriñach, J. Massons, F. Díaz and M. Aguiló

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

## research papers

Journal of  
**Applied  
Crystallography**

ISSN 0021-8898

Received 12 August 2005

Accepted 3 February 2006

# Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

M. C. Pujol,<sup>a</sup> X. Mateos,<sup>a</sup> A. Aznar,<sup>a</sup> X. Solans,<sup>b</sup> S. Suriñach,<sup>c</sup> J. Massons,<sup>a</sup> F. Díaz<sup>a</sup> and M. Aguiló<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades c/ Marcel·lí Domingo, s/n, 43007-Tarragona, Spain, <sup>b</sup>Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, 08028-Barcelona, Spain, and <sup>c</sup>Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Spain. Correspondence e-mail: magdalena.aguiló@urv.net

The crystal structure of monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KLuW) crystals was determined at room temperature by using single-crystal X-ray diffraction data. The unit-cell parameters were  $a = 10.576$  (7),  $b = 10.214$  (7),  $c = 7.487$  (2) Å,  $\beta = 130.68$  (4)°, with  $Z = 4$ , in space group  $C2/c$ . The unit-cell parameters of KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were determined in relation to Yb concentration. Vickers micro-indentations were used to study the microhardness of KLuW. The linear thermal expansion tensor was determined and the principal axis with maximum thermal expansion ( $\alpha'_{33} = 16.72 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $X'_3$ , was located 13.51° from the  $c$  axis. The room-temperature optical tensor was studied in the near-infrared (NIR) and visible range. The principal optical axis with maximum refractive index ( $n_g = 2.113$ ),  $N'_g$ , was located 18.5° from the  $c$  axis at 632.8 nm. Undoped and ytterbium-doped KLuW crystals were grown by the TSSG (top-seeded-solution growth) slow-cooling method. The crystals show {110}, {111}, {010} and {310} faces that basically constitute the habit of the KLuW crystals.

© 2006 International Union of Crystallography  
Printed in Great Britain – all rights reserved

## 1. Introduction

The monoclinic phases of potassium and rare earth double tungstates KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd, Y and Yb) are an interesting family of materials that can be used as laser host media for lanthanide doping (Ln<sup>3+</sup> = Pr, Nd, Ho, Er, Tm and Yb) (Kaminskii, 1996). Ytterbium-doped potassium rare earth double tungstates (KREWs) provide broad bandwidths which can make some degree of tunability possible. They can also be efficiently and directly pumped with a diode laser at 940 or 980 nm. All this makes it possible to generate simplified femtosecond lasers and high-power amplifiers based on ytterbium KREW crystals (Brenier, 2001; Boulon, 2003; Krueger & Féru, 2004). These materials are also SRS (simulated Raman scattering) active hosts, so the number of possible laser emissions increases (Grabtchikov, 2000; Narkhova & Ustimenko, 1998; Ustimenko & Gulín, 1998, 2002). KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is isostructural with these materials and is expected to have similar promising optical/physical properties, characterized by a high anisotropy.

The KLuW structure has been studied in the past. Klevtsov & Kozeva (1969) measured the unit-cell parameters of KLuW with X-ray powder patterns: the parameters were  $a = 7.99$ ,  $b = 10.21$ ,  $c = 7.49$  Å. However, they did not mention the space group. Later, the same authors published the unit-cell para-

meters of one of the high-temperature phases of this compound, a trigonal phase, with  $a = 5.91$ ,  $b = 8.04$ ,  $c = 7.31$  Å (Klevtsov *et al.*, 1974). In another paper, Klevtsov *et al.* (1975) again used X-ray diffraction powder patterns to obtain the unit-cell parameters of the monoclinic phase:  $a = 10.51$ ,  $b = 10.21$ ,  $c = 7.45$  Å,  $\beta = 130.5^\circ$ , in space group  $C2/c$ . Later, Yudanova *et al.* (1986) used X-ray diffraction patterns to determine the unit-cell parameters  $a = 10.592$  (3),  $b = 10.236$  (6),  $c = 7.498$  (1) Å,  $\beta = 130.75$  (2)°, in the space group  $I2/c$ . As we have reported in a previous article (Pujol, Solé *et al.*, 2001), and in agreement with Kaminskii *et al.* (2002), unit-cell parameters of KREW can be expressed in three equivalent correct crystallographic settings:  $C2/c$ ,  $I2/c$  and  $I2/a$ , with the appropriate cell dimensions in each case. Kaminskii *et al.* (1998) reported the crystallographic data as  $a = 7.99$ ,  $b = 10.21$ ,  $c = 7.45$  Å,  $\beta = 94^\circ$ , expressed in  $I2/c$  for KLuW material. According to the recommendations of the International Union of Crystallography regarding the standard setting, we have redetermined the structure of KLuW and expressed it in the  $C2/c$  crystallographic setting. In the present paper, unit-cell parameters and fractional atomic coordinates are presented and interatomic distances are described in detail. Because of the monoclinic structure of this material, its physical properties are thought to be considerably anisotropic. Further applications of this material as a host laser single

crystal make it necessary to determine this anisotropy in the thermal and mechanical properties in detail, such as the linear thermal expansion and microhardness.

The Yb<sup>3+</sup> ion is recognized as a potentially interesting dopant for InGaAs diode-pumped solid-state lasers in the 1 µm region (Deloach *et al.*, 1993; Zou & Toratani, 1995; Krupke, 2000). The similar ionic radii (coordination number 8) of Yb<sup>3+</sup> (0.985 Å) and Lu<sup>3+</sup> (0.977 Å) ions and, consequently, the foreseen similarity between the cell parameters of KLuW and KYbW, make it possible to obtain highly Yb-doped KLuW layers on KLuW substrates with high quality (Griebner, Liu *et al.*, 2005). Highly doped materials with active ions are potentially interesting for thin-disc laser design; these materials have demonstrated their potential for high-output powers (Stewen *et al.*, 2005). KLuW can also incorporate high doping ytterbium concentrations with no important changes in the structure, as is reported in the present paper. Continuous wave (CW) highly efficient and mode-locked laser emission has been achieved very recently in ytterbium KLuW material both in bulk and epitaxial configuration (Mateos *et al.*, 2004; Griebner, Rivier *et al.*, 2005; Rivier *et al.*, 2005).

We present our structural studies of KLuW as a competitive host for ytterbium laser ions. The change in the unit-cell parameters due to the partial substitution of Lu by Yb is also reported. These results complement the laser performance in the system Yb:KLuW.

## 2. Structure of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

The single crystals used for the structural studies were obtained from high-temperature solutions, with K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a solvent, and a solution composition of 12 mol% solute and 88 mol% solvent. The crystals nucleated on a platinum disc, 12 mm in diameter, rotating at 40 r.p.m. in the homogeneous solution. The crystals grew because of the supersaturation created by decreasing the temperature to about 10 K from the saturation temperature with a cooling rate of around 0.5–1 K h<sup>-1</sup>.

Single-crystal X-ray diffraction data of KLuW were collected and then the structure was solved by Patterson synthesis using the *SHELXS97* computer program (Sheldrick, 1997), followed by refinement by the full-matrix least-squares method using *SHELXL97* (Sheldrick, 1997). The space group was *C2/c* of the monoclinic system and the unit-cell parameters were *a* = 10.576 (7), *b* = 10.214 (7), *c* = 7.487 (2) Å, β = 130.68 (4)°. Table 1 shows this information as well as the crystal data, data collection and refinement details. The atomic positions and interatomic distances are summarized in Tables 2 and 3, respectively.<sup>1</sup>

The structure is close to that of other KREW structures (Pujol, Solé *et al.*, 2001; Pujol *et al.*, 2002; Klevtsov *et al.*, 1968; Borowiec *et al.*, 2003; Kaminskii *et al.*, 1998). As in the other potassium double tungstates, the coordination figure of the

<sup>1</sup> Full crystallographic data (CIF and structure factors) are available from the IUCr electronic archives (Reference: K55080). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

**Table 1**

Crystal data, data collection and refinement parameters of monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Crystal data	Mo Kα radiation
KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	λ = 0.71069 Å
<i>M<sub>r</sub></i> = 709.77	Cell parameters from 25 reflections
Monoclinic, <i>C2/c</i>	θ = 12–21°
<i>a</i> = 10.576 (7) Å	μ = 54.071 mm <sup>-1</sup>
<i>b</i> = 10.214 (7) Å	<i>T</i> = 293 (2) K
<i>c</i> = 7.487 (2) Å	Sphere
β = 130.68 (4)°	0.2 mm diameter
<i>V</i> = 613.3 (6) Å <sup>3</sup>	Colourless
<i>Z</i> = 4	
<i>D<sub>x</sub></i> = 7.686 Mg m <sup>-3</sup>	
Data collection	
Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	<i>R<sub>int</sub></i> = 0.0343
ω–2θ scans	θ <sub>max</sub> = 29.97°
Absorption correction: spherical	<i>h</i> = –14→11
1875 measured reflections	<i>k</i> = 0→14
899 independent reflections	<i>l</i> = 0→10
664 reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3 standard reflections every 120 min
	Intensity decay: none
Refinement	
Refinement on <i>F</i> <sup>2</sup>	(Δσ) <sub>max</sub> = 0.002
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] = 0.0356	Δρ <sub>max</sub> = 0.766 e Å <sup>-3</sup>
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) = 0.0824	Δρ <sub>min</sub> = –0.673 e Å <sup>-3</sup>
<i>S</i> = 1.209	Extinction correction: none
899 reflections	Scattering factors from <i>International Tables for Crystallography</i> (Vol. C)
56 parameters	
<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0275 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ]	
where <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 – <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	

**Table 2**

Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

	Wyckoff position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Lu	4 <i>e</i>	0	0.72841 (3)	1/4	0.01989 (19)
W	8 <i>f</i>	0.19691 (3)	0.00005 (2)	0.73532 (5)	0.01801 (16)
K	4 <i>e</i>	1/2	0.2027 (3)	3/4	0.0249 (6)
O1	8 <i>f</i>	0.3768 (7)	–0.0828 (7)	0.8121 (13)	0.0462 (16)
O2	8 <i>f</i>	0.0239 (7)	–0.1070 (6)	0.4722 (11)	0.0334 (12)
O3	8 <i>f</i>	0.2835 (7)	0.1522 (6)	0.8784 (13)	0.0418 (16)
O4	8 <i>f</i>	0.2003 (6)	–0.0749 (8)	0.9536 (12)	0.0402 (14)

tungstate anion is a distorted octahedron, WO<sub>6</sub> [W–O distances range from 1.767 (7) to 2.265 (8) Å]. The units, which are formed by two distorted octahedra that share the edges O2–O2' [2.341 (9) Å; symmetry code: (i) –*x*, –*y*, 1 – *z*], make up the characteristic double chain in the crystallographic *c* direction by sharing vertex O4. Observing the distances W–O along the series KREW (RE = Gd, Yb and Lu), in KLuW there is an increase of the regularity of the coordination figure. We calculated the degree of distortion, Δ<sub>*d*</sub>, of the coordination polyhedra with

$$\Delta_d = (1/n) \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{[d(M-O)_n - \langle d(M-O) \rangle]}{\langle d(M-O) \rangle} \right\}^2$$

(Carvajal *et al.*, 2003). The results are summarized in Table 4. The average W–O distance decreases along KREW (RE = Gd, Yb and Lu) so we can expect the WO<sub>6</sub> groups in the KLuW host to be more compact and more covalent.

## research papers

**Table 3**  
 Selected interatomic distances (Å) of monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

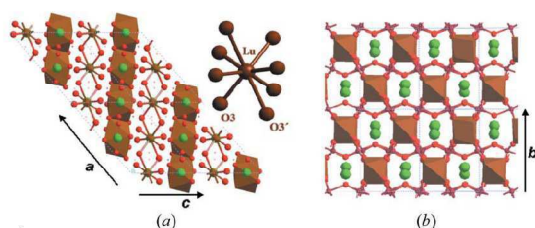
W—O3	1.767 (7)	Lu—O2 <sup>iii</sup>	2.260 (7)	K—O4 <sup>vii</sup>	2.786 (8)	W—W <sup>i</sup>	3.261 (2)
W—O4	1.784 (8)	Lu—O1 <sup>iv</sup>	2.217 (9)	K—O4 <sup>ii</sup>	2.739 (6)	W—W <sup>ii</sup>	3.743 (3)
W—O1	1.801 (6)	Lu—O3 <sup>v</sup>	2.299 (7)	K—O1 <sup>ii</sup>	2.894 (8)	W—W <sup>ix</sup>	3.744 (3)
W—O2	1.930 (6)	Lu—O3 <sup>vi</sup>	2.765 (6)	K—O2 <sup>viii</sup>	2.976 (7)	W—Lu <sup>x</sup>	3.513 (2)
W—O2 <sup>ii</sup>	2.081 (6)			K—O3	3.050 (8)	W—Lu <sup>xi</sup>	3.803 (3)
W—O4 <sup>ii</sup>	2.265 (8)			K—O1	3.348 (7)	W—Lu <sup>xii</sup>	3.908 (3)
						W—Lu <sup>xiii</sup>	3.921 (3)
						W—K <sup>ix</sup>	3.648 (3)
						W—K <sup>xiv</sup>	3.803 (3)
						W—K	3.757 (3)
						Lu—K <sup>v</sup>	3.753 (3)
						Lu—K <sup>xv</sup>	3.753 (3)
						Lu—Lu <sup>xvi</sup>	4.045 (3)
						Lu—Lu <sup>xvii</sup>	5.989 (3)
						Lu—Lu <sup>xviii</sup>	6.693 (3)

Symmetry codes: (i)  $-x, -y, 1 - z$ ; (ii)  $x, -y, z - \frac{1}{2}$ ; (iii)  $x, 1 + y, z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ ; (v)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z - 1$ ; (vi)  $x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$ ; (vii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (viii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ ; (ix)  $x, -y, \frac{1}{2} + z$ ; (x)  $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ ; (xi)  $\frac{1}{2} + x, y - \frac{1}{2}, 1 + z$ ; (xii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{2} + z$ ; (xiii)  $x, y - 1, z$ ; (xiv)  $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$ ; (xv)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$ ; (xvi)  $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ ; (xvii)  $x, 2 - y, z - \frac{1}{2}$ .

**Table 4**  
 Structural and optical parameters for KREW (RE = Gd, Yb and Lu).

	KGdW	KYbW	KLuW
IR (RE) (Å)	1.053	0.985	0.977
<i>a</i> (Å)	10.652 (4)	10.590 (4)	10.576 (7)
<i>b</i> (Å)	10.374 (6)	10.290 (6)	10.214 (7)
<i>c</i> (Å)	7.582 (2)	7.478 (2)	7.487 (2)
$\beta$ (°)	130.80 (2)	130.70 (2)	130.68 (4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	634.2 (5)	617.8 (5)	613.3 (6)
$\Delta_{W-O}$ ( <i>n</i> = 6)	12.4 (7)	10.7 (4)	8.8 (4)
$\Delta_{RE-O}$ ( <i>n</i> = 8)	1.8 (5)	3.8 (4)	4.3 (5)
$\Delta_{K-O}$ ( <i>n</i> = 12)	1.8 (1)	3.0 (1)	2.3 (1)
<i>H<sub>v</sub></i> (100)	—	—	440
<i>H<sub>v</sub></i> (010)	—	—	410
<i>H<sub>v</sub></i> (001)	—	—	560
Hardness (Moh's scale)	4.5–5	—	4–5.5
$\alpha'_{11}$	10.64	8.72	8.98
$\alpha'_{22}$	2.83	2.57	3.35
$\alpha'_{33}$	23.44	16.68	16.72
$\alpha'_{55}/\alpha'_{11}$	2.21	1.91	1.86
$\kappa$	21.5 (5)	19 (5)	18.5 (5)
$2V_g$ ( $\lambda$ = 1064 nm, RT)	94.57	88.14	82.03
$\sigma_{OA}$ (cm <sup>2</sup> ) for $E  N_m$ at 981.1 nm	$1.2 \times 10^{-19}\ddagger$	$1.17 \times 10^{-19}\ddagger$	$1.18 \times 10^{-19}$
$\sigma_{OE}$ (cm <sup>2</sup> ) for $E  N_m$ at 981.1 nm	$1.46 \times 10^{-19}\ddagger$	$1.47 \times 10^{-19}$	$1.47 \times 10^{-19}$

† Brenier & Boulon (2001), Bourdet (2001). ‡ Pujol, Bursukova *et al.* (2001).



**Figure 1**  
 Projections of the crystalline structure of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. (a) Parallel to the *b* direction; the chain formed by lutetium polyhedra is along the [101] direction. Inset: the coordination figure of the lutetium ion. (b) Parallel to the [101] direction; the lutetium zigzag chain polyhedra are perpendicular to the observer.

The lutetium is eightfold coordinated by oxygen atoms to form a distorted square antiprism. These polyhedra form a single chain in the [101] direction by sharing the O3—O3<sup>xviii</sup> edges [3.081 (11) Å; symmetry code: (xviii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$ ]. This shared edge, O3—O3<sup>xviii</sup> [3.081 (11) Å], increases in length along the KREW series RE = Gd, Yb and Lu (Pujol, Solé *et al.*, 2001; Pujol *et al.*, 2002) (see Fig. 1a). This is because the positive charge in the nucleus of the lanthanide element increases, so there is a corresponding increase in the strength of one of the Lu—O bonds, Lu—O3<sup>v</sup> [2.299 (7) Å; symmetry code: (v)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z - 1$ ], which means that one oxygen from this edge is getting closer to a lutetium

anion. As a consequence of this elongation in the shared edge O3—O3<sup>xviii</sup>, the distortion of the coordination figure in the KREW increases. Table 4 summarizes these values.

The values of the Lu—Lu distances should also be mentioned, because of their importance in further substitutions by active lanthanide ions and energy-transfer phenomena between lanthanide ions (Kushida, 1973; Inokuti & Hirayama, 1965; Huber *et al.*, 1977). Each LuO<sub>8</sub> chain is parallel to the [101] direction and forms a zigzag, where the Lu—Lu<sup>xvi</sup> distances within a chain are 4.045 (3) Å [symmetry code: (xvi)  $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ ]. Furthermore, each lutetium polyhedra chain is surrounded by four other equivalent chains (Fig. 1b) at Lu—Lu<sup>vi</sup> distances of 5.982 (3) Å [symmetry code: (vi)  $x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$ ] and Lu—Lu<sup>xvii</sup> distances of 6.693 (3) Å [symmetry code: (xvii)  $x, 2 - y, z - \frac{1}{2}$ ].

This environment is similar to the other KREW compounds, with corresponding distances of 4.070 (2), 6.057 (2) and 6.804 (2) Å in KGdW, and 4.049 (2), 6.009 (2) and 6.721 (2) Å in KYbW.

### 2.1. Effects of doping: unit-cell parameter changes with ytterbium doping

The change in the unit-cell parameters can be measured to predict the structural changes related to doping. The unit-cell parameters of Yb:KLuW were obtained by X-ray powder diffraction analysis, using a Siemens D-5000 diffractometer (Bragg–Brentano parafofocusing geometry and vertical  $\theta$ – $\theta$  goniometer). The X-ray powder diffraction patterns were recorded at  $2\theta = 10$ – $70^\circ$ , step size =  $0.02^\circ$ , step time = 16 s. The samples were obtained with [Yb<sup>3+</sup>] concentrations of 10, 20 and 50 (% solute in moles). The real composition in the crystal was calculated taking into account the distribution coefficient of ytterbium in KLuW from our growth experiences, which was obtained by electron microprobe analysis, as we shall describe below. As expected, the structure remains monoclinic in all cases [the isostructural material KYbW with 100 mol% ytterbium is also monoclinic (Pujol *et al.*, 2002)]. In order to obtain the cell parameters, the X-ray patterns were fitted using

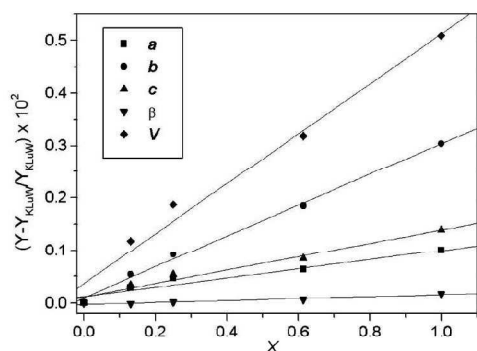
the *FullProf* program (Rodríguez-Carvajal, 2000) and the structural model obtained for KLuW was fitted by single-crystal diffraction. Fig. 2 shows how the unit-cell parameters of KLuW increase with the ytterbium doping. The unit-cell parameters *a*, *b* and *c* increase and  $\beta$  remains basically constant when ytterbium concentrations increase. This increase is expected because the ionic radius of ytterbium (0.985 Å) increases in relation to that of lutetium (0.977 Å) (Shannon, 1976).

### 3. Crystal growth of KLuW and Yb:KLuW

We synthesized undoped KLuW and Yb-doped KLuW bulk single crystals at several dopant concentrations by means of the top-seeded solution growth (TSSG) slow-cooling method as described by Solé *et al.* (1996), with a composition of 12/88 mol% solute/solvent (K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). The dopant concentration ranged from 0.5 mol% to 25 mol% in solution. The temperature gradient in the solution was 0.1 K mm<sup>-1</sup> and the saturation temperature was between 1146 and 1162 K. The crystals grew by a seed parallel to the **b** crystallographic direction, with no inclusions or macroscopic defects. A cooling interval of 20 K with a cooling rate of 0.1–0.3 K h<sup>-1</sup> was used. Inclusion-free crystals of around 4 g and dimensions of 11 × 7 × 13 mm along the **a**\* × **b** × **c** crystallographic directions were obtained in these conditions.

By way of example, Fig. 3 shows a photograph and a morphological scheme of a KLuW single crystal. The morphology obtained is basically similar to that of the other KREW tungstates, which we obtained with a similar methodology (Solé *et al.*, 1996; Pujol, Solé *et al.*, 2001; Pujol *et al.*, 2002). The present faces are: {110}, {111}, {010} and {310}. It is worth pointing out how important the external appearance of face (010) is in these KREW materials for their laser applications, and also as a structural reference so that samples can be prepared for further optical applications.

It has been observed that when similar growth methodologies are used, the area of face (010) tends to decrease along



**Figure 2**  
 Change in cell parameters (%) of KLuW when the level of substitution of lutetium by ytterbium is increased in the crystal.

**Table 5**  
 Summary of the EPMA results of the analysis of Yb<sup>3+</sup>:KLuW.

	$K_{Yb^{3+}}$	$[Yb^{3+}]$ (cm <sup>-3</sup> )	Stoichiometric formula
0.5%	1.39	$4.52 \times 10^{19}$	KLu <sub>0.995</sub> Yb <sub>0.007</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
3%	1.45	$2.83 \times 10^{20}$	KLu <sub>0.986</sub> Yb <sub>0.043</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
5%	1.37	$4.30 \times 10^{20}$	KLu <sub>0.931</sub> Yb <sub>0.069</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
10%	1.30	$8.26 \times 10^{20}$	KLu <sub>0.870</sub> Yb <sub>0.130</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
25%	1.24	$2.02 \times 10^{21}$	KLu <sub>0.690</sub> Yb <sub>0.310</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
50%	1.22	$3.99 \times 10^{21}$	KLu <sub>0.390</sub> Yb <sub>0.610</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

the series KREW (RE = Gd, Yb and Lu). This means that the rate of growth of this face increases along the series.

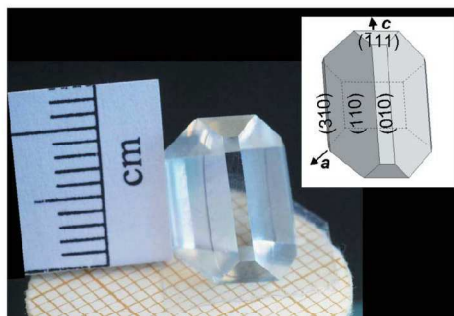
Electron probe microanalysis (EPMA) was used to determine the concentration of Yb<sup>3+</sup> in the crystals. The line *Mα*, the detector crystal TAP and a homemade KYbW standard were used to minimize the error caused by the different compositions of the sample and standard. The distribution coefficient of the doping element,  $K_{Yb^{3+}}$ , was calculated by

$$K_{Yb^{3+}} = \frac{[\text{moles Yb}^{3+} / (\text{moles Yb}^{3+} + \text{moles Lu}^{3+})]_{\text{crystal}}}{[\text{moles Yb}^{3+} / (\text{moles Yb}^{3+} + \text{moles Lu}^{3+})]_{\text{solution}}}$$

for the composition 12 mol% Yb:KLuW/88 mol% K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The results, presented in Table 5, show a very high distribution coefficient of Yb<sup>3+</sup> inside the host, which suggests the feasibility of doping this compound with ytterbium. However, values larger than 1 may create a gradient of ytterbium distribution inside the crystal during the growth process. For further industrial crystal growth of large single crystals of Yb:KLuW, this handicap can be overcome by using an ytterbium feeder in the solution during the crystal growth.

### 4. Microhardness measurements

For solid-state laser (SSL) and optical applications in general, samples must be previously cut and polished if results are to be good. The quality of the polishing of a given sample is directly related to the mechanical properties of the material, and significantly high hardness values can assure a better polish and quality of the laser surfaces.



**Figure 3**  
 Monoclinic KLuW crystal grown in the **b** direction. Inset: morphological scheme.

## research papers

Vickers microhardness measurements were made on three different faces of the KLuW single crystals. The measured faces were cut perpendicular to the three crystallographic directions **a\***, **b** and **c**, respectively. The indenter used was a Vickers diamond square based pyramid (Vander Voort, 1989). The strengths used were 0.03 N, 0.05 N and 0.1 N. For each load, different indentations were made and the average diagonal imprints were used for the calculation. Scanning electron microscope (Jeol JSM 6400 equipment) images were used to quantify the diagonal imprint of the residual indentation impression.

The measured microhardness values,  $H_V$ , were 440, 410 and 560 (see Table 4) on the planes perpendicular to **a\***, **b** and **c**, respectively. It is important to point out the expected anisotropy in the different crystallographic directions of our materials. Furthermore, the Vickers value ( $H_V$ ) of the (010) face is 410, which is around 4 on Moh's scale. This means that the polishing procedure on face (010) would not be any better than on any other faces of our crystal.

### 5. Thermal expansion tensor

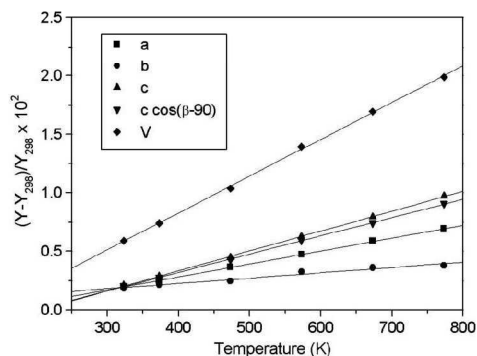
The pumping process in the laser cavity generates heat in the laser system. In spite of the cooling or refrigeration system, there will be energy losses, which transform into heat. The thermal stability of the geometry of the sample in the laser device can be improved or predicted, if the anisotropic linear thermal expansion of the laser material KREW is known. KREW materials also present anisotropy in thermal properties. A good laser cavity design must take into account this anisotropy at temperatures higher than room temperature. For these reasons, and also because linear thermal expansion is related to the thermo-optical coefficients (Biswal *et al.*, 2004), which need to be known for laser materials, the determination of the linear thermal expansion tensor is important.

As before, the unit-cell parameters of KLuW were measured as a function of temperature by X-ray powder diffraction analysis, and using a Siemens D-5000 diffractometer (Bragg-Brentano parafocusing geometry and vertical  $\theta$ - $\theta$  goniometer) equipped with a high-temperature chamber (Anton-Paar HTK10). The X-ray powder diffraction patterns were recorded at 20–10–70°, step size – 0.03°, step time – 5 s, at temperatures of 298, 323, 373, 473, 573, 673 and 773 K. The samples were placed on a platinum support. The range of temperatures chosen was large enough for the behaviour of the unit-cell parameters to be described under the conditions to which the crystal is submitted during the pumping process.

In order to obtain the cell parameters, the X-ray patterns were fitted using the *FullProf* program and the structural model was obtained for KLuW by single-crystal diffraction. Table 6 summarizes the evolution of the KLuW unit-cell parameters at different temperatures. The unit-cell para-

**Table 6**  
 Evolution of the unit-cell parameters of KLuW at different temperatures.

Temperature (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
298	10.5898 (5)	10.2362(5)	7.4962 (3)	130.7445 (2)	615.64 (5)
323	10.5945 (4)	10.2375 (3)	7.5004 (2)	130.7487 (2)	616.29 (4)
373	10.6000 (4)	10.2406 (4)	7.5059 (3)	130.7508 (2)	617.23 (5)
473	10.6114 (4)	10.2425 (4)	7.5176 (3)	130.7587 (3)	618.91 (4)
573	10.6214 (5)	10.2470 (5)	7.5298 (3)	130.7624 (3)	620.73 (5)
673	10.6332 (5)	10.2502 (4)	7.5424 (3)	130.7760 (3)	622.52 (5)
773	10.6441 (6)	10.2525 (5)	7.5556 (4)	130.7835 (4)	624.32 (6)



**Figure 4**  
 Relative thermal evolution of the cell parameters and the unit-cell volume for monoclinic KLuW.

eters *a*, *b* and *c* increase and  $\beta$  remains basically constant when the temperature rises.

The values of the linear thermal expansion coefficients are the slopes of the linear relationship between  $(\Delta L/L)$  and temperature in the different crystallographic directions (Chung *et al.*, 1993). The values for the monoclinic KLuW are  $\alpha_{100} = 10.6 (2) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{010} = 3.35 (2) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{001} = 16.3 (2) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{c^*} = 15.1 (1) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_V = 29.2 (3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; see Fig. 4. From these results and the expression  $\alpha_n = n_i n_j \alpha_{ij}$ , where  $n = (n_1, n_2, n_3)$ , we obtain  $\alpha_{13}$ , and, in this way, the linear thermal expansion tensor at 298 K in the crystallophysical system  $X_1 \parallel \mathbf{a}$ ,  $X_2 \parallel \mathbf{b}$ ,  $X_3 \parallel \mathbf{c}^*$  is

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 10.6 & 0 & -3.15 \\ 0 & 3.35 & 0 \\ -3.15 & 0 & 15.1 \end{pmatrix} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

The linear thermal expansion tensor in the principal system  $X'_1$ ,  $X'_2 \parallel \mathbf{b}$ ,  $X'_3$  can be obtained by diagonalizing the above tensor. In monoclinic crystals with  $\beta > 90^\circ$ , the *b* principal axis always coincides with the 2 symmetry axis. In the present study, this axis corresponds to the minimum thermal expansion coefficient,  $X'_2$ . Therefore, the diagonalized linear thermal expansion tensor has the following values:

$$\alpha'_{ij} = \begin{pmatrix} 8.98 & 0 & 0 \\ 0 & 3.35 & 0 \\ 0 & 0 & 16.72 \end{pmatrix} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

The principal axis with medium thermal expansion,  $X'_1$ , was found at  $\rho = 27.24^\circ$  rotating clockwise from the  $a$  axis with the  $b$  positive axis pointing towards us. Finally, the principal axis with the maximum thermal expansion coefficient,  $X'_3$ , was found at  $\delta = 13.51^\circ$ , with  $\delta = (\beta - 90^\circ) - \rho$  rotating anti-clockwise from the  $c$  axis. The thermal expansion ellipsoid with the values of these angles can be seen in Fig. 5.

The angle between  $X'_3$  and  $c$  of KLuW is similar to that of KREW tungstates (RE = Gd, Y, Er and Yb) (Pujol, Solé *et al.*, 2001). On the other hand, if we observe the linear thermal expansion anisotropy on face (010) (using the ratio  $\alpha'_{33}/\alpha'_{11}$  to determine this anisotropy), we observe that it decreases along the KREW series. Thus, KLuW is the host in the KREW series that has the lowest thermal anisotropy in the (010) plane. This means that it has the least probability of cracking for thermal reasons during the lasing process.

## 6. Refractive index tensor

The monoclinic phase of KLuW belongs to the  $2/m$  crystallographic point group and is therefore a biaxial crystal with inversion centre. The  $N_p$  orthogonal principal crystallo-optic axis is parallel to the  $2(C_2)$  symmetry axes. The other two principal axes are in the  $ac$  plane. The orientation of the

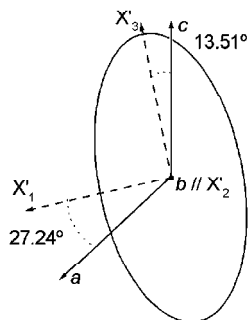


Figure 5  
Thermal expansion ellipsoid of KLuW.

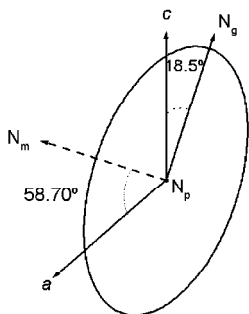


Figure 6  
Optical ellipsoid of KLuW at room temperature.

Table 7  
Room-temperature Sellmeier coefficients of KLuW.

Principal refractive index	A	B	C ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\mu\text{m}^{-2}$ )
$n_g$	3.58334	0.73512	0.26700	0.02953
$n_m$	3.36989	0.74309	0.26193	0.04331
$n_p$	3.21749	0.75382	0.25066	0.05076

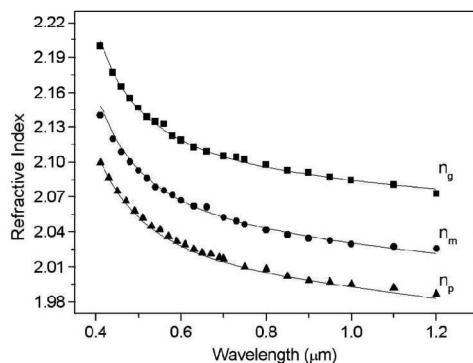


Figure 7  
Dispersion of the principal refractive indices of KLuW at room temperature.

principal axes  $N_m$ ,  $N_g$  to the  $c$  axis was determined at  $\lambda = 632.8$  nm by using two crossed Glan–Taylor polarizers. The principal axis  $N_g$  is located at  $\kappa = 18.5^\circ$  clockwise to the  $c$  crystallographic axis when the positive  $b$  axis is pointing towards the observer.  $N_m$  is rotated at  $59.7^\circ$  with respect to the  $a$  crystallographic axis in the clockwise direction. Fig. 6 shows the optical ellipsoid of KLuW. We used the minimum-deviation method with a semiprism (see Solé *et al.*, 2001) to determine the dispersion of the three refractive indices labelled  $n_g$ ,  $n_m$  and  $n_p$  in relation to the wavelength in the range 410–1200 nm at room temperature. Two prisms cut in different principal planes were used. One of the prisms provided  $n_p$  and  $n_m$ , and the other  $n_p$  and  $n_g$  with an accuracy of  $5 \times 10^{-4}$ . Fig. 7 shows the experimental values of refractive indices and the fitted curve using the Sellmeier equation

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

Table 7 summarizes the Sellmeier coefficients, which characterize KLuW in the visible and near-IR spectral regions. Using these measurements, it is possible to localize the two optic axes. The optic axes are located in the  $N_p N_g$  plane, at an angle of  $V_g$  to the  $N_g$  axis:

$$\sin V_g = \frac{n_g}{n_m} \left( \frac{n_m^2 - n_p^2}{n_g^2 - n_p^2} \right)^{1/2}.$$

For KLuW, at 1064 nm, the  $V_g$  angle is  $41.016^\circ$ , which means that the angle between the two optic axes is  $82.03^\circ$ . Therefore, KLuW is an optically positive biaxial crystal ( $V_g < 45^\circ$ ).

## research papers

This work was supported by EU project DT-CRYS, NMP3-CT-2003-505580, by CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología of the Spanish Government) under the MAT-2002-04603-C05-03 and MAT-2005-06354-C03-02 projects, and by the Generalitat de Catalunya under the projects 2001SGR317 and 2005SGR658.

### References

- Biswal, S. P., O'Connor, S. & Bowman, S. R. (2004). *CLEO/QELS 2004, Conference on Lasers & Electro-Optics CLEO'04*, San Francisco (CA), USA, May 16–21, 2004, paper CThT62, Technical Digest CD-ROM.
- Borowiec, M. T., Majchrowski, A., Domuchowski, V., Dyakonov, V. P., Michalski, E., Zayarniuk, T., Zmija, J. & Szymczak, H. (2003). *Proc. SPIE*, **5136**, 20–25.
- Borowiec, M. T., Watterich, A., Zayarniuk, T., Dyakonov, V. P., Majchrowski, A., Zmija, J., Baranski, M. & Szymczak, H. (2003). *J. Appl. Spectrosc. (Zh. Prikladnoi Spektroskopii, Belarus)*, **70**, 7.
- Boulon, G. (2003). *Opt. Mater.* **22**, 85–87.
- Bourdett, G. L. (2001). *Opt. Commun.* **200**, 331–342.
- Brenier, A. (2001). *J. Lumin.* **92**, 199–204.
- Brenier, A. & Boulon, G. (2001). *J. Alloy. Compd.* **323–324**, 210–213.
- Carvajal, J. J., García-Muñoz, J. L., Solé, R., Gavalda, Jna., Massons, J., Solans, X., Díaz, F. & Aguiló, M. (2003). *Chem. Mater.* **15**, 2338–2345.
- Chung, D. D. L., DeHaven, P. W. & Arnold, H. (1993). *X-ray Diffraction at Elevated Temperatures. A Method for in situ Process Analysis*. New York: Debashis Ghosh VCH.
- Deloach, L. D., Payne, S. A., Chase, L. L., Smith, L. K., Kway, W. L. & Krupke, W. F. (1993). *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 1179–1191.
- Grabtchikov, A. S. (2000). *J. Alloy Compd.* **300–301**, 300–302.
- Griebner, U., Liu, J., Rivier, S., Aznar, A., Grunwald, R., Solé, R., Aguiló, M., Díaz, F. & Petrov, V. (2005). *IEEE J. Quantum Electron.* **41**, 408–414.
- Griebner, U., Rivier, S., Petrov, V., Zom, M., Frbert, G., Weyers, M., Mateos, X., Aguiló, M., Massons, J. & Díaz, F. (2005). *Optics Express*, **13**, 3465–3470.
- Huber, D. L., Hamilton, D. S. & Barnett, B. (1977). *Phys. Rev. B*, **16**, 4642–4650.
- Inokuti, M. & Hirayama, F. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 1978–1989.
- Kaminskii, A. A. (1996). *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. New York: CRC Press.
- Kaminskii, A. A., Gruber, J. B., Bagaev, S. N., Ueda, K., Hömmerich, U., Seo, J. T., Temple, D., Zandi, B., Kornienko, A. A., Dunina, E. B., Pavlyuk, A. A., Klevtsova, R. F. & Kuznetsov, F. A. (2002). *Phys. Rev. B*, **65**, 125108(1–29).
- Kaminskii, A. A., Ueda, K., Eichler, H. E., Findeisen, J., Bagayev, S. N., Kuznetsov, F., Pavlyuk, A. A., Boulon, G. & Bourgeois, F. (1998). *Jpn J. Appl. Phys.* **37**, L923–L926.
- Klevtsov, P. V. & Kozeva, L. P. (1969). *Sov. Phys.* **14**, 185–187.
- Klevtsov, P. V., Kozeeva, L. P. & Kharchenko, Yu. L. (1975). *Sov. Phys. Crystallogr.* **20**, 732–735.
- Klevtsov, P. V., Kozeeva, L. P. & Kletsova, R. F. (1968). *Izv. Akad. SSSR Ser. Neorg. Mater.* **4**, 1147–1151.
- Klevtsov, P. V., Kozeeva, L. P., Kharchenko, Yu. L. & Pavlyuk, A. A. (1974). *Sov. Phys. Crystallogr.* **19**, 342–347.
- Krueger, A. & Féru, P. (2004). *Photonics Spectra*, <http://www.photonics.com>.
- Krupke, W. F. (2000). *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 1287–1296.
- Kushida, T. (1973). *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 1318–1325.
- Mateos, X., Petrov, V., Aguiló, M., Solé, R. M., Gavalda, J., Massons, J., Díaz, F. & Griebner, U. (2004). *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 1056–1059.
- Narkhova, G. I. & Ustimenko, N. S. (1998). *Quantum Electron.* **28**, 804–805.
- Pujol, M. C., Bursukova, M. A., Güell, F., Mateos, X., Solé, R., Gavalda, Jna., Aguiló, M., Massons, J., Díaz, F., Klopp, P., Griebner, U. & Petrov, V. (2001). *Phys. Rev. B*, **65**, 165121(1–11).
- Pujol, M. C., Solé, R., Massons, J., Gavalda, Jna., Solans, X., Díaz, F. & Aguiló, M. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 108–112.
- Pujol, M. C., Solé, R., Massons, J., Gavalda, Jna., Solans, X., Zaldo, C., Díaz, F. & Aguiló, M. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 1–6.
- Rivier, S., Mateos, X., Petrov, V., Griebner, U., Aznar, A., Silvestre, O., Solé, R., Aguiló, M., Díaz, F., Zorn, M. & Weyers, M. (2005). *Opt. Express Lett.* **30**, 2484–2486.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2000). *Reference Guide for the Computer Program FullProf*. Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Solé, R., Nikolov, V., Ruiz, X., Gavalda, Jna., Solans, X., Aguiló, M. & Díaz, F. (1996). *J. Cryst. Growth*, **169**, 600–603.
- Solé, R., Nikolov, V., Vilalta, A., Carvajal, J. J., Massons, J., Gavalda, Jna., Aguiló, M. & Díaz, F. (2001). *J. Mater. Res.* **17**, 563–569.
- Stewen, C., Contag, K., Larinow, M., Giesen, A. & Hügel, H. (2005). *IEEE J. Select Top. Quantum Electron.* **6**, 650–657.
- Ustimenko, N. S. & Gulín, A. V. (1998). *Instrum. Exp. Tech.* **41**, 386–387.
- Ustimenko, N. S. & Gulín, A. V. (2002). *Quantum Electron.* **32**, 229–231.
- Vander Voort, G. F. (1989). *Factors that Affect the Precision of Mechanical Tests*, ASTM STP 1025, pp. 3–39. Philadelphia: ASTM.
- Yudanova, L. I., Potapova, O. G. & Pavlyuk, A. A. (1986). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **23**, 1884–1887.
- Zou, X. & Toratani, H. (1995). *Phys. Rev. B*, **52**, 15889–15897.

## Liquid-Phase Epitaxy Crystal Growth of Monoclinic KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Layers

A. Aznar, O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, and F. Díaz\*

*Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades,  
43007, Tarragona, Spain*

*Received January 18, 2006; Revised Manuscript Received May 22, 2006*

CRYSTAL  
GROWTH  
& DESIGN

XXXX  
VOL. 0, NO. 0  
1-7

**ABSTRACT:** Epitaxial layers of KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with different Yb concentrations were grown by liquid-phase epitaxy. The quality of the epitaxial layers principally depends on the Yb concentration and the crystal face. In solutions with up to 50 mol % of substitution of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, defect-free layers can be grown and the highest quality face is (010). The layers grown on the (-111) face tend to have a higher density of morphologies. The optical spectroscopy of Yb<sup>3+</sup> in thin layers coincides with that obtained in doped bulk crystals.

### Introduction

In recent years, the concept of thin-disk lasers has aroused considerable interest, mainly in microchip technology. The advantages of thin-disk lasers are their high optical efficiency, high beam quality, and the possibility of high power with weak thermal lensing.<sup>1,2</sup>

Thin-disk lasers have mainly been based on Nd<sup>3+</sup> or Yb<sup>3+</sup> ions. Among all the lanthanides, Yb<sup>3+</sup> has attracted most of the attention because it has several advantages. Its electronic structure is very simple: the ground level is <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, the unique excited level is <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, and the difference in energy is about 10 000 cm<sup>-1</sup>.<sup>3</sup> The recent development of diode lasers emitting at around 1 μm makes it possible to efficiently pump Yb<sup>3+</sup> with low cost. These ions also have the advantage that their quantum defect for laser emission is small, heat generation in the lasing process is very weak, and there are no upconversion processes, cross-relaxations, or excited-state absorptions, which are very common in other lanthanides with several excited levels.<sup>4</sup>

A promising material for Yb<sup>3+</sup> thin-disk lasers can be obtained from liquid-phase epitaxial (LPE) growth of monoclinic KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> on KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> substrates, because even at high doping levels the mismatch between layer and substrate is very small. This is very favorable for reducing stress at the layer/substrate interface.

In the present paper, we discuss the conditions that are suitable for the single-crystal growth of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (hereafter KLuW) substrates and the LPE growth of KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (hereafter KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W) on these substrates. We analyze the growth velocity and layer quality as a function of the various growth parameters.

### Experimental Section

**Substrate Crystal Growth.** KLuW has a polymorphic phase transition at a temperature of 1298 K.<sup>5</sup> The interesting phase for laser systems is the low-temperature phase, which crystallizes in the monoclinic system with the C<sub>2</sub>/c spatial group and the following cell parameters: *a* = 10.576(7) Å, *b* = 10.214(7) Å, *c* = 7.487(2) Å, β = 130.68(4)° and *Z* = 4.<sup>6</sup> Because of this phase transition, KLuW and other crystals from this family have traditionally been grown from high-temperature solutions. The solvent K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> has several advantages over other solvents, as we discussed previously:<sup>7</sup> mainly the absence of foreign ions and a sufficiently low melting temperature.

The crystal growth experiments were carried out in a cylindrical vertical furnace with a Kanthal heater. The furnace temperature was regulated with a Eurotherm 903P controller/programmer connected to a thyristor.

Before the substrate crystals were grown, the solubility curve of KLuW in K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was investigated to obtain information about the concentration and temperature regions of the stability of the monoclinic phase and the dependence of the saturation temperature on the solution concentration. For this purpose, solutions weighing 15–25 g were prepared in conical 25 cm<sup>3</sup> platinum crucibles and the reagents were K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The experimental procedure to determine the solubility curve was as follows: the solution was homogenized and then slow-cooled to obtain crystals on a platinum rod, and finally the saturation temperature of each solution was determined. The details of this procedure have been explained in a previous study.<sup>7</sup>

The substrates were grown in 125 cm<sup>3</sup> cylindrical platinum crucibles. The reagents were the same as for the determination of the solubility curve. The solution composition was 12 mol % KLuW–88 mol % K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and weighed about 200 g. The axial temperature gradient in the solution was about 1.0 K/cm, with the bottom being hotter than the surface. Two kinds of crystal growth runs were applied. In the first case, we grew three single crystals on *b*-oriented seeds perpendicular to the surface of the solution and located at about 1 cm from the center of the surface of the solution with equal distances between the seeds. These crystals were used as substrates with no additional treatment, only cleaning, so that the differences in the epitaxial crystal growth on the various crystal faces could be studied. In the second case we grew a crystal also on a *b*-oriented seed, located at the center of the surface. This crystal was grown to be cut into plates for substrates. In both cases, after the saturation temperature had been determined by repeated seeding, the temperature of the solution was slowly decreased by 5–15 K at a rate of 0.1–0.2 K/h, depending on the crystal size required. The crystals were rotated at a constant speed of 40 rpm in all the experiments. The crystals were then removed slowly from the solution and located slightly above the solution surface, and the furnace was cooled at a rate of 25 K/h.

**Liquid-Phase Epitaxial Growth.** The LPE experiments were carried out in a special vertical furnace built with a wide zone of uniform temperature so that the temperature gradient in the solution was practically zero. The crucibles used were cylindrical, 30 mm in diameter and 40 mm in height, filled with about 70 g of solution. The reagents were the same as in the above experiments, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used for substitution. The solution composition used for epitaxial growth was 5 mol % KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W–95 mol % K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and different levels of Lu substitution by Yb. After the solution had been homogenized, its saturation temperature was accurately determined with a (010)-oriented KLuW seed rotating at 40 rpm. The kinetics of the growth/dissolution processes was also studied, because it is important in deciding the experimental conditions for growing the LPE single-crystal layers.<sup>8</sup>

As we have mentioned above, we used two types of substrates: tabular single crystals with dimensions of about 5 mm in every direction and plates cut perpendicular to the *b* direction. The first type was used to study how the quality and thickness of the epitaxial layer depend on the crystalline face, solution composition, and experimental conditions. The second type was used to study how the time of growth, solution

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: f.diaz@urv.net.

Table 1. Experiments Carried out and Growth Conditions

experiment	composition of Yb in solution (mol %)	type of substrate	crystalline face	$\Delta T_{\text{growth}}$ (K) <sup>a</sup>	growth time (h)
1	5	plate	(010)	-2	2.5
2	10	plate	(010)	-2	3
3	10	plate	(010)	-2	4.5
4	10	plate	(010)	-2	0.5/1/1.5/2
5	10	as grown	(010) (110) (310) (-111)	-2	2
6	10	plate	(010)	-1	4.5
7	20	plate	(010)	2	3
8	20	plate	(010)	-2	4.5
9	20	plate	(010)	-6	3.5
10	20	plate	(010)	-6	2/4/20
11	20	plate	(010)	-6	1/2/3.5/10/17/20/26
12	20	as grown	(010) (110) (310) (-111)	-2	3
13	50	plate	(010)	-2	3.5
14	50	plate	(010)	-2	4.5
15	50	As-grown	(010) (110) (310) (-111)	-2	2
16	50	plate	(010)	-3	3.5
17	50	plate	(010)	-3	4.5
18	50	plate	(010)	-6	3.5
19	50	plate	(010)	-6	1/2/3/6/20

<sup>a</sup>  $\Delta T_{\text{growth}}$  is the difference between the layer growth temperature and the saturation temperature.

composition, and supersaturation affect the quality and thickness of the layers growing on the (010) face.

The plate substrates were prepared by cutting slices of 1.5 mm thickness from a single crystal with a diamond saw. These slices were cut with the *b* direction perpendicular to the plate, and they were dipped in the solution with the *c* direction perpendicular to the surface of the solution. Some plates with natural and polished (010) faces were used to evaluate how cutting and polishing processes affect the growth of the layer.

Before being placed in the furnace, the substrates were carefully cleaned, in rotation, in 1/1 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (5 min), distilled water (5 min), acetone (5 min), and ethanol (5 min). Then they were slowly placed in the furnace to prevent thermal stress and heated for about 1 h above the surface of the solution. The substrate was then placed for 5 min in the solution at a temperature 1 K above the saturation temperature so that the outer part of the crystal was dissolved. The epitaxial growth was then carried out for several hours at a temperature of 1–6 K below the saturation temperature. All the experiments were made with the crystal rotating at 40 rpm. After the epitaxial growth, the crystal was removed from the flux and cooled slowly to room temperature to prevent any thermal stress, which could produce cracks.

The experiments were carried out with different solution compositions (5, 10, 20, and 50 mol % of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituting Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solution) and experimental growth conditions (see Table 1). In the experiments designed to study how the velocity of growth changes as a function of the distance from the interface (thickness of the layer) (experiments 4, 10, 11, and 19), the crystals were initially dipped 5–7 mm into the solution and then pulled out in steps of 1 mm for known intervals of time. In the final step, the crystals were removed totally from the solution. Experiments 5, 12, and 15 were designed to study how the crystal face affected the layer growth. The influence of supersaturation on quality and layer thickness was studied in experiments 13, 16, and 18 for 50 mol % of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituted by Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solution and in experiments 8 and 10 for 20 mol % of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituted by Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solution.

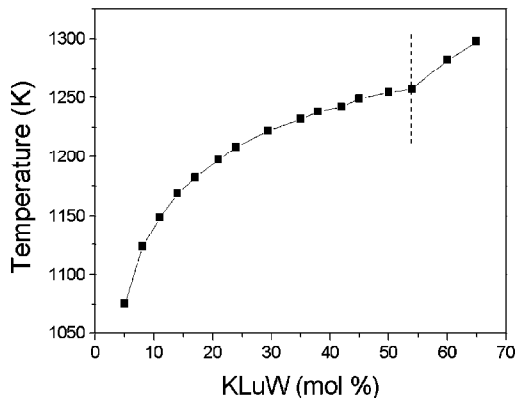


Figure 1. Solubility curve of KLuW in the K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solvent.

The composition of the crystals was measured by electron probe microanalysis with wavelength dispersive spectroscopy (EPMA-WDS) using Cameca SX 50 equipment. These measurements were also used to determine the thickness of the epitaxial layers. We detected the substrate/layer interface because the composition changes at this point.

The thicknesses of the epitaxial layers were also measured by observation with an Olympus optical microscope at magnifications of  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ , and  $\times 50$  using transmission light. In these observations the layer/substrate interface is clearly distinguishable and the layer thickness can be measured if the magnification of the microscope is known.

The epitaxial layers that were grown were observed not only by an optical microscope but also by an atomic force microscope (AFM), using a Molecular Imaging Pico Plus 2500 apparatus and a Sensofar PL $\mu$  2300 interferometric microscope. By analyzing the AFM and interferometric images, we obtained information about the layer morphologies, spiral growths, density, and height of the growth steps in the epitaxial layers. The quality of the layers on the various crystallographic faces was also studied.

**Spectroscopic Study.** The optical M<sub>n</sub>-polarized absorption at room temperature of a KLu<sub>0.88</sub>Yb<sub>0.12</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLuW epitaxial layer was measured in the 900–1050 nm range, using a Cary Variant 500 spectrophotometer, with a Glan Taylor polarizer. The fluorescence spectra were measured in 90° geometry with a laser diode, emitting at 940 nm, as an excitation source. Fluorescence was dispersed through a IIR 460 Jovin Spex monochromator and detected by a cooled Hamamatsu R5509-72 NIR equipment. We analyzed the luminescence signal using an EG&G 7265DPS lock-in amplifier. The sample was pumped along the *c* crystallographic axis, and the emitted light was collected parallel to the *b* direction.

## Results and Discussion

**Substrate Crystal Growth.** Figure 1 shows the solubility curve of KLuW in the K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solvent, which is of particular interest for the next growth experiments. In the low-concentration region, the saturation temperature increases considerably as the solute concentration increases and then increases more slightly. At approximately 55 mol % of solute, the high-temperature phase of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> begins to appear. The average degree of supersaturation for solute concentrations between 5 and 20 mol % is  $0.16 \times 10^{-2}$  g/(K (g of solution)), while for concentrations above 20 mol % it is  $0.80 \times 10^{-2}$  g/(K (g of solution)). To avoid problems in the crystal growth process, solutions with solute concentrations between 5 and 20 mol % are the most suitable.

The single crystals of KLuW grown by top-seeded solution growth were transparent, colorless, and free from inclusions and cracks. Figure 2 shows as an example an as-grown KLuW single

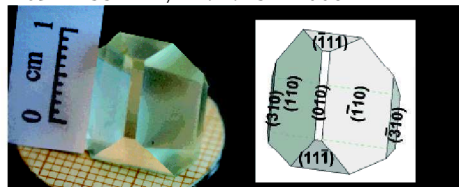


Figure 2. As-grown KLuW single crystal before it is cut into plates for substrates and crystal scheme carried out by the program Shape.

crystal before it is cut into plates for substrates and a crystal scheme.

**Liquid-Phase Epitaxial Growth.** Table 1 summarizes the experiments carried out with plates and as-grown crystals to study how such parameters as the crystal face, solution composition, and growth conditions influence the velocity and quality of growth.

Experiments made at different times and dissolution temperatures indicate that a time of 5 min at a temperature 1 K above saturation is enough to slightly dissolve the surface part of the substrate without introducing defects into the subsequent crystal growth.

To study the influence of the crystalline face on the velocity of growth and quality of the epitaxial layer, several experiments were made using as-grown single crystals (with different faces) as substrates. The data for these growth experiments are given in Table 1 (experiments number 5, 12, and 15). These experiments reveal that, of all the faces studied, the face with the highest velocity of epitaxial layer growth is the (010) face, independent of the level of substitution of Lu by Yb in the

solution. The growth of the KLuW substrates already showed that the (010) face tended to be poorly developed, which indicates that this face also tends to grow faster than the neighboring faces. Figure 3 shows several Yb concentration

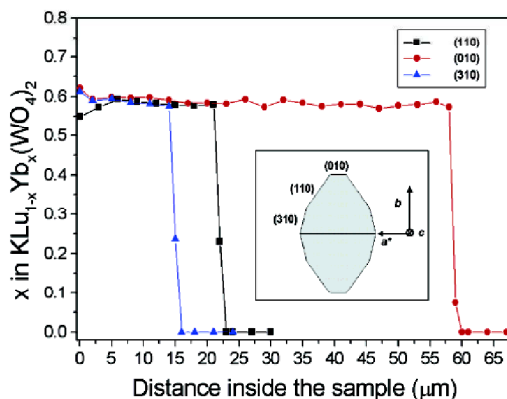


Figure 3. Ytterbium concentration profile for the  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W$  layer on KLuW substrates on three different faces: (310), (110), and (010).

profiles for  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}(WO_4)_2/KLuW$  (experiment 15) on three different faces of the crystal, from the outer edge of the layer to the substrate. It also shows the interface concentration gap. As can be seen in this figure, there is no appreciable diffusion of Yb from the layer to the substrate. For a fixed growth time (2 h), the layers on the (010), (110), and (310) faces have thicknesses of 59, 23, and 15  $\mu m$ , respectively. This

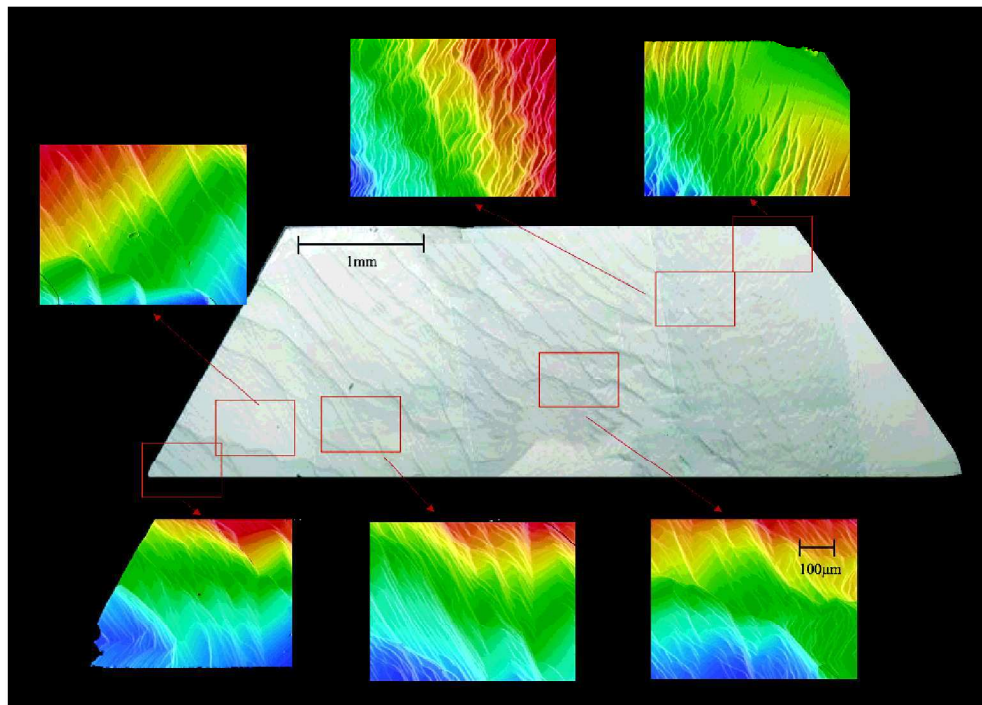
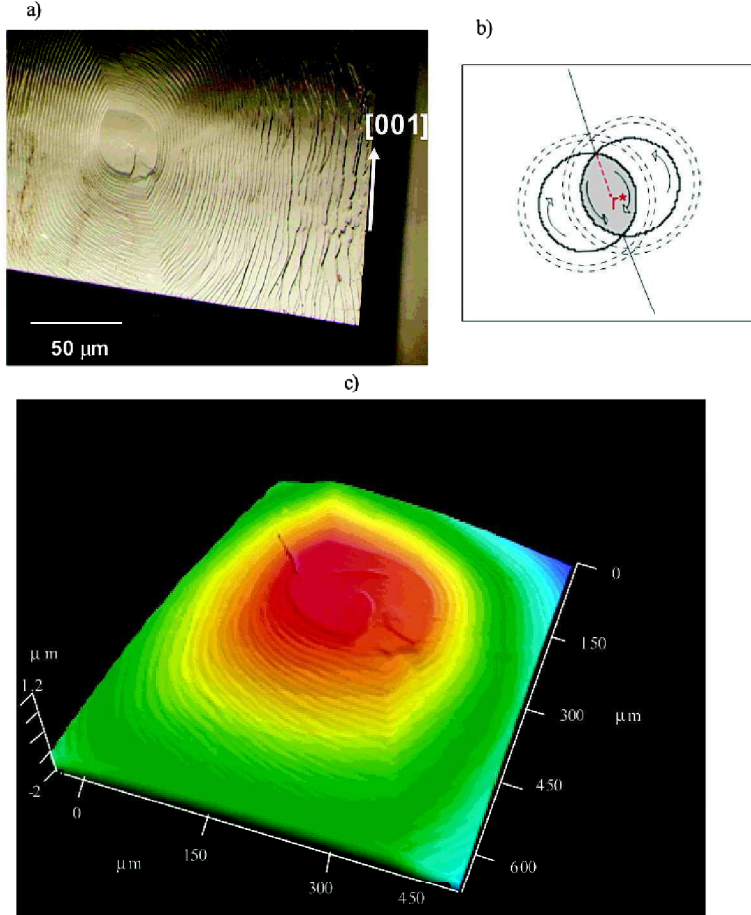


Figure 4. General view of the epitaxial layer grown on the  $(-111)$  crystal face and details of the micromorphologies observed by interferometry.



**Figure 5.** (a) Photograph of the growth of two dislocation screw spirals of opposite sign observed in a KLu<sub>0.88</sub>Yb<sub>0.12</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> epitaxial layer grown on a (010) face of a KLuW substrate. (b) Scheme of the origin of the screw spiral growth. (c) Interferometric microscope observation of the growth pattern.

confirms that, of all the faces studied, the (010) face is the one with the fastest growth, under the growth conditions reported.

To study the crystal quality and the micromorphologies, the grown layers were observed by optical microscopy, by atomic force microscopy (AFM), and by interferometric microscopy. The observations make it clear that the layers grown on the (-111) faces have a higher density of micromorphologies, such as growth steps, than the layers grown on the (010), (110), and (310) faces. Figure 4 shows a general view of the epitaxial layer grown on the (-111) face and details of the different surface morphologies, observed with an interferometric microscope. This epitaxial layer has a flat area on the right side of the figure. After this zone the growth fronts of the layer become unstable, and their perimeter has a scalloped shape, as can be seen in the figure. On the left, the fronts of the growth layers are grouped and have a wavy appearance. The highest quality layers are on the (010) faces, as they were for the epitaxial growth of KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW, carried out in a previous study.

The mismatch between the substrate and the layer could be important for the quality of the layer/substrate interface. High mismatches produce stress at this interface and favor the

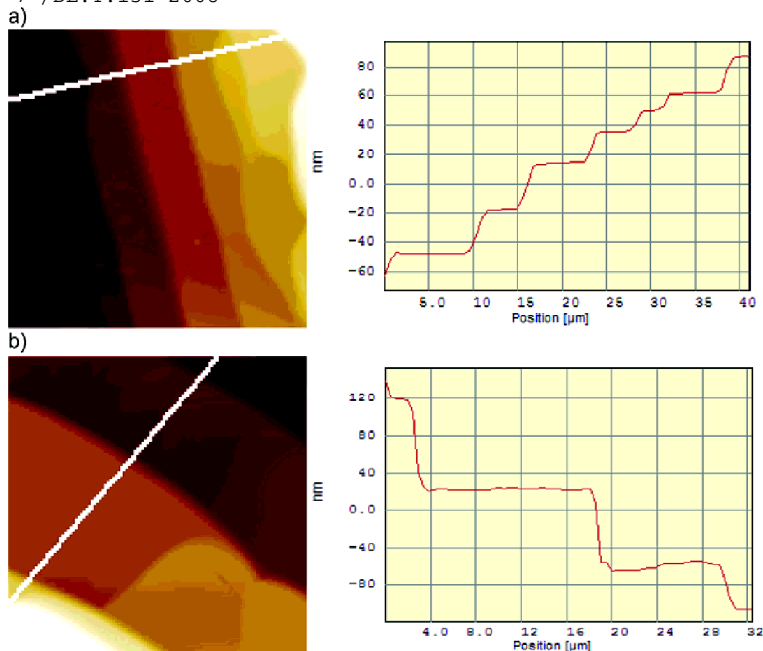
**Table 2.** Mismatch between KLuW Substrates and KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W Layers

epitaxial layer	$f_{(010)}$	$f_{(110)}$	$f_{(310)}$	$f_{(-111)}$
KLu <sub>0.88</sub> Yb <sub>0.12</sub> W/KLuW	-0.074	-0.081	-0.085	-0.089
KLu <sub>0.78</sub> Yb <sub>0.22</sub> W/KLuW	-0.107	-0.130	-0.142	-0.135
KLu <sub>0.48</sub> Yb <sub>0.52</sub> W/KLuW	-0.143	-0.220	-0.259	-0.211
KYbW/KLuW	-0.215	-0.354	-0.425	-0.324

formation of cracks that can propagate to the layer.<sup>9</sup> Taking into account the difference in the parameters between KLuW and KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for different levels of substitution of Lu by Yb up to stoichiometric KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KYbW),<sup>10</sup> we calculated the mismatch for the different faces and substitutions, using the expression

$$f_{(hkl)} = (S_{(hkl)}(\text{subst}) - S_{(hkl)}(\text{layer})) / S_{(hkl)}(\text{layer})$$

where  $S_{(hkl)}(\text{subst})$  and  $S_{(hkl)}(\text{layer})$  are the areas obtained from the (hkl) periodicity vectors of the substrate and the layer, respectively. Table 2 summarizes the mismatches obtained for the different faces and substitutions studied. From this table, we can see that the mismatches are lower on the (010) face,



**Figure 6.** AFM images of growth steps in a  $\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  epitaxial layer on a (010)-oriented KLuW substrate and layer roughness: (a) near the central zone of the spiral growth, at about  $1.5 \times r^*$ , with  $r^*$  being the characteristic distance of the top of the hillock of the screw spirals; (b) near the peripheral zone of a spiral growth, at approximately  $8 \times r^*$ .

where the layer/substrate interface has good quality, even for high substitutions. On the other hand, during the epitaxial growth of  $\text{KY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}/\text{KYW}$  on the same crystalline face (010), which was studied in a previous paper, some cracks tend to appear in the layer/substrate interface even at substitutions of 10 mol % of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  by  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in solution. This difference can be explained by the fact that the mismatch between the periodicity vectors of  $\text{KYbW}$  and  $\text{KYW}$  is greater than that between  $\text{KYbW}$  and  $\text{KLuW}$ , because the ionic radii of Lu and Yb are closer than the ionic radii of Y and Yb.<sup>6</sup>

On the (010) faces the epitaxial growth shows mainly a flat surface, which indicates a layer-by-layer growth mechanism. On the same face, there are small areas with morphologies such as those shown in Figure 5. Figure 5a shows a photograph of growth spirals in an epitaxial layer of  $\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  on a (010) face. A scheme of the nuclear area of the growth spirals and an observation by interferometric microscopy are shown in Figure 5b,c, respectively. These structures are formed by the superposition of two dislocation screw spirals of opposite sign, leading to a complex growth pattern of hillocks, which generates typical lines on the growth surface related to the interaction of the two opposite spirals (see Figure 5b). We have observed that, at the origin of the spirals, approximately at  $1.5 \times r^*$ , with  $r^*$  being a characteristic distance of the top of the hillock of the screw spirals, the steps are close to one another ( $1-5 \mu\text{m}$ ) but the further we go from the center, at  $8 \times r^*$ , the more the steps are separated ( $30-40 \mu\text{m}$ ). In addition, the height of the steps at  $1.5 \times r^*$  is about  $20-30 \text{ nm}$ , while in the peripheral zone, at approximately  $8 \times r^*$ , it is  $80-100 \text{ nm}$ , calculated by observation with AFM and interferometry. Figure 6 shows AFM images of these two zones. It also shows the roughness of this layer in these two zones.

The epitaxial layers grown on the (010) substrates showed similar characteristics, even for Yb concentrations of 50 atom % substituting Lu. It seems that there is a slight tendency for the density of steps to increase and the height of the steps also tends to increase for high Yb concentrations and growth times. For example, in a (010) epitaxial layer of  $\text{KLu}_{0.48}\text{Yb}_{0.52}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$ , the morphologies of the growth steps and spirals are similar to those obtained with lower substitutions, but the steps are higher, about  $300-400 \text{ nm}$  near the central zone,  $500-600 \text{ nm}$  at  $1200 \times r^*$  and  $700 \text{ nm}$  at  $2000 \times r^*$ . The horizontal distance between growth steps increases as the distance from the center of the dislocations increases. The height of the steps also increases as the distance from the center increases. In this case, the horizontal step distances are about  $10, 45-50, \text{ and } 60 \mu\text{m}$  at zones near the center, at  $1200 \times r^*$  and at  $2000 \times r^*$ , respectively.

On (010) natural faces the layer tends to grow with fewer macrosteps and other morphologies such as microsteps, hillocks, etc. and a little more slowly than on polished substrates with the same orientation. This may be due to small deviations from the (010) crystallographic direction in the process of cutting and polishing the substrate.

The thickness of the layers was also measured by observation with an optical microscope using transmission light. Figure 7 shows the thickness of the epitaxial layer of  $\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2$  grown on a (010)-oriented KLuW substrate as a function of the time of growth (experiment 11 in Table 1). For short growth times (about 6 h), the growth velocity is around  $14.0 \mu\text{m/h}$ , while at longer times (about 22 h) it decreases to  $7.1 \mu\text{m/h}$ , almost half the growth velocity at short times. Layers

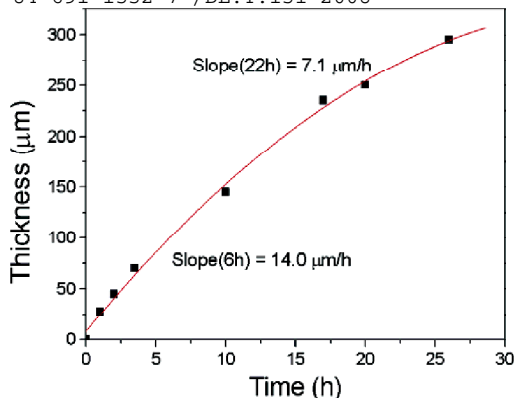


Figure 7. Thickness of the  $\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  epitaxial layer grown on the (010) face as a function of the growth time.

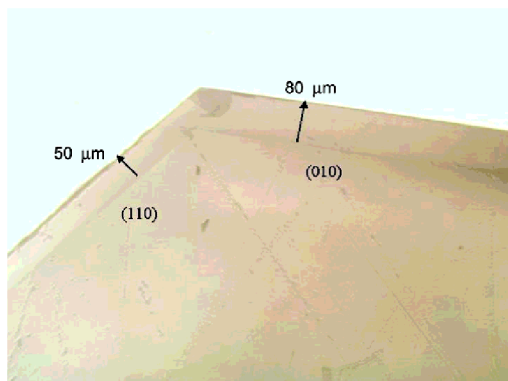


Figure 8. Optical microscope photograph of a section of  $\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$ , perpendicular to the [001] direction.

grown with other Yb concentrations (see experiments 4 and 19) and lower supersaturations (see experiment 4) behaved in a similar way.

To determine how supersaturation affects the epitaxial growth process, experiments with different supersaturations were carried out. In the experiments in which the growth temperature of the layer was 6 K below saturation, the growth velocity increased only slightly with respect to the experiments made at 2 K below the saturation temperature. No significant differences were observed in the quality of the epitaxial layers grown on equivalent faces at 6 and 2 K below the saturation temperature.

The growth velocities obtained with an optical microscope using transmission light are similar to those obtained by EPMA. Figure 8 shows a photograph taken with this microscope of a sample of  $\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  where the layer/substrate interface is clearly observable and there is no diffusion of Yb from the layer to the substrate. The same figure indicates the thickness of the epitaxial layer.

As has been mentioned above, the change in the ytterbium concentration at the  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  interface was measured by EPMA. From these results, we calculated the

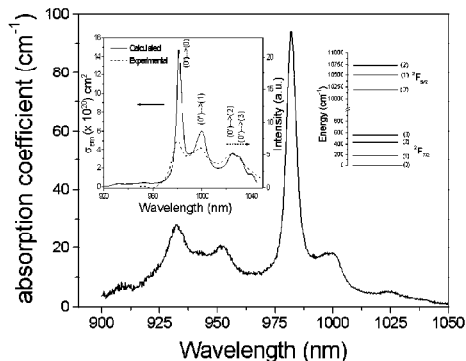


Figure 9. Absorption coefficient of  $\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  with  $N_m$  polarization. The inset gives an emission cross section spectrum of the same sample calculated by the reciprocity method and an experimental emission spectrum.

Table 3. Distribution Coefficient of Yb ( $K_{Yb}$ ) and Chemical Formula of the Layer in  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}/\text{KLuW}$ , as a Function of the Yb Concentration in the Solution

[Yb]/([Yb] + [Lu]) in solution (atom %)	$K_{Yb}$	chemical formula of the layer
5	1.24	$\text{KLu}_{0.94}\text{Yb}_{0.06}(\text{WO}_4)_2$
10	1.23	$\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$
20	1.11	$\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2$
50	1.04	$\text{KLu}_{0.48}\text{Yb}_{0.52}(\text{WO}_4)_2$

coefficient of distribution of Yb in the epitaxial layers, according to the formula

$$K_{Yb} = \frac{\{[\text{Yb}]/([\text{Yb}] + [\text{Lu}])\}_{\text{crystal}}}{\{[\text{Yb}]/([\text{Yb}] + [\text{Lu}])\}_{\text{solution}}}$$

where [Yb] and [Lu] are the Yb and Lu concentrations in mole percent.

Table 3 shows the distribution coefficient of Yb in the layer for different concentrations of Yb in the solution. In all cases, the distribution coefficient is slightly higher than unity and tends to decrease when the Yb concentration in the solution increases.

**Spectroscopic Study.** Figure 9 shows the polarized optical absorption, at room temperature, of a  $\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2/\text{KLuW}$  (010)-oriented epitaxial layer. The light was polarized parallel to the principal optical direction  $N_m$ . In this family of materials, the optical absorption of  $\text{Yb}^{3+}$  strongly depends on the light polarization, and the absorption values are highest when  $E \parallel N_m$ .<sup>11</sup> As can be observed from the spectrum, the  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  transition has three main peaks centered at 982.0, 991.8, and 992.6 nm and two less intense peaks centered at 999.5 and 1024.6 nm. The maximum absorption cross-section  $\sigma_a$  at 982.0 nm, calculated with the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration of  $7.83 \times 10^{20}$  ions/ $\text{cm}^3$ , amounts to  $1.18 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ . These results agree well with those previously published for bulk crystals.<sup>11</sup>

The emission cross-section spectrum was calculated by the reciprocity method, using the absorption cross-section spectrum at room temperature and the splitting determined at low temperature in ref 11. The results are included in the inset of Figure 9 and compared with the experimental unpolarized emission spectrum obtained in the present paper. The peaks correspond to the transition from the excited  ${}^2F_{5/2}$  level to the four sublevels of the ground state  ${}^2F_{7/2}$ . It is worth mentioning that the relative intensity of the peak (0')  $\rightarrow$  (0) shows a significant decrease in the experimental spectrum in comparison

with the calculated spectrum. The experimental emission spectrum is an average of  $N_g$  and  $N_m$  polarized emission spectra, as a result of the aforementioned experimental configuration. There is a significant overlap between the absorption and emission spectra around 982 nm, which can produce reabsorption during lasing experiments. Thin layers make it possible to minimize this effect.<sup>12</sup> The maximum calculated emission cross-section is  $1.48 \times 10^{-19}$  atm/cm<sup>2</sup> at 981.2 nm.

Efficient continuous-wave laser emission was achieved around 1030 nm from KLuW:Yb/KLuW samples obtained and described in the present paper. The lasing slope efficiency in the epitaxial layer exceeds that recently reported for Yb-doped bulk KLuW crystals in a similar pump and laser configuration. This is attributed to the fact that the reabsorption is considerably lower. More details of the laser operation can be found in ref 12.

### Conclusions

High-quality epitaxial layers of KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> have been obtained on KLuW substrates for Yb concentrations of 5, 10, 20, and 50 mol % of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituted by Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solution. At these levels of substitution the quality of the layers is high. Of all the faces studied, the face with the highest quality of epitaxial growth is (010), although the (110) face generally has very high quality. The layers on faces (310) and (-111) generally have a greater density of micromorphologies, such as growth steps. No diffusion of Yb from the layer to the substrate is observed. The growth rate is higher for the (010) face than for the other faces studied, and it is practically constant for short growth times (up to several hours).

**Acknowledgment.** This work was supported by the EU project DT-CRYS, NMP3-CT-2003-505580, by the Ministerio de Educación y Ciencia projects MAT2004-20471-E, MAT-2005-06354-C03-02, and CIT-020400-2005-14, and by the Generalitat de Catalunya project 2005SGR658.

### References

- (1) Giesen, A.; Hügel, H.; Voss, A.; Witting, K.; Brauch, U.; Opower, H. *Appl. Phys. B* **1994**, *58*, 365.
- (2) Innerhofer, E.; Südmeyer, T.; Brunner, F.; Häring, R.; Aschwanden, A.; Paschotta, R.; Hönninger, C.; Kumkar, M.; Keller, U. *Opt. Lett.* **2003**, *28*(5), 367.
- (3) Zou, X.; Toratani, H. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15889.
- (4) Brunner, F.; Südmeyer, T.; Innerhofer, E.; Morier-Genoud, F.; Paschotta, R.; Kisel, V. E.; Shcherbitski, V. G.; Kuleshov, N. V.; Gao, J.; Contag, K.; Giesen, A.; Keller, U. *Opt. Lett.* **2002**, *27*(13), 1162.
- (5) Kletsov, P. V.; Kozeeva, L. P.; Kharchenko, L. Yu.; Pavlyuk, A. A. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*(3), 342.
- (6) Pujol, M. C.; Mateos, X.; Aznar, A.; Solans, X.; Suriñac, S.; Massons, J.; Díaz, F.; Aguiló, M. Submitted for publication in *J. Appl. Crystallogr.*
- (7) Solé, R.; Nikolov, V.; Ruiz, X.; Gavalda, J.; Solans, X.; Aguiló, M.; Díaz, F. *J. Cryst. Growth* **1996**, *169*, 600.
- (8) Aznar, A.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Griebner, U.; Grunwald, R.; Petrov, V. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*(19), 4313.
- (9) Solé, R.; Nikolov, V.; Vilalta, A.; Carvajal, J. J.; Massons, J.; Gavalda, J.; Aguiló, M.; Díaz, F. *J. Cryst. Growth* **2002**, *237*, 602.
- (10) Pujol, M. C.; Bursukova, M. A.; Güell, F.; Mateos, X.; Solé, R.; Gavalda, J.; Aguiló, M.; Massons, J.; Díaz, F.; Klopp, P.; Griebner, U.; Petrov, V. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165121.
- (11) Mateos, X.; Solé, R.; Gavalda, J.; Aguiló, M.; Massons, J.; Díaz, F.; Petrov, V.; Griebner, U. *Opt. Mater.*, in press.
- (12) Griebner, U.; Liu, J.; Rivier, S.; Aznar, A.; Grunwald, R.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Petrov, V. *IEEE J. Quantum Electron.* **2005**, *41*(3), 408.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE KRE 1-X 4BX (WO4)2 / KRE (WO4)2 (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija

ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008



cal axis ( $1.18 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  at 981.1 nm with a FWHM  $-3.6 \text{ nm}$  [4]) results in absorption lengths as low as  $13.3 \mu\text{m}$  for the stoichiometric KYbW. Such thin layers are very interesting for implementation in high power thin-disk lasers [5] because they can ensure more efficient heat removal and greatly simplified single-pass pump geometries but since their practical realization is impossible, growing them on passive isostructural substrates seems a very promising solution. This was our main motivation for the development and laser studies of Yb-doped monoclinic epitaxies. The very initial results based on  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  or KYW (20% doped Yb:KYW on a KYW substrate) were published in [6]. Here we report on our most recent and superior results achieved with Yb:KLuW epitaxies both in the continuous-wave (cw) and the mode-locked regime.

## 2. Experimental

Yb-doped KLuW layers were grown on KLuW substrates by liquid phase epitaxy (LPE) with 10, 20 and 50 at.% doping in the melt. We used a vertical furnace in which the axial gradient is negligible so that the layer grows homogeneously as described in [6,7]. The 10% and 50% samples used in the present work had an Yb-ion density of  $7.89 \times 10^{20}$  and  $3.45 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup>, respectively, determined by electron probe microanalysis. The thickness of the activated layer was 100 and 38  $\mu\text{m}$ , and the thickness of the whole sample including the substrate was 1.2 and 2.4 mm, respectively. The crystals were grown along the *b* crystallographic direction (parallel to the  $N_p$  optical axis) because of the better crystalline quality. In such monoclinic crystals the other two principal optical axes  $N_m$  and  $N_g$  lie in the *a-c* plane. The samples were cut and used for propagation along the *b* ( $N_p$ ) axis and polarization of the electric field parallel to the  $N_m$  axis which results in maximum absorption and emission cross sections [4]. The high crystalline quality of the samples was confirmed by a ZYGO<sup>TM</sup> interferometer. No cracks at the interface layer-substrate were found. The epitaxial surfaces had radius of curvature  $RC = 0.71$  and  $0.42 \text{ m}$  for the 10% and 50% Yb-doped layers, respectively. The corresponding surface roughness had a rms value of  $<0.8$  and  $0.9 \text{ nm}$ . Fig. 1 shows the surface profile of the 50% Yb-doped KLuW epitaxy.

The Yb-fluorescence lifetime was measured for both doping levels with the pinhole method (Fig. 2) and compared to bulk Yb(10%):KLuW. This method helps to avoid reabsorption effects. The lifetime was only slightly lower for the 50% Yb-doped epitaxy ( $224.3 \pm 2.3 \mu\text{s}$ ) than for the 10% Yb-doped epitaxy ( $241.1 \pm 25 \mu\text{s}$ ) and both values were in reasonable agreement with the  $254 \pm 9 \mu\text{s}$  measured for the bulk sample.

For pumping we used a tunable Ti:sapphire laser (960–1025 nm, linewidth  $<1 \text{ nm}$ , max. 3 W) and a diode laser. The Gaussian beam of the Ti:sapphire laser could be used also for pumping in a second pass, after reflection at one of the cavity mirrors. The tapered diode laser delivered up to

2 W at  $M^2 < 3$  for the slow axis emission. It was tunable by the temperature from 975 to 982 nm and its spectral linewidth was about 1 nm. A standard astigmatically compensated V-shaped cavity was used for the cw laser experiments and a similar Z-shaped cavity was employed for the mode-locked experiments (see Fig. 3). The pump beam was focused by means of an anti-reflection coated lens L with a focal length of 62.8 mm. The folding mirror ( $M_2$ ,  $RC = -100 \text{ mm}$ ) was highly transmitting at the pump wavelength (near 980 nm). The end mirror for the cw experiments ( $M_1$ ,  $RC = -50 \text{ mm}$ ), see Fig. 3(a), was highly transmitting (for single pass pumping) or highly reflecting (for double pass pumping) at the pump wavelength. The transmission of the output coupler,  $M_3$ , could be varied between 0.1% and 10%.

For mode-locking experiments (Fig. 3(b)), the end mirror  $M_1$  was substituted by an analogous folding mirror with  $RC = -100 \text{ mm}$  in the Z-shaped cavity. The intensity on the saturable absorber mirror (SAM) which terminated the resonator was increased by the additional focusing mirror  $M_3$  ( $RC = -100 \text{ mm}$ ). The output couplers,  $M_4$  (for the picosecond regime) or  $M_5$  (for the femtosecond regime), terminated the second cavity arm. The dispersion compensated cavity configuration contained two Brewster angle SF10 prisms,  $P_1$  and  $P_2$ , separated by 31 cm (Fig. 3(b)). The SAM was grown by metal organic vapor-phase epitaxy (Ferdinand-Braun-Institute, Berlin, Germany) and con-

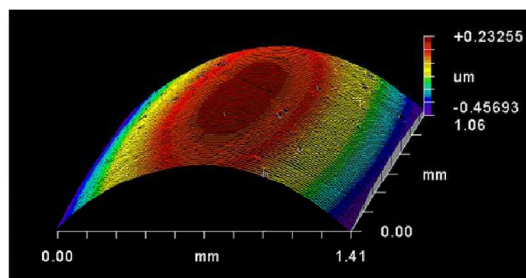


Fig. 1. Surface profile of the 50% Yb-doped KLuW composite measured with a ZYGO interferometer.

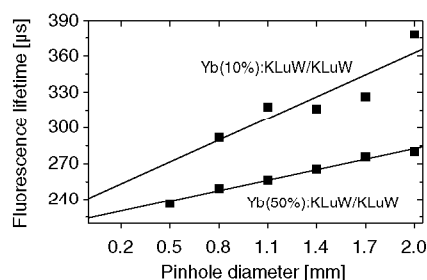


Fig. 2. Fluorescence lifetime measurement of the epitaxial Yb:KLuW/KLuW samples with different doping by the pinhole method.

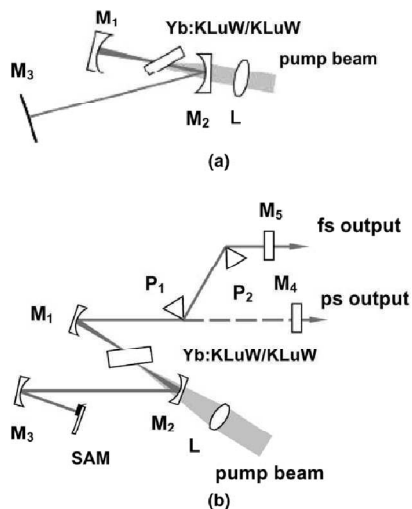


Fig. 3. Experimental set-up of the V-shaped (a) and Z-shaped (b) cavities used for cw and mode-locked operation with the intracavity prisms and SAM.

sisted of a bottom Bragg mirror comprising 25 pairs of AlAs/GaAs quarterwave layers. The reflection band extended from 980 to 1070 nm. The absorber was a 10-nm-thick InGaAs surface quantum well structure with a saturable absorption of  $\approx 1\%$ . Its relaxation time, measured by the pump-probe technique, amounted to less than 5 ps.

The uncoated epitaxial samples were positioned at Brewster angle and mounted on a copper base without special measures for heat removal. The estimated pump waist in the position of the samples was roughly  $30\ \mu\text{m}$  in the case of Ti:sapphire laser pumping and slightly larger for the diode laser.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Continuous-wave operation

Limiting the pump power of the Ti:sapphire laser to 1.85 W (incident on the epitaxy) a maximum output power of 415 mW was achieved with single pass pumping of the  $100\ \mu\text{m}$  thick 10% Yb-doped epitaxy using an output coupler of 3% transmission. The resulting pump efficiency was 55% calculated with respect to the absorbed power. The maximum slope efficiency of 66% was achieved with higher output coupling (10%). Both the pump and slope efficiencies were higher in comparison to our previous results with 10% Yb-doped bulk KLuW crystals [8]. Moreover, the decreased thresholds (of the order of 70 mW absorbed power) and the shorter oscillation wavelength (decreasing from 1040 nm for 1% output coupler to 1026 nm for 10% output coupler) indicate strongly reduced reabsorption of the epitaxy in comparison to the bulk crystals. Even without cooling no damage of this epitaxial crystal occurred

regardless of the high power levels (intracavity intensity exceeding  $1\ \text{MW}/\text{cm}^2$ ) applied.

Since strong bleaching of the single pass absorption was observed we implemented also double pass pumping, exchanging mirror  $M_1$  in Fig. 3(a). This really improved the overall absorption and we achieved a maximum output power of 515 mW at 1030 nm with a 3% output coupler.

Pumping with the diode laser in a single pass produced a maximum output power of 105 mW at 1030 nm for a maximum incident pump power of 1.25 W and 3% output coupler. This gives a pump efficiency of 20% with respect to the absorbed power. The highest slope efficiency with respect to the absorbed power was 37.1% using an output coupler of 5% transmission. Thresholds as low as 120 mW (absorbed power) were measured with the 1% output coupler.

We obtained lasing with the  $38\ \mu\text{m}$  thick 50% Yb-doped epitaxy at 1032 nm using at first double pass pumping with the Ti:sapphire laser in the cavity shown in Fig. 3(a) with 1% output coupler. This was possible, however, only applying a chopper with a duty cycle of 10%. The average laser power reached 43 mW for an average incident pump power of 125 mW. There were strong indications of thermal effects when we tried to increase the duty cycle. We also observed strong feedback to the Ti:sapphire pump laser which makes it difficult to accurately estimate the actual efficiencies with respect to the absorbed powers and also the thresholds.

Therefore we had to employ the single-pass pumping configuration, again exchanging mirror  $M_1$  in Fig. 3(a). An output power of 20 mW was reached for 1% output coupler at an incident pump power of 97 mW (both average values with the 10% duty cycle chopper). The corresponding slope efficiency was 42% (Fig. 4). The laser threshold was 18 mW of incident power (9 mW of absorbed power). The laser wavelength was 1032 nm independent of the output coupler (1%, 2%, or 3%).

The estimated small signal absorption of this sample was 78% at 981 nm. The actual absorption in the single-pass pump configuration was about 64% in lasing conditions at higher pump power levels. This indicates that the

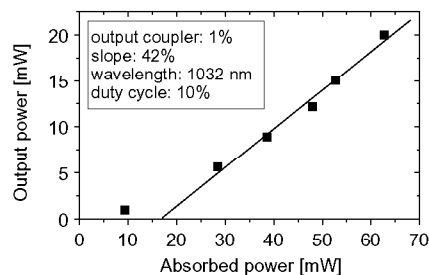


Fig. 4. Quasi-cw laser performance of the Yb(50%):KLuW/KLuW epitaxial composite with a 10% pump duty cycle. The average powers are presented: experimental points (squares) and linear fit for the slope (line).

absorption bleaching effect (reduction of the absorption down to 42% was observed in non-lasing conditions) was partially compensated at higher pump levels by the recycling effect.

It was also possible to achieve pure cw oscillation with single pass pumping in the absorption maximum and 0.1% output coupler, however, the efficiency was very low. The output power was 17 mW at 1046.1 nm for an incident power of 400 mW (absorbed power of 250 mW). The laser threshold was 76 mW of incident power (absorbed power of 46 mW). The output power quickly dropped to zero at incident pump levels above 400 mW. Pump powers exceeding 500 mW obviously damaged this epitaxial sample because strong scattering of the transmitted pump beam was observed behind the sample. This damage was confirmed later by simple observation with a microscope. It was located at the upper surface of the epitaxial layer.

Finally, we tested an analogous 50% Yb-doped KLuW epitaxy with a larger thickness (67%  $\mu\text{m}$ ) but the results could not be improved. We achieved lasing only under quasi-cw pumping and the strong thermal problems persisted.

### 3.2. Mode-locked operation

Mode-locked operation was achieved with the 10% Yb-doped KLuW epitaxy using the Ti:sapphire laser as a pump source. The cavity configuration without the intracavity prisms (Fig. 3(b)) produced pulses of 1.8 ps duration (FWHM assuming  $\text{sech}^2$  pulse shape) at a pulse repetition frequency of 100 MHz. The emission spectrum was centered at 1030 nm. The maximum output power obtained was 119 mW for an output coupler of 3% corresponding to a pump efficiency of 17% and a slope efficiency of 27% with respect to the absorbed power. The time-bandwidth product in this case was 1.78 (far exceeding the Fourier limit of 0.315).

The insertion of the two prisms into the cavity (see Fig. 3(b)) allowed to produce pulses as short as 114 fs at the same wavelength and a repetition rate of 101 MHz. The average output power was 31 mW for an absorbed power of 632 mW and output coupler of 1%. The time-bandwidth product of 0.43 in this case is only slightly above the Fourier limit. The output power could be increased using the 3% output coupler and 94 mW were obtained, again at 1030 nm, for an absorbed pump power of 671 mW. The FWHM increased to 200 fs but the pulses were almost bandwidth-limited (time-bandwidth product: 0.32).

We believe that the lower limit for the obtained pulse duration was partially due to the reflection characteristics of the folding mirrors which are restricted by the close separation of the laser and pump wavelengths and this was evidenced by the shape of the recorded pulse spectra on the low-wavelength side. In a very similar laser configuration we previously achieved shorter (81 fs) pulse durations

at 1046 nm under the same experimental conditions using a 2.8 mm thick bulk Yb(5%):KLuW crystal [9]. Although the present results with the epitaxial sample are not superior in terms of pulse duration, the strongly reduced reabsorption of the 10% Yb-doped KLuW epitaxy in comparison with the analogous bulk crystals, which is manifested in the shorter oscillation wavelengths, is expected to provide potentially broader gain bandwidths and consequently shorter (below 80 fs) output pulses if specially designed dichroic coatings for the folding mirror  $M_2$  are used.

## 4. Conclusion

The results obtained so far with Yb-doped monoclinic KLuW epitaxies make us confident that better management of the heat dissipation as well as better adjustment of the layer thickness to the Yb concentration will further increase the output powers in the cw regime allowing operation of 100% doped epitaxies, and shorten the pulse duration in the mode-locked regime.

## Acknowledgements

This work was supported by the European Commission under Project DT-CRYS (STRP-505580-1). X. Mateos acknowledges financial support from the Secretaria de Estado de Educacion y Universidades of Spain and from the Fondo Social Europeo. We thank Ch. Kränkel and K. Petermann (University of Hamburg, Hamburg, Germany) for the pinhole measurements of the lifetime in Fig. 2, R. Grunwald (Max-Born-Institute, Berlin, Germany) for the ZYGO measurements, and M. Zorn and M. Weyers (Ferdinand-Braun-Institute, Berlin, Germany) for fabricating the SAM devices.

## References

- [1] W.F. Krupke, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. 6 (2000) 1287.
- [2] A.A. Lagatsky, N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, Opt. Commun. 165 (1999) 71.
- [3] M.C. Pujol, M.A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, Phys. Rev. B 65 (2002) 165121.
- [4] X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, V. Petrov, U. Griebner, Opt. Mat. 28 (2006) 519.
- [5] S. Erhard, J. Gao, A. Giesen, K. Contag, A.A. Lagatski, A. Abdolvand, N.V. Kuleshov, J. Aus der Au, G.J. Spühler, F. Brunner, R. Paschotta, U. Keller, OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), vol. 56, Conf. Lasers and Electro-Optics, Techn. Digest., Washington, DC, 2001, p. 333.
- [6] A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, R. Grunwald, V. Petrov, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4313.
- [7] U. Griebner, J. Liu, S. Rivier, A. Aznar, R. Grünwald, R.M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov, IEEE J. Quantum Electron. 41 (2005) 408.
- [8] X. Mateos, V. Petrov, M. Aguiló, R.M. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, F. Díaz, U. Griebner, IEEE J. Quantum Electron. 40 (2004) 1056.
- [9] U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov, M. Zorn, G. Erbert, M. Weyers, X. Mateos, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, Opt. Exp. 13 (2005) 3465.

**Crystal growth of monoclinic  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$  /  $KY(WO_4)_2$   
layers by Liquid Phase Epitaxy**

O. Silvestre, A. Aznar, R. Solé, M.C. Pujol, F. Díaz and M. Aguiló\*

\* Corresponding author. E-mail: magdalena.aguiló@urv.cat.

Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili (URV), Campus Sescelades  
c/ Marcel·lí Domingo, s/n, E-43007-Tarragona, Spain

Monoclinic layers of  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$  with a thickness of up to 330  $\mu\text{m}$  were grown on  $KY(WO_4)_2$  substrates by Liquid Phase Epitaxy (LPE) using  $K_2W_2O_7$  solvent. The layers grown from solutions of up to 7.5 atomic % substitution of Y by Yb, were generally with flat surfaces on {010} and {110} crystal faces with no macroscopic defects at the layer/substrate interface. At an already 10 atomic % of Yb substituting Y, some defects at the interface tend to begin to appear and increase for higher concentrations. The layers grown on {310} and {-111} faces were with more growth instabilities even at low Yb concentrations. The thermal evolution of the lattice mismatches between the epilayer and the substrate for {010}, {110}, {310} and {-111} faces were calculated ranging from 0.55% at 1273 K to -0.31% at 298 K. The optical spectroscopic studies carried out with these samples agree well with that already published for Yb-doped KYW bulk crystals, being the measured absorption and calculated by the reciprocity method emission cross sections at 981nm with  $E//N_m$ ,  $\sigma_{abs} = 12.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and  $\sigma_{em} = 15.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectively.

## Introduction

The lasers based on thin films have the advantage of high beam quality with high efficiency, making it possible to obtain high power with low thermal lensing<sup>1</sup>.

The interest for laser crystals containing  $Yb^{3+}$  as an active ion has been increasing in the last few years. This is due to the small quantum defect and the absence of excited state absorption and upconversion processes as a consequence of its simple electronic level structure.  $Yb^{3+}$  has a unique excited level,  $^2F_{5/2}$ , with an energy difference of about 10000  $\text{cm}^{-1}$  with the  $^2F_{7/2}$  ground level. In addition, its large absorption band at around 980 nm permits pumping with high power InGaAs laser diodes<sup>2,3</sup>.

The crystals of the family of monoclinic double tungstates, such as  $KGd(WO_4)_2$ ,  $KY(WO_4)_2$  (hereafter KYW) and  $KLu(WO_4)_2$  are excellent hosts for  $Yb^{3+}$  ions<sup>4,5,6</sup>. It is also possible to obtain thin layers of these crystals doped with rare earth metals by liquid phase epitaxial growth on substrates of the same family. Among all the crystals of this family, the KYW has been probed to be a suitable crystal host for  $Yb^{3+}$  doping, at least up to concentrations needed for lasing experiments with high efficiency<sup>7</sup>.

Monoclinic KYW crystallizes with a  $C2/c$  space group and cell parameters  $a = 10.6313(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.3452(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5547(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 130.752(2)^\circ$  and  $Z=4$ <sup>8</sup>.

In the present paper, we discuss the suitable conditions to obtain  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  (hereafter  $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ ) by liquid phase epitaxy (LPE). The evolution of lattice mismatch has also been calculated from room temperature to 1273K. Spectroscopic studies of these crystals, such as optical absorption and emission are also carried out as a previous study to laser experiments.

## Experimental Section

**Solubility curves.** The knowledge of the solubility curve of the solute in a suitable solvent is very important for choosing the composition of the solution from which the crystal growth will take place. The K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solvent has been proved as the best known option to grow KREW bulk tungstates by TSSG because, in relation with other solvents, it has several advantages such as low melting temperature and the absence of foreign ions that could be incorporated into the crystal<sup>9</sup>. Other solvents as K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>10</sup> were used as well, but they introduce a rather high viscosity into the solution as well as creeping problems. In a previous work of some authors of this paper, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was proved to be a suitable solvent for the growth of epitaxial layers of KLuW<sup>11</sup>. In literature, it can be found that Yb:KYW epitaxial layers were grown using a ternary NaCl-KCl-CsCl solvent but use of this solvent leads to a precipitation of yttrium and tungsten containing oxides<sup>12</sup>. Before the LPE experiments, we determined the solubility curve of KY<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in the solvent K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

The solubility experiments were made in 25 cm<sup>3</sup> platinum crucibles located inside a vertical cylindrical furnace with a Kanthal heater. The temperature was controlled with a controller/programmer 818 P connected to a thyristor. The reagents used were K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99% purity), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9% purity), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9% purity) and WO<sub>3</sub> (99.9% purity). The solution weights were 15-25 g. After homogenizing the solution, the temperature of the furnace was decreased at a rate of 10 K every 30 minutes until crystals on a platinum rod were observed. After that, the temperature of saturation of the solution was determined more accurately by increasing/decreasing the temperature of the furnace and observing if there was dissolution or growth of the crystals nucleated on the platinum rod. The crystals obtained were identified by observation with an optical microscope and by X-ray powder diffraction<sup>8</sup>.

**Substrate crystal growth.** In order to obtain substrates with a structure as close as possible to the structure of the epitaxial layers, monoclinic crystals of KYW were grown by the Top Seeded Solution Growth-Slow Cooling (TSSG-SC) method. Supersaturation was obtained by slow cooling of the solution from the saturation temperature. The crystal growth was carried out using K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as solvent.

The experiments were carried out in a cylindrical vertical furnace. The temperature control was made with a Eurotherm 903 P controller/programmer connected to a thyristor.

The substrates were grown from about 200 g of solution prepared in 125 cm<sup>3</sup> cylindrical platinum crucibles and the reagents were K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> with the same purity of the ones used for the solubility curves. The solution composition was 12 mol % KYW/88 mol % K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and was chosen taking into account the solubility curve of KYW in this solvent<sup>13</sup>. The axial temperature gradient in the solution was 1.5 K/cm, with the surface cooler than the bottom to avoid the nucleation of crystals at the bottom of the crucible.

Two kinds of crystal growth experiments were made. First, we simultaneously grew three crystals located at the surface of the solution about 1 cm from the center and equally spaced. The orientation of these crystals was with the *b* direction perpendicular to the surface of the solution. The aim of these crystal growth runs was to obtain small crystals (about 5 mm as maximum dimension) to be used as-grown as substrates and to study the epitaxial growth on different crystal faces. In the second kind of runs, we grew a unique single crystal in every experiment with *b* crystallographic direction perpendicular to the surface of the solution and located at the center of the solution surface. The crystals obtained in these last experiments were big enough to be cut into plates perpendicular to *b* direction to use as substrates in the epitaxial growth. In both cases, the solution temperature was decreased at a rate of 0.1-0.2 K/h for 20-28 K from the saturation temperature. The crystal rotation was 40 rpm in all the experiments. After the growth process, they were removed from the solution and maintained just above the surface of the solution, while the furnace was cooled at a rate of 25-30 K/h to avoid thermal stresses.

**Unit Cell parameters.** The unit cell parameters of  $KY_{1-x}Yb_xW$  for different levels of substitution of Y by Yb (different values of x) were refined from the X-ray powder diffraction data. The crystals needed were obtained with the same procedure than the ones of the solubility curve. For these measurements, we used a Siemens D-5000 powder diffractometer, with Bragg-Brentano parafocusing geometry and vertical  $\theta$ - $\theta$  goniometer. The X-ray powder diffraction patterns were recorded at  $2\theta = 10 - 70^\circ$  with a step size of  $0.02^\circ$  and a step time of 16 s. The cell parameters were refined using the Fullprof program<sup>14</sup>.

The change of the cell parameters of undoped KYW and  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$  with the temperature was obtained from the X-ray powder diffraction data obtained using the same diffractometer, equipped with a high temperature chamber Anton-Paar HTK10, over the range between room temperature and 1273 K. The X-ray powder diffraction patterns were recorded at  $2\theta = 10 - 70^\circ$ , with a step size of  $0.03^\circ$  and a step time of 5 s. The X-ray patterns were recorded at 298 K, 323 K, 373 K. After that, the time interval between measurements was of 100 K up to 1273 K. The cell parameters were also refined with the Fullprof program.

**Liquid Phase Epitaxy.** The liquid phase epitaxy experiments were made in a special furnace with a wide isothermal zone to achieve a thermal gradient in the solution of practically zero. This thermally stable zone contributes to the homogeneous growth over the entire surface of the substrate where the growth process occurs. The LPE experiments were carried out using cylindrical platinum crucibles 30 mm in diameter and 40 mm high. The solution weighed about 70 g. The reagents were the same as in the growth of the substrates and  $Yb_2O_3$  (99.9% purity) for substitution. Different solution compositions were used in these experiments, ranging from 5 mol %  $KY_{1-x}Yb_xW$  / 95 mol %  $K_2W_2O_7$  to 12 mol %  $KY_{1-x}Yb_xW$  / 88 mol %  $K_2W_2O_7$  in order to study the influence of the solute concentration in the epitaxial growth. Different solution compositions lead to a difference in the slope of the solubility curve. The chosen solute/solvent composition has to compromise between the rate of growth and the macrodefect density in the epilayer/substrate interface. A small slope in the solubility curve lead to a high solute deposition with small temperature fluctuations and this fact could involve the appearance of defects in the interface. On the contrary, a high slope in the solubility curve involves a low growth rate and the crystal growth is less affected by temperature fluctuations.

The saturation temperature of the solution as well as the kinetics of growth/dissolution at temperatures slightly below/above the temperature of saturation were determined accurately with a KYW seed in contact with the surface of the solution rotating at 40 rpm. These measurements were important to decide the growth conditions of the epitaxial layers<sup>15</sup>.

In order to study the influence of the crystalline face on the quality and thickness of the epitaxial layer, LPE experiments on as-grown KYW substrates were carried out. A second kind of experiment, made with (010) oriented plates, were carried out in order to study how the time of growth, solution composition and supersaturation affected the quality and thickness of the epitaxial growth. These plates were obtained by cutting a KYW single crystal in slices of 2 mm thick. After that, these plates were polished to optical grade quality and were mounted in a vertical position with platinum wires on an alumina rod.

Before being introduced to the furnace, the substrates were carefully cleaned by dipping them for 5 minutes in  $HNO_3$ /distilled  $H_2O = 1/1$ . After that, they were dipped for 5 minutes in distilled water and 5 minutes in  $C_2H_5-OH$ . The entire cleaning process of was made with the crystal in rotation.

The first LPE experiments were carried out using the same solution composition as the growth of the substrates, only substituting part of the  $Y_2O_3$  by  $Yb_2O_3$  in different proportions. After that, we decreased the solute concentration in the solution in order to study its influence on the quality of the layers. The experiments carried out are summarized in tables 1 and 2. The solute concentration and Yb contents in the solution are shown in these tables. Also, there are temperatures below the saturation temperature where the LPE crystal growth was made and the time of growth. In all the experiments, the surface of the substrates was first dissolved slightly by maintaining the temperature of the solution 1 degree above the saturation temperature for 5 minutes. After that the temperature was decreased to the growth temperature. In addition, all the LPE crystal growth experiments were carried out with the

substrate rotating at 40 rpm. Finally, the crystals were removed from the solution and taken out of the furnace slowly in order to avoid thermal shocks that could produce cracks in the crystal.

Experiments 1-5, 9 and 12 in as-grown substrates (table 1) and experiments 23 and 27 in (010) slices (table 2) were designed to study the influence of the Yb concentration in the solution in the LPE crystal growth. Experiments 5-11 and 20-22 in as-grown substrates (table 1) and experiments 23-26 and 28 in (010) slices (table 2) were designed for studying the influence of the time of growth on the quality and the thickness of the epitaxial growth. Experiments 9-10, 14-16 and 17-19 in as-grown crystals (table 1) were made for studying the influence of the growth temperature, and consequently supersaturation, on the epitaxial crystal growth.

The composition of the layers obtained by LPE were measured by electron probe microanalysis (EPMA) using a Cameca SX 50. These measurements also allowed us to detect the layer/substrate interface by a compositional change and to measure the thickness of the layer. But because the use of this method to measure the layer thickness requires a lot of EPMA measurements, we only used it in a few cases. The thickness of the epitaxial layers was also measured with an Olympus Optical Microscope (magnification x5, x10, x20 and x50) using transmission light and by scanning electron microscope (SEM), using backscattered electrons.

The quality of the layer on every crystal face as a function of the solution composition and growth conditions was studied by observing the crystals first with the optical microscope mentioned above and after that with confocal and interferometric microscopy to obtain information of the growth morphologies.

**Spectroscopic study.** The optical polarized absorption with  $E//N_m$  at a room temperature of a  $KY_{0.81}Yb_{0.19}W/KYW(010)$  epitaxial layer was measured in the 900-1050 nm range, using a Cary Variant 500 spectrophotometer, with a Glan-Taylor polarizer. Fluorescence was dispersed through a HR 460 Jovin Yvon-Spex monochromator and detected by a cooled Hamamatsu R5509-72 NIR. The fluorescence spectra were measured in 90° geometry with a laser diode, emitting at 940 nm, as the excitation source. We analyzed the luminescence signal using an EG&G 7265DPS lock-in amplifier. The sample was pumped along the  $c$  crystallographic axis, and the emitted light was collected parallel to the  $b$  direction.

Lasing experiments were made using a  $KY_{0.81}Yb_{0.19}W/KYW$  with a layer of 48  $\mu\text{m}$  grown from a solution with 20 mol % of Y substituted by Yb. Continuous-wave lasing at 1030 nm with an output power of 40mW was obtained at room temperature. More details of laser experiments can be seen in reference<sup>16</sup>.

## Results and Discussion

**Solubility curves.** Figure 1 shows the solubility curve of  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$  in the solvent  $K_2W_2O_7$ . Compared with those of the KYW and KYbW, published elsewhere<sup>13,17</sup>, it can be said that there was no significant difference in their solubility. At around 54% solute composition and 1273 K, there appears a drastic change in the slope of the solubility curve. After this point, the  $C_{2c}$  monoclinic morphology leads to layered crystals corresponding to orthorhombic high temperature phase isostructural to  $KY(MoO_4)_2$ <sup>18,19,20</sup>. The insets in Figure 1 show a photograph of both crystal habits that appeared: the monoclinic and the layered one. The solidus line is located at 884 K and indicates the temperature below what the solution turns solid for any composition.

In the solubility curve shown in Figure 1, we can observe two regions with very different slopes. From 5 to about 15 mol % solute, the solubility curve has a higher slope than for solute concentrations above 15 mol %. From these results, we concluded that solutions with solute concentration lower than 15 mol % are, a priori, the most suitable for single crystal and epitaxial growth since the supersaturation of the solution would be less affected by temperature fluctuations.

**Substrates crystal growth.** As it has been mentioned in the experimental details, two kinds of substrates were used: as-grown substrates and slices perpendicular to (010) direction cut from bulk crystals and polished. The crystals obtained in the two kinds of crystal growth runs were transparent, colorless and free from inclusions and other macroscopic defects.

The crystals with dimensions less than 5 mm were used for substrates without any other treatment, only careful cleaning. These KYW single crystals are formed by the {110}, {010}, {-111} and {310} faces as can be seen in figure 2, where it is shown a photograph of a crystal and a morphological scheme made with the Shape program <sup>[21]</sup>.

The bulk crystals to be cut in slices weighted between 3.0 and 6.3 g and their dimensions were in the range 7-9.1 mm x 6.9-9.2 mm x 13.6-19.8 mm in  $a^*$  x  $b$  x  $c$  directions. These crystals were cut with a diamond saw and polished to obtain (010) slices with minimum deviation from this direction and a roughness less than 3  $\mu$ m.

**Unit Cell parameters.** Before carrying out the LPE experiments, the change of the cell parameters with the Yb contents in the crystal was determined because of its relation with the defect generation in the film/substrate interphase of the composite.

Table 3 shows the unit cell parameters of KYW and  $KY_{1-x}Yb_xW$  for different levels of substitution of Y by Yb. As a consequence of the minor ionic radius of  $Yb^{3+}$  (0.985 Å) with respect to the ionic radius of  $Y^{3+}$  (1.019 Å)<sup>22</sup>, the cell parameters decrease when the Yb concentration increases, except for the angle  $\beta$  that within experimental error is practically constant. The change in  $b$  parameter is more significant than the change in  $a$  and  $c$  parameters. Consequently the cell volume also decreases with the increasing of Yb.

A bidimensional lattice mismatch can be defined by the expression  $f_{(hkl)} = [(S_{L(hkl)} - S_{S(hkl)}) / S_{S(hkl)}] \times 100$ , where  $S_{S(hkl)}$  and  $S_{L(hkl)}$  are the areas of the (hkl) periodicity vectors of the substrate and the layer, respectively. Table 4 summarizes the lattice mismatches for the {010}, {110}, {310} and {-111} faces at room temperature. High mismatches between the layer and the substrate will lead to a high stress in the interface that could produce cracks<sup>14</sup>. It can be said that, up to 10 atomic % of Yb substituting Y in the layer, the face with the lowest mismatch between the layer and the substrate is the (-111) face, while for higher Yb concentrations, the face with the lowest mismatch is the (010) face. The layer on the (110) face has a higher mismatch than the layer on the (010) face, but lower than the one on the (310) face. In addition to having a low mismatch, the (010) face also has a low rate of growth, which could be the reason because the epitaxies on this face are generally with a high level of flatness and few defects. Moreover, the (010) face is the most interesting one for optical applications due to the fact that the principal optical axes  $N_g$  and  $N_m$  are contained in the  $a$ - $c$  plane perpendicular to (010) direction.

**Lattice mismatch variation with temperature.** Since the thermal expansion of the epilayer and the substrate are not equal, (Figures 3.a and 3.b), the lattice mismatch is not constant as the temperature varies. The thermal evolution of the lattice mismatch between the substrate and the epilayer, KYW and  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$ , respectively, are presented in Figure 3.c.

The linear thermal expansion coefficients in a given crystallographic direction are  $\alpha=(\partial L/\partial T)/L$ , where L is the initial parameter at 298K and  $\Delta L$  is the change in this parameter when the temperature is changed by  $\Delta T$ . The  $\alpha_{ij}$  are the slopes and conform the linear thermal expansion tensor in the crystallophysical frame. Using the experimental data of figure 3a), the linear thermal expansion values for  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$  are:  $\alpha_{100}=10.5 \times 10^{-6} (K)^{-1}$ ,  $\alpha_{010}=2.77 \times 10^{-6} (K)^{-1}$ ,  $\alpha_{001}=18.3 \times 10^{-6} (K)^{-1}$ ,  $\alpha_{c*}=20.7 \times 10^{-6} (K)^{-1}$ ,  $\alpha_v=30.0 \times 10^{-6} (K)^{-1}$ . By diagonalising this tensor, we obtained a linear thermal expansion tensor in the principal system  $X'_1, X'_2, X'_3$ . The linear thermal expansion tensor values in the principal system are:  $\alpha'_{33}=21.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $X'_3$  found at  $30.2^\circ$  rotating anti-clockwise from c axis with the **b** positive axis pointing us;  $\alpha'_{11}=10.1 \times 10^{-6} K^{-1}$  for  $X'_1$  principal direction and  $\alpha'_{22}=20.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ , for  $X'_2$  (**b** crystallographic direction) principal axis. Comparing these values to the previously published ones for KYW in <sup>8</sup>, it can be observed that these values are higher and this fact implies a greater dilatation of the epilayer than the substrate when increasing the temperature.

A  $f_{(hkl)} > 0$  indicates a tensile strain while a  $f_{(hkl)} < 0$  implies a compressive strain in the composite interface. Figure 3.c shows the evolution of the lattice mismatch from room temperature to 1273 K. As can be seen, the values of  $f_{(hkl)}$  are around 0.6% at higher temperature where the growth process occurs and it decreases as the temperature does. So, a very slow cooling ramp once the epitaxial sample is grown and extracted from the solution will be needed until around 773 K to avoid interface defects due to the high difference between the epitaxial and substrate lattice parameters. Below this temperature, the cooling ramp rate can be faster because the lattice mismatch difference is rather low. As can be seen, the thermal evolution of lattice mismatch is very similar for all the faces studied.

**Liquid Phase Epitaxy.** The experiments of LPE using as-grown substrates to study the quality of the epitaxies grown on the different crystal faces and LPE on (010) plates are summarized in tables 1 and 2, respectively. The dissolution of the surface of the substrates at 1 degree above the saturation temperature over five minutes has proven that there is no contribution to the increase of the defects in the interface since only it only dissolves the outer part of the crystal in order to eliminate possible surface defects.

For a 5 atomic % Yb substitution, the mismatch between the layer and the substrate on the (010) face is small enough to permit the growth of the layer on the substrate with a high flatness. For substitutions of Y by Yb higher than 10 atomic %, the tendency for defects to appear in the interface is increased. The layer/substrate mismatch on (-111) face is of the same order as on the (010) face but the layers on (-111) face were generally of poor quality. One possible explanation is that this face has a growth rate higher than its neighbor faces and this can contribute to the occurrence of more defects in the layer. The layers grown on the (110) face generally have a high quality of up to 10 mol % of substitution of Y by Yb because the mismatch is also small in this case. Finally the layers obtained on the (310) faces generally have more defects than the layers grown on (010) and (110) faces but less than the layers grown on (-111) faces. So, for the following studies, only (010) oriented slices were used. As an example, Figure 4 shows photographs of LPE layers grown on different crystal faces, where we can observe the typical growth defects on these faces.

The Yb concentration in the growth solution has a significant influence on the quality of the layers. Thus, using the growth conditions of this work, we have observed that in some of the experiments, there is a tendency for some cracks to begin appearing in the layer/substrate interface of the crystal when the substitution of  $Y_2O_3$  by  $Yb_2O_3$  in the solution is 10 mol %. By increasing the substitution to 20 mol %, even with low solute concentration in the solution, the cracks are present in equal distribution in the layer/substrate interface (see Figure 5). In the epitaxial growth of  $KYbW/KYW$ , the interface defects are so important that it does not make the samples transparent (experiments 12 and 13), probably due to the high lattice mismatch between the layer and the substrate.

The most commonly observed morphologies in the layers are growth steps and were first observed by optical microscope and after that by confocal and interferometric microscopy. Figure 6 shows, as an example, a confocal image of representative  $KY_{0.95}Yb_{0.05}W/KYW$  and  $KY_{0.80}Yb_{0.20}W/KYW$  layers grown on (010) faces with the same z-axis scale. As can be seen in the figure, the rms (root mean square) roughness of the  $KY_{0.80}Yb_{0.20}W/KYW$  sample is clearly higher than that of the

KY<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>W/KYW one, 490 and 160 nm respectively. In the profiles, there can also be observed a higher height in the growth steps. In the case of the KY<sub>0.80</sub>Yb<sub>0.20</sub>W/KYW epitaxial sample, there can be observed a high number of growth centers in the form of growth hillocks which were more active than centers which had dominated the growth process over the whole face. These growth centers can be mainly due to solution remains in the surface of the crystal. Surface cracks are a source for solution which leads to the structures shown in the inset of the Figure 6b).

The increase of the thickness of the epitaxial growth on the (010) face as a function of the growth time was studied (experiments number 26 and 28). First, we dipped the crystal into the solution several millimeters, followed by pulling the crystal in steps of 1 mm at known intervals of time (30 minutes in experiment 26 and longer times in exp 28). In the final pull, we entirely took out the crystal from the solution. Figure 7 shows the evolution of the layer thickness on (010) crystal face with the time of growth and the average growth rates at 6 and 22 hours. The growth rate increases almost linear until around 10 hours at 19.5  $\mu\text{m/h}$  and then it decreases to 2.4  $\mu\text{m/h}$  at 22 hours. Comparing these growth rates with these previously published for KLu<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>W/KLuW<sup>11</sup>, it can be observed that the growth rates for KY<sub>0.80</sub>Yb<sub>0.20</sub>W/KYW are much higher. This effect can be due to the higher value of lattice mismatch between the epilayer and the substrate, which induces a higher number of defects in the interface leading to an increase in the number of kinks where the growth units can attach.

Table 5 shows the layer thickness of KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW grown from 12 mol % solute and a 10 atomic % of Y substituted by Yb in solution, two different levels of supersaturation and different times of growth. The thicknesses of the faces were evaluated by the observation by SEM of the epitaxy cut perpendicular to **b** crystallographic direction and measuring the distance from the substrate-epilayer interface. This is the reason why the values of (-111) thickness are not present in table 5. Of all the faces studied, the face with higher velocity of layer growth is the (010), followed by the (110). The layers grown on (010) and (110) faces are generally of higher quality than the layers obtained on the (310) and (-111) faces.

The solute/solvent ratio in the growth solution slightly influences the growth velocity, but the quality of the layer/substrate is practically unchanged (experiments number 9 and 17).

The influence of the growth temperature of the epitaxial layers is studied in experiments number 9-10, 14-16 and 17-19. From these experiments, we conclude that at low levels of supersaturation (growing from 2 to 6 degrees below the saturation temperature, using about 70 g of solution), no significant changes in the quality of the epitaxial growth nor in the velocity of growth are observed.

The layer composition was measured by EPMA with Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) and the distribution coefficient of Yb was calculated according to the expression:  $K_{Yb} = \{[Yb] / ([Yb] + [Y])\}_{\text{layer}} / \{[Yb] / ([Yb] + [Y])\}_{\text{solution}}$ , where [Yb] and [Y] are the concentrations of Yb and Y, respectively. Table 6 summarizes the composition of the layers and the distribution coefficient of Yb for different levels of substitution of Y by Yb. We have observed that in the distribution coefficient of Yb, there was practically no change with the solute/solvent ratio with the ratios studied in this work. For all the levels of substitution studied, the distribution coefficient of Yb is close to unity.

**Spectroscopic Study.** Figure 8 shows the polarized optical absorption of a oriented KY<sub>0.81</sub>Yb<sub>0.19</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KYW (010) epitaxial layer at room temperature. The light was polarized parallel to the principal optical direction N<sub>m</sub>. In this family of materials, the optical absorption of Yb<sup>+3</sup> strongly depends on the light polarization; in previous studies, the highest absorption values reported are by Mateos *et al.* [23] at 980.6 nm with  $E/N_m \sigma_{abs} = 11.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and by Kuleshov *et al.* [24], at 981.2 nm with  $E/a'$  (where  $a'$  is the unit cell parameter expressed in the spatial group *I2/c*;  $a' = (a + c)$ ,  $a$  and  $c$  are the unit cell parameters in *C2/c*), the cross section value is  $\sigma_{abs} = 13.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

As can be observed from the spectrum, the  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  transition has three main peaks centered at 933.6, 981.8 and 1000.0 nm.

The maximum absorption cross section  $\sigma_{abs}$  at 981.8nm, calculated with the Yb<sup>+3</sup> concentration of  $1.992 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ , amounts to  $12.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . The emission cross section spectrum was calculated with the reciprocity method using the absorption cross section spectrum at room temperature and the splitting determined at low temperature in the reference<sup>16</sup>. The results are included in the inset of

Figure 9 and compared with the experimental unpolarized emission spectrum obtained in the present paper. The peaks correspond to the transition from the excited  ${}^2F_{5/2}$  level to the four sublevels of the ground state  ${}^2F_{7/2}$ .

It is worth mentioning that the relative intensity of the peak at 981.8 nm, corresponding to the  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$  sublevels transition, shows a slight decrease in the experimental spectrum in comparison with the calculated spectrum. The experimental emission spectrum is an average of  $N_g$  and  $N_m$  polarized emission spectra as a result of the above described experimental configuration. There is a significant overlap between the absorption and emission spectrum around 982 nm, which can produce reabsorption during lasing experiments. Thin layers minimize this effect<sup>24</sup>. The maximum calculated emission cross section is  $15.8 \times 10^{-20}$  atm/cm<sup>2</sup> at 982.6 nm.

Efficient continuous-wave laser emission was achieved at around 1030 nm with an output of 40 mW from a sample  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2/KYW$  (010) epitaxial layer obtained and described in the present paper. More details of the laser operation can be found in references<sup>16</sup>.

## Conclusions

Epitaxial layers of  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  were grown by liquid phase epitaxy on bulk substrates and (010) slices. Up to 10 atomic % of Y layers substituted by Yb are generally of high quality, principally on faces (010) and (110). For substitutions higher than that, some cracks at the layer/substrate interface began to appear. The layers grown on (310) and (-111) are generally of worse quality than the layers on the (010) and (110) faces. The face with higher velocity of growth is the (010) face. No significant increase in the growth velocity of the layer with the level of supersaturation, for the low levels of supersaturation studied in this work, was observed.

The optical absorption with  $E // N_m$  polarization shows three main absorption peaks corresponding to the  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  transition centered at 933.8 nm, 981.8 nm and 998.4 nm and a maximum absorption cross section of  $1.22 \times 10^{-19}$  atm/cm<sup>3</sup>.

**Acknowledgements.** This work was supported by the EU project DT-CRYS, NMP3-CT-2003-505580, by the Ministerio de Educación y Ciencia projects MAT2004-20471-E, MAT-2005-06354-C03-02, and CIT-020400-2005-14, and by the Generalitat de Catalunya project 2005SGR658.

Table 1: Experiments of LPE growth on as-grown substrates and growth conditions

Experiment number	Solute/solvent (molar ratio)	Yb contents in solution (mol %)	$\Delta T_{\text{growth}}$ (K)	Growth time (h)
1	12/88	0	-2	2
2	12/88	1	-2	2
3	12/88	2.5	-2	2
4	12/88	5	-2	2
5	12/88	7.5	-2	2
6	12/88	7.5	-2	3
7	12/88	7.5	-2	4
8	12/88	10	-2	1
9	12/88	10	-2	2
10	12/88	10	-1	2
11	12/88	10	-1	4
12	12/88	100	-2	2
13	12/88	100	-1	2
14	7/93	20	-1	4
15	7/93	5	-3	4
16	7/93	5	-6	4
17	5/95	10	-2	2
18	5/95	10	-3	2
19	5/95	10	-4	2
20	5/95	20	-2	2
21	5/95	20	-2	3
22	5/95	20	-2	4

Table 2: Experiments of LPE growth on (010) plates and growth conditions

Experiment number	Solute/solvent (molar ratio)	Yb contents in solution (mol %)	$\Delta T_{\text{growth}}$ (K)	Growth time (h)
23	5/95	10	-2	2
24	5/95	10	-2	3
25	5/95	10	0/-2	Ramp 0.5°C/h during 2 h
26	5/95	10	-2	0.5/1/1.5/2
27	5/95	20	-2	2
28	7/93	20	-6	2/3/4/5/8/12/20/22/24

Table 3: Cell parameters of KYW and KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W

[Yb] <sub>solution</sub> at. %	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )
<b>0</b>	10.6313(4)	10.3452(6)	7.5547(3)	130.752(2)	629.44(5)
<b>5</b>	10.6250(5)	10.3380(5)	7.5475(3)	130.745(2)	628.09(5)
<b>10</b>	10.6239(5)	10.3326(5)	7.5448(3)	130.745(3)	627.48(5)
<b>20</b>	10.6200(6)	10.3213(6)	7.5382(4)	130.744(3)	625.98(6)
<b>50</b>	10.6098(5)	10.2952(5)	7.5223(4)	130.751(3)	622.45(5)
<b>100</b>	10.6003(12)	10.2673(12)	7.5066(8)	130.766(6)	618.78(12)

Table 4: Mismatch between KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W layers and KYW substrate

Composition	f <sub>(010)</sub>	f <sub>(110)</sub>	f <sub>(310)</sub>	f <sub>(-111)</sub>
<b>KY<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>W/KYW</b>	-0.1440	-0.1570	-0.1635	-0.1283
<b>KY<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>W/KYW</b>	-0.1901	-0.2290	-0.2487	-0.1863
<b>KY<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>W/KYW</b>	-0.3125	-0.3974	-0.4403	-0.3252
<b>KY<sub>0.5</sub>Yb<sub>0.5</sub>W/KYW</b>	-0.6287	-0.8038	-0.8923	-0.6745
<b>KYbW/KYW</b>	-0.9473	-1.2195	-1.3572	-1.0397

Table 5: Layer thicknesses of KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW grown from 12 mol % solute a 10 mol % of Y substituted by Yb in solution

Experiment number	Growth time (h)	ΔT <sub>growth</sub> (K)	(010) face Thickness (μm)	(110) face Thickness (μm)	(310) face Thickness (μm)
<b>8</b>	1	-2	63	32	14
<b>9</b>	2	-2	77	50	20
<b>10</b>	2	-1	68	46	16
<b>11</b>	4	-1	103	48	25

Table 6: Crystal composition and distribution coefficient of Yb for different levels of substitution.

Solute/solvent (molar ratio)	K <sub>Yb</sub>	Stoichiometric formula
<b>5</b>	1.03	KY <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>10</b>	1.02	KY <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.10</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>20</b>	0.95	KY <sub>0.81</sub> Yb <sub>0.19</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

**Figure captions:**

**Figure 1.** Solubility curve of  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$  in the solvent  $K_2W_2O_7$ .

**Figure 2.** KYW single crystal before being cut in slices for substrates and a crystal scheme made with the Shape program.

**Figure 3.** (a) Thermal evolution of unit cell parameters of  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W$ , (b) KYW and (c) lattice mismatch.

**Figure 4.** Typical growth defects on several crystal faces.

**Figure 5.** Morphologies in the layer/substrate interface that appeared for a sample with 20 mol % of Y substituted by Yb in the epitaxial layer.

**Figure 6.** (a) Confocal image of a  $KY_{0.95}Yb_{0.05}W/KYW$  layers grown on a (010) face and (b)  $KY_{0.8}Yb_{0.2}W/KYW$  layers grown on a (010) face.

**Figure 7.** Epitaxial layer thickness in front of the time of growth on a (010) slice (experiment number 28) with image and scheme view of the sample.

**Figure 8.** Optical absorption with  $N_m$  polarization of a  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2/KYW$  crystal at room temperature.

**Figure 9.** Emission cross section spectrum of a  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2/KYW$  crystal. Inset: Emission cross section calculated using the reciprocity method and absorption cross section spectrum used for the calculations.

Figure 1

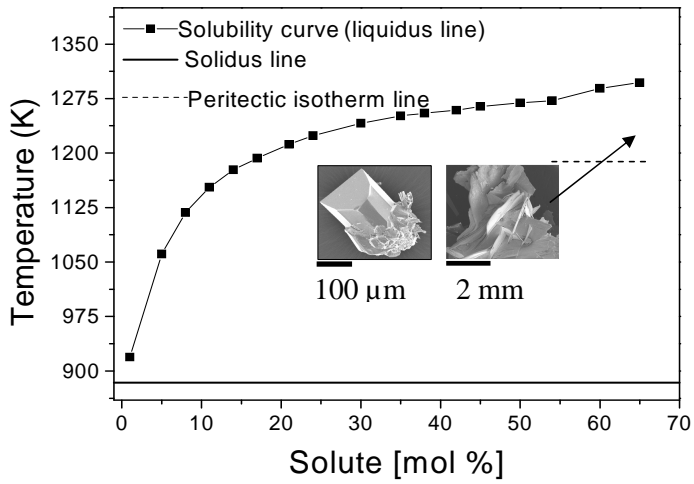


Figure 2

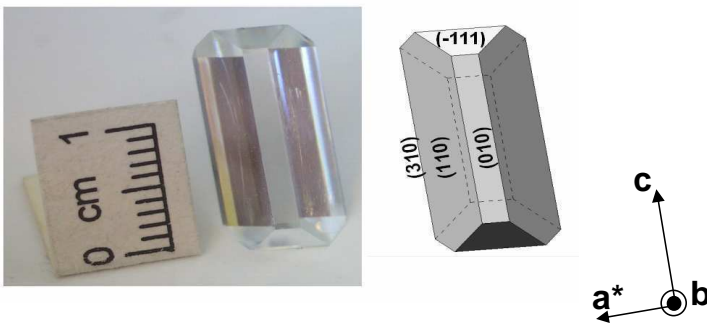
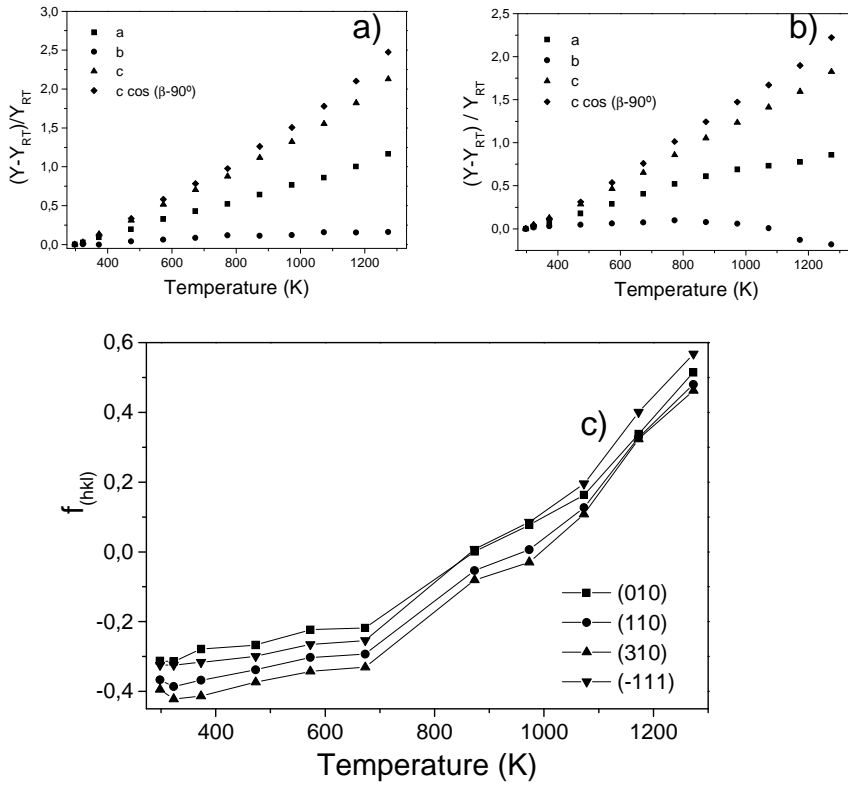


Figure 3



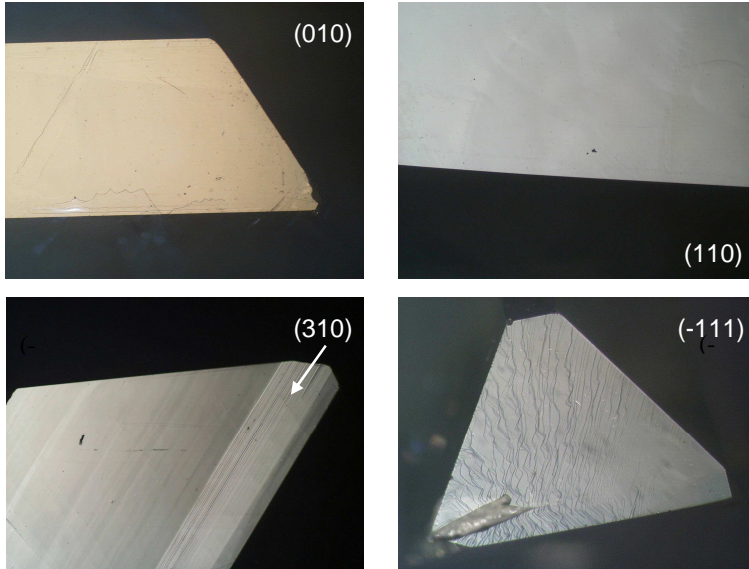


Figure 5

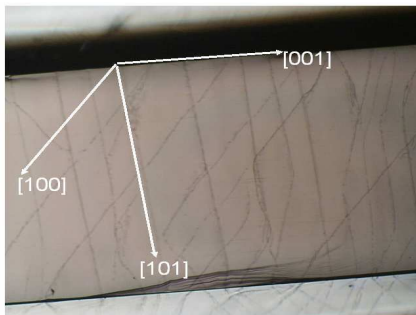


Figure 6

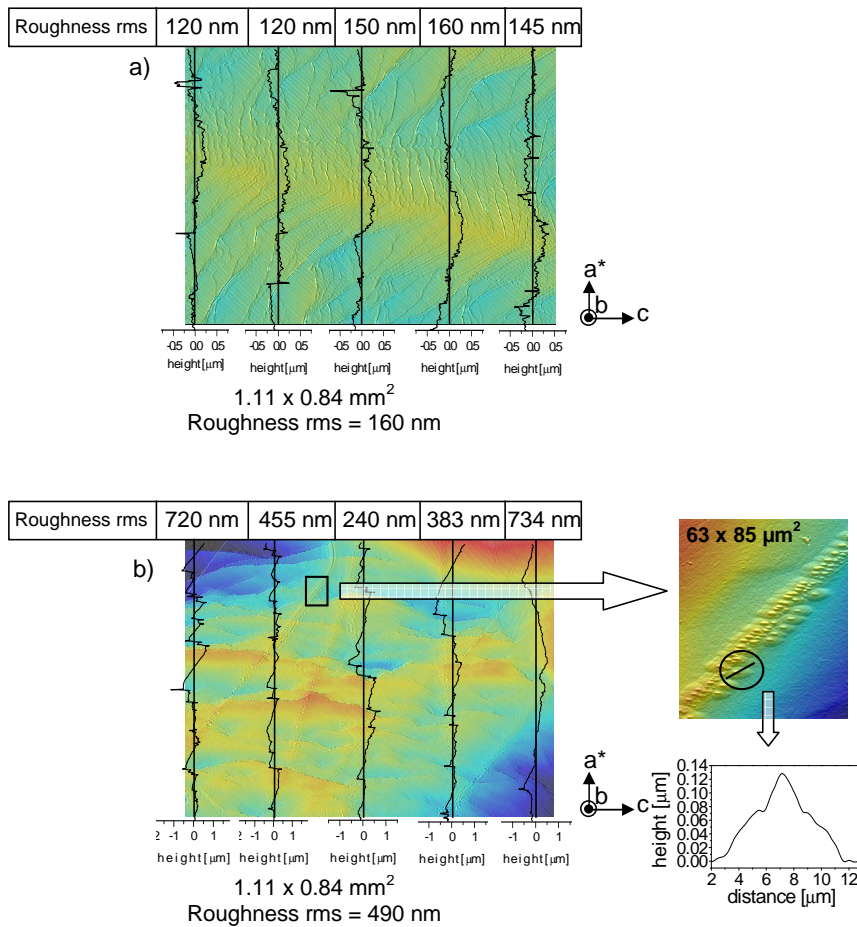


Figure 7

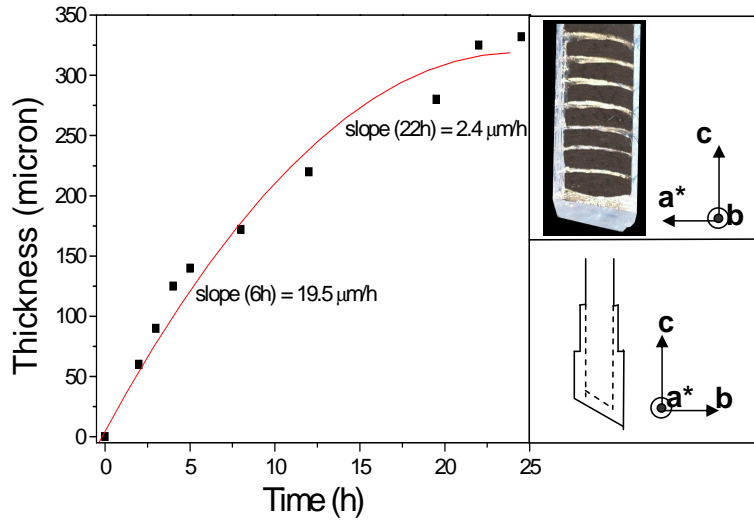


Figure 8

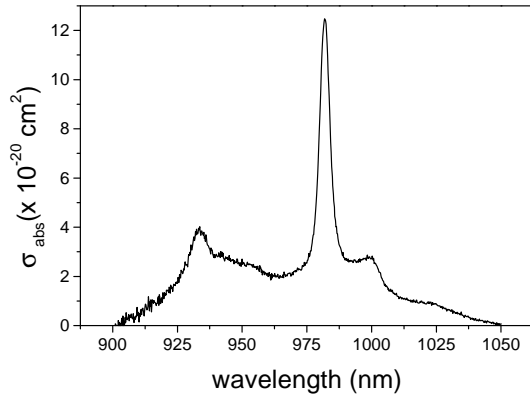
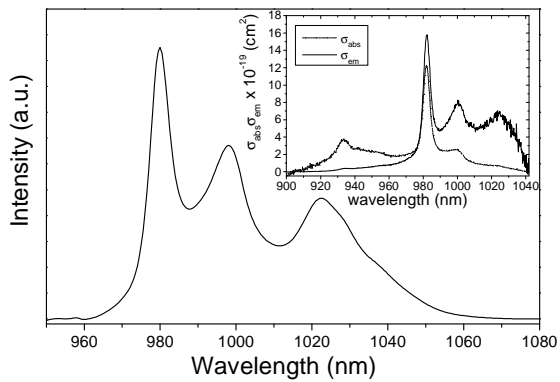


Figure 9



## References

- <sup>1</sup> Innerhofer, E.; Südmeyer, T.; Brunner, F.; Häring, R.; Aschwanden, A.; Paschotta, R.; Hönninger, C.; Kumkar, M.; Keller, U. *Opt. Lett.* **2003**, *28*, 367.
- <sup>2</sup> Zou, X.; Tortani, H. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15889.
- <sup>3</sup> Brunner, F.; Südmeyer, T.; Innerhofer, E.; Morier-Genoud, F.; Paschotta, R.; Kisel, V.E.; Shcherbitski, V.G.; Kuleshov, N.V.; Gao, J.; Contag, K.; Giesen, A.; Keller, U. *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 1162.
- <sup>4</sup> Pujol, M.C.; Solé, R.; Nikolov, V.; Gavaldà, Jna.; Massons, J.; Zaldo, C.; Aguiló, M.; Díaz, F. *J. Mater. Res.*, **1999**, *14*, 3739.
- <sup>5</sup> Griebner, U.; Liu, J.; Rivier, S.; Aznar, A.; Grunwald, R.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Petrov, V. *IEEE J. Quantum Electron.*, **2005**, *41*, 408.
- <sup>6</sup> Mateos, X.; Solé, R.; Gavaldà, Jna.; Aguiló, M.; Díaz, F., *J. Lumin.*, **2005**, *115*, 131.
- <sup>7</sup> Lagatsky, A. A.; Kuleshov, N. V.; Mikhailov, V. P. *Opt. Commun.* **1999**, *65*, 71.
- <sup>8</sup> Pujol, M.C.; Mateos, X.; Solé, R.; Gavaldà, Jna.; Massons, J.; Aguiló, M.; Díaz, F. *Mater. Science Forum*, **2001**, *378-381*, 710.
- <sup>9</sup> Solé, R.; Nikolov, V.; Ruiz, X.; Gavaldà, Jna.; Solans, X.; Aguiló, M.; Díaz, F. *J. Cryst. Growth*, **1996**, *169*, 600.
- <sup>10</sup> Kletsov, P.V.; Kozeeva, L.P. *Sov. Phys.-Dokl.* **1969**, *14*, 185.
- <sup>11</sup> Aznar, A.; Silvestre, O.; Pujol, M.C.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F. *Cryst. Growth & Design*, **2006**, *6*, 1781.
- <sup>12</sup> Romanyuk, Y.E.; Utke, I.; Ehrentraut, D.; Apostolopoulos, V.; Pollnau, M.; García-Revilla, S.; Valiente, R. *J. Cryst. Growth*, **2004**, *269*, 377.
- <sup>13</sup> Tu, C.; Huang, Y.; Luo, Z.; Chen, G. *J. Cryst. Growth*, **1994**, *135*, 636.
- <sup>14</sup> Rodríguez-Carvajal, J. *Reference Guide for the Computer Program Fullprof*. Laboratoire León Brillouin, CEA-CNRS: Saclay, France, 1996.
- <sup>15</sup> Solé, R.; Nikolov, V.; Vilalta, A.; Carvajal, J. J.; Massons, J.; Gavaldà, Jna.; Aguiló, M.; Díaz, F. *J. Crystal Growth*, **2002**, *237-239*, 602.
- <sup>16</sup> Aznar, A.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Griebner, U.; Grunwald, R.; Petrov, V. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 4313.
- <sup>17</sup> Pujol, M.C.; Solé, R.; Massons, J.; Gavaldà, Jna.; Solans, X.; Díaz, F.; Aguiló, M. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 108.
- <sup>18</sup> Kletsov, P.V.; Kozeeva, L.P.; Kharchenko, L.Y.; Pavlyuk, A.A. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*, 342.
- <sup>19</sup> Kletsov, P. V.; Kozeeva, L. P. *J. Struct. Chem.* **1977**, *18*, 339.
- <sup>20</sup> Kletsov, P. V.; Kozeeva, L. P.; Kharchenko, L. Y. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *20*, 732.
- <sup>21</sup> Dowty, E. *Shape for windows, version 5.0.1*; 1995.
- <sup>22</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- <sup>23</sup> Mateos, X.; Solé, R.; Gavaldà, Jna.; Aguiló, M.; Massons, J.; Díaz, F. *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 423.
- <sup>24</sup> Kuleshov, N. V.; Lagatsky, A. A.; Podlipensky, A. V.; Mikhailov, V. P. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1317.

# **CreCIMIENTO y caracterización de capas epitaxiales de $KRE_{1-x}Yb_x(WO_4)_2 / KRE(WO_4)_2$ (RE=Y, Lu) para aplicaciones láser**

Ana Aznar Écija

Tesis Doctoral para optar a Doctor en Química

Tesis Doctoral dirigida por:

Prof. Magdalena Aguiló

Catedrática de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Rovira i Virgili

Dr. Rosa M<sup>a</sup> Solé

Profesora Titular de Física Aplicada de la Universidad Rovira i Virgili

Física i Cristallografia de Materials (FiCMA)

Departament de Química Física i Inorgànica

Universitat Rovira i Virgili

Tarragona, Octubre 2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE  $KRE_{1-x}4BX_4(WO_4)_2$  /  $KRE(WO_4)_2$  (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija  
ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

## **Crecimiento y caracterización de capas epitaxiales de $KRE_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KRE(WO_4)_2$ (RE=Y, Lu) para aplicaciones láser**

Ana Aznar Ecija

© Ana Aznar Ecija, 2007

Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA)  
Departament de Química Física i Inorgànica  
Facultat de Química  
Universitat Rovira i Virgili (URV)  
c/ Marcel·lí Domingo s/n  
43007 Tarragona, España  
Tarragona, Octubre 2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE  $KRE_{1-x}4BX_4(WO_4)_2$  /  $KRE(WO_4)_2$  (RE=Y,LU)  
PARA APLICACIONES LÁSER  
Ana Isabel Aznar Écija  
ISBN:978-84-691-1552-7 /DL:T.151-2008

# **Crecimiento y caracterización de capas epitaxiales de $KRE_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KRE(WO_4)_2$ (RE=Y, Lu) para aplicaciones láser**

Ana Aznar Ecija

## **Abstract**

In the past few years, optically active thin layers have attracted much attention due to the possibility of using it in the integrated optics as well as thin disk laser technology. The thin disk laser concept need layers hundreds of microns thick highly doped with active ions and high absorption and emission cross section. The lasers based on thin films have the advantage of high beam quality with high efficiency, making possible to obtain high power with low thermal lensing.

The crystals of the monoclinic tungstates, such as  $KRE(WO_4)_2$  with RE=Y, Lu, are attractive materials to be used as solid state host doped with lanthanide ions as ytterbium due to the possibility of obtaining highly doped active media.

The aim of this thesis is to investigate how to obtain thin layers of Yb:KYW/KYW and Yb:KLuW/KLuW, with quality enough for laser experiments. The growth process has been optimized in order to obtain crystalline layers with high ytterbium concentration. Structural and spectroscopic properties of these layers have been studied, suggesting that laser emission can be achieved.

The last part of thesis is dedicated to study the laser experiments. We have achieved laser emission around 1030 nm with high slope efficiency, which in some cases exceeded the reported for the ytterbium doped bulk crystals

**Keywords:** Top Seeded Solution Growth, Liquid Phase Epitaxy,  $KRE(WO_4)_2$ , Laser materials

“Vivimos en el mundo cuando amamos. Sólo una vida vivida para los demás merece la pena ser vivida.”

Albert Einstein

## Preface

The Ph.D. study contained in this thesis has been carried out at the group of *Física i Cristal·lografia de Materials* in the *Departament de Química Física i Inorgànica* of the *Universitat Rovira i Virgili* in Tarragona, and was supervised by Prof. Magdalena Aguiló and Dr. Rosa M<sup>a</sup> Solé.

Within the development of this thesis we have collaborated actively with the group *Max-Born Instituted for Non Linear Optics and Ultrafast Spectroscopy* coordinated by Dr. Valentin Petrov in Berlin (Germany).

This project was possible thanks to financial support from *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya* under projects 2005SGR-00658 and 2001SGR-317 and from the *Ministerio de Educación y Ciencia* (MEC) of the Spanish Government under projects MAT 2005-06354-C03-02, MAT 2004-20741-E, MAT 2002-04603-C05-03 and CIT-020400-2005-14.

Tarragona, octubre 2007

## Agradecimientos

Muchas son, las personas que han colaborado en la elaboración de esta tesis, ya sea de una forma directa o indirecta, y a las cuales me gustaría expresar mi agradecimiento.

En primer lugar a mis directoras de tesis, Prof. M. Aguiló, y Dra. R M<sup>a</sup> Solé por el apoyo y el tiempo que me han dedicado, además de transmitirme importantes conocimientos sobre cristalografía y crecimiento de materiales, que han sido la base para poder elaborar esta tesis. También de manera muy especial me gustaría agradecer al Prof. Francesc Díaz que me permitiera formar parte de su grupo, y que compartiera conmigo innumerables conversaciones científicas.

Igualmente me gustaría extender mi agradecimiento a otros profesores miembros del grupo como la Dra. Jna. Gavaldà, con la que he pasado numerosas horas en el SEM, el Dr. J. Massons quien me ha ayudado con algunas de las experiencias ópticas, y el Dr. X. Ruiz.

Además de los profesores del grupo, también otros investigadores consolidados y de gran consideración por la comunidad científica han tenido una importante contribución en este trabajo. Entre ellos: el Prof. Xavier Solans de la Universidad de Barcelona por su ayuda en temas de estructura y por estar siempre disponible para cualquier consulta, el Dr. Velin Nikolov de la Academia de Ciencias de Bulgaria, quien me transmitió muchos de sus conocimientos sobre crecimiento, además de muchos valores humanos como la amistad y la honestidad, el Dr. Markus Pollnau, del Institute Politecnic Federale de Lausanne quien me ofreció la oportunidad de poder realizar una estancia duradera en el extranjero proporcionándome toda la ayuda que me fue necesaria en mis experimentos, el Dr. Uwe, del Max- Born Institute de Berlin, que igualmente me acogió en su grupo de investigación y me introdujo al interesante mundo de la emisión láser. Los experimentos allí realizados han formado una parte muy importante de esta tesis.

También quiero expresar mi agradecimiento a mis compañeros de fatigas diarias: la Cinta, la Isabel, la Sandra, el Oscar, la Montse, la Nicol, el Agustin, el Joan, la Arancha y el Xavi con los que he estado la mayor parte del tiempo durante la elaboración de esta tesis. Ellos me han apoyado y animado siempre a seguir adelante, más que compañeros han sido unos buenos amigos.

Tampoco me olvido de mis amigas de la uni, la Isa, la Yoli, la Esther y la Carmen, con las que he compartido infinidad de buenos ratos y largas conversaciones y cuya amistad valoro mucho.

Bueno y a mis amigos de siempre, la Montsita, el Manolo, la Marta, la Aurora, el Manolo, el Ramón, el Sergio, el Mani, el Alfon, el Sergi, el Ignacio, el Frank, el David, la Yoli, el Juanito,

el Peque... quienes cada día me han aportado ese toque de buen humor y desconexión tan necesario

De forma muy especial también me gustaría agradecer a la Paqui su amistad incondicional, de la cual llevo disfrutando desde que mi memoria puede recordar.

Finalmente, me gustaría expresar mi agradecimiento a mi familia, mis padres y mi hermana Verónica, y a mi novio Carlos (y su familia) no solo por estos últimos años, sino por todos los que han compartido junto a mi.



Para Carlos y mi familia



## List of Publications

This doctoral thesis is partially based on the work contained in the following papers:

- I. A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, R. Grunwald and V. Petrov, *Growth, optical characterization, and laser operation of  $Yb:KY(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  composites with monoclinic structure*, Applied Physics Letters, **85**, 4313, (2004).
- II. U. Griebner, J. Liu, S. Rivier, A. Aznar, R. Grunwald, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz and V. Petrov, *Laser Operation of Epitaxially Grown  $Yb:KLu(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  Composites with Monoclinic Crystalline Structure*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **41**, 3, 408, (2005).
- III. S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, A. Aznar, O. Silvestre, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Zorn and M. Weyers, *Mode-locked operation of epitaxially grown  $Yb:Klu(WO_4)_2$  composites*, Optics Letters, **30**, 2484, (2005).
- IV. M.C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar, X. Solans, S. Suriñach, J. Massons, F. Díaz and M. Aguiló, *Structural determination, Thermal expansion and refractive indices of  $KLu(WO_4)_2$* , Journal of Applied Crystallography, **39**, 230, (2006).
- V. A. Aznar, O. Silvestre, M.C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló and F. Díaz, *Liquid Phase Epitaxy Crystal Growth of Monoclinic  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  Layers*, Crystal Growth and Design, **6**, 1781, (2006).
- VI. V. Petrov, S. Rivier, U. Griebner, J. Liu, X. Mateos, A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló and F. Díaz, *Epitaxially grown  $Yb:KLu(WO_4)_2$  composites for continuous-wave and mode-locked lasers in the  $1 \mu m$  spectral range*, Journal of Non-Crystalline Solids, **352**, 2367, (2006).
- VII. O. Silvestre, A. Aznar, M.C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, *Crystal Growth of Monoclinic  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  layers by Liquid Phase Epitaxy*, submitted to Journal of Physics Condensed Matter.

Other publications not related with this thesis:

- VIII. J.J. Carvajal, A. Aznar, R. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Growth and Structural Characterization of  $Rb_2Ti_{1.01}Er_{0.99}(PO_4)_2$  and isostructurals*, Chemistry of Materials, **15**, 204, (2003)

## INDICE

<b>Abstract</b>	i
<b>Preface</b>	iii
<b>Agradecimientos</b>	iv
<b>List of publications</b>	ix

## Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

1.1.- Introducción a los láseres	3
1.1.1.- Desarrollo histórico del láser	3
1.1.2.- Fundamento teórico del funcionamiento de un láser	4
1.1.3.- Tipos de láseres	5
1.1.4.- Aplicaciones de los láseres	7
1.2.- Láseres de estado sólido	8
1.2.1.- Los iones lantánidos	8
1.2.2.- Matrices láser de estado sólido	10
1.2.3.- Fuentes de bombeo	11
1.2.3.- Configuración del dispositivo láser	12
1.3.- Interés del Yb:KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el Yb:KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> como materiales láser	15
1.3.1.- El iterbio como ión activo para la emisión láser	15
1.3.2.- El KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> como matrices láser de estado sólido	16
1.3.3.- El KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> dopados con iterbio	19
1.4.- Interés de las capas delgadas	19
1.4.1.- Láseres de capa delgada	20
1.4.2.- Guías de onda	21
1.5 Objetivos del trabajo	24
Bibliografía	25

## Capítulo 2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1.- Crecimiento cristalino	31
2.1.1.- El crecimiento a partir de solución a alta temperatura	31
2.1.2.- Obtención de sustratos por el método <i>Top Seeded Solution Growth-Slow Cooling</i>	33
2.1.3.- Obtención de capas epitaxiales por el método <i>Liquid Phase Epitaxy</i>	35
2.2.- Preparación de muestras para caracterizaciones ópticas	38
2.3.- Técnicas microscópicas	38
2.3.1.- Microscopio óptico	39
2.3.2.- Microscopio electrónico de rastreo, SEM	40
2.3.3.- Microscopio de fuerza atómica, AFM	42
2.4.- Determinación de la composición de las muestras: Microsonda electrónica	44
2.5.- Difracción de rayos X	47
2.5.1.- Difracción de rayos X de polvo	47
2.5.2.- Difracción de rayos X de monocristal	48
2.5.3.-Cálculo de los parámetros de celda por el método Rietveld	49
2.6.- Técnicas espectroscópicas	50
2.6.1.- Absorción óptica	50
2.6.2.- Emisión de fluorescencia	52
2.6.3.- Acción láser	53
Bibliografía	56

## Capítulo 3 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DEL KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Y KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

3.1.- Estructura del KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	59
3.1.1.- Resolución de la estructura del KLuW	60
3.1.2.- Descripción de la estructura monoclinica del KLuW y comparación con otros KREW	63
3.1.3.- Variación de los parámetros de celda del KYW, KYbW y el KLuW con la temperatura. Tensor de expansión térmica lineal.	66

3.1.4.- Variación de los parámetros de celda del KYW y el KLuW con el dopaje de iterbio	76
3.2.- Morfología del $KY(WO_4)_2$ y el $KLu(WO_4)_2$	79
Bibliografía	84

**Capítulo 4 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE SUBSTRATOS DE  $KRE(WO_4)_2$  (RE=Y, Lu) MONOCLÍNICOS**

4.1.- Crecimiento cristalino de substratos de KREW (RE=Y, Lu)	89
4.1.1.- Solvente y curva de solubilidad	90
4.1.2.- Método de obtención de KREW (RE=Y, Lu) mediante <i>Top Seeded Solution Growth -Slow Cooling</i>	93
4.2.- Caracterización cualitativa y preparación de los substratos para el crecimiento epitaxial	98
4.2.1.- Substratos en volumen	99
4.2.2.- Substratos en forma de lámina	100
Bibliografía	101

**Capítulo 5 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE  $KRE_{1-x}Yb_xW/KREW$  (RE=Y,Lu)**

5.1.- Estudio de la cinética de crecimiento/disolución	106
5.2.- Crecimiento de capas epitaxiales de $KRE_{1-x}Yb_xW/KREW$ con RE=Y Lu, mediante LPE	110
5.3.- Caracterización de capas epitaxiales de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$	112
5.3.1.- Estudio del efecto de los parámetros experimentales sobre la calidad de las epitaxias	112
5.3.2.- Variación de las velocidades de crecimiento en función de diferentes parámetros experimentales	127
5.3.3.-Determinación de la composición de las capas epitaxiales	133

5.4.-Caracterización de capas epitaxiales de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	135
5.4.1.-Estudio del efecto de los parámetros experimentales sobre la calidad de las epitaxias	135
5.4.2.-Variación de las velocidades de crecimiento en función de diferentes parámetros experimentales	145
5.4.3.-Determinación de la composición de las capas epitaxiales	150
Bibliografía	152

## **Capítulo 6 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESPECTROSCÓPICA DE LAS EPITAXIAS DE $KRE_{1-x}Yb_xW/KREW$ (RE=Y, Lu)**

6.1.- Preparación de las epitaxias para experimentos ópticos	157
6.2.- Caracterización óptica de $KYW$ y $KLuW$	158
6.2.1.- Banda de transparencia	158
6.2.2.-Determinación de las direcciones ópticas principales y dispersión de los índices de refracción con la longitud de onda	160
6.3.- Caracterización espectroscópica del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	165
6.3.1.- Introducción a la espectroscopia de los lantánidos	166
6.3.2.- Absorción del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	167
6.3.3.- Emisión del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	170
6.4.- Acción láser del ión iterbio en las capas epitaxiales	174
6.4.1 Acción láser de las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$	178
6.4.2 Acción láser de las epitaxias de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	180
Bibliografía	186
<b>CONCLUSIONES</b>	187

## Índice de figuras

<i>Figura 1.1 Representación esquemática de los elementos básicos de un láser</i>	5
<i>Figura 1.2 Representación del rango de longitudes de onda en el que trabajan algunos láseres</i>	6
<i>Figura 1.3 a) Esquema de un láser de tres niveles, b) esquema de un láser de cuatro niveles</i>	9
<i>Figura 1.4 Esquema de los niveles energéticos del ión <math>Yb^{+3}</math> implicados en la emisión láser</i>	15
<i>Figura 1.5 Esquema de una guía de onda con propagación en el plano x-z</i>	22
<i>Figura 2.1 Esquema del horno de crecimiento</i>	33
<i>Figura 2.2 Estructura metálica que soporta la caña de alúmina con el germen y permite su movimiento de rotación y traslación</i>	34
<i>Figura 2.3 Horno de crecimiento epitaxial y estructura vertical para rotación y traslación del cristal</i>	37
<i>Figura 2.4 Perfil térmico axial del horno de crecimiento epitaxial</i>	37
<i>Figura 2.5 Microscopio electrónico de rastreo</i>	41
<i>Figura 2.6 Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica</i>	42
<i>Figura 2.7 Esquema de la microsonda electrónica</i>	45
<i>Figura 2.8 Esquema del dispositivo experimental utilizado para estudiar la luminiscencia de las muestras</i>	53
<i>Figura 2.9 Esquema del dispositivo láser con cavidad en forma de Z: M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> - espejos (ROC=100 mm); M<sub>1</sub> - espejo de salida; LP - lente de focalización.</i>	54
<i>Figura 2.10 Esquema del dispositivo láser con cavidad en forma de V. M<sub>1</sub>: espejo con ROC = -50 mm o -100 mm, M<sub>2</sub>: espejo con ROC = -100 mm; M<sub>3</sub>: espejo plano de salida; L: lente de focalización con una distancia focal de 6.28 cm</i>	54
<i>Figura 3.1 Proyección de la celda unidad de KLuW a) paralela a la dirección b, b) paralela a la dirección c*</i>	63
<i>Figura 3.2 Entorno de coordinación del ión <math>Lu^{+3}</math> y proyección de la cadena de poliedros de <math>LuO_8</math> en la dirección [101]</i>	65
<i>Figura 3.3 Proyección de los poliedros <math>LuO_8</math> y <math>WO_6</math> paralela a la dirección [101]</i>	66
<i>Figura 3.4 Difractogramas de KLuW a diferentes temperaturas durante el proceso de calentamiento</i>	68
<i>Figura 3.5 Difractograma observado, calculado por el método Rietveld y diferencias</i>	

<i>entre ellos, para el KLuW a 298K</i>	68
<i>Figura 3.6 Variación de los parámetros de celda del KYW con la temperatura</i>	71
<i>Figura 3.7 Variación de los parámetros de celda del KYbW con la temperatura</i>	71
<i>Figura 3.8 Variación de los parámetros celda del KLuW con la temperatura</i>	72
<i>Figura 3.9 Evolución térmica de los parámetros de celda del KLuW hasta 773K</i>	73
<i>Figura 3.10 Elipse de expansión térmica en el sistema principal <math>X'_1, X'_2/b, X'_3</math></i>	75
<i>Figura 3.11 Evolución de los parámetros de celda del KYW al aumentar la concentración de Yb en solución</i>	77
<i>Figura 3.12 Evolución de los parámetros de celda del KLuW al aumentar la concentración de Yb en solución</i>	78
<i>Figura 3.13 Representación morfológica de a) KYW y b) KLuW.</i>	81
<i>Figura 4.1 Curvas de solubilidad del KYW y el KLuW en el solvente <math>K_2W_2O_7</math></i>	91
<i>Figura 4.2 Variación axial de temperatura en la solución</i>	94
<i>Figura 4.3 a) Gérmenes de KYW en dirección cristalográfica b atados a un soporte de Pt unido una caña de alúmina, b) Substratos de KYW crecidos en la dirección cristalográfica b</i>	95
<i>Figura 4.4 Representación gráfica de la relación temperatura-tiempo a lo largo del proceso de crecimiento</i>	96
<i>Figura 4.5 a) Monocristal de KYW con germen crecido en la dirección cristalográfica b</i>	
<i>b) Monocristal de KYW con germen crecido en la dirección cristalográfica c.</i>	97
<i>Figura 4.6 Monocristal de KLuW crecido en la dirección cristalográfica b</i>	98
<i>Figura 4.7 Imagen obtenida con el microscopio óptico de la cara (010) de un substrato en volumen de KYW</i>	99
<i>Figura 5.1 Curvas de solubilidad del Yb:KYW en el solvente <math>K_2W_2O_7</math> para diferentes concentraciones de iterbio en solución</i>	107
<i>Figura 5.2 Curvas de solubilidad del Yb:KLuW en el solvente <math>K_2W_2O_7</math> para diferentes concentraciones de iterbio en solución</i>	107
<i>Figura 5.3 Perfil axial de temperatura de una solución de crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW con un 20% de iterbio en solución</i>	109
<i>Figura 5.4 Cinética de disolución/crecimiento de un germen de KYW en la solución de crecimiento epitaxial formada por un 12 % de soluto, Yb:KYW</i>	110
<i>Figura 5.5 a) Fotografía de la superficie de crecimiento de una epitaxia de</i>	

<i>K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (010), mediante el microscopio óptico,</i>	
<i>b) Imagen de una zona sin macroescalones con AFM</i>	115
<i>Figura 5.6 a) Imagen topográfica de la superficie de crecimiento de una epitaxia de K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (010), obtenida mediante AFM,</i>	
<i>b) perfil en 2D.</i>	116
<i>Figura 5.7 Superficie de crecimiento de una epitaxia de K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (110), obtenida a) mediante el AFM y b) mediante el microscopio óptico</i>	116
<i>Figura 5.8 Montículos de crecimiento en la superficie de una epitaxia de K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (110), observados mediante el microscopio óptico y el AFM</i>	117
<i>Figura 5.9 a) Cara (310) de una epitaxia de KY<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW con surcos paralelos a la dirección [001], observados mediante el microscopio óptico y el AFM. b) perfil en 2D del surco</i>	118
<i>Figura 5.10 Estrías de crecimiento en la superficie de una epitaxia de K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (310), observados mediante el microscopio óptico y el AFM</i>	
<i>b) perfil en 2D de las estrías de crecimiento</i>	119
<i>Figura 5.11 Escalones de crecimiento aparecidos en la superficie de las epitaxias de KY<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre caras del tipo {-111}</i>	120
<i>Figura 5.12 Escalones de crecimiento aparecidos en las epitaxias crecidas sobre una cara (010) no natural</i>	121
<i>Figura 5.13 Comparación de la evolución térmica de los parámetros de celda del KYW y el KYbW</i>	125
<i>Figura 5.14 Defectos en la interfase en una epitaxia crecida sobre la cara (010) con un 20 %Yb</i>	126
<i>Figura 5.15 Micrografía obtenida con el SEM de una epitaxia crecida sobre la cara (010) con un 10% de Yb en solución</i>	128
<i>Figura 5.16 Velocidad de crecimiento de una epitaxia de K<sub>0.90</sub>Yb<sub>0.10</sub>W/KYW sobre la cara (010)</i>	132
<i>Figura 5.17 Representación de la variación de la concentración de iterbio desde el extremo de la epitaxia hasta el sustrato</i>	134
<i>Figura 5.18 Imagen de la superficie epitaxial de KLu<sub>0.47</sub>Yb<sub>0.53</sub>W/KLuW sobre una cara (010) con escalones de crecimiento, obtenida con el microscopio óptico</i>	136

<i>Figura 5.19 Imagen topográfica de los escalones de crecimiento de una epitaxia de <math>KLu_{0.47}Yb_{0.53}W/KLuW</math> sobre una cara (010) b) perfil superficial en 2D</i>	137
<i>Figura 5.20 Imagen obtenida mediante el microscopio óptico de la superficie de una epitaxia de <math>KLu_{0.88}Yb_{0.12}W/KLuW</math> sobre una cara (110)</i>	137
<i>Figura 5.21 Superficie epitaxial de <math>KLu_{0.47}Yb_{0.53}W/KLuW</math> sobre una cara (310) a) con surcos, b) con estrías de crecimiento</i>	138
<i>Figura 5.22 a) Estrías de crecimiento observadas en las cara (310) mediante AFM, b) perfil en 2D de las estrías de crecimiento</i>	139
<i>Figura 5.23 a) Fotografías de una espiral de crecimiento de <math>KLu_{0.88}Yb_{0.12}W/KLuW</math> obtenidas sobre una cara (010) no natural mediante el microscopio óptico y interferométrico b) esquema del origen de la espiral de crecimiento</i>	140
<i>Figura 5.24 Evolución de la superficie de una epitaxia de <math>KLu_{0.48}Yb_{0.53}W/KLuW</math> al aumentar el tiempo de crecimiento.</i>	145
<i>Figura 5.25 Evolución de la concentración de iterbio en la epitaxia <math>KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW</math>, desde la superficie epitaxial hasta el sustrato, para las diferentes caras</i>	147
<i>Figura 5.26 Velocidad de crecimiento de la capa epitaxial sobre una cara (010)</i>	149
<i>Figura 5.27 Comparación de la sustitución de Y/Lu por Yb en las epitaxias de <math>Yb:KYW</math> y <math>Yb:KLuW</math> a partir de una misma concentración de Yb en solución</i>	151
<i>Figura 6.1 Caracterización superficial de una epitaxia de <math>Yb:KLuW/KLuW</math> con un microscopio interferométrico a) perfil superficial en 3D b) perfil una sección en 2D</i>	157
<i>Figura 6.2 Rango de transmisión del <math>KYW</math></i>	159
<i>Figura 6.3. Rango de transmisión del <math>KLuW</math></i>	159
<i>Figura 6.4 Disposición de los ejes ópticos principales respecto los ejes cristalográficos</i>	163
<i>Figura 6.5. Representación de la trayectoria simétrica del haz cuando incide sobre el prisma</i>	163
<i>Figura 6.6 Variación de los índices de refracción del <math>KYW</math> y el <math>KLuW</math>, en las tres direcciones ópticas principales, en función de la longitud de onda</i>	164
<i>Figura 6.7 Espectro de absorción a temperatura ambiente de una epitaxia de <math>Yb:KYW/KYW</math> con <math>[Yb]=1.20 \times 10^{21}</math> iones/cm<sup>3</sup> utilizando luz polarizada <math>\vec{E} // Nm</math></i>	169
<i>Figura 6.8 Espectro de absorción a temperatura ambiente de una epitaxia de <math>Yb:KYW/KYW</math> con <math>[Yb]=1.20 \times 10^{21}</math> iones/cm<sup>3</sup> utilizando luz polarizada <math>\vec{E} // Nm</math></i>	171
<i>Figura 6.9 Espectro de emisión no polarizado a temperatura ambiente de una epitaxia de <math>Yb:KYW/KYW</math> con <math>[Yb]= 1.20 \times 10^{21}</math> iones/cm<sup>3</sup> sobre una cara (010)</i>	172

<i>Figura 6.10 Sección eficaz de absorción y emisión de una epitaxia de Yb:KYW/KYW con una [Yb]=<math>1.20 \times 10^{21}</math> iones/cm<sup>3</sup> crecida sobre una cara (010)</i>	173
<i>Figura 6.11 Espectro de emisión de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con [Yb]=<math>3.45 \times 10^{21}</math> iones/cm<sup>3</sup> crecida sobre una cara (010)</i>	173
<i>Figura 6.12 Sección eficaz de absorción y emisión de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con una [Yb]=<math>7.89 \times 10^{20}</math> iones/cm<sup>3</sup></i>	174
<i>Figura 6.13 Potencia de la radiación láser continua de KY<sub>0.81</sub>Yb<sub>0.19</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KYW respecto a la potencia absorbida</i>	179
<i>Figura 6.14 Relación entre la potencia absorbida y la potencia de salida utilizando tres espejos de salida diferentes</i>	181
<i>Figura 6.15 Absorción estimada bombeando con el TLD en función de la potencia incidente sobre la capa epitaxial</i>	182
<i>Figura 6.16 Absorción estimada bombeando con el TLD en función de la potencia láser en la intracavidad.</i>	183
<i>Figura 6.17 Potencia de salida en función de la potencia absorbida para cuatro espejos de salida diferentes</i>	184
<i>Figura 6.18 Relación entre la absorción y la potencia de la radiación incidente</i>	185

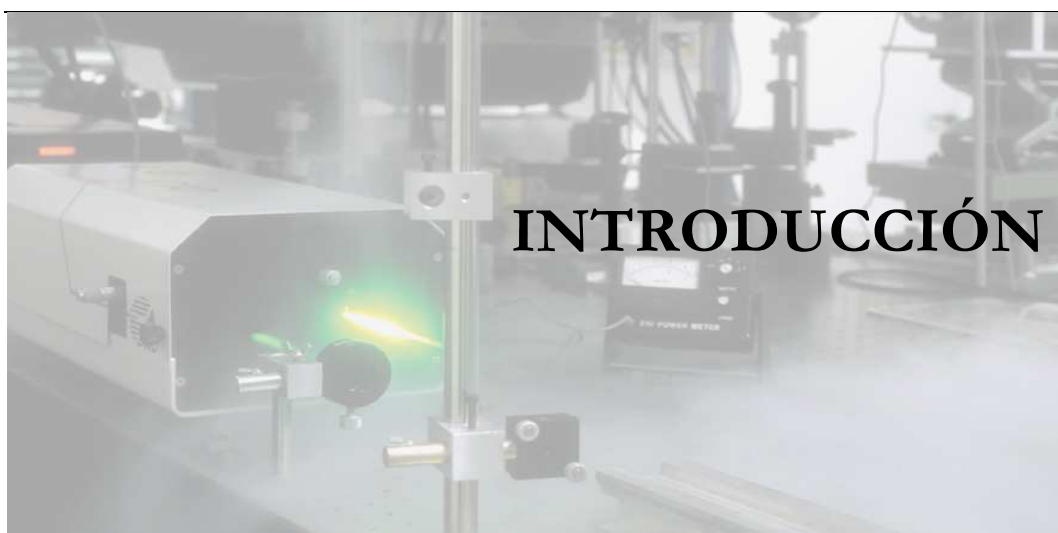
## Índice de tablas

<i>Tabla 1.1 Propiedades físico-químicas de <math>KY(WO_4)_2</math> y <math>KLu(WO_4)_2</math></i>	17
<i>Tabla 1.2 Aplicaciones de las capas delgadas en función de su grosor</i>	19
<i>Tabla 2.1 Condiciones del análisis por EPMA</i>	46
<i>Tabla 3.1 Datos del cristal, de la obtención de los datos y del refinamiento de la estructura del <math>KLuW</math></i>	60
<i>Tabla 3.2 Posiciones de Wyckoff, posiciones atómicas y factores isotrópicos de temperatura (<math>\text{Å}</math>)<sup>2</sup></i>	61
<i>Tabla 3.3 Distancias interatómicas seleccionadas (<math>\text{Å}</math>)</i>	62
<i>Tabla 3.4 Grado de distorsión de los poliedros de <math>KREW</math> (RE=Gd, Yb, Lu)</i>	64
<i>Tabla 3.5 Evolución de parámetros de celda del <math>KYW</math> con la temperatura</i>	69
<i>Tabla 3.6 Evolución de parámetros de celda del <math>KYbW</math> con la temperatura</i>	70
<i>Tabla 3.7 Evolución de parámetros de celda del <math>KLuW</math> con la temperatura</i>	70
<i>Tabla 3.8 Coeficientes del tensor de expansión térmica lineal en el sistema Cristalográfico <math>X_1//a, X_2//b, X_3//c^*</math></i>	73
<i>Tabla 3.9 Ángulo <math>\rho</math> entre <math>a</math> y <math>X'_1</math> y <math>\delta</math> entre <math>c</math> y <math>X'_3</math></i>	75
<i>Tabla 3.10 Evolución de los parámetros de celda del <math>KYW</math> con la concentración de Yb</i>	76
<i>Tabla 3.11 Evolución de los parámetros de celda del <math>KLuW</math> con la concentración de Yb</i>	77
<i>Tabla 3.12 Relación de formas cristalinas <math>\{hkl\}</math> observadas, ordenadas según el correspondiente valor de <math>d_{hkl}</math></i>	80
<i>Tabla 3.13 Caras <math>\{hkl\}</math> y PBC's que contienen cada una de ellas</i>	82
<i>Tabla 4.1 Composición de la solución formada por 12% soluto y 88% solvente</i>	93
<i>Tabla 5.1 Condiciones experimentales del crecimiento de Yb:KYW/KYW para diferentes composiciones de la solución</i>	113
<i>Tabla 5.2 Condiciones experimentales para el crecimiento de Yb:KYW/KYW sobre las diferentes caras del sustrato</i>	114
<i>Tabla 5.3 Valores de desacoplamiento entre el sustrato y la capa epitaxial para diferentes concentraciones de iterbio en función de la cara sobre la cual tiene lugar el crecimiento epitaxial</i>	122

<i>Tabla 5.4 Condiciones experimentales para el estudio del crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW sobre caras (010) a diferentes temperaturas</i>	123
<i>Tabla 5.5 Condiciones experimentales para el estudio d el crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW sobre caras {010} con diferente concentración de iterbio</i>	124
<i>Tabla 5.6 Condiciones experimentales para el estudio del crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW en función del tiempo de crecimiento</i>	128
<i>Tabla 5.7 Efecto del tiempo de crecimiento en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento para epitaxias de Yb:KYW/KYW crecidas con un 12 % soluto y un 10% Yb</i>	129
<i>Tabla 5.8 Efecto de la temperatura en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento de epitaxias de Yb:KYW/KYW crecidas con un 12 % soluto y un 10% Yb</i>	130
<i>Tabla 5.9 Efecto de la concentración de Yb en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento de epitaxias crecidas con un 12 % soluto</i>	131
<i>Tabla 5.10 Resultados de EPMA para las epitaxias de Yb:KYW/KYW</i>	133
<i>Tabla 5.11 Valores de desacoplamiento entre el sustrato y la capa epitaxial para diferentes concentraciones de iterbio en función de la cara sobre la cual tiene lugar el crecimiento epitaxial</i>	141
<i>Tabla 5.12 Condiciones experimentales para el crecimiento epitaxial de Yb:KLuW/KLuW con diferentes concentraciones de ión activo</i>	143
<i>Tabla 5.13 Valores del desacoplamiento entre Yb:KYW /KYW y Yb:KLuW /KLuW para diferentes concentraciones de iterbio</i>	144
<i>Tabla 5.14 Condiciones experimentales del crecimiento de Yb:KLuW/KLuW para el estudio de diferentes tiempos de crecimiento</i>	144
<i>Tabla 5.15 Resultados de grosor obtenidos mediante la microsonda para epitaxias crecidas sobre sustratos en volumen</i>	147
<i>Tabla 5.16 Resultados de grosor obtenidos mediante la microsonda para epitaxias crecidas sobre láminas con orientación (010)</i>	148
<i>Tabla 5.17 Resultados de EPMA para las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW</i>	150
<i>Tabla 6.1 Representación irreducible asociada a una simetría C<sub>2</sub></i>	167



# CAPÍTULO 1



Los láseres son hoy en día dispositivos ampliamente utilizados en diferentes campos como la medicina o las telecomunicaciones. Debido al aumento de sus aplicaciones, los láseres han sufrido un gran desarrollo en los últimos años, dando lugar a una gran diversidad de dispositivos láser. Estos se pueden clasificar en función de diversos criterios, los cuales se detallarán en este capítulo. Además se introducirán conceptos básicos necesarios para comprender el funcionamiento de un láser y se analizarán algunos de los componentes que lo forman, principalmente los materiales que dan lugar a la emisión de radiación láser.

## ÍNDICE

1.1.- Introducción a los láseres	3
1.1.1.- Desarrollo histórico del láser	3
1.1.2.- Fundamento teórico del funcionamiento de un láser	4
1.1.3.- Tipos de láseres	5
1.1.4.- Aplicaciones de los láseres	7
1.2.- Láseres de estado sólido	8
1.2.1.- Los iones lantánidos	8
1.2.2.- Matrices láser de estado sólido	10
1.2.3.- Fuentes de bombeo	11
1.2.4.- Configuración del dispositivo láser	12
1.3.- Interés del $Yb:KY(WO_4)_2$ y el $Yb:KLu(WO_4)_2$ como materiales láser	15
1.3.1.- El iterbio como ión activo para la emisión láser	15
1.3.2.- El $KY(WO_4)_2$ y el $KLu(WO_4)_2$ como matrices láser de estado sólido	16
1.3.3.- El $KY(WO_4)_2$ y el $KLu(WO_4)_2$ dopados con iterbio	19
1.4.- Interés de las capas delgadas	19
1.4.1.- Láseres de capa delgada	20
1.4.2.- Guías de onda	21
1.5.- Objetivos del trabajo	24
Bibliografía	25

El término láser es un acrónimo de las iniciales inglesas *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significan amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. Un láser es una fuente de luz con unas características de monocromaticidad, coherencia y direccionalidad que hacen que sea completamente diferente de otras fuentes luminosas, como el sol, las bombillas incandescentes, tubos fluorescentes... Para conseguir una radiación láser se hace uso de diferentes procesos para incrementar o amplificar la señal luminosa producida por una fuente. Algunos de los procesos implicados son la emisión estimulada, deducida a partir de consideraciones relacionadas con el equilibrio termodinámico y la realimentación óptica, normalmente conseguida mediante espejos.

## 1.1.- INTRODUCCIÓN A LOS LÁSERES

### 1.1.1.- DESARROLLO HISTÓRICO DEL LÁSER

El láser ha sido el producto de una continua evolución en la generación de fuentes de radiación coherente. El fundamento físico sobre el cual se basa el funcionamiento de un láser fue introducido por Einstein, en el año 1917, basándose en estudios sobre la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Uno de los primeros pasos antes de obtener el primer láser, fue la invención del máser (*Microwave Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) en la década de los cincuenta. Este dispositivo producía un haz coherente de microondas que era utilizado en comunicaciones. En esa misma década, también se desarrollaron las denominadas fuentes de bombeo óptico, la función de las cuales era conseguir alterar la distribución de las poblaciones de los electrones entre los diversos niveles cuánticos de energía, mediante un aporte energético procedente del exterior. A partir de esos dos conceptos, a principios de los años sesenta Maiman desarrolla el primer láser basado en un cristal de rubí iluminado por una lámpara de destello<sup>[1]</sup>.

El siguiente paso en el desarrollo de los láseres de estado sólido fue la emisión láser de los iones uranio y samario en la matriz de CaF<sub>2</sub> desarrollado por Sorokin y Stevenson<sup>[2]</sup>. En 1961 Snitzer<sup>[3]</sup> demostró la acción láser del ión neodimio en un vidrio y Johnson y Nassau consiguieron por primera vez la generación de luz láser continua utilizando Nd<sup>3+</sup>:CaWO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>.

Además de láseres de estado sólido también se han desarrollado otros tipos de láseres empleando elementos muy diversos como por ejemplo: el láser de gas, desarrollado por A. Javan, W. Bennett y D. Harriott en 1961 a partir de una mezcla de helio y neón, el láser de colorante,

desarrollado por P. Soronkin también en 1961, o el láser de semiconductor desarrollado un año más tarde por R.Hall.

En los últimos años, después de un periodo de estancamiento, los láseres de estado sólido han sufrido un importante resurgimiento debido, principalmente, al desarrollo conseguido en los láseres de diodo, utilizados para el bombeo, y al avance en el estudio de nuevos materiales para ser utilizados como medios activos.

### 1.1.2.- FUNDAMENTO TEÓRICO DEL FUNCIONAMIENTO DE UN LÁSER

El efecto físico que permite obtener un haz de luz con las características necesarias de monocromaticidad y direccionalidad es la emisión estimulada. Es bien sabido que cuando un electrón está en un nivel de energía distinto del nivel fundamental, puede emitirse un fotón (o cuanto de energía electromagnética) y bajar al estado fundamental. Para que tenga lugar la emisión láser es necesario conseguir una inversión de la población, es decir, conseguir que el número de átomos en el estado excitado sea mayor que el número de átomos en el estado fundamental. La energía necesaria para que se produzca la inversión de población se consigue mediante el bombeo. Entre los mecanismos de bombeo más habituales se encuentran las fuentes de luz, la circulación de una corriente eléctrica a través del medio o a las reacciones químicas. Mediante el bombeo los electrones son excitados a un estado de energía superior o banda de estados. Para que se produzca la inversión de población el estado excitado ha de ser un estado metaestable, por tanto, ha de tener una vida media relativamente grande, normalmente del orden del microsegundo. Cuando los electrones excitados bajan de nuevo al estado fundamental, lo hacen todos al mismo tiempo, emitiendo fotones idénticos que dan lugar a la radiación láser. Este proceso es lo que se conoce por emisión estimulada y se le puede considerar como el fundamento físico del funcionamiento de un láser. Para amplificar la radiación emitida, ésta se hace recircular varias veces por el interior del medio activo mediante espejos que atrapan la luz formando lo que se denomina cavidad óptica. Al menos uno de los espejos que forman la cavidad ha de ser sólo parcialmente reflejante para dejar salir, en un momento dado, la radiación láser (figura 1.1).

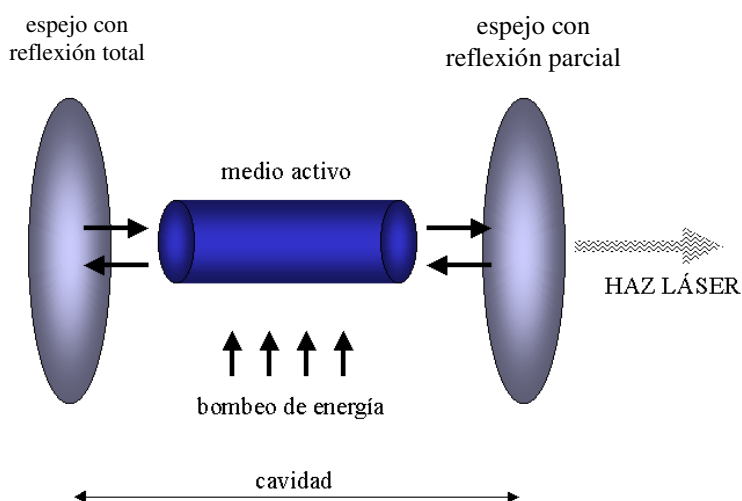


Figura 1.1 Representación esquemática de los elementos básicos de un láser.

### 1.1.3.- TIPOS DE LÁSERES

Existen muy diversos tipos de láseres dependiendo del medio activo empleado y de las características de la luz emitida. Si clasificamos los láseres en función del medio activo podemos encontrar láseres de gas, de colorante, de diodo y láseres de estado sólido, que son en los que nos hemos centrado en este trabajo. Otra clasificación de los láseres podemos hacerla según la longitud de onda en la que emiten. Existen láseres desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, cubriendo todo el intervalo visible. Actualmente, incluso se están desarrollando láseres en la región de los rayos X. En la figura 1.2 se muestra una región del espectro electromagnético con los rangos de longitudes de onda cubiertos por algunos láseres.

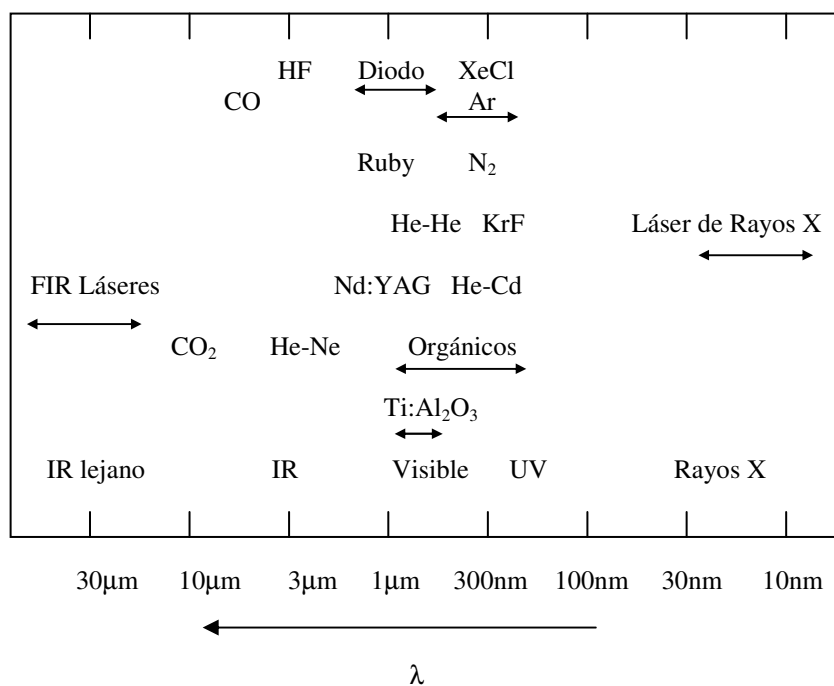


Figura 1.2 Representación del rango de longitudes de onda en el que trabajan algunos láseres

Además de las clasificaciones anteriores, también podemos agrupar los láseres en función de si emiten radiación a una única longitud de onda, o si por el contrario, es posible controlar y variar la longitud de onda en que emiten a lo largo de un determinado rango del espectro. Un ejemplo de este último tipo de láseres, conocidos como láseres sintonizables, son los que emplean un medio activo constituido por una disolución de moléculas de colorantes, las cuales, tienen una amplia banda de absorción en el ultravioleta. También existen láseres sintonizables de estado sólido, muchos de ellos, constituidos por una matriz sólida dopada con algún metal de transición como por ejemplo  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Ti}^{+4}$ .

Una última posible clasificación de los láseres dependerá de si emiten radiación de forma continua, láseres continuos (CW), casi continua (quasi CW), o de si la radiación consiste en una sucesión de pulsos, láseres pulsados. La emisión láser casi continua consiste en una sucesión de pulsos láser de larga duración.

Para obtener un láser que emita pulsos de radiación, de una forma relativamente sencilla, se puede utilizar un láser continuo juntamente con un interruptor o un modulador externo que permitan la transmisión de luz sólo durante cortos periodos de tiempo. Este sencillo método tiene

dos desventajas importantes, que son las pérdidas de energía durante el periodo en el que no se emite y que la potencia máxima del pulso no excede la de la radiación continua. Otros esquemas más eficientes para obtener láseres pulsados están basados en alternar la emisión y la no emisión del haz láser mediante una modulación interna de manera que la energía producida durante el tiempo de no emisión se almacena y después se suma a la emitida durante el periodo de emisión. La energía puede ser almacenada en el resonador en forma de luz que se emite periódicamente, o en el sistema atómico en forma de población invertida que es periódicamente liberada permitiendo la oscilación del sistema. Mediante estas dos últimas formas de generar radiación pulsada, es posible obtener pulsos con una potencia máxima superior a la conseguida mediante láseres continuos.

En un típico láser pulsado, un bombeo intenso al principio del pulso causa la inversión de la población y genera la radiación en la cavidad óptica, la cual reduce la inversión de la población, por tanto, para la emisión láser. Este proceso se va repitiendo hasta que el bombeo finaliza. El principal interés de los pulsos es el de concentrar más la energía en el tiempo y lograr así una potencia máxima generando los campos electromagnéticos más intensos que existen en la actualidad.

Para obtener máximos de eficiencia, ya sea en modo continuo o en modo pulsado, la composición y la concentración del medio láser así como la configuración de la cavidad láser deben ser optimizadas.

#### 1.1.4.- APLICACIONES DE LOS LÁSERES

Actualmente, las aplicaciones de los láseres son muy variadas y están expandiéndose continuamente, pudiéndose encontrar un láser en muchos dispositivos o instrumentos presentes en la vida cotidiana. Así por ejemplo, el lector de un disco compacto está basado en un pequeño láser de semiconductor, que emite en el infrarrojo, y una lente. Por otro lado, las aplicaciones del láser en comunicaciones por fibra óptica son muy prometedoras.

Algunas de las aplicaciones de los láseres están basadas en su coherencia, que hace que se puedan obtener haces muy intensos y estrechos que sirven tanto para medir distancias en línea recta (en construcción, topografía,...) como para fundir objetos a distancia. En este último punto destacan los láseres de monóxido de carbono, que emiten en el infrarrojo y son empleados para el corte industrial de metales.

Las aplicaciones médicas de los láseres también son innumerables. Su empleo para fundir de forma controlada, canalizando la energía a través de una fibra óptica, es hoy en día muy habitual en oftalmología, y en otras ramas de la cirugía. Además también se está estudiando su empleo en oncología para el calentamiento selectivo de ciertas células teñidas previamente con marcadores convenientes.

Otra de las aplicaciones de los láseres es como fuentes de luz en estudios espectroscópicos, en sustitución de las lámparas convencionales. Mediante el uso de láseres se podrá mejorar la relación señal ruido, se podrán medir coeficientes de absorción pequeños en largos recorridos de luz, o estudiar fenómenos ultrarrápidos.

## 1.2.- LÁSERES DE ESTADO SÓLIDO

Los láseres de estado sólido están formados principalmente por tres elementos básicos que son: el medio activo, la fuente de bombeo que se encarga de producir la inversión de población en el medio activo, y la cavidad resonante, que es la encargada de amplificar la señal producida manteniendo su coherencia.

El medio activo está formado por la matriz (*host*) dopada con iones activos, que se encontrarán substituyendo a algunos de los átomos de la matriz y son los que poseen estados excitados en los que se puede producir la inversión de la población. Actualmente, la mayoría de los láseres de estado sólido están basados en metales de transición y tierras raras<sup>[5,6]</sup>. Los iones tierra rara, y más concretamente los lantánidos han sido objeto de múltiples estudios espectroscópicos desde que Becquerel<sup>[7]</sup> descubrió, a primeros de siglo XX, sus estrechas bandas de absorción. Posteriormente, se ha podido comprobar las buenas propiedades ópticas de estos iones, especialmente en el campo de la tecnología láser.

### 1.2.1.- LOS IONES LANTÁNIDOS

Los iones lantánidos están constituidos por un grupo de 15 elementos que se enmarcan dentro del grupo 3 de la tabla periódica y que poseen un comportamiento químico análogo aunque sus propiedades físicas pueden ser muy diferentes. Las propiedades de los lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La configuración electrónica que presentan es  $[Xe] 6s^2 4f^n$  con la excepción de La, Gd y Lu cuya configuración es  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$ ,

donde  $n$  toma los valores  $n=0, 7$  y  $14$ , que corresponden a las configuraciones de orbitales  $f$  vacía, semillena y llena. El estado de oxidación más estable, cuando los lantánidos se encuentran en un sólido, es el trivalente y por tanto poseen la configuración de  $[\text{Xe}] 4f^n$ . Los orbitales  $f$  parcialmente llenos son orbitales que se encuentran apantallados por los orbitales más externos  $5s^2 5p^6$ . Como consecuencia de todo ello, los orbitales  $f$  presentan un efecto de campo cristalino, resultante de la interacción con los iones vecinos, sumamente bajo, lo que hace que las transiciones ópticas de los lantánidos tengan una amplitud de banda espectral muy estrecha, comparable a la de los iones o moléculas libres<sup>[8]</sup>. Además, debido al apantallamiento es de esperar que las transiciones ópticas de los lantánidos no varíen mucho de una matriz a otra. Las investigaciones teóricas de las transiciones de los lantánidos están basadas en aproximaciones perturbacionales de los iones libres. Diecke, en el año 1968, publicó un diagrama donde se encuentran representadas las posiciones de los diferentes multipletes de los lantánidos en la matriz de  $\text{LaCl}_3$ , que aún en la actualidad es utilizado como una primera aproximación para identificar los estados de los lantánidos en cualquier matriz<sup>[9]</sup>.

Dependiendo del número de estados o niveles, del ión lantánido, que estén implicados en el proceso de emisión de radiación láser podemos tener dos tipos de láseres, los láseres de tres niveles y los de cuatro niveles (figura 1.3).

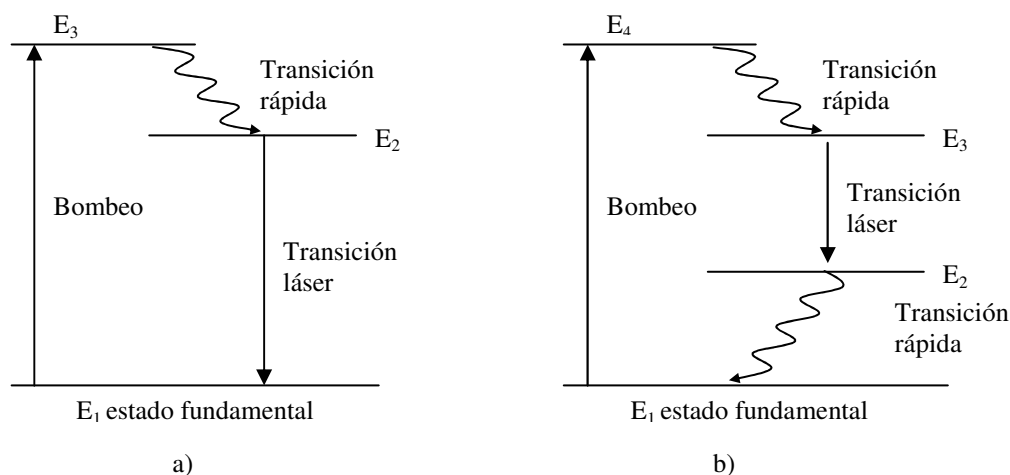


Figura 1.3 a) Esquema de un láser de tres niveles, b) esquema de un láser de cuatro niveles

Un láser de tres niveles es, en general, poco eficiente debido a que el nivel láser de menor energía coincide con el estado fundamental, que es el estado con mayor población, dificultando así que se produzca la inversión de población. Son necesarias potencias de bombeo muy elevadas para conseguir que una parte importante de la población del estado fundamental pase al estado excitado.

Los láseres de cuatro niveles son bastante más eficientes, ya que es mucho más fácil conseguir la inversión de población debido a que el nivel láser inferior está prácticamente vacío. Como contrapartida, en este tipo de láseres se genera una importante carga térmica en los materiales debido a la diferencia energética entre la radiación de bombeo y la radiación láser.

Además de estos dos tipos de láseres también existe una situación intermedia, los láseres de casi tres o casi cuatro niveles, en los que, en muchos casos, se consigue minimizar algunas de las desventajas de los dos anteriores.

### 1.2.2.- MATRICES LÁSER DE ESTADO SÓLIDO

Se denomina matriz (*host*) al material encargado de alojar los iones activos en la emisión láser. Uno de los requisitos más importantes que ha de cumplir la matriz, es que ha de permitir una absorción eficiente de la radiación de bombeo, por parte del ión activo, y que a su vez ha de ser transparente a la radiación láser. Además, un buen material para actuar como matriz láser debe tener buenas propiedades físicas y químicas.

Los materiales utilizados como matrices de un láser de estado sólido pueden clasificarse principalmente en dos categorías, sólidos cristalinos y vidrios. Los vidrios son matrices isotrópicas, fáciles de obtener, y en las cuales el ión dopante se distribuye de forma homogénea. Los vidrios proporcionan bandas de absorción más anchas y con tiempos de vida media de fluorescencia más elevados que los sólidos cristalinos. Como principales desventajas de los vidrios está su anchura de banda de emisión, que conduce a umbrales de bombeo más elevados, y su baja conductividad térmica que puede ocasionar birrefringencia y distorsiones cuando se trabaja a elevadas velocidades de repetición de pulsos.

Las matrices cristalinas son estructuras altamente ordenadas en las cuales los iones activos se distribuyen también de forma homogénea, y cuyo comportamiento frente a la luz puede ser isotrópico o anisotrópico. Las matrices cristalinas normalmente tienen una conductividad térmica más elevada, una mayor dureza y acostumbran a durar más tiempo que los vidrios, aunque como contrapartida estos son más difíciles de obtener. Actualmente existen muchas matrices

cristalinas para láseres de estado sólido, que pueden ser óxidos, fosfatos, wolfratos, molibdatos, silicatos o fluoruros entre otras<sup>[6]</sup>. Algunas de las más destacadas por sus buenas propiedades físicas son el  $YAl_3(GaO_3)_4$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $YVO_4$  y el  $Al_2O_3$ <sup>[10-11]</sup>. La elección del tipo de material vendrá dada por las características de la radiación que se quiere obtener.

### 1.2.3.- FUENTES DE BOMBEO

Normalmente, los láseres de estado sólido utilizan fuentes de bombeo ópticas que se sirven de energía eléctrica para generar una radiación. La fuente de bombeo y el material láser han de situarse de manera que las pérdidas que se produzcan en el camino sean mínimas. Para que una fuente de bombeo sea altamente eficiente, esta debe emitir principalmente a longitudes de onda que sean posteriormente absorbidas por el material activo.

Entre las fuentes de bombeo ópticas más importantes cabe destacar las lámparas o los láseres de diodo de elevada potencia. Concretamente en este trabajo se han utilizado láseres de diodo y un láser de Ti:zafiro como fuentes de bombeo.

#### **Láser de diodo**

Algunas de las causas que impidieron la utilización de los láseres de diodo hasta mediados de los años 80 fueron las bajas potencias de la radiación que emitían, la baja densidad de empaquetamiento o el elevado coste. Es a partir de ese momento cuando los láseres de diodo inician un importante desarrollo adquiriendo una creciente importancia debido a las ventajas que ofrecen frente a las lámparas convencionales. Los láseres de diodo emiten a longitudes de onda que, normalmente, coinciden con las bandas de absorción de muchos de los iones utilizados para generar radiación láser, permitiendo una absorción eficiente. Por otro lado, debido a que la radiación emitida por un láser de diodo es unidireccional, las pérdidas en la transferencia de dicha radiación hacia el material láser son más pequeñas que con respecto a las lámparas. Utilizando láseres de diodo como fuente de bombeo se evita la obtención de pulsos de elevados voltajes, así como las elevadas temperaturas y la generación de radiación UV. Los elevados flujos de bombeo, combinados con el contenido de radiación UV, en los sistemas con lámparas, causan la degradación del material y del sistema en general, el cual requerirá un mantenimiento. En general, el tiempo de vida promedio de un láser de diodo es bastante superior al de una lámpara.

La direccionalidad y la pequeña área de emisión de los láseres de diodo también tiene aplicaciones muy importantes en el diseño de nuevas configuraciones láser, como por ejemplo en

los sistemas láser bombeados por el final como en láseres de *microchip*, en láseres de fibra óptica, láseres de capa delgada o en guías de onda<sup>[12]</sup>.

Actualmente existe un gran número de materiales láser los cuales únicamente proporcionan buenos resultados cuando son bombeados con láseres de diodo.

### **Ti: zafiro**

El Ti:zafiro es un láser con un amplio rango de sintonizabilidad comprendido en la región del espectro electromagnético del visible y el infrarrojo cercano (NIR). El esquema de niveles del ión  $Ti^{+4}$  es diferente al del resto de metales de transición debido a que no tiene niveles de energía  $d$  por encima del nivel láser superior, lo que elimina la posibilidad de procesos competitivos como la absorción a otros estados excitados. Las amplias y separadas bandas de absorción y emisión del Ti:zafiro son debidas al fuerte acoplamiento entre el ión  $Ti^{+4}$  y la matriz de zafiro. Además de las buenas propiedades espectroscópicas, el Ti:zafiro tiene una elevada conductividad térmica y una gran estabilidad química y rigidez

El láser de Ti:zafiro ha sido bombeado con un gran número de fuentes, entre ellas, láseres de argón, de Nd:YAG doblados o lámparas. En este último caso del bombeo con lámparas es necesario conseguir flujos bastante elevados debido a que los tiempos de vida media son bastante cortos, del orden de 2-3  $\mu s$ . Utilizando cristales de elevada calidad, para evitar bandas de absorción residual, y lámparas especiales se han conseguido energías de 3 J por pulso con un 2% de eficiencia. Normalmente, los láseres de Ti:zafiro comerciales son bombeados por láseres de argón para obtener radiación continua, o por láseres doblados de Nd:YAG o Nd:YLF para el modo pulsado.

Los láseres de Ti:Zafiro son especialmente importantes en la generación y amplificación de pulsos del orden del femtosegundo.

## 1.2.4.- CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO LÁSER

### **El proceso de bombeo**

La eficiencia en la transferencia de la radiación desde la fuente hasta el material láser determina en gran parte la eficiencia del sistema láser. La fuente de bombeo, además de proporcionar un buen solapamiento entre la radiación emitida por la fuente y la absorción del material, también es responsable de la distribución de la densidad del bombeo en el material, de la divergencia y las distorsiones ópticas del haz de salida de la fuente.

A lo largo del proceso de desarrollo de los láseres de estado sólido se han utilizado diferentes dispositivos ópticos para transferir la luz de la fuente al material. Una de las consideraciones a tener en cuenta es la geometría de dicho proceso. Así por ejemplo, el bombeo por la parte final ha adquirido una gran importancia en el diseño de dispositivos que utilizan como fuente láseres de diodo, en lugar del bombeo lateral o sobre una cara. En el bombeo por la parte final, la radiación se introduce longitudinalmente en el material, mientras que en el bombeo lateral la radiación entra en el material de forma transversal al eje óptico de la radiación láser.

### **El resonador óptico**

En láseres de estado sólido, igual que en otro tipo de láseres, el resonador óptico consta, en su configuración más simple, de un mínimo de dos espejos, entre los cuales se encontrará el medio activo. El primer espejo ha de ser altamente reflejante a la longitud de onda de la radiación láser, (a ser posible del 100 %) mientras que el segundo ha de ser parcialmente reflejante para poder permitir la salida de la radiación láser de la cavidad. El valor de reflectancia del espejo de salida es un parámetro a optimizar, ya que únicamente existe un valor de reflectividad para el cual se obtendrá una intensidad máxima de radiación láser.

La luz emitida por la mayoría de los láseres contiene diversas frecuencias ópticas discretas diferentes unas de las otras, lo cual puede ser asociado a los diferentes modos del resonador. Se pueden distinguir dos tipos de modos del resonador: los modos longitudinales, los cuales difieren unos de otros únicamente en la frecuencia de oscilación, y los transversales, que difieren entre ellos en frecuencia de oscilación y en la distribución del campo en el plano perpendicular a la dirección de propagación. Para un determinado modo transversal existen un número de modos longitudinales que tienen la misma distribución de campo aunque diferirán en frecuencia. Algunas de las características espectrales de un láser, como la anchura de banda o la longitud de coherencia son primeramente determinadas por los modos longitudinales mientras que otros parámetros como la divergencia del haz, el diámetro, y la distribución de energía están gobernados por los modos transversales. Dependiendo de la configuración de los espejos (sistema plano-plano, plano cóncavo, confocal, exfocal etc) se influye en el diagrama modal de la radiación láser. En general los láseres son osciladores multimodos, aunque se intenta que el número de modos sea el menor posible.

## **Factores a tener en cuenta en el diseño de un láser**

El diseño de un láser viene determinado por factores muy diversos, como los requerimientos del haz (longitud de onda, pureza espectral, sintonizabilidad, divergencia, polarización, potencia...), el entorno (temperatura, grado de humedad, vibraciones...) y algunas consideraciones prácticas como el coste, las dimensiones o las características de la fuente de bombeo. A pesar del gran número de medios activos, cavidades y configuraciones que se han estudiado no existe ningún diseño que sea adecuado para todas las aplicaciones, sino que es necesario optimizar el sistema para cada caso.

Una de las consideraciones a tener en cuenta en el diseño de un láser es cómo eliminar el calor producido en el medio como consecuencia del proceso de bombeo. Al cambiar la temperatura del medio se producen cambios en las dimensiones del material y en los índices de refracción, que modificarán la longitud del camino óptico y las frecuencias resonantes de la cavidad láser. Además, un enfriamiento no uniforme del material ocasionará variaciones en el índice de refracción y estrés térmico que provocan la deformación del material cambiando así los parámetros focales de la cavidad pudiendo llegar a desestabilizarla. Por tanto, además de los diferentes dispositivos ópticos utilizados en la configuración de un láser, también será necesario en muchos casos un sistema adecuado para refrigerar el medio activo.

El calor producido en el material como consecuencia del bombeo es debido a diferentes razones: primero porque los electrones excitados mediante el bombeo pueden llegar en un estado excitado de energía superior al nivel láser y pasar al nivel láser superior desprendiendo calor, segundo por un proceso similar entre el nivel láser inferior y el estado fundamental, tercero por mecanismos de reabsorción mediante los cuales se pueblan estados excitados, y por último porque el amplio rango de emisión de las lámparas hace que el material absorba radiación que después no participa en la emisión láser.

En láseres de elevada potencia también hay que tener en cuenta que el elevado campo eléctrico generado por el haz puede dañar los componentes ópticos.

### 1.3.- INTERÉS DEL Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Y EL Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> COMO MATERIALES LÁSER

#### 1.3.1. - EL ITERBIO COMO IÓN ACTIVO PARA LA EMISIÓN LÁSER

El ión iterbio es particularmente interesante, dentro del grupo de los lantánidos, debido a su emisión a una longitud de onda cercana a 1  $\mu\text{m}$ , entorno a la cual la emisión del neodimio se convirtió casi en un estándar, con una demanda consolidada en el mercado.

El dopaje con iterbio no introduce color en los cristales, ya que este ión no tiene ninguna transición óptica en la zona del visible. El ión iterbio sólo presenta un estado excitado metaestable, el  $^2F_{5/2}$ , y por tanto, debido a que no existen estados excitados superiores a este, se elimina la posibilidad de procesos competitivos como podrían ser la absorción a estados excitados, *excited state absorption* (ESA) y otros procesos tales como *upconversion* y *cross-relaxation*. De esta manera se disminuyen las posibles fuentes de pérdida de energía en los láseres basados en el ión Yb<sup>3+</sup>. Por otro lado, los pequeños desplazamientos de Stokes entre emisión y absorción reducen la carga térmica del material y aumentan la eficiencia láser.

La emisión radiativa del iterbio corresponde a la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , que tiene una energía aproximada de 10000-11111  $\text{cm}^{-1}$  y con una longitud de onda de  $\lambda=900\text{-}1000 \text{ nm}^{[13]}$ . El efecto láser del ión Yb<sup>3+</sup> se consigue con un esquema de casi tres niveles, gracias al desdoblamiento de los estados multipletes  $^5F_{5/2}$  y  $^2F_{7/2}$  (figura 1.4).

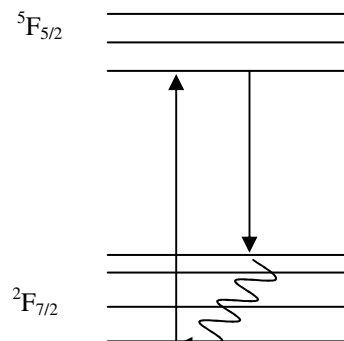


Figura 1.4 Esquema de los niveles energéticos del ión Yb<sup>3+</sup> implicados en la emisión láser

El desarrollo de los láseres basados en el ión  $\text{Yb}^{3+}$  ha estado limitado, hasta hace algunos años, por sus características de absorción, en la zona 900-1000 nm (IR próximo), ya que no existían fuentes de bombeo adecuadas en esa región. Las lámparas de luz blanca hacían prácticamente inviable el uso del  $\text{Yb}^{+3}$  como ión láser<sup>[14]</sup>. Reinberg et al. fueron los primeros en utilizar una fuente de bombeo con una banda estrecha para bombear el  $\text{Yb}^{+3}$  a baja temperatura, concretamente un diodo de Si:GaAs<sup>[15]</sup>.

A la hora de escoger un láser de diodo adecuado hay que tener en cuenta que debe existir un buen solapamiento entre la línea de emisión del láser de diodo y la línea de absorción del ión activo. Un buen solapamiento entre ambas líneas reduce la generación de calor en el material y por tanto también los efectos termoópticos, permitiendo así obtener un haz de mayor calidad. Concretamente en el caso del ión  $\text{Yb}^{+3}$ , el láser de diodo más utilizado para su bombeo es el de InGaAs<sup>[16]</sup>.

La principal desventaja del ión  $\text{Yb}^{+3}$  viene dada por su naturaleza de “*quasi three level*” láser, ya que una parte significativa de la población total del estado fundamental está en el nivel láser inferior<sup>[17]</sup> por lo que es más difícil conseguir la inversión de la población. Por otro lado, el bajo defecto cuántico, diferencia energética entre la absorción y la emisión, produce pérdidas de energía por reabsorción a la longitud de onda de la radiación láser con el consecuente incremento de la intensidad de bombeo necesaria. Este incremento de la potencia de bombeo requerida, como consecuencia de los fenómenos de reabsorción, puede mitigarse mediante el uso de capas delgadas<sup>[18]</sup>, aunque en este caso el desafío está en la manipulación de dichas capas con grosores que pueden ser del orden de algunas micras. Como solución a este problema de manipulación surge la idea de soportar las capas delgadas sobre sustratos inertes que no interfieran en el proceso de generación de la radiación láser.

A la hora de escoger una matriz óptica para alojar el ión iterbio hemos de tener en cuenta que ha de garantizar un desdoblamiento amplio de las líneas de emisión, debido al campo cristalino, y unos elevados coeficientes de distribución de la luminiscencia a los componentes más elevados de este multiplete.

### 1.3.2.- EL $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ Y EL $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ COMO MATRICES LÁSER DE ESTADO SÓLIDO

El  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  y el  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ , a partir de ahora KYW y KLuW, son materiales que pertenecen a la familia de los wolfratos dobles de potasio y tierra rara, los cuales presentan

polimorfismo, siendo la fase de baja temperatura, con una estructura monoclinica, la que tiene propiedades interesantes como matriz láser. Dicha fase presenta una elevada anisotropía, mostrando diferente comportamiento ante la luz incidente, en función de la dirección y la polarización con la que ésta se hace incidir. Una de las características importantes del KYW y el KLuW como matrices láser es que permiten la sustitución parcial del itrio o lutecio por algunos iones tierra rara, conservando la misma estructura cristalina. Concretamente, la sustitución del itrio por iterbio forma una solución sólida que abarca desde el KYW, pasando por los diferentes grados intermedios de sustitución del itrio por iterbio, hasta llegar al KYbW<sup>[19,20]</sup>. Esto permite la obtención de este material con el nivel de sustitución más adecuado para cada aplicación. Además, tanto el KYW como el KLuW tienen buenas propiedades ópticas, mecánicas y químicas. Algunas de ellas se resumen en la tabla 1.1, obtenida a partir de la bibliografía y en este trabajo.

Tabla 1.1 Propiedades físico-químicas de KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Propiedad	KYW	KLuW
Estructura	Monoclinico, C2/c <sup>[21]</sup>	Monoclinico, C2/c *
<i>a</i> (Å)	a=10.64	10.576(7)
<i>b</i> (Å)	b=10.35	10.214(7)
<i>c</i> (Å)	c=7.54	7.487(2)
β(°)	β=130.5°	130.68(4)
V(Å <sup>3</sup> )	629.44	613.3(6)
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	6.60 <sup>[22]</sup>	7.68 *
Estabilidad en H <sub>2</sub> O	Insoluble <sup>[22]</sup>	Insoluble *
Punto de fusión (K)	1323 <sup>[23]</sup>	1348 <sup>[24]</sup>
Temperatura de transición polimórfica (K)	1287 <sup>[23]</sup>	1298 <sup>[23]</sup>
Dureza [Mohs]	4.5-5 <sup>[23]</sup>	4-5.5 <sup>[24]</sup>
Expansión térmica		
α <sub>100</sub>	11 <sup>[25]</sup>	10.6 *
α <sub>010</sub>	1.9	3.3
α <sub>001</sub>	17.8	16.3
α <sub>c*</sub>	15.3	15.1

Ventana de transparencia óptica ( $\mu\text{m}$ )	0.31-5.4	[26]	0.31-5.1	*
Índice de refracción ( $\lambda=1030$ nm, 298 K)	$n_g=2.06$ $n_m=2.02$ $n_p=1.97$	[26]	$n_g=2.08$ $n_m=2.04$ $n_p=2.00$	*
Birrefringencia en cara (010) ( $\lambda=1030$ nm, 298 K)	0.0347	[26]	0.0636	*

\* Valores determinados en este trabajo y publicados en la referencia<sup>[27]</sup>.

Por otro lado, los cristales inorgánicos con elevados coeficientes de óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^3$ ), son de gran interés en matrices láser debido al fenómeno de *Raman Scattering*. Este fenómeno, estudiado en detalle en el caso del  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ <sup>[28]</sup> es especialmente intenso en cristales covalentes formados por iones complejos como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MO}_4^{2-}$ . Por tanto, el KYW y el KLuW, constituidos por grupos  $\text{WO}_4^{2-}$ , serán materiales con propiedades de óptica no lineal de tercer orden, lo cual contribuirá a aumentar su interés como matriz láser<sup>[29]</sup>.

Las propiedades láser de los cristales monoclinicos de  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2:\text{Ln}^{+3}$  fueron descubiertas el año 1971<sup>[6,30]</sup>. Concretamente Kaminskii et al. estudiaron la emisión estimulada del ión  $\text{Nd}^{+3}$  cuando este sustituía parcialmente el ión itrio en la matriz de KYW. Las propiedades espectroscópicas y la emisión láser del ión  $\text{Nd}^{+3}$  en la matriz de KREW han sido ampliamente estudiadas por diversos autores<sup>[31,32,33,34,35]</sup>. Además del ión  $\text{Nd}^{+3}$ , otros iones como el  $\text{Er}^{+3}$ <sup>[36,37]</sup> el  $\text{Ho}^{+3}$ <sup>[38]</sup> y el  $\text{Yb}^{+3}$ <sup>[39]</sup> han sido estudiados. Con el ión  $\text{Yb}^{+3}$  como dopante en la matriz de KREW se han conseguido buenos resultados láser tanto cuando se ha operado en modo continuo<sup>[40,41,42]</sup> como en pulsado<sup>[43]</sup>. En los últimos años, incluso se ha estudiado el efecto de algunos codopajes como Tm-Yb<sup>[44,45,46]</sup> o Er-Yb<sup>[47,42]</sup> en el KYW.

En este trabajo nos hemos centrado en el dopaje del KYW y el KLuW con el ión  $\text{Yb}^{+3}$  debido a las ventajas que presenta este ión, previamente descritas, frente a otros iones que emiten en la misma región espectral y que han sido ampliamente utilizados, como es el caso del ión  $\text{Nd}^{+3}$ .

### 1.3.3.- El $KY(WO_4)_2$ Y EL $KLu(WO_4)_2$ DOPADOS CON ITERBIO

El  $Yb^{+3}$  alojado en la matriz de  $KYW$  o de  $KLuW$  es particularmente interesante debido al elevado valor de sus secciones eficaces de absorción y de emisión. Comparando con algunas de las matrices más utilizadas para alojar iones  $Yb^{+3}$ , como son el YAG o algunos vidrios, se ha visto que la sección eficaz de absorción es mayor en el  $KYW$ , por lo que la intensidad mínima necesaria en el bombeo será menor. La sección eficaz de emisión del  $Yb^{+3}$  en el  $KYW$  también es mayor que en el caso del YAG o vidrios. Por otro lado, las líneas de emisión del  $Yb^{+3}$  en  $KYW$  son más anchas que en el YAG y comparables con las de los vidrios<sup>[48,49,50]</sup>. Esto es de gran importancia a la hora de generar y amplificar pulsos láser de corta duración (del orden de ps o fs)

La elevada sección eficaz de absorción del  $KYW$  y el  $KLuW$ <sup>[51]</sup> parcialmente substituidos con iterbio hace posible el uso de capas cristalinas muy delgadas con el fin de poder miniaturizar los dispositivos y de minimizar las pérdidas producidas por fenómenos de reabsorción del ión  $Yb^{+3}$ . Por tanto podemos decir que estos materiales son de gran interés para la fabricación de guías de onda y láseres de capas delgadas (*thin-disk lasers*).

### 1.4.- INTERÉS DE LAS CAPAS DELGADAS

El número de aplicaciones de las capas delgadas está en continuo aumento, de ahí que su importancia sea cada día mayor. En general las aplicaciones de las capas delgadas dependerán de su grosor tal como puede verse en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Aplicaciones de las capas delgadas en función de su grosor

Grosor	Aplicaciones
~0.1-100 nm	Recubrimientos antireflejantes, filtros interferométricos, etc
0.1-10 $\mu m$	Dispositivos de semiconductor, capas fotográficas, aerosoles, etc
>10 $\mu m$	Recubrimientos anticorrosión, guías de onda, láseres de capa delgada, etc

Debido a que nuestro interés reside principalmente en la obtención de capas delgadas para aplicaciones en el campo de la óptica, los grosores de las muestras que queremos crecer serán superiores a 10  $\mu\text{m}$ .

#### 1.4.1.- LÁSERES DE CAPA DELGADA

Los láseres compactos de femtosegundo de elevada potencia han adquirido una gran importancia a lo largo de los últimos años por su interés en aplicaciones que envuelven fenómenos espectroscópicos de óptica no lineal, como por ejemplo la espectroscopía de multifotón, los procesos de conversión de frecuencia no lineal o en cirugía médica. La configuración de capa delgada es especialmente idónea para obtener este tipo de láseres de elevada potencia, aunque serán necesarias capas con una elevada concentración de ión dopante para poder asegurar una elevada absorción de la luz incidente por parte de la capa.

El diseño de un láser de capa delgada es muy similar al de un sistema láser convencional, por tanto, igualmente estarán compuestos, en su configuración más básica, por una cavidad óptica, una fuente de bombeo y el material activo, que en este caso será la capa delgada. Una importante ventaja que ofrece el tener una capa delgada, en vez del material en volumen, es su efectiva refrigeración axial que da lugar a una carga térmica baja, que evita el efecto lente, y que por tanto permite generar un haz de mejor calidad. Otra de las ventajas de este tipo de sistemas es que en el caso de algunos iones activos, como el  $\text{Yb}^{+3}$ , es posible tener elevadas concentraciones de ión disminuyéndose considerablemente los procesos de reabsorción.

En la bibliografía se han publicado los resultados de emisión láser pulsada a partir de una capa delgada de Yb:YAG, con un grosor de 220  $\mu\text{m}$ , obteniéndose pulsos de 16.2 W con duraciones de 730 fs<sup>[52]</sup>.

El Yb:KYW y el Yb:KLuW también son particularmente atractivos para láseres de capa delgada debido a sus buenas propiedades ópticas, enumeradas anteriormente. Los primeros resultados obtenidos mediante un láser de capa delgada de Yb:KYW, con un mecanismo de *mode-locked*, han permitido obtener pulsos de 240 fs<sup>[53]</sup>.

#### 1.4.2.- GUÍAS DE ONDA

La investigación en el campo de la óptica integrada se inició hacia finales de los años 60. Desde un principio la intención fue desarrollar dispositivos ópticos de forma análoga a los circuitos integrados de la electrónica convencional. Los avances en la óptica integrada constituyen la base de una nueva generación de dispositivos optoelectrónicos que substituirán a corto terminio la tecnología de semiconductores, debido a las ventajas que ofrece en el incremento de la velocidad de respuesta.

La óptica integrada se fundamenta en el hecho de que las ondas de luz pueden ser confinadas y guiadas mediante capas finas de material transparente. Los dispositivos en óptica integrada son pequeños y compactos por lo que permiten reducir la configuración de los equipos y componentes ópticos convencionales. Además se posibilita la incorporación de múltiples funciones en un único elemento. Entre las diferentes aplicaciones de este tipo de dispositivos está, por ejemplo: las comunicaciones ópticas, sensores ópticos, tratamiento de señales ...

Actualmente, existen muchos sistemas de comunicación que utilizan la propagación de ondas en el espacio libre para transmitir la información, a pesar de que cada vez más, la tecnología avanza en la transmisión de esta información a través de ondas que viajan conducidas en cables o guías.

El fundamento de las guías de onda se basa en el confinamiento y transporte de la luz a través de un medio inerte, de forma que no haya pérdidas de potencia por radiación, y que las pérdidas en el dieléctrico sean muy pequeñas. Este sistema evita que existan interferencias en el campo causadas por otros emisores, contrariamente a lo que sucede en los sistemas de transmisión abiertos. Como contrapartida, en las paredes de la guía se producen pequeñas pérdidas en forma de calor.

El concepto de confinamiento óptico es relativamente simple. Consiste en un medio con un determinado índice de refracción rodeado por otro medio, con un índice de refracción menor, que hará que las ondas electromagnéticas estén confinadas por múltiples reflexiones internas, que tendrán lugar en los límites de la guía de onda. El ángulo de incidencia de la luz juntamente con la diferencia entre los índices de refracción controlan las condiciones de la reflexión interna total. En la figura 1.5 se muestra un esquema de la estructura de una guía de onda.

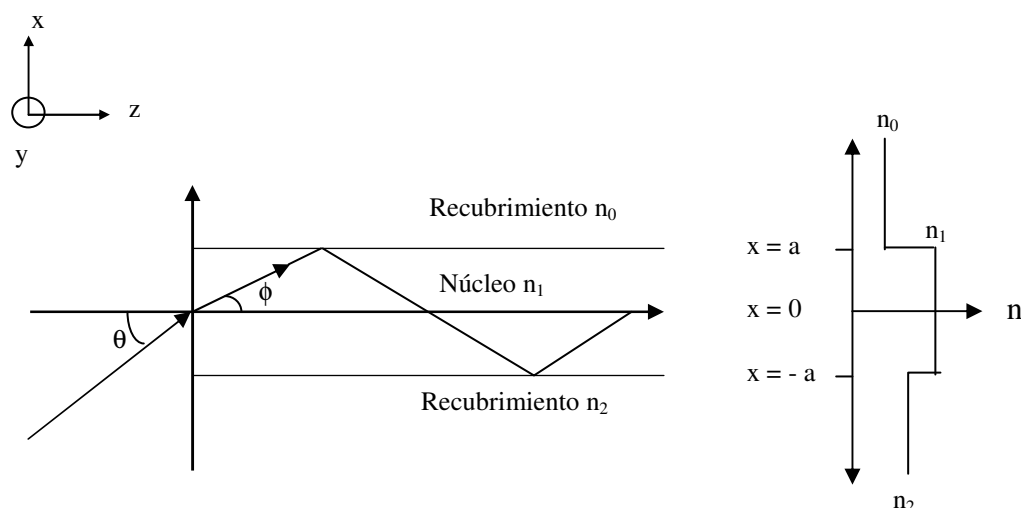


Figura 1.5 Esquema de una guía de onda con propagación en el plano  $x$ - $z$

donde  $n_1$  es el índice de refracción del núcleo y  $n_0, n_2$  los índices de refracción del recubrimiento, de manera que  $n_1 > n_0, n_2$ . La luz que se hace incidir sobre la guía es confinada mediante la reflexión total.

La geometría de la guía de onda tiene, también, una fuerte influencia en las interacciones de la luz y en el diseño de los dispositivos. El confinamiento de la luz en guías de tamaño micrométrico y su propagación sin una apreciable difracción incrementa ampliamente el campo óptico y la eficiencia de los procesos no lineales<sup>[54]</sup>.

Se han desarrollado diferentes láseres de guías de onda con diversas tierras raras como agentes dopantes en matrices cristalinas y vidrios. Algunos de los últimos estudios sobre láseres de  $\text{Yb}^{+3}$  están basados en láseres planos y láseres de guiado de ondas de micras. Las estructuras planas juegan un papel importante como componentes activos en dispositivos ópticos integrados o fibras ópticas. Como efecto del guiado, se obtiene un elevado confinamiento óptico, una elevada ganancia, un bajo umbral de potencia en el bombeo, y una elevada eficiencia en comparación con cristales sólidos en volumen<sup>[55]</sup>. Además, con un guiado en dos direcciones y con una acusada naturaleza de “*quasi-three level laser*” la mejora en cuanto al umbral de bombeo es bastante acusada. La utilización de láseres de diodo como fuentes de bombeo permitirá obtener dispositivos muy compactos. Por otro lado las configuraciones para el bombeo de las capas son muy variadas ya que estas se pueden bombear frontalmente, por una cara lateral o por la parte final.

En la bibliografía se han estudiado diferentes materiales dopados con tierras raras para la obtención de láseres de guía de onda, entre ellos el Yb:YAG<sup>[56,57]</sup>, Nd:YAG<sup>[58]</sup>, Er: NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[59,60]</sup>, Tm:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[61]</sup>, Nd: NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[62]</sup> y Nd:KGW<sup>[63,64,65]</sup> entre otros.

## 1.5.- OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$  monoclinicos son materiales ampliamente estudiados en la bibliografía, tanto desde el punto de vista de su obtención como de sus propiedades, ya sean químicas, mecánicas u ópticas. A partir de todas las publicaciones relacionadas con estos materiales queda demostrada la viabilidad de su uso como matrices láser. Así mismo, también podemos decir que el iterbio es un ión muy interesante para emitir en la región cercana a una micra, debido a sus características espectroscópicas. A pesar de los numerosos estudios realizados con este tipo de wolframatos dopados con iterbio en forma volúmica, apenas se encuentran resultados de su obtención y sus características en forma de capa delgada. Debido a la creciente importancia de la utilización de capas delgadas en dispositivos láser, el principal objetivo planteado en este trabajo es el estudio de  $\text{Yb:KYW}$  y  $\text{Yb:KLuW}$  en forma de capa delgada soportada sobre substratos de  $\text{KYW}$  y  $\text{KLuW}$  respectivamente. Dicho estudio se puede desglosar en varios pasos.

En primer lugar estudiaremos el proceso de crecimiento y preparación de los substratos de  $\text{KYW}$  y  $\text{KLuW}$ . Una vez preparados, pasaremos a estudiar la obtención de las capas mediante una técnica de crecimiento epitaxial. El objetivo de esta primera parte es el de conocer el efecto de algunas de las variables experimentales que intervienen en el proceso de crecimiento sobre la calidad de las capas. De esta manera podremos determinar cuales son las condiciones experimentales más adecuadas para la obtención de capas de elevada calidad.

El siguiente paso será la caracterización de las capas epitaxiales obtenidas desde un punto de vista estructural, morfológico, espectroscópico y óptico. La caracterización estructural y morfológica de las capas y los substratos nos ayudará a comprender posibles defectos generados en las capas. El estudio de las propiedades ópticas y espectroscópicas será importante para evaluar la capacidad de las capas obtenidas para emitir radiación láser. Los resultados obtenidos con las capas delgadas de  $\text{Yb:KYW}$  y  $\text{Yb:KLuW}$  serán comparados con los ya publicados en la bibliografía para el mismo material en volumen. De esta manera podremos determinar si existen diferencias importantes entre ellos, que pudieran conducir a resultados muy diferentes en los experimentos láser.

El objetivo final es la demostración de la operación láser de las epitaxias, intentando mejorar los resultados respecto los obtenidos para el mismo material en volumen.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> T.H. Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960).
- <sup>2</sup> P.P. Sorokin, M.J. Stevenson, *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 557 (1960).
- <sup>3</sup> E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 444 (1961).
- <sup>4</sup> L.F. Johnson, L. Nassau, *Proc. IRE*, **49**, 1704 (1961).
- <sup>5</sup> A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer-Verlag, (1990).
- <sup>6</sup> A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, Laser and Optical Science and Technology Series, CRC, Press, New York, (1996).
- <sup>7</sup> Becquerel, *Phys.Z.*, **8**, 632, (1907).
- <sup>8</sup> L. Smentek, *Physics Reports*, **297**, 155, (1998).
- <sup>9</sup> G.H. Diecke, Wiley, New York, (1968).
- <sup>10</sup> B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Yohansson, Bi Lundqvist, *Physical Review B Condensed Matter*, **59**,20, 1287, (1999).
- <sup>11</sup> A. K. Harman, S. Ninomiya, S. Adachi, *J. Applied Physics*, **76**, 8032, (1994).
- <sup>12</sup> T. Y. Fan, R.L. Byer, *IEEE J. Quantum Electronics*, **24**, 6, (1988).
- <sup>13</sup> X. Zou, H. Toratani, *Physical Review B*, **52**, 15889 (1995).
- <sup>14</sup> M.J. Weber, *Handbook of Laser Science and Technology*, Ed. Boca Raton FL. CRC, (1983).
- <sup>15</sup> A.R. Reinberg, L.A. Riseberg, R. M. Brown R. W. Wacker, W. C. Holton, *Applied Physics Letters*, **19**, 11, (1971).
- <sup>16</sup> T. Sweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber, *Optics Communications*, **118**, 557, (1995).
- <sup>17</sup> P. Lacovara, H.K. Choi, C.A. Wang, R.L. Aggarwal, T.Y. Fan, *Optics letters*, **16**, 14, 1089, (1991).
- <sup>18</sup> I. P. Alcock, A. I. Ferguson, D. C. Hanna, A.C. Tropper, *Optics letters*, **16**, 14, 1098, (1991).
- <sup>19</sup> P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M.a. Bursukova, M.C. Pujol, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov, F. Díaz, *Applied Physics B*, **74**, 185, (2002).
- <sup>20</sup> M.C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, X. Solans, F. Díaz, M. Aguiló, *Appl. Crystallography*, **35**, 108, (2002).
- <sup>21</sup> S.V. Borisov, R.F. Kletsova, *Sov. Phys. Cryst*, **13**, **3**, 420, (1968).
- <sup>22</sup> A.A. Kaminskii, P.V. Kletsov, L. Li, A.A. Pavlyuk, *Soviet non-organic Materials* **8**, 12, 2163, (1972).
- <sup>23</sup> P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva, R.F. Klevkova, *Soviet Physics-Doklady*, **14**, 3,185 (1969).

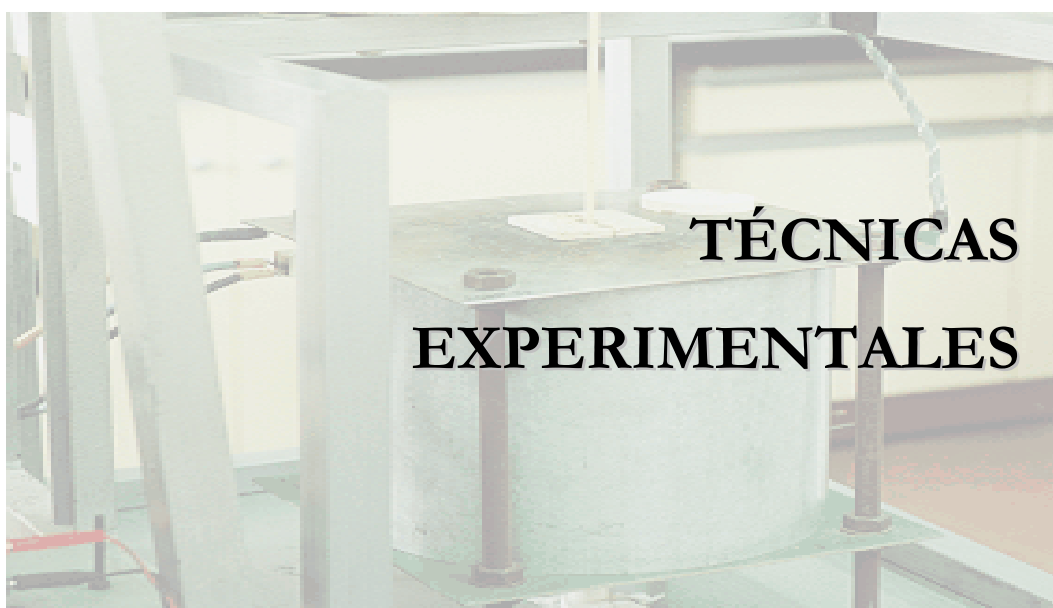
- 
- <sup>24</sup> A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. E. Heichler, J. Findeisen, S. Bagayev, F.A: Kuznetsov, A.A. Pavlyuk, G. Boulon, F.Bourgeois, Jpn. J. Applied Physics, **37**, 923, (1998).
- <sup>25</sup> M.C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavaldà, J. Massons, Materials Science Forum, **378**, 710, (2001).
- <sup>26</sup> X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, V. Petrov, U. Griebner, Optical Materials, **28**, 519, (2006).
- <sup>27</sup> M.C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar, X. Solans, S. Suriñac, J. Massons, F. Díaz, M. Aguiló, J. Appl. Crystallography, **39**,230, (2006)
- <sup>28</sup> A.A. Kaminskii, Crystalline Lasers, Physical Processes and Operating Schemes, Laser and Optical Science and Technology Series, CRC, Boca Raton, (1996).
- <sup>29</sup> A.A. Kaminskii, H. Nishioka, Y. Kuboca, K. Ueda, H. Takuma, S.N. Bagayev, A.A. Pavlyuk, Phys. Status Solidi A, **148**, 619, (1995).
- <sup>30</sup> A.A. Kaminskii, P.V. Klevtsov, L. Li, A.A. Pavlyuk, Physica Status Solidi A, **5**, 2, 79, (1971).
- <sup>31</sup> A. Brenier, F. Bourgeois, G. Metrat, N. Muhlstein, M. Boudeulle, G. Boulon, J. Luminiscence, **81**, 2, 135, (1999).
- <sup>32</sup> G. Metrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, Optical Materials, **8**, 75, (1997).
- <sup>33</sup> K. Andryunas, Yu. Vishchakas, V. Kabelka, I.V. Mochalov, A.A. Pavlyuk, V. Syrus, Kvantovaya Elektronika, **12**, 8, 1733, (1985).
- <sup>34</sup> A.A. Kaminiskii, S.E. Sarkisov, A.A. Pavlyuk, V. V. Lyubchenko, Izvestiya Akademii Nauk Sssr, **16**, 4, 720, (1980).
- <sup>35</sup> A.A. Kaminskii, P.V. Klevtsov, L. Li, A.A. Pavlyuk, Izvestiya Akademii Nauk Sssr, **8**, 12, 1496, (1979).
- <sup>36</sup> Y. Huang, Z. Luo, G. Wang, Optics Communications, **88**, 1, 42, (1971).
- <sup>37</sup> A.A. Kamiskii, A.A. Pavlyuk, I. F. Balashov, V.A. Berenberg, V.V. Lyubchenko, V.A. Federov, T.I. Butaeva, L.I. Bobovich , Izvestiya Akademii Nauk Ssr., **14**, 12, 2153, (1972).
- <sup>38</sup> A.A. Kaminskii, A.A. Pavlyuk, Chan Ngok, L.I. Bobovich, V.A. Federov, V.V. Lyubchenko, Doklady Akademii Nauk SSSR, **245**, 1-3, 1496, (1979).
- <sup>39</sup> L. Huang , Z. Hong, D. Fang, Chinese Physics, **10**, 9, 827, (2001).
- <sup>40</sup> A.A. Lagatski, N.V. Kuleshov, V.P. Mikjailov, Optics Communications, **165**, 1-3, 71, (1999).
- <sup>41</sup> G. Metrat, M. Boudeulle, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, J. Crystal Growth, **197**, 4, 883, (1999).

- 
- <sup>42</sup> N.V. Kuleshov, A.A. Lagatsky, V.G. Shcherbitsky, V.P. Mikhailov, E. Heumann, T. Jensen, A. Dening, G. Huber, *Applied Physics B*, **64**, 4, 409, (1997).
- <sup>43</sup> N.V. Kuleshov, A.A. Lagatsky, V.G. Podlipensky, V.P. Mikhailov, G. Huber, *Optics Letters*, **22**, 17, 1317, (1997).
- <sup>44</sup> Z.X. Cheng, X.J. Yi, J.R. Han, H.C. Chen, X.L. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, F. Song, H.C. Guo, *Crystal Research & Technology* **37**, 12, 1384, (2002).
- <sup>45</sup> L.E. Batay, A.A. Deminovich, A.N. Kuzmin, A.N. Titov, M. Mond, S. Kuck, *Applied Physics B* **B75**, 4-5, 457, (2002).
- <sup>46</sup> A.A. Deminovich, A. Kuzmin, N.K. Nikeenko, A.N. Titov, M. Mond, S. Kuck, *J. Alloys & Compounds*, **341**, 124, (2002).
- <sup>47</sup> H. Xiumei, W. Wuofu, T. Taiju, *J. Crystal Growth*, **242**, 3-4, 412, (2002).
- <sup>48</sup> X. Zou, H. Toratani, *Physical Review B*, **52**, 15889, (1995).
- <sup>49</sup> W.F. Krupke, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electronics*, **6**, 1287, (2000).
- <sup>50</sup> A.A. Lagatsky, V.G. Podlipensky, V.P. Mikhailov, G. Huber, *Optics Letters*, **22**, 17, 1317, (1997).
- <sup>51</sup> V. Petrov, M. C. Pujol, X. Mateos, O. Silvestre, S. Rivier, M. Aguiló, R. Solé, J. Liu, U. Griebner, F. Díaz, *Laser & Photonics Reviews*, **1**, 179, (2007).
- <sup>52</sup> J. Aus der Au, G.J. Spüler, T. Südmeyer, R. Paschotta, R. Hövel, M. Moser, S. Erhard, M. Karszewski, A. Giesen, *Optics Letters*, **25**, 11, 859, (2000).
- <sup>53</sup> F. Brunner, T. Südmeyer, E. Innerhofer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, V.E. Kisel, V.G. Shcherbitsky, N.V Kuleshov, J. Gao, K. Contag, A. Giesen, U. Keller, *Optics Letters*, **27**, 13, 1162, (2002).
- <sup>54</sup> M.G. Roelofs, A. Ferretti, J.D. Bierlein, *J. Applied Physics*, **73**, 3608, (1993).
- <sup>55</sup> E. Daran, D. P. Shepherd, T. Bhutta, C. Serrano, *Electron. Lett.* **35**, 398, (1999).
- <sup>56</sup> M. Malinowski, M. Kaczcan, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, J. Sarnecki, *J. Luminiscence*, **94**, 29, (2001).
- <sup>57</sup> U. Griebner, H. Schönngel, *Optics Letters*, **24**, 11, 750, (1999).
- <sup>58</sup> I. Chartier, B. Ferrand, D. Pelenc, S. J. Field, D. CX: hanna, A. C: Large, D. P. Shepherd, A. C. Tropper, *Optics Letters*, **17**, 810 (1992).
- <sup>59</sup> F. Chen, H. Hu, J. Zhang, K. Wang, Z. Cheng, Q. Lu, D. Shen, *Mat. Letters* **51**, 543, (2001).

- 
- <sup>60</sup> F. Chen, Z. Cheng, X. Wang, K. Wang, H. Chen, Q. Lu, D. Shen, *Mat. Letters* **57**, 1021, (2002).
- <sup>61</sup> F. Chen, H. Hu, K. Wang, F. Lu, B. Shi, F. Wang, Z. Cheng, H. Chen, D. Shen, *Optics Communications*, **200**, 179, (2001).
- <sup>62</sup> F. Chen, H. Hu, K. Wang, Z. Cheng, H. Chen, Q. Lu, D. Shen, *Applied Surface Science* **181**, 145, (2001).
- <sup>63</sup> M. Jelinek, J. Lancok, M. Pavelka, P. A. Atanasov, A. Macková, F. Flory, C. Garapon, *Applied Physics A*, **74**, 481, (2002).
- <sup>64</sup> P. Atanasov, A. Perea, M. Giménez de Castro, J.A. Chaos, J. Gonzalo, C.N Afonso, J Perrière, *Applied Physics A*, **74**, 109, (2002).
- <sup>65</sup> P.A. Atanasov, M. Giménez de Castro, A. Perea, J Perrière, J.A. Chaos, J. Gonzalo, C.N Afonso, *Appl. Surface Science*, **186**, 469, (2002).

## CAPÍTULO 2

---



La finalidad de este capítulo es introducir las técnicas experimentales utilizadas a lo largo de este trabajo. En primer lugar se detallarán los equipos y metodología utilizadas para la obtención tanto de los sustratos como de las capas epitaxiales, y posteriormente las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras obtenidas. Todas las técnicas experimentales que aparecen en este capítulo son introducidas, de forma breve y descriptiva.

## ÍNDICE

2.1.- Crecimiento cristalino	31
2.1.1.- El crecimiento a partir de solución a alta temperatura	31
2.1.2.- Obtención de sustratos por el método <i>Top Seeded Solution Growth-Slow Cooling</i>	33
2.1.3.- Obtención de capas epitaxiales por el método <i>Liquid Phase Epitaxy</i>	35
2.2.- Preparación de muestras para caracterizaciones ópticas	38
2.3.- Técnicas microscópicas	38
2.3.1.- Microscopio óptico	39
2.3.2.- Microscopio electrónico de rastreo, SEM	40
2.3.3.- Microscopio de fuerza atómica, AFM	42
2.4.- Determinación de la composición de las muestras: Microsonda electrónica	44
2.5.- Difracción de rayos X	47
2.5.1.- Difracción de rayos X de polvo	47
2.5.2.- Difracción de rayos X de monocristal	48
2.5.3.- Cálculo de los parámetros de celda por el método Rietveld	49
2.6.- Técnicas espectroscópicas	50
2.6.1.- Absorción óptica	50
2.6.2.- Emisión de fluorescencia	52
2.6.3.- Acción láser	53
Bibliografía	56

## **2.1.- CRECIMIENTO CRISTALINO**

El crecimiento cristalino es una ciencia bastante antigua que se remonta al año 2500 antes de Cristo cuando la sal fue cristalizada y purificada por primera vez. Posteriormente, otras técnicas como el crecimiento a partir de solución acuosa (1600), el crecimiento a partir de solución a alta temperatura (1800) o el crecimiento a partir del fundido y del vapor (1850) han sido desarrolladas.

A pesar de su antigüedad, no ha sido hasta el siglo XX cuando el crecimiento cristalino ha adquirido una gran importancia como ciencia y tecnología, debido a que es en este momento cuando los cristales empiezan a tener gran número de aplicaciones, entre ellas su utilización como prismas, lentes polarizadoras o como materiales láser. En la actualidad es posible obtener cristales de varios cientos de materiales y es seguro que este número aumentará en el futuro.

### **2.1.1.- EL CRECIMIENTO A PARTIR DE SOLUCIÓN A ALTA TEMPERATURA**

Los métodos empleados en este trabajo para la obtención tanto de los substratos como de las capas epitaxiales están basados en el crecimiento a partir de solución a alta temperatura. Estos métodos se fundamentan básicamente en los conceptos de solubilidad y sobresaturación. La solubilidad puede definirse como la máxima cantidad de sustancia que puede ser disuelta en un determinado solvente a una determinada temperatura y presión. La sobresaturación se puede obtener mediante el enfriamiento de una solución que está previamente saturada, consiguiéndose así que la cantidad de material disuelto en la solución, a la nueva temperatura, sea superior a la permitida por la solubilidad. El mismo efecto puede conseguirse mediante otros procedimientos como el de evaporar el solvente o modificar la presión de la solución. Mediante los métodos de crecimiento a partir de solución es posible la obtención de materiales que tienen fusión incongruente, o bien, que tienen una transición de fase antes de fundir. Además, estos métodos también son ampliamente utilizados para la obtención de materiales con puntos de fusión elevados debido a que en este caso el crecimiento cristalino tiene lugar a temperaturas inferiores a las de fusión del material. Como desventaja está la necesidad de utilizar un solvente que, en muchas ocasiones, puede contener iones ajenos al cristal, los cuales pueden introducirse en él en forma de impureza. También las velocidades de crecimiento son generalmente más bajas y el tamaño de los cristales menor que en el crecimiento a partir del fundido. Dichas desventajas pueden minimizarse mediante la elección de un solvente adecuado y la utilización de crisoles más grandes.

La elección del solvente, tal como acabamos de explicar, es uno de los pasos más importantes del proceso. Para la correcta elección del solvente hemos de considerar una serie de factores como son:

- Debe tener un bajo punto de fusión.
- El cristal debe ser soluble en él.
- Debe tener una presión de vapor y viscosidad bajas.
- Debe ser compatible con el crisol.
- Debe ser fácilmente separado del cristal.
- El soluto debe ser la única fase sólida estable en el solvente en las condiciones de crecimiento.
- La solubilidad del soluto debe cambiar apreciablemente con la temperatura.
- Debe ser poco volátil a la temperatura de trabajo.
- Debe tener una baja toxicidad y bajo coste.

Un buen solvente debe cumplir el máximo número de estos requisitos. Numerosos estudios sobre solventes y materiales crecidos en ellos han sido realizados por Wanklyn<sup>[1]</sup> y Elwell y Scheel<sup>[2]</sup>. En muchos de estos estudios el solvente esta formado por una mezcla de compuestos, de manera que se mejoran las propiedades respecto a cuando los componentes están por separado. Así por ejemplo, la adición de iones alcalinos a una solución normalmente hace disminuir su viscosidad y su tensión superficial. Para la obtención de cristales de buena calidad es necesaria la optimización de la composición del solvente, en caso que éste esté formado por más de un compuesto.

Los métodos de crecimiento a partir de solución a alta temperatura pueden clasificarse en función del procedimiento a seguir una vez preparada la solución. Están los métodos de elevada presión, los de evaporación del solvente, los de gradiente de temperatura, los basados en procesos electrolíticos y los de variación de la temperatura, siendo este último el más utilizado.

El método que nosotros hemos escogido para la obtención de los substratos es el *Top Seeded Solution Growth- Slow Cooling*, donde la sobresaturación necesaria se consigue mediante la disminución lenta de la temperatura.

## 2.1.2.- OBTENCIÓN DE SUBSTRATOS POR EL MÉTODO *TOP SEEDED SOLUTION GROWTH-SLOW COOLING*

*Top Seeded Solution Growth- Slow-Cooling*, de forma abreviada TSSG, es un método de crecimiento ampliamente utilizado para la obtención de monocristales de elevada calidad.

El crecimiento cristalino tiene lugar sobre un germen, generalmente del mismo material que se quiere crecer, que se encuentra en contacto con la superficie de la solución para favorecer el proceso de crecimiento. Para evitar posibles nucleaciones en otros puntos de la solución, el germen se coloca en la zona más fría, que en nuestro caso, es la zona central de la superficie de la solución. Previamente es necesario haber elegido el solvente y haber conseguido su homogeneización junto con la proporción adecuada de soluto. Después se determina la temperatura de saturación,  $T_s$ , de la solución mediante la observación del crecimiento o disolución del germen en función de la temperatura. El crecimiento cristalino se inicia disminuyendo la temperatura de la solución a una determinada velocidad a partir de la  $T_s$ . El germen se mantiene en rotación durante todo el proceso de crecimiento para favorecer el aporte simétrico de unidades de crecimiento al cristal y contribuir al transporte de material. El equipo instrumental que hemos utilizado está formado por un horno cilíndrico vertical con resistencia de Kanthal (figura 2.1).

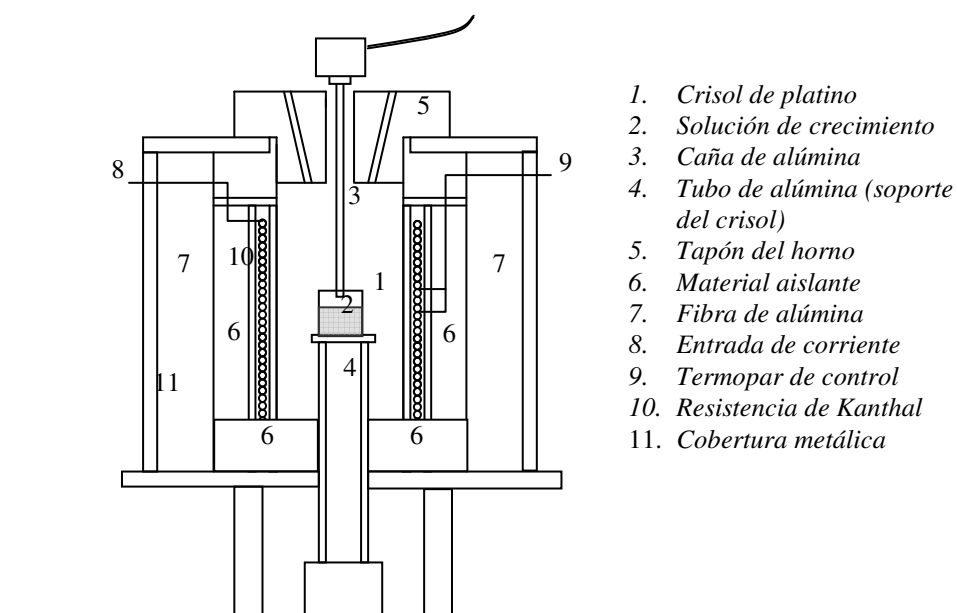


Figura 2.1 Esquema del horno de crecimiento

Para medir la temperatura al lado de las resistencias se ha utilizado un termopar tipo S (Pt-Pt/10% Rh). Además, se ha dispuesto de un controlador-programador EURO THERM 818P conectado a un tiristor para regular dicha temperatura. Durante las experiencias de crecimiento, el cristal se ha mantenido siempre en rotación. El dispositivo mecánico utilizado para permitir dicha rotación está constituido por una estructura vertical, construida con acero inoxidable, con un motor de traslación que permite el movimiento vertical del germen y otro motor que permite su rotación. Además también se encuentra un comparador micrométrico que permite medir diferencias de alturas en un rango de 0.01-10 mm. En la figura 2.2 está representada dicha estructura metálica.

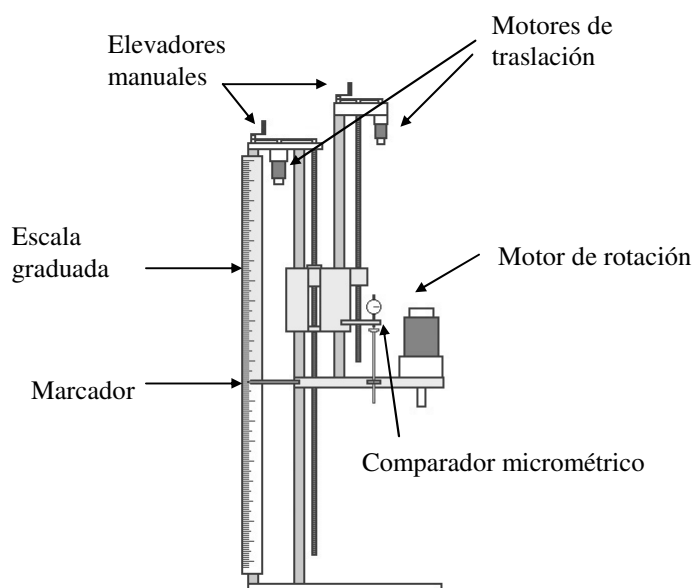


Figura 2.2 Estructura metálica que soporta la caña de alúmina con el germen y permite su movimiento de rotación y traslación

Las soluciones se preparan en un crisol que se sitúa en el interior del horno sobre un soporte de alúmina. El material del cual estará formado el crisol dependerá del tipo de soluciones y de las temperaturas que se quieran alcanzar. Concretamente en nuestro caso, los crisoles utilizados han sido de platino, ya que debido a su elevado punto de fusión nos permite trabajar a temperaturas de 1000-1100°C de forma segura. Además, es un material muy inerte. El estudio del perfil térmico axial del horno nos ayudará a determinar cual es la posición más adecuada del crisol en su interior.

### 2.1.3.- OBTENCIÓN DE CAPAS EPITAXIALES POR EL MÉTODO *LIQUID PHASE EPITAXY*

Actualmente, debido a la elevada demanda de monocristales de poco espesor (1-100  $\mu\text{m}$ ) el crecimiento de capas epitaxiales sobre un determinado sustrato ha adquirido una gran importancia.

Se han desarrollado numerosas técnicas experimentales para la obtención de capas epitaxiales. Estas se pueden clasificar en función de si el crecimiento de la capa tiene lugar a partir de una fase inicial vapor, *Vapor Phase Epitaxy*, (VPE), líquida, *Liquid Phase Epitaxy* (LPE), o sólida, *Solid Phase Epitaxy* (SPE). Nosotros nos centraremos, concretamente, en el estudio de la técnica LPE ya que ha sido la utilizada en este trabajo para la obtención de las capas epitaxiales.

*Liquid Phase Epitaxy* (LPE) es una técnica que ha sido ampliamente estudiada para la obtención de capas epitaxiales de materiales semiconductores y de materiales con dominios magnéticos y ferroeléctricos<sup>[3]</sup>. Una de las principales ventajas que ofrece esta técnica es que permite hacer el crecimiento a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión de los cristales. Además, permite controlar, de forma precisa, el grosor de la capa mediante el ajuste de la sobresaturación y el tiempo de crecimiento, así como el dopaje de las capas con iones activos. El proceso de crecimiento tiene lugar en diferentes etapas, que son

- Creación de una sobresaturación en la solución que puede ser debida a una disminución de la temperatura de la solución.
- Transporte de materia desde la solución hasta la interfase sólido-líquido mediante fenómenos de convección y difusión.
- Adsorción e integración de los átomos en la superficie de la estructura del sustrato.

La elección del sustrato es uno de los pasos determinantes del proceso de crecimiento epitaxial, ya que dependerá de él que haya un buen acoplamiento con la capa epitaxial. Existen, principalmente, tres factores a tener en cuenta, en cuanto al sustrato se refiere, que son el *lattice mismatch*, definido como el desacoplamiento de las constantes de celda entre el sustrato y la capa, la orientación cristalográfica del sustrato y la calidad de su superficie. Asimismo, también la elección del solvente será de gran importancia ya que determinará la composición de la capa y las condiciones de crecimiento.

El procedimiento a seguir para la obtención de las capas epitaxiales es muy similar al ya descrito previamente para la obtención de los sustratos. En este caso, además de una precisa medida de la temperatura de saturación, también será muy útil el conocimiento de las velocidades

de crecimiento/disolución de un germen del mismo material a temperaturas cercanas a la de saturación. De esta manera conseguimos la información necesaria para fijar el tiempo y la temperatura a los que tendrán lugar las experiencias de crecimiento epitaxial. Los substratos se sumergen en la solución que estará a una temperatura superior a la de saturación para disolver posibles impurezas y/o pequeños defectos que puedan haber en la superficie del substrato. Después se disminuye la temperatura unos grados por debajo de la temperatura de saturación y se mantiene constante durante el tiempo en el que tiene lugar el crecimiento de la capa. El substrato se mantiene a una velocidad de rotación constante durante todo el proceso. Una vez finalizado el crecimiento, el substrato con la capa epitaxial se extrae lentamente.

El equipo experimental utilizado en este caso es muy similar al ya explicado anteriormente para el crecimiento de los substratos, por tanto, también estará formado por un horno cilíndrico vertical con resistencia de Kanthal, un termopar tipo S (Pt-Pt/10% Rh) para medir la temperatura al lado de la resistencia, un controlador-programador conectado a un tiristor para regular dicha temperatura y una estructura con los motores de rotación y traslación donde se fija el soporte del substrato. En la figura 2.3 se muestra una fotografía del horno utilizado para hacer las experiencias de crecimiento epitaxial junto con el dispositivo vertical que permitirá el movimiento de traslación vertical y de rotación del substrato.

La principal diferencia entre el horno de crecimiento de los substratos y el de crecimiento epitaxial está en el perfil térmico. En este último es necesario un perfil térmico prácticamente nulo en la zona donde se coloca el crisol para poder permitir la homogeneidad, en cuanto a grosor se refiere, de las capas epitaxiales. Por ello es necesario un mejor aislamiento térmico del interior del horno. La medida del perfil térmico axial, para determinar la posición más adecuada del crisol, se realiza mediante un termopar en contacto con el aire y el resultado se muestra en la figura 2.4.

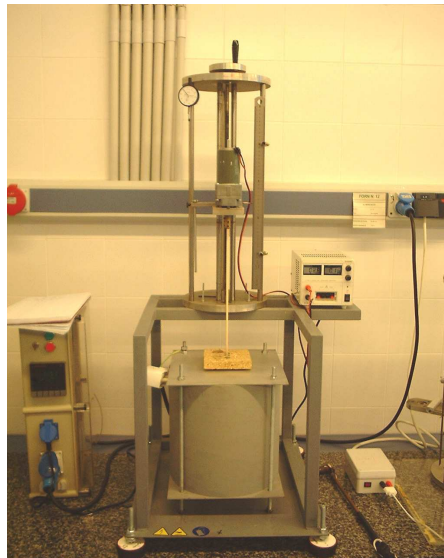


Figura 2.3 Horno de crecimiento epitaxial y estructura vertical para rotación y traslación del cristal

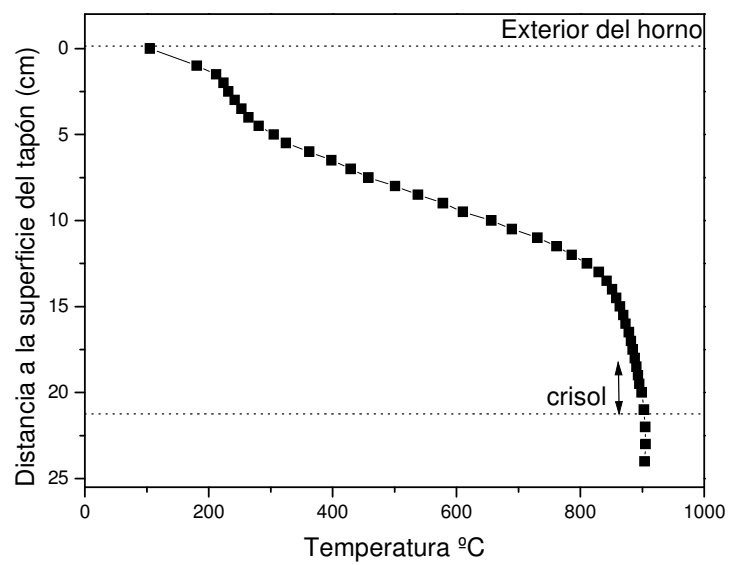


Figura 2.4 Perfil térmico axial del horno de crecimiento epitaxial

Las soluciones se han preparado en un crisol de platino, cilíndrico de 30 mm de diámetro y 40 mm de altura, que colocamos a una distancia de 22 cm respecto la superficie del horno, ya que será en esta zona donde la variación de temperatura será prácticamente nula (figura 2.4).

## 2.2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA CARACTERIZACIONES ÓPTICAS

Una vez obtenidas las capas epitaxiales, se ha realizado su estudio desde el punto de vista de propiedades ópticas. Para ello ha sido preciso un proceso de preparación que consiste en cortar y pulir las muestras en la dirección cristalográfica adecuada. En algunos casos también los substratos han sido cortados y pulidos previamente a su uso en las experiencias de crecimiento epitaxial. Antes de cortar una muestra, esta debe ser correctamente orientada mediante un goniómetro. Luego se ha cortado utilizando una sierra de diamante en forma de disco que tiene grosores entre 0.12-0.25 mm.

Una vez cortadas, las muestras se han pulido mediante una pulidora Logytech PM5 con un brazo oscilante que permite una precisa rotación y presión en la muestra en función de su dureza. Se han utilizado dos tipos de sustancias abrasivas dependiendo de la calidad óptica requerida: polvo de alúmina (dureza=7 mohs) de 9, 3, 1, 0.3  $\mu\text{m}$  o de diamante. Para evaluar la calidad de las muestras después del proceso de pulido se mira la rugosidad, la planitud y el paralelismo entre caras opuestas. La planitud y la rugosidad se han medido mediante un autocolimador disponible en nuestro laboratorio y el paralelismo mediante el mismo autocolimador utilizando las dos reflexiones producidas por las caras opuestas.

## 2.3.- TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

La evaluación de la calidad superficial de las muestras obtenidas se puede hacer utilizando diversas técnicas. Incluso la observación a través del ojo humano puede ser de gran utilidad, al proporcionarnos información sobre la forma, tamaño y propiedades ópticas de la muestra como la transparencia, el color o el brillo.

### 2.3.1.- MICROSCOPIO ÓPTICO

Durante muchos años, se han buscado herramientas que nos permitan observar lo que hay a nuestro alrededor. Muchos han sido los investigadores que se han dedicado a construir dispositivos para observar cosas cada vez más pequeñas, obteniéndose los primeros microscopios en el siglo XVI. El perfeccionamiento del microscopio óptico llegó en el siglo XIX, cuando especialistas como Van Deijl, Lister y Ross lograron la corrección de las aberraciones de las lentes y se inició la fabricación de los objetivos apocromáticos. A finales del siglo XIX, con los denominados objetivos de inmersión, que trabajan en un medio líquido apropiado, y el perfeccionamiento de los condensadores, que permitieron mejorar la iluminación, el microscopio óptico alcanzó prácticamente su límite, que se sitúa, en función de la longitud de onda de la luz empleada, hacia los 2000 aumentos.

El microscopio óptico más simple es una lente biconvexa con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general, se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que la imagen formada por el objetivo se encuentra en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las distancias focales de los dos sistemas de lentes.

La ampliación total aportada por el conjunto objetivo-ocular es igual al producto de multiplicar la capacidad de aumento del objetivo por la del ocular, así, la mayor parte de los microscopios usados tienen oculares de diez aumentos (abreviadamente, x10) y objetivos de aumentos diversos, habitualmente x10 (aumento total, x 100), x 40 (total, x 400), y x 90 ó x 100 (objetivos de inmersión en aceite; x 900 ó x1000 total).

Además del aumento, una propiedad importante de un microscopio es su poder resolutivo, definido como la capacidad de mostrar dos puntos muy cercanos distintos y separados. Cuanto mayor sea el poder resolutivo, mayor será la definición con que podremos observar un objeto. El poder resolutivo de un microscopio compuesto depende de la longitud de onda utilizada y de una propiedad óptica de la lente conocida como apertura numérica. Como la longitud de onda habitualmente está fijada, la resolución de un objeto es función de la apertura numérica, cuanto

mayor sea ésta, el objeto resuelto será más pequeño. Hay una correspondencia aproximada entre el aumento de un objetivo y su apertura numérica, de tal modo que las lentes con mayores aumentos habitualmente tendrán mayores aperturas numéricas.

A partir de la observación de las capas epitaxiales mediante el microscopio óptico podemos extraer una importante información acerca de la calidad de su superficie, la cual será posteriormente complementada mediante otras técnicas. Utilizamos las lentes de menor aumento para obtener información general de cuales son los defectos que aparecen en las capas como macroescalones, montículos etc, mientras que objetivos con mayores aumentos nos permiten una observación más detallada de cada uno de los defectos de forma individual.

Los microscopios con los cuales se ha trabajado en esta tesis han sido un Olympus BH-2 y un Olympus TI-2 disponibles en nuestro laboratorio.

### 2.3.2.- MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE RASTREO, SEM

El microscopio electrónico de rastreo permite una mayor resolución de pequeños detalles respecto al microscopio óptico ya que puede llegar hasta  $3 \times 10^4$  aumentos, además de permitir el enfoque en profundidad de la superficie de la muestra (elevada profundidad de campo).

La microscopía electrónica de rastreo permite el estudio y la visualización topográfica de muestras de cualquier tipo de material (orgánico e inorgánico), caracterizar la forma de las partículas, realizar controles de calidad en general y especialmente de piezas de pequeño tamaño y de productos de alta tecnología. También se puede determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra, medir grosores de capas o hacer análisis de elementos traza. Una ventaja de esta técnica analítica es que no destruye la muestra.

En general un microscopio electrónico es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico atómicos producidos cuando un haz de electrones interactúa con la muestra. A partir de los fenómenos que tienen lugar podemos extraer información micromorfológica y microanalítica.

El microscopio electrónico de rastreo dispone de una columna colimadora constituida por dos o tres lentes condensadoras que actúan sobre el haz electrónico enfocándolo sobre la muestra y haciendo que la vaya rastreando. La elevada energía de los electrones incidente, alrededor de 5-25 eV, provoca, entre otros fenómenos, la emisión de diferente número de electrones secundarios en función de la topografía de la muestra. Los electrones secundarios se producen como consecuencia de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de la muestra

de más baja energía. El contraste en la imagen viene dado por el diferente número de electrones secundarios emitidos por la muestra, los cuales serán recogidos por un detector situado lateralmente.

Por otro lado el microscopio electrónico de rastreo también puede detectar los electrones retrodispersados producidos por la colisión elástica de los electrones del haz con los núcleos de las primeras capas, también conocida como interacción Rutherford. La imagen de los electrones retrodispersados nos da información sobre los cambios de número atómico de la muestra, los cuales pueden ser producidos por la presencia de diferentes fases o sustituciones de algunos elementos de la matriz por otros.

Previamente a la observación de las muestras hay que tener en cuenta que en caso de que estas sean poco conductoras precisan de un recubrimiento con una capa de material conductor, normalmente oro o carbono, para permitir su descarga eléctrica<sup>[4]</sup>. En este trabajo se ha utilizado un microscopio Jeol JSM 6400 (figura 2.5), que permite trabajar con haces de electrones con valores energéticos de hasta 35 KeV, y un equipo Bal-Tec SCD 004 para el recubrimiento, disponibles en el Servei de Recursos Científics de la URV.

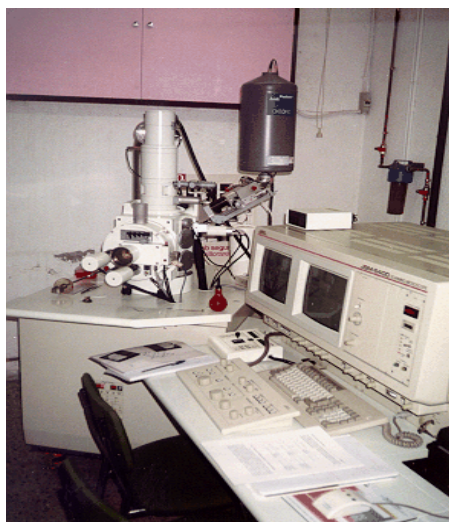


Figura 2.5 Microscopio electrónico de rastreo

### 2.3.3.- MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA, AFM

Gerd Binnig introdujo esta técnica en 1986<sup>[5]</sup> y en la actualidad es una de las pocas técnicas que permiten obtener imágenes topográficas de muestras con una elevada resolución, tanto lateral (x,y) como vertical (z).

El AFM es un instrumento óptico, que pertenece a un grupo de técnicas basadas en la medida de fuerzas atractivas-repulsivas generadas al aproximar una punta atómica (*tip*), dispuesta en el extremo de una palanca (*cantilever*), a la superficie de la muestra. La medida de fuerzas atractivas-repulsivas interatómicas es lo que nos permite obtener una elevada resolución vertical, del orden del nanómetro, debido a la naturaleza extremadamente corta de este tipo de fuerzas.

El funcionamiento del AFM consiste en hacer incidir un haz láser sobre la superficie de la palanca, en el extremo de la cual se encuentra la punta. Las deflexiones de la palanca, producidas por la interacción entre la punta y la muestra, son detectadas por un detector óptico (fotodiodo) mediante la variación del ángulo de deflexión láser. La señal recibida por el fotodiodo es utilizada para regular y minimizar la fuerza aplicada sobre la superficie, mediante un sistema piezo-eléctrico capaz de regular el movimiento de la muestra. En la figura 2.6 se muestra un esquema del funcionamiento del AFM.

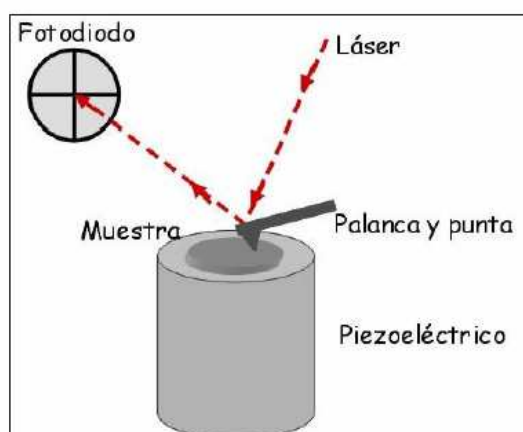


Figura 2.6 Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica

Algunas de las principales ventajas que presenta el AFM respecto a otras técnicas de microscopía son:

- Observación fácil y con gran ampliación, al aire.
- Observación directa de muestras no-conductoras
- Medición precisa en la dirección z (altura)
- Posibilidad de medir directamente propiedades físicas

La imagen proporcionada por un microscopio de fuerza atómica es, a diferencia de la obtenida con otros microscopios, tridimensional. Además, es posible la observación de diferentes tipos de materiales como metales, cerámicas, materiales orgánicos y muestras biológicas, sin la necesidad de tratamientos de preparación, tales como la metalización.

El AFM puede funcionar en diferentes modos:

- Modo de contacto o de fuerza constante, consiste en que la punta atómica que escanea la superficie se mantenga a una fuerza constante mediante mecanismos de retroalimentación. La fuerza, que en este caso es de tipo repulsiva, se mantiene constante reajustando la altura de la punta respecto la superficie de la muestra.

- Modo de altura constante, en el que la palanca se mantiene a una altura constante sobre la superficie de la muestra y lo que se mide es su torsión. Este modo permite velocidades de escaneo más elevadas, lo que es ventajoso para eliminar desviaciones térmicas, aunque sólo se utiliza para muestras poco rugosas.

- Modo intermitente, o *tapping*, la palanca con la punta son conducidos hasta su frecuencia de resonancia mediante un oscilador piezoeléctrico, permitiendo únicamente un contacto intermitente. La información topográfica se obtiene a partir de la señal de amplitud de la oscilación de la palanca. De este modo se consiguen evitar fuerzas laterales y resolver los problemas ocasionados por la fricción, la adhesión o las fuerzas electrostáticas. Mediante este modo se consiguen unas imágenes topográficas de elevada resolución.

Mediante el AFM podremos estudiar la topografía de las superficies epitaxiales y determinar el orden de las morfologías de los defectos que puedan aparecer. El equipo AFM utilizado es Pico Plus 2500 de Molecular Imaging disponible en el Servei de Recursos Científics de la Universitat Rovira i Virgili.

## 2.4.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS: MICROSONDA ELECTRÓNICA

El análisis de la concentración de los diferentes elementos presentes en nuestras muestras ha sido realizado mediante la técnica espectroscópica EPMA-WDS (*Electron Probe Microanalysis with Wavelength Dispersive Spectroscopy*) que está acoplada a un microscopio electrónico de rastreo. Mediante esta técnica no destructiva es posible determinar la composición química de pequeñas regiones de muestras sólidas (del orden de pocos micrómetros cúbicos). Mediante esta técnica es posible analizar los elementos químicos comprendidos entre el berilio ( $Z=4$ ) y el uranio ( $Z=92$ ), siendo el límite de detección del orden del centenar de partes por millón (ppm).

El estudio de la composición de las muestras mediante microsonda electrónica se basa en el análisis de la distribución de las energías de los rayos X emitidos por los átomos de la muestra cuando son excitados por un haz de electrones focalizado (entre 1-50 KeV). Estos rayos X una vez emitidos son dispersados según sus longitudes de onda mediante difracciones de Bragg sobre diferentes tipos de cristales. Al detector sólo llegarán los fotones seleccionados que serán los que tengan longitudes de onda alrededor del centro de los picos característicos de los elementos a analizar<sup>[6]</sup>. En la figura 2.7 se muestra un esquema de un equipo de microsonda electrónica.

A partir del espectro de rayos X que emite una determinada región de la muestra es posible deducir cuales son los elementos presentes, así como determinar su concentración. Se utilizan las letras K, L y M para designar la líneas espectrales que aparecerán en una determinada región y que se corresponden con los valores de los números cuánticos principales  $n=1, 2$  y  $3$  respectivamente. Los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$ , que acompañan a dichas letras, se corresponden con el número cuántico del momento angular<sup>[7,8]</sup>. Normalmente, se utilizan las líneas K para los elementos más ligeros,  $Z \leq 35$ , mientras que para elementos más pesados,  $Z \geq 35$ , las líneas L debido a que en este último caso la energía de excitación de K sería demasiado elevada. En general se ha observado que la medida de las líneas M presenta diversos problemas los cuales se acentúan en el caso de los lantánidos, ya que tienen un tipo de línea M de absorción anómala. Esto es debido a que los lantánidos tienen capas interiores incompletas que son las que toman parte en la generación de los rayos X. La determinación cuantitativa se realiza por comparación con muestras patrón de concentración perfectamente conocida. Estos patrones han de tener una composición similar a la de la muestra, ya que cuanto más diferente sean mayor será el error en la medida.

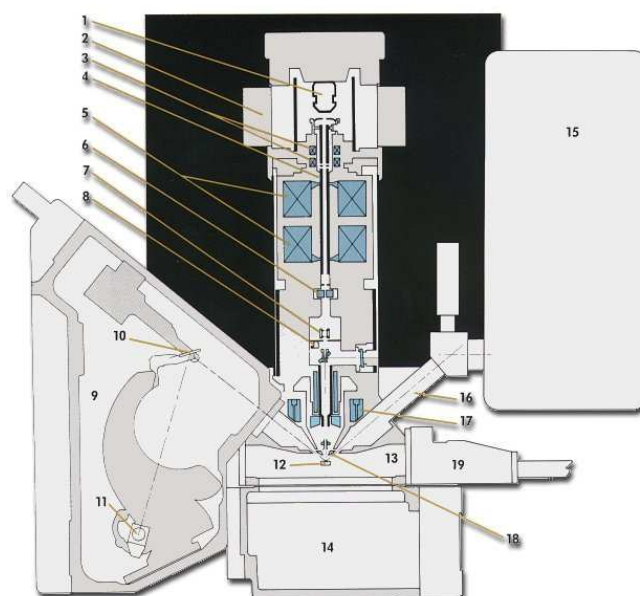


Figura 2.7 Esquema de la microsonda electrónica

**1** Cátodo; **2** Bomba iónica; **3** Bobinas de alineamiento; **4** Tubo absorbente de electrones; **5** Lentes condensadoras; **6** Sistema de apertura; **7** Regulador del haz de electrones; **8** Caja de Faraday; **9** Espectrómetro dispersivo en longitud de onda; **10** Cristal Difractor; **11** Contador proporcional; **12** Muestra; **13** Cámara; **14** Control del portamuestras; **15** Espectrómetro dispersivo en energía; **16** Apertura del EDS; **17** Lentes finales; **18** Detectores de electrones retrodispersados; **19** Precámara de vacío

En la determinación de las concentraciones se compara la intensidad de los picos de la muestra con la de los picos de los patrones. La concentración de la muestra,  $C_M$ , se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{I_M}{I_P} = \frac{C_M}{C_P} x ZAF$$

donde  $I_p$  y  $I_M$  son las alturas de pico del patrón y de la muestra medidas experimentalmente,  $C_p$  es la concentración conocida del patrón y ZAF es el método que dará el factor de corrección a aplicar.

Para el análisis de los diferentes elementos se han utilizado los cristales dispersores y patrones que se detallan en la tabla 2.1. Los patrones se han preparado a partir de cristales puros de KREW (RE=Y, Yb, Lu) preparados en nuestro laboratorio.

La resolución lateral y en profundidad de la muestra viene determinada por la capacidad de penetración de los electrones en la muestra.

La preparación de la muestra, y de los patrones, requiere un proceso de pulido y recubrimiento de la superficie con una fina capa de carbono. Defectos en los cristales como poros o grietas pueden dar lugar a errores en la medida ya que dificulta la uniformidad del recubrimiento y por tanto se pueden producir pequeñas sobrecargas. En general la técnica es bastante precisa y posibilita el análisis de elementos ligeros. Como inconveniente está el hecho de que los resultados dependen de las condiciones de preparación de la muestra, por eso se requiere un buen pulido, una buena alineación de la superficie y un recubrimiento de carbono uniforme.

Tabla 2.1 Condiciones del análisis por EPMA

ELEMENTO	LÍNEA	CRISTAL ESPECTROMÉTRICO	PATRÓN
W	$M_\alpha$	TAP	KREW
K	$K_\alpha$	PET	KREW
Y	$L_\alpha$	LIF	KYW
Yb	$M_\alpha$	TAP	KYbW
Lu	$L_\alpha$	LIF	KLuW
O	$K_\alpha$	PC1	KREW

*PET: Pentaeritritol, TAP: Aftalato ácido de talio, LIF: Fluoruro de litio, PC1: Pseudo cristal multicapa*

El equipo utilizado en nuestro trabajo ha sido un Cameca SX50 operando en modo de dispersión de longitud de onda, con un voltaje de aceleración de 25 KV y una intensidad de corriente de 40 nA. Este equipo está disponible en el *Servei de Recursos Científico-Tècnics* de la Universidad de Barcelona.

## 2.5.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los efectos de la difracción de la luz visible fueron observados por primera vez hace más de 300 años, antes incluso del conocimiento de los rayos X. Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895<sup>[9]</sup> aunque no fue hasta el año 1912 cuando Max von Laue<sup>[10]</sup> sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse para difractar los rayos X. Después de una prueba llevada a cabo por Friedrich y Knipping, en la cual se irradiaba un cristal de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con rayos X, se consiguió detectar la difracción, confirmándose así la teoría de Laue. Poco después del descubrimiento de la difracción de rayos X, L. Bragg descubrió que la geometría del proceso era análoga a la de la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. Físicamente, el proceso de la difracción de rayos X consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos.

La base teórica que rige la difracción de rayos X es la conocida ley de Bragg enunciada en el año 1913 por W.L. Bragg<sup>[11]</sup>.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos de la familia (hkl),  $\theta$  es el ángulo que forma el rayo incidente con la familia de planos (hkl) y n el orden de difracción.

### 2.5.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO

La difracción de rayos X de polvo es una técnica no destructiva que consiste en irradiar la muestra con rayos X monocromáticos, los cuales serán difractados y recogidos por el detector. En un difractómetro de polvo, geometría Bragg-Brentano, el detector y el emisor están situados de forma simétrica respecto a la normal del plano de la muestra y se van moviendo de forma sincronizada, manteniendo las posiciones simétricas. De esta manera, y dado que la muestra en polvo tiene todas las orientaciones posibles en el espacio, se consiguen recoger todas las reflexiones de la muestra (que no sean condición de extinción) obteniéndose así su espectro de

difracción de rayos X característico. La identificación de la muestra se realiza por comparación del espectro obtenido con los ya catalogados en bases de datos. La difracción de rayos X de muestras en polvo es una de las técnicas más utilizadas en la identificación de fases cristalinas.

Otra de las aplicaciones de la difracción de rayos X de polvo es el estudio del comportamiento térmico del material en función de la temperatura. Para dicho estudio en este trabajo se ha dispuesto de una cámara de alta temperatura conectada con un termopar, a su vez conectado con un procesador, que permite programar diferentes rampas térmicas.

El equipo de difracción utilizado es un Siemens D-5000 geometría Bragg-Brentano, con una configuración  $\theta$ -  $\theta$ , que hay en el Servei de Recursos Científics de la URV. Este equipo dispone de un tubo de rayos X de Cu, y las radiaciones incidentes utilizadas son la  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) y la  $K\alpha_2$  ( $\lambda=1.54439 \text{ \AA}$ ) del Cu. Para la obtención de los espectros a elevada temperatura se ha incorporado, al equipo de difracción, una cámara de alta temperatura Antón – Paar HTK10 conectada a un termopar y a un controlador que permiten programar diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento de la muestra.

## 2.5.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

La difracción de rayos X de monocristal puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. Dicha información consiste en una descripción detallada en términos de posiciones atómicas, distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión... También se puede obtener información sobre empaquetamientos, interacciones intermoleculares...

En la difracción de rayos X de monocristal se recogen todas las intensidades de difracción del cristal, cambiando su orientación relativa respecto al haz incidente. El número de intensidades que se pueden medir se corresponden con todos los puntos de red recíproca existentes dentro del volumen de una esfera de radio  $2/\lambda$ . Este número de intensidades, N, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$N = \frac{32\pi V}{3\lambda^3}$$

donde V es el volumen de la red directa. El resultado de las medidas de difracción de rayos X de monocristal es un listado de reflexiones, del orden del millar, cada una de ellas con su correspondiente índice hkl y su determinada intensidad. La disposición espacial de los haces

difractados vendrá determinada por la geometría de la red cristalina, mientras que las intensidades dependerán de la posición de los átomos en la celda unidad<sup>[11]</sup>. Mediante esta técnica se recogen un elevado número de datos que posteriormente, tras utilizar diferentes técnicas de refinamiento matemático, permiten resolver la estructura del cristal.

Las muestras han de ser monocristales homogéneos de un tamaño aproximado de 0.1 a 2 mm, a lo largo de las tres dimensiones, de formas regulares y con caras y con bordes bien definidos.

El equipo de difracción de rayos X que hemos utilizado ha sido un CAD4 Enraf- Nonius que utiliza una radiación monocromática de molibdeno, disponible en el *Servei de Recursos Científics de la Universitat de Barcelona*

### 2.5.3.-CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE CELDA POR EL MÉTODO RIETVELD

El programa utilizado para determinar los parámetros de celda a partir de la difracción de polvo ha sido el Fullprof<sup>[12]</sup> que está basado en el método de Rietveld<sup>[13]</sup>.

En el método de Rietveld el refinamiento por mínimos cuadrados se lleva a cabo hasta que se obtiene el mejor ajuste entre el difractograma de polvo obtenido experimentalmente y el difractograma calculado. El cálculo se realiza mediante un refinamiento simultáneo de modelos para la estructura del cristal, para efectos de difracción óptica, factores instrumentales y otras características de la muestra.

La cantidad minimizada en el refinamiento de mínimos cuadrados es  $S_y$  definida como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  intensidad observada,  $y_{ci}$  intensidad calculada.

Las intensidades calculadas son determinadas a partir de los valores del factor de estructura  $|F_{hkl}|^2$ , calculado a partir del modelo estructural sumándole las contribuciones de las reflexiones de Bragg de los ángulos vecinos más el fondo:

$$y_{ci} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\phi_i - 2\phi_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

donde S es el factor de escala, hkl representan los índices de Miller,  $L_{hkl}$  contiene los factores de Lorentz de polarización y de multiplicidad,  $\phi$  es la función del perfil de reflexión,  $P_{hkl}$  la función de la orientación preferencial, A el factor de absorción,  $|F_{hkl}|^2$  factor de estructura para cada refracción de Bragg hkl y  $y_{bi}$  la intensidad del fondo en la medida i.

El modelo para refinar parámetros incluye no sólo posiciones atómicas, factores térmicos o parámetros de ocupación, sino también parámetros de fondo, parámetros de celda, características instrumentales ópticas y geométricas, aberraciones de la especie y componentes amorfas. Además se pueden refinar múltiples fases simultáneamente. Análisis comparativos de promedios de los factores de escala por separado para cada fase nos proporciona lo que probablemente es el método más fidedigno para cuantificación de fases.

Debido a que no es un modelo de resolución de estructuras, sino un modelo de refinamiento de estructuras, es muy importante partir de un buen modelo.

## 2.6- TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

### 2.6.1- ABSORCIÓN ÓPTICA

El estudio de la absorción de un determinado material se realiza haciendo incidir sobre dicho material una radiación electromagnética que interacciona con los elementos que lo constituyen haciendo que estos absorban parte de la energía de la luz. La absorción, que se traduce en una variación de la intensidad de la radiación electromagnética una vez atravesado el material, depende del coeficiente de absorción  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) propio del material, y del grosor de la muestra, d(cm), tal como refleja la ley de Lambert Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente e I la intensidad de la radiación emergente. El aparato que se utiliza es un espectrofotómetro que mide la densidad óptica de la muestra (DO), la cual responde a la siguiente expresión para todo el rango de  $\lambda$ .

$$DO = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

A partir del valor de la DO podemos obtener el coeficiente de absorción óptica del material,  $\alpha$ , y la sección eficaz,  $\sigma$ , de la manera siguiente.

$$\alpha = \frac{DO}{d(\log e)}$$

$$\sigma = \alpha / N$$

donde N es la concentración atómica

El equipo que hemos utilizado es un espectrofotómetro de doble haz, VARIAN CARY 500 SCAN, controlado por el software Cary Win UV que nos permite realizar espectros en la zona del UV-Visible y en el IR cercano. Este aparato contiene diferentes filtros que permiten aislar las diferentes regiones de longitudes de onda y dos monocromadores colocados de forma opuesta entre ellos. Esta disposición de los monocromadores permite que las aberraciones introducidas por el primer monocromador sean anuladas por el segundo. Además este dispositivo permite seleccionar la amplitud de banda de la señal que emite el aparato<sup>[14]</sup>.

Las fuentes ópticas utilizadas son una lámpara de deuterio en el rango espectral del UV y una fuente halógena de cuarzo en la zona del visible y del infrarojo cercano. La luz no polarizada emitida por la lámpara es parcialmente polarizada por elementos como la red de difracción y los diferentes espejos que hay en el interior del aparato. Al ser solo parcialmente polarizada será necesario el uso de un polarizador para obtener los espectros polarizados. Concretamente en nuestro caso hemos utilizado un polarizador Glan-Thompson de cuarzo, que se situará delante de la muestra para asegurar que se está trabajando sólo con una de las componentes polarizadas del haz incidente.

El detector en la zona del UV/VIS es un fotomultiplicador (PMT), mientras que en la zona del IR cercano se utiliza un detector de sulfuro de plomo.

## 2.6.2.- EMISIÓN DE FLUORESCENCIA

La emisión óptica o luminiscencia es el resultado de la transición radiativa de un electrón cuando pasa desde un estado de energía superior o estado excitado a un estado de energía inferior o estado fundamental. A partir de los espectros de emisión obtenidos podremos determinar los niveles de energía electrónicos. La intensidad del proceso de luminiscencia decae exponencialmente con el tiempo. Se llama tiempo de vida media,  $\tau$ , al tiempo transcurrido hasta que la intensidad de la emisión ha decaído en un factor  $1/e$ . Dicho parámetro es de gran importancia para la caracterización del modo de despoblación de un nivel y los mecanismos de termalización de la excitación. Los espectros de excitación se obtienen fijando la longitud de onda de excitación y cambiando la longitud de onda de detección.

En este trabajo los espectros de emisión han sido obtenidos con un Oscilador Óptico Paramétrico (OPO) BMI VEGA bombeado por un láser de  $\text{Nd}^{+3}$ :YAG BMI SAGA disponible en el FicMA. El láser y el OPO proporcionan unos pulsos de excitación de 15 mJ con 7 ns de duración y con una velocidad de repetición de 10 Hz. La radiación que proviene del OPO es conducida hacia la muestra mediante un prisma y focalizada mediante lentes. La fluorescencia se ha analizado con un monocromador HR460 Jobin Yvon-Spex, situado a  $90^\circ$  para evitar reflexiones en el cristal, que tiene una distancia focal de 460 mm y nos permite obtener una resolución espectral de 0.05 nm. La fluorescencia es detectada con un fotomultiplicador Hamamatsu R5509-72 NIR y posteriormente analizada por un amplificador lock-in EG&G 7265DSP.

En la figura 2.8 se muestra de forma esquemática el sistema utilizado para la medida de la emisión fluorescente.

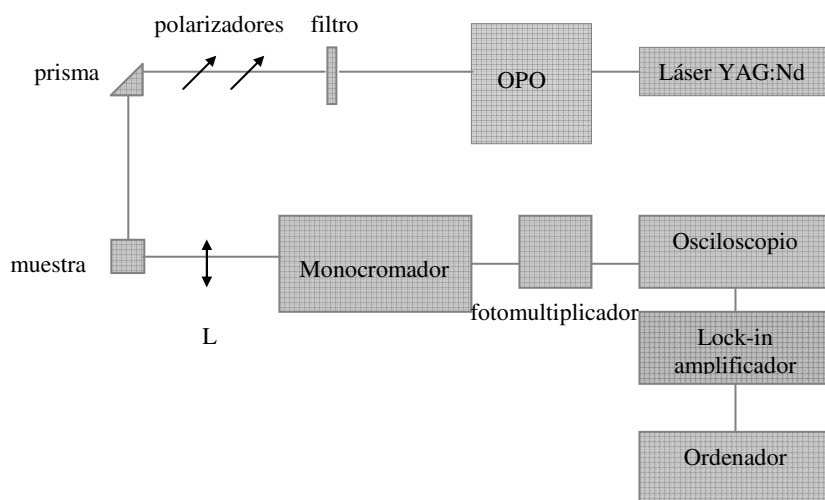


Figura 2.8 Esquema del dispositivo experimental utilizado para estudiar la luminiscencia de las muestras

### 2.6.3.- ACCIÓN LÁSER

Los experimentos láser se han realizado utilizando un resonador tipo Z o tipo V compensados estigmáticamente, los cuales se muestran de forma esquemática en las figuras 2.9 y 2.10.

El cristal, sin ningún recubrimiento, se coloca en la región focal comprendida entre dos espejos que forman una intracavidad de 30  $\mu\text{m}$ . En la intracavidad el cristal se inclina con el ángulo de Brewster, para conseguir que el coeficiente de reflexión sea cero y que por tanto no haya onda reflejada y la transmisión sea total. De esta manera se evitan las pérdidas por reflexión, también conocidas como pérdidas de Fresnel. Además, el cristal está orientado para que la propagación sea a lo largo del eje b (eje óptico principal  $N_p$ ) y con polarización paralela al eje óptico principal  $N_m$ . La polarización juega un papel muy importante en la optimización de la amplificación de la radiación. Las posibles desviaciones respecto la orientación deseada ocurren como consecuencia de la geometría de Brewster utilizada, aunque dichas desviaciones no modifican esencialmente la absorción ni los perfiles de ganancia espectral.

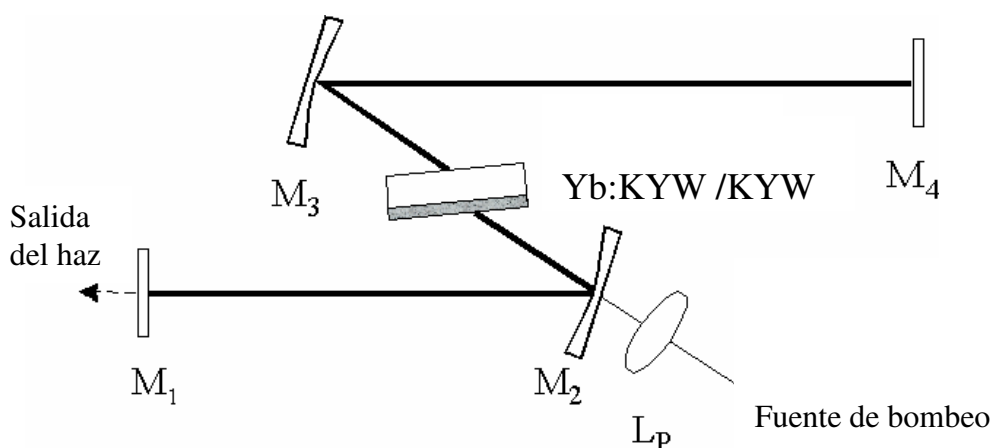


Figura 2.9 Esquema del dispositivo láser con cavidad en forma de Z:  $M_2, M_3$  – espejos ( $ROC = -100$  mm);  $M_1$  – espejo de salida;  $L_p$  – lente de focalización.

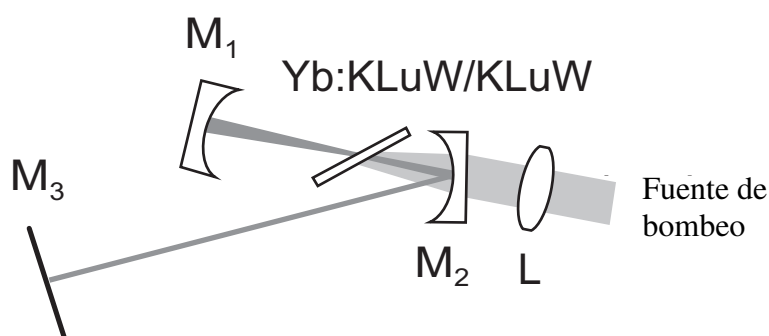


Figura 2.10 Esquema del dispositivo láser con cavidad en forma de V.  $M_1$ : espejo con  $ROC = -50$  mm o  $-100$  mm,  $M_2$ : espejo con  $ROC = -100$  mm;  $M_3$ : espejo plano de salida;  $L$ : lente de focalización con una distancia focal de 6.28 cm

En el dispositivo láser representado en la figura 2.10 el primer espejo,  $M_2$ , con un radio de curvatura, ROC de  $-100$  mm, transmite aproximadamente un 99% de la radiación de bombeo, cuando ésta tiene una longitud de onda de 980 nm, y es altamente reflectante para la longitud de onda de la radiación láser. El otro espejo que forma parte de la intracavidad,  $M_1$ , con un  $ROC = -50$  mm, también es altamente reflectivo a la longitud de onda de la radiación láser. En algunas ocasiones, se ha colocado un tercer espejo ( $ROC = -100$  mm) altamente reflectante a la radiación de

bombeo para estudiar el doble paso de la radiación de bombeo. La longitud total de la cavidad está entre 67 y 72 cm. El espejo de salida (*output coupler*),  $M_3$ , tiene una transmisión de entre 1 y 10% para la radiación de longitud de onda de 1030 nm. En estas experiencias la muestra no ha sido refrigerada.

En lo referente al bombeo, se han estudiado dos tipos de fuentes, por un lado un láser de diodo y por otro lado un láser de Ti:zafiro, aunque sólo con este último ha sido posible estudiar el bombeo de doble paso, “*double pass pumping*” utilizando la radiación residual que no ha sido absorbida en el primer paso. El láser de Ti:zafiro sintonizable se ha optimizado para emitir en el rango de 960-1025 nm con una anchura de banda espectral inferior a un nanómetro, y liberando más de 2.5 W de potencia. El láser de diodo, TLD<sup>[15]</sup> libera una potencia superior a 2 W y tiene una sintonabilidad de entre 975 y 982 nm. La emisión del TLD, con una anchura de banda espectral de solo 1nm, se estabiliza a 980 nm mediante *feedback* de una pequeña cantidad de radiación (<0.02%) usando una red de difracción. Debido a la excelente calidad del haz procedente del TLD, no se ha requerido un complejo sistema óptico para conseguir un buen solapamiento entre el bombeo y los modos de la cavidad. La emisión estigmática del TLD se forma mediante dos lentes, una esférica ( $f=4.5$  mm) y otra cilíndrica ( $f=40$  mm) para conseguir un haz colimado. Tanto en el caso de utilizar como fuente de bombeo el láser de Ti:zafiro como cuando se utiliza el TLD, el haz se focaliza mediante una lente con una  $f=62.8$  mm y pasando a través de un espejo  $M_2$  el haz incide sobre el cristal. La curvatura estimada es de unas 30  $\mu\text{m}$  en el caso de bombear con el Ti:zafiro y ligeramente superior para el caso del TLD.

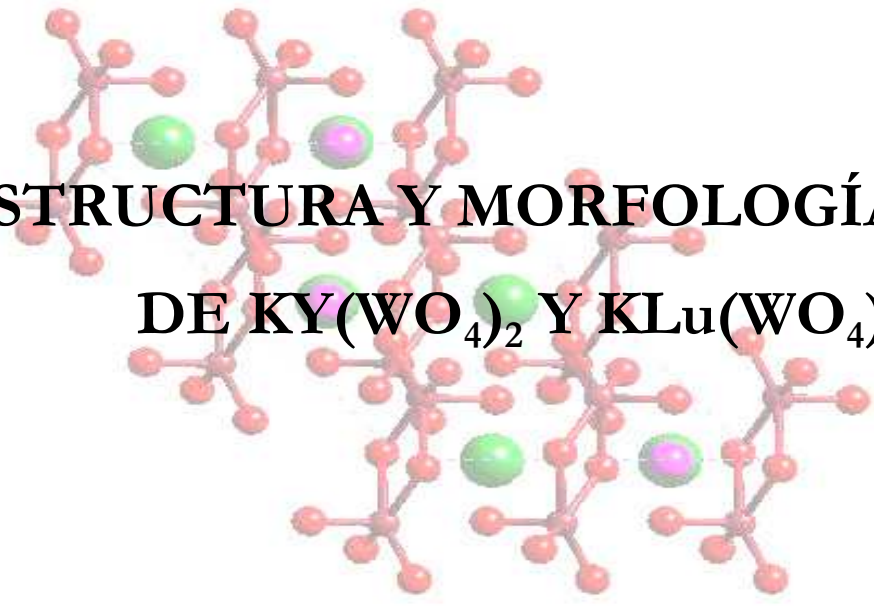
## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> B.M. Wanklyn, Crystal Growth, Vol. 1, B.R. Pamplin (Ed.), Pergamon Press, Oxford, (1974).
- <sup>2</sup> D. Elwell, H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions, Academic Press London, (1975).
- <sup>3</sup> K. Sangwal, Elementary Crystal Growth, Saan Publishers, Dublin, (1994).
- <sup>4</sup> R. Gonzalez, R. Pareja y C. Ballesteros. Microscopía Electrónica. Ed. Universidad Complutense.S.A. (1991)
- <sup>5</sup> G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, **56**, 9, 930, (1986).
- <sup>6</sup> X. Llovet, Wavelength Dispersive Spectrometry, Serveis Científic-Tècnics, Universitat de Barcelona (1998).
- <sup>7</sup> J. L. Labar, C. J. Salter, Electron Probe Quantitation, New York, (1991).
- <sup>8</sup> D.W. Fischer, J. Appl. Phys. **38**, 4830, (1967).
- <sup>9</sup> W. C. Röntgen, Phys. Med. Ges. **28**, 132, (1895).
- <sup>10</sup> W. Friedrich, P. Knipping, M.T.F. Von Laue, Sitzungsber Math. Phys. Kl. K. Bayer. Akad. Wiss. München, 303, (1912).
- <sup>11</sup> J. Pickworth Glusker, K. N. Trueblood, Crystal Structure Analysis, Oxford University Press, New York, 1985.
- <sup>12</sup> T. Roisel, Rodríguez-Carvajal, Fullprof, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) Centre d'études de Saclay 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France (1999).
- <sup>13</sup> Rietveld H.M. J. Appl. Cryst **2**, 65, (1963).
- <sup>14</sup> Cary 100/300/400/500 Spectrophotometers: Hardware manual, Variant, Publication n° 8510137500,(1997).
- <sup>15</sup> P. Klopp, V.Petrov, U. Griebner, G. Erbert, Optics Express, **10**, 108, (2002)

## CAPÍTULO 3

---



### ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE $KY(WO_4)_2$ Y $KLu(WO_4)_2$

El objetivo de este capítulo es el estudio estructural y morfológico de los materiales crecidos y utilizados en este trabajo para actuar como sustratos y como capas epitaxiales. Estos materiales pertenecen a la familia de los wolframatos dobles de potasio y tierra rara que tienen una estructura monoclinica. El conocimiento de su estructura nos permitirá explicar posibles defectos que puedan aparecer en las capas como consecuencia de las diferencias estructurales con respecto a los sustratos

## ÍNDICE

3.1.- Estructura del KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	59
3.1.1.- Resolución de la estructura del KLuW	60
3.1.2.- Descripción de la estructura monoclinica del KLuW y comparación con otros KREW	63
3.1.3.- Variación de los parámetros de celda del KYW, KYbW y el KLuW con la temperatura. Tensor de expansión térmica lineal.	66
3.1.4.- Variación de los parámetros de celda del KYW y el KLuW con el dopaje de iterbio	76
3.2.- Morfología del KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> y el KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	79
Bibliografía	84

### 3.1.- ESTRUCTURA DEL KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Y EL KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

La estructura del KYW fue resuelta por primera vez en el año 1968 por Borisov et. al.<sup>[1]</sup> y por Klevtsov et. al.<sup>[2]</sup> De acuerdo con los resultados obtenidos por Borisov et. al, a partir de difracción de rayos X de monocristal, el KYW cristaliza en el grupo espacial de simetría C2/c con los parámetros de celda  $a=10.64 \text{ \AA}$ ,  $b=10.35 \text{ \AA}$ ,  $c=7.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta=130.5^\circ$  y  $Z=4$ . Por otro lado Klevtsov et.at. obtuvieron los parámetros de celda del KYW expresados en el grupo espacial de simetría I2/c, siendo estos  $a'=8.05 \text{ \AA}$ ,  $b'=10.35 \text{ \AA}$ ,  $c'=7.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta=94^\circ$  y  $Z=4$ . Ambas formas de expresar la estructura del KYW son equivalentes aunque la *Internacional Crystallographic Union* recomienda utilizar el grupo espacial C2/c<sup>[3]</sup>. La transformación de ejes necesaria para relacionar los dos grupos espaciales es  $a'=a+c$   $b'=b$   $c'=c$ . Posteriormente, otros autores<sup>[4,5,6]</sup> han estudiado la estructura del KYW corroborando los primeros resultados propuestos por Borisov.

La estructura del KLuW también ha sido estudiada por diversos autores, siendo publicada por primera vez por Klevtsov et. al. en 1969, el cual, mediante difracción de rayos X de polvo, obtuvo los parámetros de celda  $a=7.99 \text{ \AA}$ ,  $b=10.21 \text{ \AA}$ ,  $c=7.49 \text{ \AA}$  y  $\beta=94^\circ$ <sup>[7]</sup>, sin mencionar el grupo espacial. El mismo Klevtsov publicó, en otro artículo, unos valores diferentes de los parámetros de celda  $a=10.51 \text{ \AA}$ ,  $b=10.21 \text{ \AA}$ ,  $c=7.45 \text{ \AA}$  y  $\beta=130.5^\circ$ , esta vez, expresados en el grupo espacial de simetría C2/c<sup>[8]</sup>. Más tarde, en 1987, Yudanov et. al. determinaron los parámetros de celda del KLuW también mediante difracción de rayos X de polvo. Los valores que obtuvieron fueron  $a=10.592(3) \text{ \AA}$ ,  $b=10.236(6) \text{ \AA}$ ,  $c=7.498(1) \text{ \AA}$  y  $\beta=130.75^\circ(2)$  expresados erróneamente en el grupo espacial I2/c<sup>[9]</sup>. También Kaminskii et. al. han estudiado la estructura cristalina del KLuW obteniendo que los valores de los parámetros de celda eran  $a=7.99 \text{ \AA}$ ,  $b=10.21 \text{ \AA}$ ,  $c=7.45 \text{ \AA}$  y  $\beta=94^\circ$  utilizando, en este caso correctamente, el grupo espacial I2/c<sup>[10]</sup>.

A pesar de los diferentes estudios estructurales realizados hasta el momento, no se ha utilizado la técnica de difracción de monocristal para determinar la estructura del KLuW. Mediante esta técnica, además de los parámetros de celda y el grupo espacial, también es posible determinar posiciones atómicas y distancias de enlace con gran precisión. Es por este motivo, que en este trabajo se ha utilizado la difracción de monocristal para resolver la estructura cristalina del KLuW.

### 3.1.1.- RESOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL KLuW

La determinación de la estructura del KLuW se ha realizado utilizando la técnica de difracción de rayos X de monocristal. La estructura se ha resuelto mediante síntesis de Patterson utilizando el programa SHELXS97<sup>[11]</sup> y realizando las correcciones de absorción y de Lorentz correspondientes. El afinamiento se ha realizado por el método de mínimos cuadrados utilizando el programa SHELXL97<sup>[11]</sup>. En la tabla 3.1 se detallan las condiciones utilizadas para resolver la estructura y las correcciones que se han aplicado. Los parámetros de celda obtenidos son  $a = 10.576(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.214(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.487(2) \text{ \AA}$  y  $\beta = 130.68 (6)^\circ$  con un volumen de  $613.3 (6) \text{ \AA}^3$ .

Las posiciones atómicas, y las distancias de enlace que se han obtenido están detalladas en las tablas 3.2 y 3.3 respectivamente.

*Tabla 3.1 Datos del cristal, de la obtención de los datos y del refinamiento de la estructura del KLuW*

<b>Datos del cristal</b>	
KLuW	Radiación Mo $K\alpha$
Peso molecular = 709.77	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
Monoclínico	Parámetros de celda a partir de 25 reflexiones
C2/c	$\theta = 12\text{-}21^\circ$
$a = 10.576(7) \text{ \AA}$	$\mu = 54.071 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.214(7) \text{ \AA}$	T=293 (2) K
$c = 7.487(2) \text{ \AA}$	Esfera
$\beta = 130.68 (4)^\circ$	Diámetro 0.2 mm
$V = 613.3 (6) \text{ \AA}^3$	Incoloro
Z=4	
Densidad calculada = $7.686 \text{ Mg m}^{-3}$	
Densidad experimental no determinada	

**Obtención de datos**

Enraf-Nonius CAD4 difractor	$R_{int} = 0.0343$
Barrido $\omega = 2\theta$	$\theta_{max} = 29.97^\circ$
Corrección de absorción = esférica	H=-14→11
1875 Reflexiones medidas	K = 0→14
899 reflexiones independientes	I = 0→10
664 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3 reflexiones estándar (frecuencia 120 min)

**Refinamiento**

Refinamiento de $F^2$ $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0356$	$\Delta \rho_{max} = 0.766 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.0824$	$\Delta \rho_{min} = -0.673 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
S=1.209	Corrección de extinción: ninguna
899 reflexiones	
56 parámetros	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0275P)^2]$ donde	Factores de dispersión según <i>Internacional Tables for Crystallography</i>
$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.002$	

Tabla 3.2 Posiciones de Wyckoff, posiciones atómicas y factores isotrópicos de temperatura ( $\text{Å}^2$ )

Átomo	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Lu	4e	0	0.72841(3)	0.2500	0.01989(19)
W	8f	0.19691(3)	0.00005(2)	0.73532(5)	0.01801(16)
K	4e	0.5000	0.2027(3)	0.7500	0.0249(6)
O1	8f	0.3768(7)	-0.0828(7)	0.8121(13)	0.0462(16)
O2	8f	0.0239(7)	-0.1070(6)	0.4722(11)	0.0334(12)
O3	8f	0.2835(7)	0.1522(6)	0.8784(13)	0.0418(16)
O4	8f	0.2003(6)	-0.0749(8)	0.9536(12)	0.0402(14)

Tabla 3.3 Distancias interatómicas seleccionadas (Å)

W-O3	1.767(7)	Lu-O2 <sup>iii</sup>	2.260(7)	K-O4 <sup>vii</sup>	2.786(8)	W-W <sup>i</sup>	3.261(2)
W-O4	1.784(8)	Lu-O1 <sup>iv</sup>	2.217(9)	K-O4 <sup>ii</sup>	2.739(6)	W-W <sup>ii</sup>	3.743(3)
W-O1	1.801(6)	Lu-O3 <sup>v</sup>	2.299(7)	K-O1 <sup>ii</sup>	2.894(8)	W-W <sup>ix</sup>	3.744(3)
W-O2	1.930(6)	Lu-O3 <sup>vi</sup>	2.765(6)	K-O2 <sup>viii</sup>	2.976(7)	W-Lu <sup>x</sup>	3.513(2)
W-O2 <sup>i</sup>	2.081(6)			K-O3	3.050(8)	W-Lu <sup>xi</sup>	3.803(3)
W-O4 <sup>ii</sup>	2.265(8)			K-O1	3.348(7)	W-Lu <sup>xii</sup>	3.908(3)
						W-Lu <sup>xiii</sup>	3.921(3)
						W-K <sup>ix</sup>	3.648(3)
						W-K <sup>xiv</sup>	3.803(3)
						W-K	3.757(3)
						Lu-K <sup>v</sup>	3.753(3)
						Lu-K <sup>xv</sup>	3.753(3)
						Lu-Lu <sup>xvi</sup>	4.045(3)
						Lu-Lu <sup>vi</sup>	5.982(3)
						Lu-Lu <sup>xvii</sup>	6.693(3)

$$i = -x, -y, 1-z$$

$$ii = x, -y, z-1/2$$

$$iii = x, 1+y, z$$

$$iv = 1/2-x, 1/2-y, 1-z$$

$$v = x-1/2, 1/2+y, z-1$$

$$vi = x, 1-y, z-1/2$$

$$vii = 1/2+x, 1/2+y, z$$

$$viii = 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$$

$$ix = x, -y, 1/2+z$$

$$X = x, 1-y, 1/2+z$$

$$xi = 1/2+x, y-1/2, 1+z$$

$$xii = 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$$

$$xiii = x, y-1, z$$

$$xiv = x-1/2, y-1/2, z$$

$$xv = x-1/2, 1/2+y, z$$

$$xvi = 1/2-x, 3/2-y, 1-z$$

$$xvii = x, 2-y, z-1/2$$

El KLuW es isoestructural a la familia KREW (RE=Gd,Y,Yb) que tienen una estructura monoclínica<sup>[2,12,13,14,15,16]</sup>. En el siguiente apartado realizaremos una descripción detallada de la estructura del KLuW en relación a otros wolframatos dobles, KREW, en función de la tierra rara.

### 3.1.2.- DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA MONOCLÍNICA DEL KLuW Y COMPARACIÓN CON OTROS KREW

La celda unidad de  $KLu(WO_4)_2$ , con una estructura monoclinica, contiene 4 átomos de potasio, 4 átomos de lutecio, 8 átomos de wolframio y 32 átomos de oxígeno (figura 3.1)

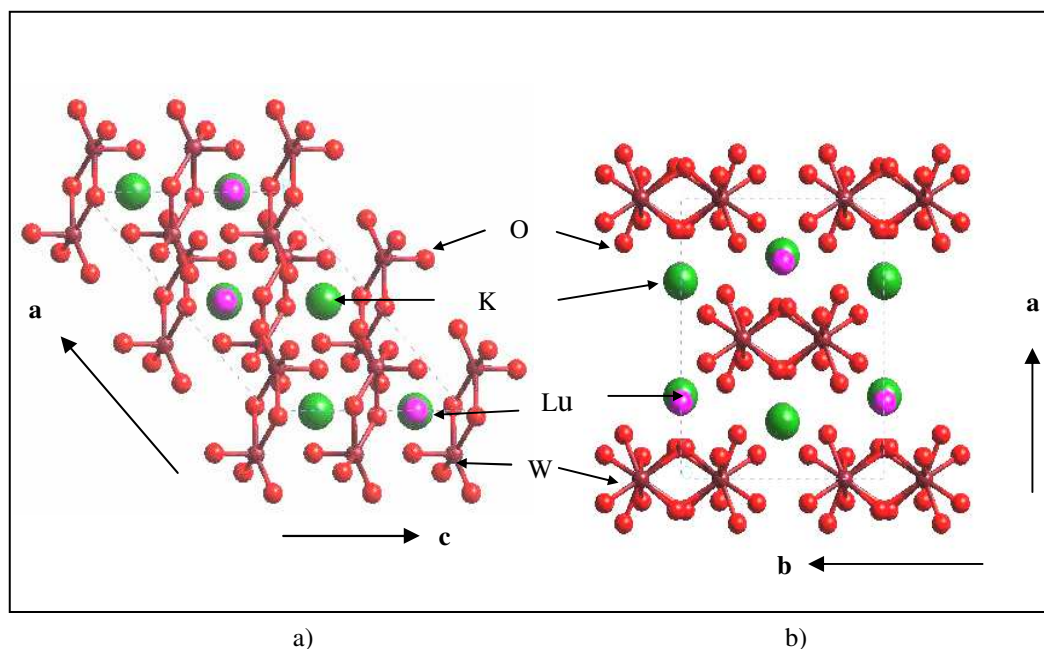


Figura 3.1 Proyección de la celda unidad de  $KLuW$  a) paralela a la dirección  $b$ , b) paralela a la dirección  $c^*$

El catión wolframio,  $W^{+6}$ , situado en una posición general, presenta una primera esfera de coordinación formada por seis átomos de oxígeno,  $WO_6$ . La figura de coordinación que se forma es un octaedro distorsionado, debido a que las seis distancias de enlace W-O que lo forman, comprendidas entre 1.767(7) Å y 2.265 (8) Å, son diferentes. Los enlaces W-O tienen un marcado carácter covalente.

Los octaedros de  $WO_6$  se unen compartiendo dos oxígenos, de manera que se forma una doble cadena de octaedros que se extienden a lo largo de la dirección cristalográfica  $c$ . Esta descripción del entorno del wolframio es equivalente a otras descripciones que se encuentran en la bibliografía donde también se describe la coordinación del wolframio, como un conjunto de

dímeros o clusters ( $W_2O_8$ ) que se unen unos con otros por puentes de oxígeno o como dímeros  $W_2O_{10}$  unidos por un doble enlace de oxígeno. Estos puentes de oxígeno y dobles enlaces de oxígeno darán lugar a la espectroscopía de IR y Raman característica de la familia de los KREW<sup>[1718]</sup>.

Si comparamos las distancias W-O del KLuW con la de otros de los KREW (RE=Gd, Yb,) vemos que en el KLuW estas distancias son más similares entre ellas, lo que se traduce en un aumento de la regularidad de la figura de coordinación. Para evaluar el grado de distorsión,  $\Delta_d$  de los poliedros utilizamos la siguiente expresión<sup>[19]</sup>

$$\Delta_d = (1/n) \sum_{i=1..n} \left\{ \frac{[d(M-O)_n - \langle d(M-O) \rangle]}{\langle d(M-O) \rangle} \right\}^2$$

donde  $d(M-O)$  es la distancia entre el átomo M (siendo M= W, RE, i K) y el átomo de oxígeno, y  $\langle d(M-O) \rangle$  es la distancia promedio entre M y O.

A partir de los valores de distorsión obtenidos, detallados en la tabla 3.4, comprobamos que efectivamente existe una tendencia a disminuir el grado de distorsión de los octaedros de  $WO_6$  a lo largo de la serie de las RE (RE= Gd, Yb, Lu), por lo que es de esperar una estructura más compacta y un mayor carácter covalente de los grupos  $WO_6$  en el KLuW.

Tabla 3.4 Grado de distorsión de los poliedros de KREW (RE=Gd, Yb, Lu)

	KGW	KYbW	KLuW
$\Delta_{W-O}$ (n=6)	12.4	10.7	8.8
$\Delta_{RE-O}$ (n=8)	1.8	3.8	4.3
$\Delta_{K-O}$ (n=12)	1.8	3.0	2.3

Los iones  $Lu^{+3}$ , situados sobre un eje de simetría binario,  $C_2$ , tienen cuatro posiciones equivalentes dentro de una celda unidad. Su entorno de coordinación está formado por ocho átomos de oxígeno que configuran un poliedro de coordinación con forma de antiprisma cuadrado (figura 3.2).

Los poliedros de  $Lu^{+3}$  forman una cadena simple que avanza en la dirección [101] mediante la compartición de aristas, entre dos poliedros consecutivos en la cadena (figura 3.2). Los átomos de  $Lu^{+3}$  que pertenecen a poliedros que comparten aristas, con una distancia de

4.045(3) Å, están más cerca entre ellos que con respecto a los átomos de  $Lu^{+3}$  pertenecientes a otras cadenas, donde las distancias Lu-Lu son de 5.982(3) Å y 6.693 (3) Å.

El grado de distorsión de los poliedros de  $LuO_8$ , a diferencia de lo que pasaba con los poliedros de  $WO_6$ , aumenta a lo largo de la serie de RE=Gd, Yb, Lu

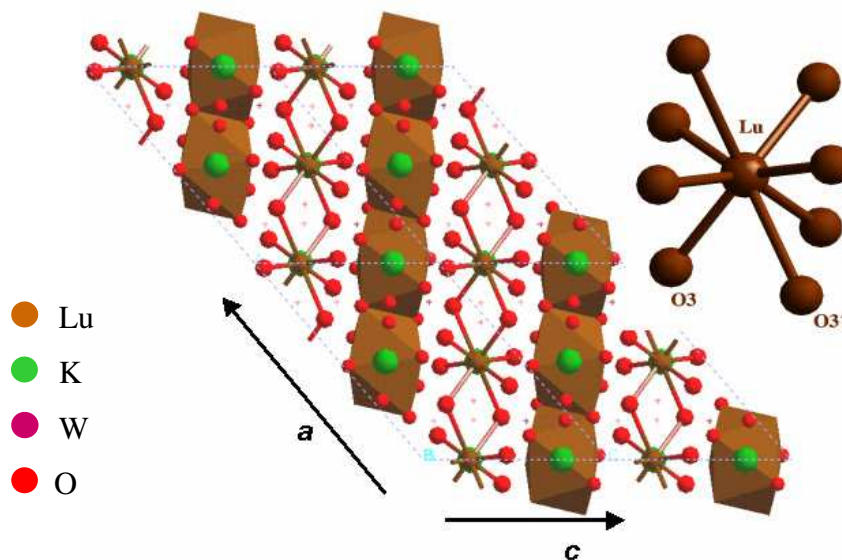


Figura 3.2 Entorno de coordinación del ión  $Lu^{+3}$  y proyección de la cadena de poliedros de  $LuO_8$  en la dirección [101]

El catión potasio,  $K^+$ , igual que el  $Lu^{+3}$ , está situado sobre el eje binario de rotación  $C_2$ . En este caso, su figura de coordinación está constituida por doce átomos de oxígeno que formarán un icosaedro distorsionado. Estos poliedros forman una capa bidimensional constituida por cadenas de poliedros que comparten aristas a lo largo de las direcciones [101] y [-110]. Estas cadenas ocupan los espacios que quedan entre los poliedros de  $LuO_8$  y los de  $WO_6$ .

Los diferentes poliedros que constituyen la estructura del KLuW están relacionados entre ellos por los aniones de  $O^{2-}$ . Las figuras de coordinación de los cationes de  $Lu^{+3}$  y  $W^{+6}$  comparten una arista (figura 3.3). Además también se observa que los poliedros de  $LuO_8$  y  $KO_{12}$  alternativamente dan lugar a una cadena que se propaga a lo largo de la dirección  $c$  y que por tanto será paralela a la doble cadena de octaedros de wolframio.

Por último hemos podido ver que los poliedros de potasio están localizados entre tres diferentes dobles cadenas de wolframio, compartiendo cuatro aristas con cuatro octaedros diferentes que pertenecen a una sola cadena.

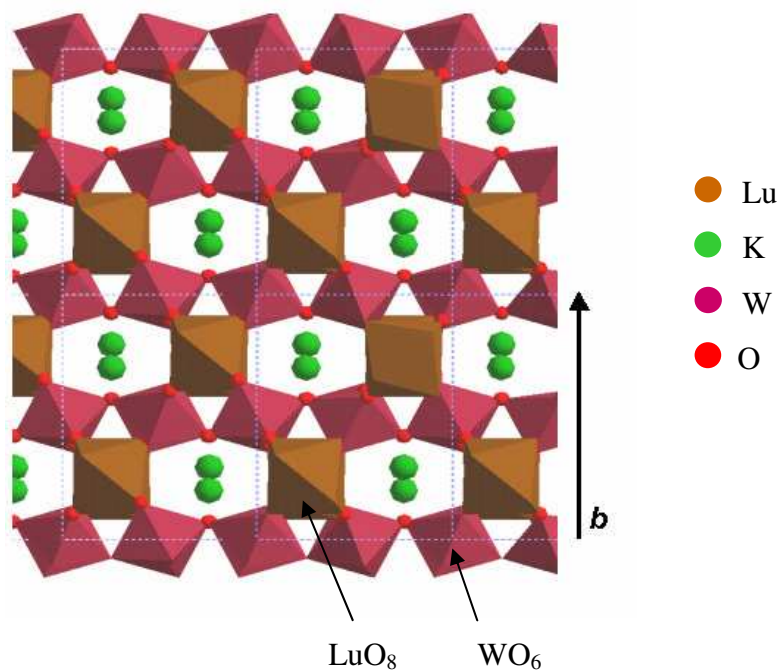


Figura 3.3 Proyección de los poliedros LuO<sub>8</sub> y WO<sub>6</sub> paralela a la dirección [101]

Si comparamos las estructuras del KYW y el KLuW vemos que a pesar de que son muy similares, existe una disminución de la celda unidad del KLuW como consecuencia de la disminución del radio iónico del Lu<sup>+3</sup> con respecto al del Y<sup>+3</sup>[20].

### 3.1.3.- VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DEL KYW, KYbW Y KLuW CON LA TEMPERATURA. TENSOR DE EXPANSIÓN TÉRMICA LINEAL.

Las propiedades físicas de los KREW están íntimamente relacionadas con su marcada anisotropía física. Debido al interés de estos compuestos como matriz láser es interesante analizar como se comporta la celda unidad con la temperatura y determinar sus coeficientes de expansión

lineal para poder predecir su comportamiento térmico. Variaciones importantes de los parámetros de celda podrían producir grietas en los cristales durante el proceso de enfriamiento del horno, después de extraerlos de la solución de crecimiento o cuando éstos son sometidos al proceso de bombeo para el posterior laseo.

En el caso concreto de las epitaxias, es necesario que el comportamiento térmico del sustrato y la capa sean lo más parecidos posible para evitar la formación de grietas en la interfase. Para determinar cuales son las diferencias máximas, en cuanto a comportamiento térmico, entre el sustrato y la capa estudiamos el tensor térmico de los sustratos, KYW y KLuW, y de la epitaxia cuando ésta contiene un 100% de iterbio, por tanto KYbW. De esta manera tendremos el caso en el que las diferencias estructurales, y por tanto también de comportamiento térmico, serán más extremas.

El estudio de la variación de los parámetros de celda del KYW, KYbW y KLuW con la temperatura se ha realizado mediante difracción de rayos X de polvo, utilizando el equipo descrito previamente en el capítulo 2. Los difractogramas se han recogido en la región comprendida entre  $2\theta=10-70^\circ$  cada  $\Delta 2\theta=0.03^\circ$  y el tiempo en cada intervalo  $\Delta t=5s$ . Las temperaturas a las que se han realizado cada uno de los difractogramas son de 298 K, 323 K y luego desde 373 K hasta 1273 K, cada 100 K. En el caso del KYW y del KYbW este estudio ya había sido previamente realizado en nuestro grupo de investigación hasta una temperatura de 773 K<sup>[21,22]</sup> y en este trabajo se ha completado hasta 1273 K. En el caso del KLuW se ha realizado el estudio completo en este trabajo. Para nosotros es importante conocer como se dilatan estos materiales a temperaturas elevadas ya que el crecimiento epitaxial tiene lugar a temperaturas ligeramente superiores a 1073K. Un diferente comportamiento térmico del sustrato y la capa epitaxial, a esas temperaturas, podría ocasionar tensiones en la interfase al enfriar el horno para extraer el cristal. En la figura 3.4 se muestran los difractogramas obtenidos en el caso del KLuW hasta una temperatura de 1273 K.

Los parámetros de celda se han refinado mediante el programa FULLPROF. El difractograma calculado por el método Rietveld y el obtenido de forma experimental para el KLuW a  $T=298\ K$  se pueden ver en la figura 3.5. En dicha figura también se observan las diferencias que existen entre ambos difractogramas.

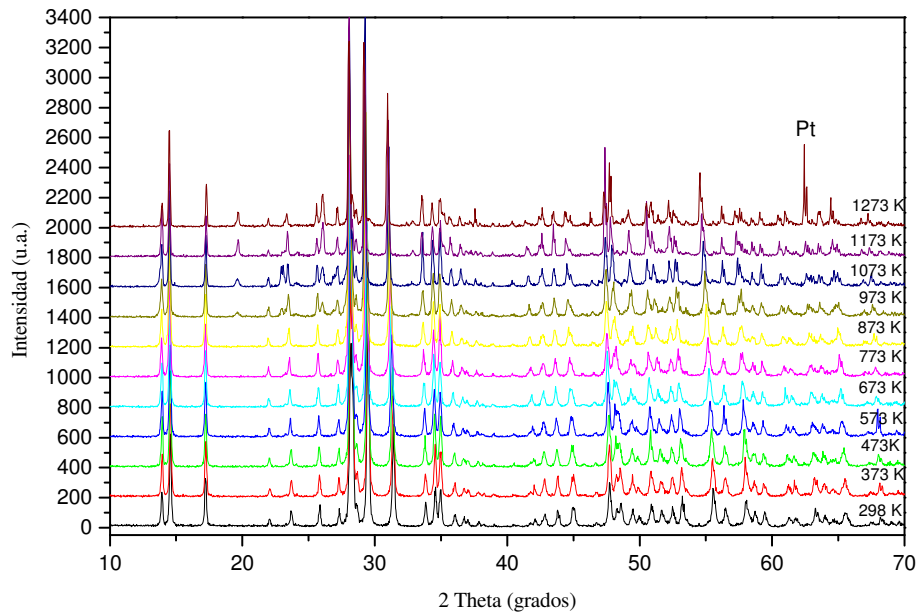


Figura 3.4 Difractogramas de KLuW a diferentes temperaturas durante el proceso de calentamiento

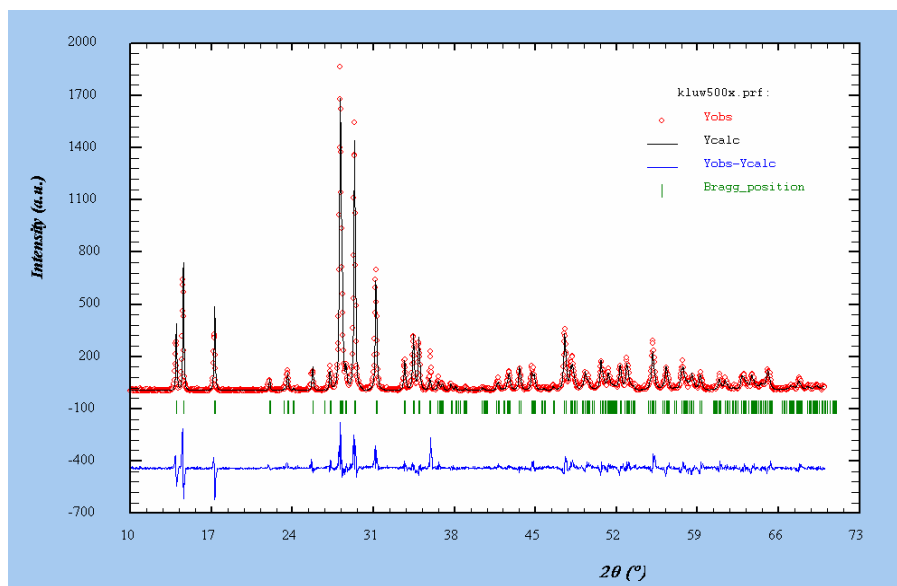


Figura 3.5 Difractograma observado, calculado por el método Rietveld y diferencias entre ellos, para el KLuW a 298K

Los valores de los parámetros de celda, el ángulo  $\beta$  y el volumen obtenidos a las diferentes temperaturas para el KYW, el KYbW, y el KLuW se detallan en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7 respectivamente.

*Tabla 3.5 Evolución de parámetros de celda del KYW con la temperatura*

Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	Volumen (Å <sup>3</sup> )
298	10.6313(4)	10.3452(6)	7.5547(3)	130.752(2)	629.44(5)
323	10.6338(4)	10.3469(4)	7.5583(2)	130.750(2)	630.01(4)
373	10.6387(4)	10.3482(3)	7.5641(3)	130.750(3)	630.85(4)
473	10.6503(4)	10.3501(3)	7.5763(3)	130.765(2)	632.53(4)
573	10.6621(6)	10.3516(5)	7.5899(4)	130.787(3)	634.32(6)
673	10.6745(4)	10.3528(4)	7.6040(3)	130.805(3)	636.08(4)
773	10.6866(5)	10.3554(5)	7.6196(4)	130.828(3)	638.04(5)
873	10.6962(10)	10.3532(8)	7.6342(7)	130.845(7)	639.55 (10)
973	10.7047(11)	10.3514(8)	7.6479(8)	130.869(7)	640.85(10)
1073	10.7092(12)	10.3460(9)	7.6614(9)	130.878(8)	641.82 (12)
1173	10.7138(16)	10.3318(11)	7.6751(11)	130.890(10)	642.16(15)
1273	10.7228(17)	10.3264(11)	7.6926(11)	130.945(10)	643.00(15)

Tabla 3.6 Evolución de parámetros de celda del KYbW con la temperatura

Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	Volumen (Å <sup>3</sup> )
298	10.6003(12)	10.2673(12)	7.5066(8)	130.766(6)	618.78(12)
323	10.6073(12)	10.2673(11)	7.5102(8)	130.775(6)	619.39(12)
373	10.6098(1)	10.2687(9)	7.5154(6)	130.767(6)	620.13(9)
473	10.6211(9)	10.2717(8)	7.5268(6)	130.772(6)	621.86(9)
573	10.6312(9)	10.2736(8)	7.5396(6)	130.784(6)	623.51(9)
673	10.6414(9)	10.2762(8)	7.5519(6)	130.792(6)	625.22(9)
773	10.6520(9)	10.2801(8)	7.5652(6)	130.797(6)	627.13(9)
873	10.6692(7)	10.2821(5)	7.5845(4)	130.824(4)	629.63(6)
973	10.6830(4)	10.2847(3)	7.6036(3)	130.861(2)	631.86(4)
1073	10.69452(5)	10.2854(4)	7.6197(3)	130.882(3)	631.56 (5)
1173	10.7044(4)	10.2802(4)	7.6356(2)	130.880(2)	635.36(4)
1273	10.6521(6)	10,2801(5)	7.5652(4)	130.797(3)	627.13(6)

Tabla 3.7 Evolución de parámetros de celda del KLuW con la temperatura

Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	Volumen (Å <sup>3</sup> )
298	10.5898(5)	10.2362(5)	7.4963(3)	130.745(2)	615.64(5)
323	10.6109(5)	10.2553(5)	7.5121(3)	130.751(3)	619.26(5)
373	10.6164(5)	10.2583(5)	7.5177(4)	130.753(3)	620.20(5)
473	10.6283(6)	10.2614(5)	7.5299(4)	130.760(4)	622.03(6)
573	10.6397(8)	10.2694(6)	7.5433(5)	130.769(5)	624.22(6)
673	10.6518(7)	10.2731(6)	7.5559(5)	130.781(5)	626.07(7)
773	10.6632(7)	10.2749(6)	7.5692(5)	130.789(5)	627.88(7)
873	10.6717(6)	10.2757(5)	7.5815(4)	130.797(4)	629.37(5)
973	10.6798(8)	10.2751(7)	7.5939(5)	130.807(5)	630.73(7)
1073	10.6859(11)	10.2705(10)	7.6059(8)	139.813(8)	631.76(11)

En las figuras 3.6, 3.7, y 3.8, hemos representado la evolución de los valores de los parámetros del KYW, el KYbW y el KLuW, respectivamente, con la temperatura.

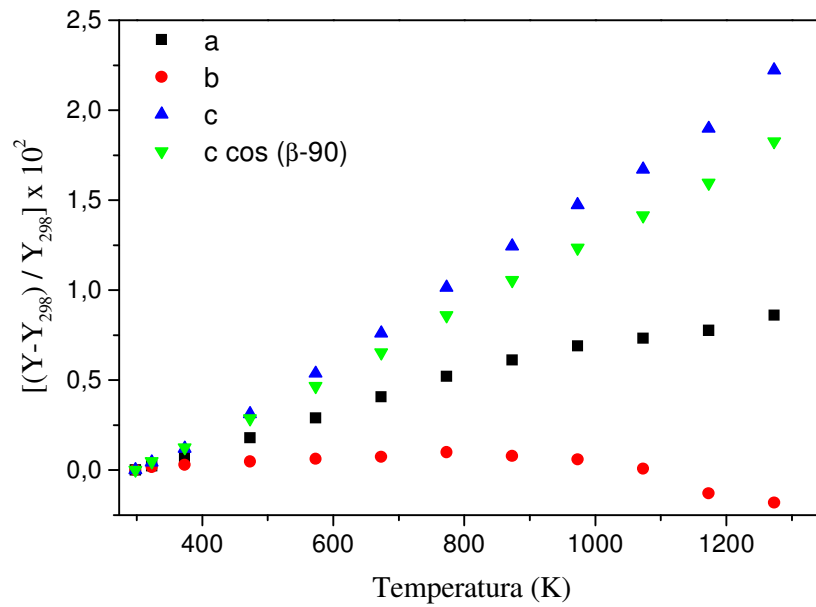


Figura 3.6 Variación de los parámetros de celda del KYW con la temperatura

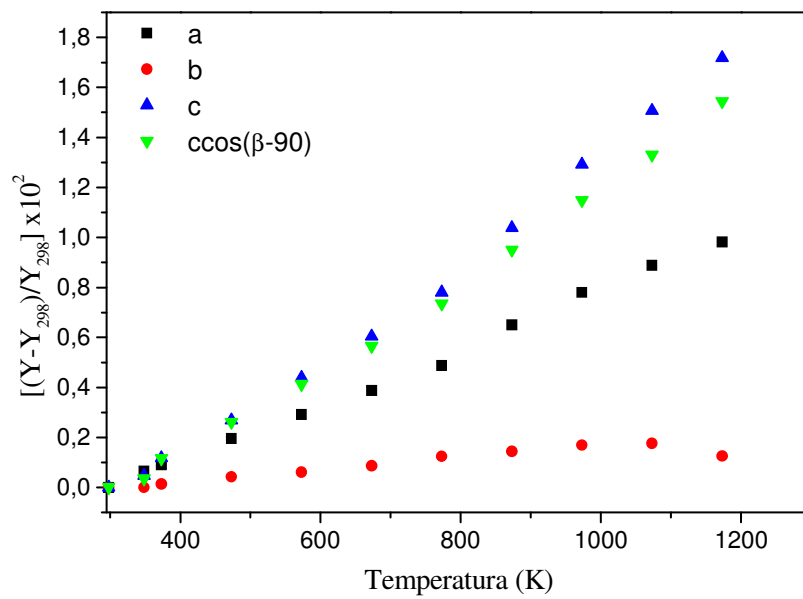


Figura 3.7 Variación de los parámetros de celda del KYbW con la temperatura

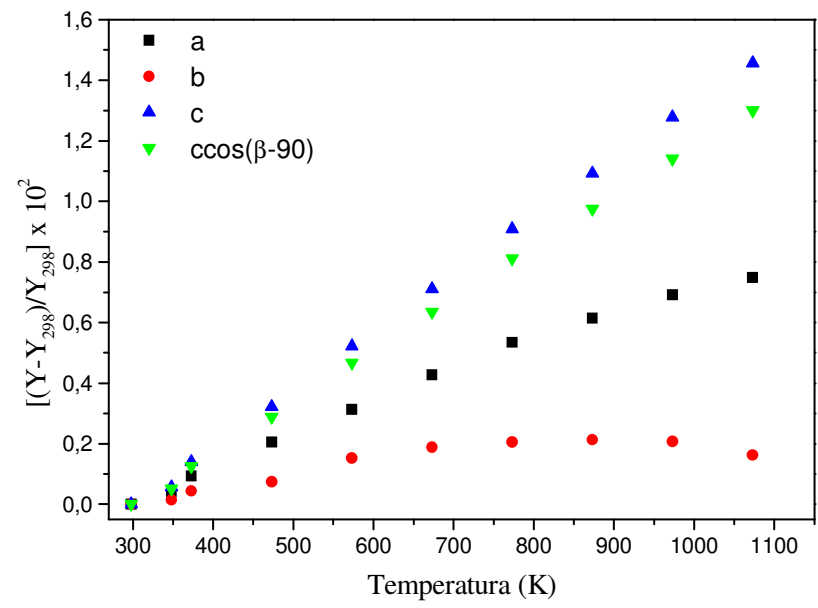


Figura 3.8 Variación de los parámetros celda del KLuW con la temperatura

En general observamos que, para los tres materiales, el parámetro de celda que se ve más afectado por el aumento de la temperatura es el parámetro c, seguido del parámetro a y el b. Además, los valores de los parámetros obtenidos a temperaturas superiores a 1173 K se desvían del comportamiento lineal mostrado hasta ese momento, coincidiendo con la aparición de nuevas reflexiones en los difractogramas correspondientes, lo que nos indica que podría estar apareciendo una nueva fase. Por tanto, las temperaturas de crecimiento de las capas epitaxiales deberán ser inferiores a 1173 K.

La evolución de los parámetros de celda con la temperatura también es importante para posteriores aplicaciones de estos materiales, aunque en este caso, las temperaturas a las que se verán sometidos no serán tan elevadas. Es por esto que calcularemos el tensor térmico de dilatación lineal del KLuW hasta una temperatura de 773 K. Los tensores térmicos de dilatación lineal del KYW, y el KYbW hasta una temperatura de 773K ya han sido previamente calculados [21]. En la figura 3.9 se muestra la evolución térmica de los parámetros de celda del KLuW hasta la temperatura de 773K y los ajustes lineales realizados.

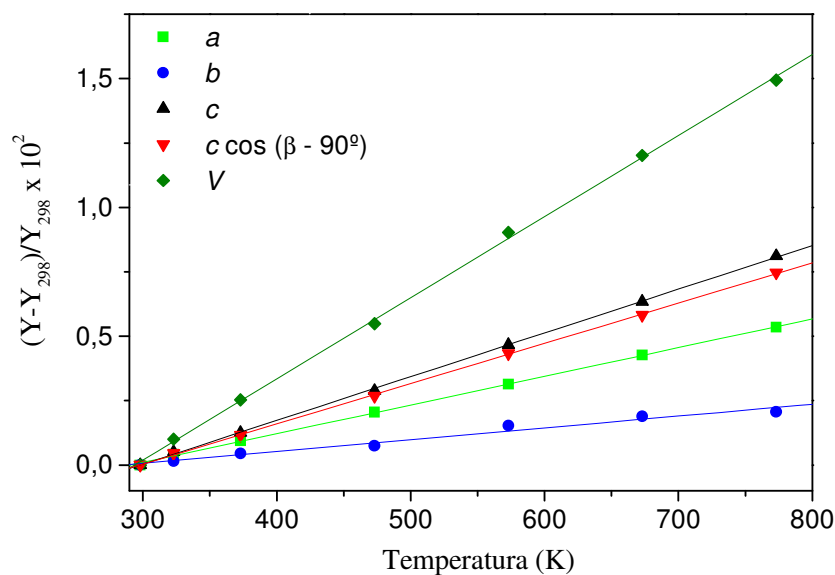


Figura 3.9 Evolución térmica de los parámetros de celda del KLuW hasta 773K

El coeficiente de expansión lineal en una dirección cristalográfica determinada viene dado por la expresión  $\alpha = (\Delta L / \Delta T) / L$  donde L es el parámetro a 25°C y  $\Delta L$  es el incremento de dicho parámetro cuando la temperatura varía  $\Delta T$ . La relación lineal entre  $(\Delta L / L)$  y la temperatura en las diferentes direcciones nos dará un valor de la pendiente el cual se corresponderá con el valor del coeficiente de expansión térmica lineal. Los valores obtenidos para el KLuW junto con los obtenidos previamente para el KYW y el KYbW se detallan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Coeficientes del tensor de expansión térmica lineal en el sistema cristalográfico

$X_1//a, X_2//b, X_3//c^*$

	$\alpha_{100} 10^{-6}(\text{K})^{-1}$	$\alpha_{010} 10^{-6}(\text{K})^{-1}$	$\alpha_{001} 10^{-6}(\text{K})^{-1}$	$\alpha_{c^*} 10^{-6}(\text{K})^{-1}$	$\alpha_v 10^{-6}(\text{K})^{-1}$
KYW <sup>[21]</sup>	11.0	1.9	17.8	15.3	28.3
KYbW <sup>[21,22]</sup>	10.5	2.6	16.3	14.9	26.9
KLuW	10.6	3.3	16.3	15.1	29.2

A partir de estos resultados podemos obtener el tensor de expansión térmica lineal en el sistema cristalográfico  $X_1//a, X_2//b, X_3//c^*$

Para obtener el tensor de dilatación térmica en el sistema principal  $X'_1 X'_2 // b X'_3$  se diagonalizan los tensores obtenidos anteriormente. En cristales monoclinicos, con  $\beta > 90^\circ$ , el eje principal  $b$  siempre coincide con el eje de simetría. En este estudio este eje se corresponde con el coeficiente térmico de expansión lineal de menor valor. Los tensores de expansión térmica lineal diagonalizados son

$$\alpha_{ijKYW} = \begin{pmatrix} 8.3 & 0 & 0 \\ 0 & 1.9 & 0 \\ 0 & 0 & 18.0 \end{pmatrix} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{ijKYbW} = \begin{pmatrix} 8.72 & 0 & 0 \\ 0 & 2.57 & 0 \\ 0 & 0 & 16.68 \end{pmatrix} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{ijKLuW} = \begin{pmatrix} 8.98 & 0 & 0 \\ 0 & 3.35 & 0 \\ 0 & 0 & 16.72 \end{pmatrix} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

El eje principal con una expansión máxima,  $X'_3$ , se encuentra rotando un ángulo  $\delta$  en sentido contrario a las agujas del reloj respecto el eje de simetría  $c$ , con el eje  $b$  positivo (mirando hacia nosotros). El eje principal con una expansión media,  $X'_1$ , se encuentra a un ángulo  $\rho$  rotando en sentido de las agujas del reloj respecto al eje de simetría  $a$  (figura 3.10).

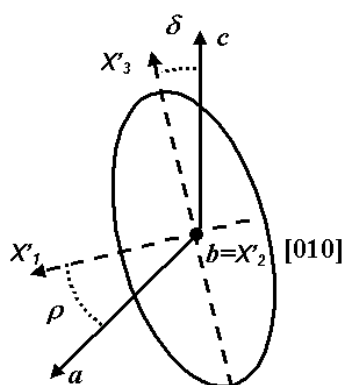


Figura 3.10 Elipse de expansión térmica en el sistema principal  $X'_1, X'_2//b, X'_3$

Los valores de los ángulos entre  $a$  y  $X'_1$  (ángulo  $\rho$ ) y entre  $c$  y  $X'_3$  (ángulo  $\delta$ ) se encuentran detallados en la tabla 3.9, para cada uno de los tres compuestos, KYW, KYbW y KLuW

Tabla 3.9 Ángulo  $\rho$  entre  $a$  y  $X'_1$  y  $\delta$  entre  $c$  y  $X'_3$ .

	$\rho^\circ$	$\delta^\circ = (\beta - 90^\circ) - \rho$
KYW	32.18	8.57
KYbW	28.70	12.00
KLuW	27.24	13.51

Si comparamos la anisotropía térmica de expansión lineal de los tres KREW (RE=Y,Yb,Lu) estudiados, utilizando la relación  $\alpha_{33}/\alpha_{11}$ , sobre la cara {010} vemos que la anisotropía decrece a medida que aumenta el peso atómico de RE. Por tanto, el KLuW será el que tenga una anisotropía menor sobre la cara {010} lo que implica que tendrá una menor probabilidad de fractura cuando se someta a elevadas temperaturas.

### 3.1.4.- VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DEL KYW Y EL KLuW CON EL DOPAJE DE ITERBIO

Además de estudiar el efecto de la temperatura también hemos determinado el efecto del dopaje con iterbio sobre la estructura cristalina de la matriz.

Los cristales estudiados son los crecidos con porcentajes de iterbio en solución substituyendo al Y o al Lu de 0, 5, 10, 20, 50 y 100% molar (tanto para la matriz de KYW, como para la de KLuW). Se ha escogido ese rango porque se pretenden crecer epitaxias con todas esas concentraciones.

Los parámetros de celda se han calculado, igual que en el caso anterior, a partir de difracción de rayos X de polvo. Las condiciones experimentales utilizadas para obtener los difractogramas han sido un barrido de ángulos de  $2\theta = 10-70^\circ$ , con un incremento de intervalo de  $\Delta\theta = 0.02^\circ$  y un tiempo de medida en cada intervalo de  $st = 16$  s. Los perfiles de difracción se han ajustado mediante el Fullprof.

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestran los resultados obtenidos para el KYW y el KLuW respectivamente.

*Tabla 3.10 Evolución de los parámetros de celda del KYW con la concentración de Yb*

% [Yb] <sub>sol</sub>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
0	10.6313(4)	10.3452(6)	7.5547(3)	130.752(2)	629.44(5)
5	10.6250(5)	10.3380(5)	7.5475(3)	130.745(2)	628.09(5)
10	10.6239(5)	10.3326(5)	7.5448(3)	130.745(3)	627.48(5)
20	10.6200(6)	10.3213(6)	7.5382(4)	130.744(3)	625.98(6)
50	10.6098(5)	10.2952(5)	7.5223(4)	130.751(3)	622.45(5)
100	10.6003(12)	10.2673(12)	7.5066(8)	130.766(6)	618.78(12)

Tabla 3.11 Evolución de los parámetros de celda del KLuW con la concentración de Yb

% [Yb] <sub>sol</sub>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
0	10.5898(5)	10.2362(5)	7.4963(3)	130.745(2)	615.64(5)
5	10.5932(4)	10.2407(4)	7.4985(3)	130.740(2)	616.33(4)
10	10.5928(3)	10.2417(3)	7.4987(2)	130.743(2)	616.37(3)
20	10.5947(3)	10.2457(3)	7.5002(2)	130.746(2)	616.80(3)
50	10.5964(4)	10.2551(3)	7.5025(2)	130.753(2)	617.60(4)
100	10.6003(12)	10.2673(12)	7.5066(8)	130.766(6)	618.78(12)

Estos valores se encuentran representados en las figuras que se muestran a continuación (figuras 3.11 y 3.12).

A partir de la figura 3.11 observamos que los tres parámetros de celda del KYW disminuyen a medida que la concentración de iterbio en solución aumenta, existiendo, por tanto, una compresión global de la celda unidad. El parámetro de celda que se ve más afectado al aumentar la concentración de Yb es el parámetro b, mientras que el parámetro a es el menos influenciado.

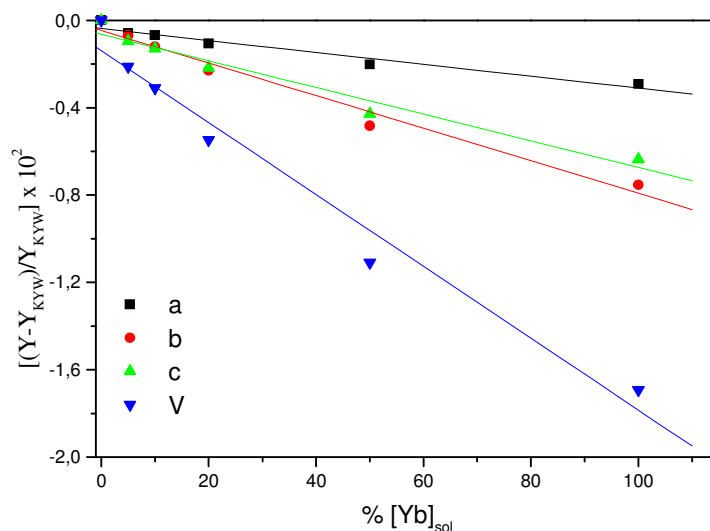


Figura 3.11 Evolución de los parámetros de celda del KYW al aumentar la concentración de Yb en solución

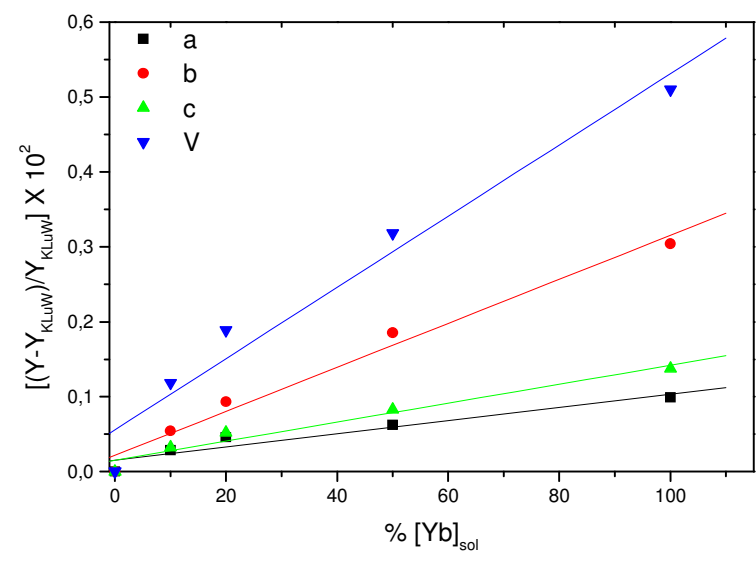


Figura 3.12 Evolución de los parámetros de celda del KLuW al aumentar la concentración de Yb en solución

A partir de la figura 3.12, vemos que en el caso del KLuW se da un efecto contrario al del KYW, ya que en este caso existe un aumento de los valores de los tres parámetros de celda, y por tanto, también del volumen de la celda unidad, al aumentar la sustitución de Lu por Yb. Este aumento era predecible, ya que el radio iónico del iterbio es ligeramente superior al del lutecio, lo que provoca una expansión de la celda para permitir que el Yb pueda formar parte de ella. Esta expansión es muy pequeña, ya que las diferencias de radio iónico entre el iterbio y el lutecio también lo son<sup>[20]</sup>. El parámetro b, igual que pasaba en el KYW, es el que se ve más afectado por el incremento de la concentración de iterbio, seguido del parámetro c y el a.

Si comparamos los valores de las diferencias, en valor absoluto, entre los parámetros de celda del Yb:KYW/KYW y los de Yb:KLuW/KLuW comprobamos que son menores para el KLuW, lo que implica que las diferencias estructurales entre el sustrato y la capa serán menores cuando estemos trabajando con la matriz de KLuW.

### 3.2.- MORFOLOGÍA DEL KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Y EL KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

La forma externa de los cristales depende de su estructura interna, es decir, de factores como el grupo espacial de simetría al que pertenecen, los parámetros de celda y posiciones atómicas. Las condiciones experimentales del crecimiento, como velocidad de enfriamiento, composición de la solución, gradiente de temperatura, hidrodinámica de la solución, impurezas..., también influirán en la morfología de los cristales. Las caras que se manifestarán en la morfología externa del cristal serán aquellas que tengan velocidades de crecimiento relativas más pequeñas.

En la representación de la morfología externa de un cristal se pueden ver es un conjunto de caras planas que forman un poliedro. Cada una de las caras que aparecen en el cristal tiene unos índices de Miller, (hkl).

Para representar la morfología de los cristales tendremos en cuenta su estructura cristalina y a partir de la ley de Donnay-Harker<sup>[23,24]</sup> relacionaremos la importancia de una forma cristalina {hkl} del cristal con el espaciado que hay entre planos consecutivos de una misma familia, d<sub>hkl</sub>. Siguiendo esta ley podemos decir que las caras con más probabilidad de aparecer en el cristal serán aquellas que tengan un espaciado d<sub>hkl</sub> más grande<sup>[25]</sup>. Por tanto lo primero que hacemos para estudiar la morfología es calcular los espaciados teniendo en cuenta la siguiente expresión

$$d_{hkl} = 1 / |r_{hkl}^*|$$

donde

$$|r_{hkl}^*| = \sqrt{(h\bar{a}^* + kb^* + l\bar{c}^*)(h\bar{a}^* + kb^* + l\bar{c}^*)}$$

Una vez calculados los espaciados también hemos de considerar las extinciones sistemáticas debidas al grupo espacial. En nuestro caso serán debidas al hecho de tener un plano de desplazamiento tipo *c* y por tener una celda centrada C.

En el equilibrio, la energía superficial total tiene que ser mínima. Esta se define como:

$$\Phi_i = \sum_i \gamma_i S_i$$

donde  $\gamma_i$  es la energía específica de la superficie, *i* es cada una de las caras del cristal y  $S_i$  es el área de la superficie de la cara. Según el teorema de Wulff la energía específica de cada cara es proporcional a la distancia,  $h_i$ , que hay entre la cara y un punto genérico, P, dentro del cristal,

medida perpendicularmente a la cara. La distancia,  $h_i$ , correspondiente a cada cara es proporcional a la inversa de su espaciado  $d_{hkl}$ , por tanto:

$$h_i \propto \frac{1}{d_{hkl}}$$

Las caras que aparecen en la morfología son las caras más densas. La cara con menor energía específica será la que tenga un espaciado  $d_{hkl}$  más grande y será la que presentará un mayor desarrollo en la forma externa del cristal.

En la tabla 3.12 se puede ver la lista de formas cristalinas  $\{hkl\}$  para el KYW y el KLuW ordenados de mayor a menor espaciado.

El hábito cristalino de los cristales de  $KY(WO_4)_2$  obtenidos en el laboratorio es el, representado en la figura 3.13a utilizando el programa Shape<sup>[26]</sup>. Los cristales obtenidos muestran principalmente las caras  $\{110\}$ ,  $\{-111\}$ ,  $\{010\}$  y  $\{310\}$ . A partir de la tabla 3.12 vemos que las caras  $\{110\}$ ,  $\{-111\}$ ,  $\{010\}$  son precisamente las que tienen un espaciado mayor. Otras caras como la  $\{100\}$ , que también tiene un espaciado grande, no aparecen en la morfología externa, y sin embargo aparecen las  $\{310\}$ . Por otro lado, observamos que el hábito cristalino de los cristales de KLuW, crecidos bajo idénticas condiciones, es ligeramente diferente respecto al del KYW ya que las caras  $\{110\}$  presentan un mayor desarrollo en detrimento de las caras  $\{310\}$  y  $\{010\}$ . Las caras  $\{-111\}$  también tienen un área relativa menor (figura 3.13b).

*Tabla 3.12 Relación de formas cristalinas  $\{hkl\}$  observadas, ordenadas según el correspondiente valor de  $d_{hkl}$*

$\{hkl\}$	KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $d_{hkl}$ (nm)	KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $d_{hkl}$ (nm)
(110)	0.7533	0.6308
(-111)	0.6090	0.6028
(010)	0.5173	0.5107
(021)	0.3838	0.3797
(-221)	0.3703	0.3669
(130)	0.3170	0.3140
(310)	0.2598	0.2586

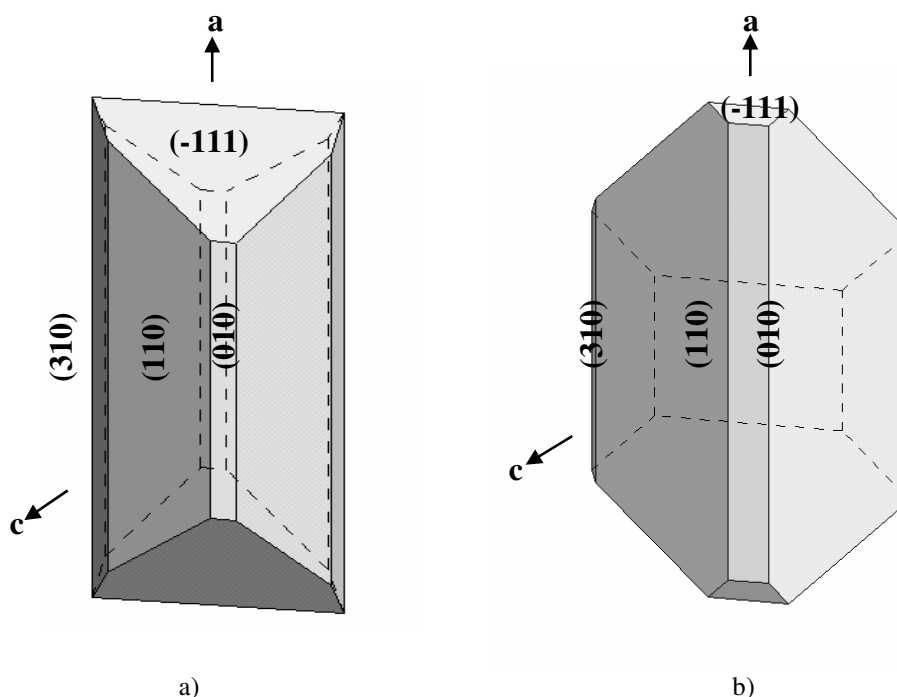


Figura 3.13 Representación morfológica de a) KYW y b) KLuW.

Por tanto, a pesar de que tanto la ley de Donnay -Harker como el teorema de Wulff son muy útiles para obtener una primera aproximación a la morfología cristalina, no son suficientes para poder explicar las diferencias entre materiales tan similares, como es el caso del KYW y el KLuW.

Otra teoría complementaria, que permite estudiar la morfología cristalina es la de Hartman Perdock. Según esta teoría, la morfología externa de un cristal esta gobernada por la estabilidad energética de sus caras. Las caras paralelas a planos que contengan cadenas periódicas de enlaces fuertes, llamadas *Periodic Bond Chain* (PBC)<sup>27</sup>, serán las que tengan mayor estabilidad morfológica. Para definir una cadena de enlaces fuertes, tenemos en cuenta que cada cristal tiene un número finito de enlaces. El proceso de cristalización tiene lugar mediante la formación consecutiva de enlaces entre moléculas o unidades de cristalización. Estos enlaces se van repitiendo en el cristal a lo largo de una dirección determinada  $\langle uvw \rangle$  dando lugar a los PBCs. Para definir un PBC únicamente se tienen en cuenta las interacciones de la primera esfera de

coordinación. Mediante esta teoría podemos clasificar las caras de un cristal en: caras F, que contienen dos o más PBCs, caras S, que contienen un PBC, y caras K, que no contienen ningún PBC. Los tres tipos de caras tienen mecanismos de crecimiento diferentes siendo las caras F, que crecen mediante un mecanismo capa a capa, las que tienen crecimiento más lento y las que por tanto serán más importantes en el cristal. Las caras S crecen mediante un mecanismo de nucleación bi-dimensional y podrían estar presentes en el cristal, aunque su importancia será menor que la de las caras F. Las caras K son las que tienen un crecimiento más rápido y por tanto no estarán presentes en la morfología del cristal.

A pesar de que las caras F son las que aparecerán en el cristal su desarrollo respecto a otras caras F dependerá de la fuerza de los PBCs que contiene. Las caras que tienen un PBC más fuerte son las que tienen una mayor importancia morfológica en el cristal. Cuanto más débil es el PBC mayor será la densidad de rincones producidos por nucleaciones en los bordes o por fluctuaciones estadísticas.

Para estudiar la morfología del  $KY(WO_4)_2$  y el  $KLu(WO_4)_2$  hemos de determinar cuales son las direcciones de enlaces fuertes en la estructura y cuales son las caras que los contienen. En la tabla 3.13 se muestran las caras  $\{hkl\}$  y los PBCs que contienen.

Tabla 3.13 Caras  $\{hkl\}$  y PBCs que contienen cada una de ellas

{hkl}	PBC		
(110)	[001]	[-110]	[1-12]
(-111)		[-1-10]	[101] [1-12]
(010)	[001]		[101]
(021)			[1-12]
(-221)		[-1-10]	
(130)	[001]		
(310)	[001]		

A partir de la tabla podemos ver que las caras  $\{110\}$ ,  $\{-111\}$  y  $\{010\}$  son caras que contienen dos o más PBCs por lo que en principio son caras que esperamos aparezcan en el cristal. Las caras  $\{021\}$   $\{-221\}$ ,  $\{130\}$  y  $\{310\}$  son caras S, formadas por un único PBC, por lo que es menos probable que aparezcan en el cristal.

Si comparamos la teoría de Donnay Harker con la teoría de Harman vemos que caras como la {100} que en principio cabría esperar que aparecieran en la morfología externa del cristal por su elevado espaciado, son caras que no contienen ningún PBC, por lo tanto caras K de crecimiento rápido.

Estos métodos, aunque son de gran ayuda para estudiar la morfología de los cristales, no siempre permiten estudiar diferencias morfológicas entre compuestos isoestructurales como los nuestros. Para ello serían necesarios estudios complementarios sobre energías superficiales y cinéticas de crecimiento, medidas de viscosidad de la solución, etc.

## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> S.V. Borisov, R.F. Kletsova, *Sov. Phys. Cryst*, **13**, 3, 420, (1968).
- <sup>2</sup> P.V. Klevtsov L.P. Kozeeva, R.F. Klevtsova, *Isvv. Aak. Nauk. Neorg. Mat.* **4**, 1147, (1968).
- <sup>3</sup> T. Hanh (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht, (1992).
- <sup>4</sup> G. Wang, Z. Luo, *J. Crystal Growth*, **102**, 7650, (1990).
- <sup>5</sup> G. Metrat, M Boudeulle, N. Mulhstein, A. Brenier, G. Boulon, *J. Crystal Growth*, **197**, 883, (1999).
- <sup>6</sup> V.S. Mironov, L.E. Li, *J. Alloys and Compounds*, **279**, 83, (1998).
- <sup>7</sup> P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva, *Sov. Phys. Dokl.*, **4**, 185, (1969).
- <sup>8</sup> P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva, L.Y. Kharchenko, *Kristallografiya* **20**, 1210, (1975).
- <sup>9</sup> L.I. Yudanov, O.G. Potapova, A.A Pavlyuk, *Inorganic Materials*, **23**, 1657, (1987).
- <sup>10</sup> A.A. Kaminskii, K. Ueda, H. Eichel, J. Findeisen, S. Bagayev, F. Kuznetsov, A. Pavlyuk, G. Boulon, F. Bourgeois, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 923, (1998).
- <sup>11</sup> G.M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97* University of Göttingen, Germany (1997).
- <sup>12</sup> M.C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, X. Solans, F. Díaz and M. Aguiló, *J. Appl. Crystallography*, **34**, 1, (2001).
- <sup>13</sup> M.T. Borowiec, A. Majchrowski, V. Domuchowski, V.P. Dyakonov, E. Michalski, T. Zayarniuk, J. Zmija, H. Szymczak, *Proc. SPIE*, pp. 5136, (2003).
- <sup>14</sup> M.T. Borowiec, A. Watterich, T. Zayarnuk, V.P. Dyakonov, A. Majchorowski, J. Zmija, M. Baranski, H. Szymczak, *J. Appl. Spectroscopy*, **70**, 7, (2003).
- <sup>15</sup> L. Macalik, J. Lanuza, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, *Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **55**, 251, (1999).
- <sup>16</sup> R.F. Kletsova, L.M. Volkova, *Soviet Physics Crystallography*, 751, (1973).
- <sup>17</sup> Y. Terada, K. Shimanura, T. Fukuda, *J. Alloys and Compounds*, **277**, 697, (1998).
- <sup>18</sup> J. Hanuza, L. Macalik, *spectrochimica acta*, **43**, 3, 361, (1987).
- <sup>19</sup> J.J. Carvajal, J. L. García-Muñoz, R. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, X. Solans, F. Díaz, M. Aguiló, *Chem. Materials*, **15**, 2338, (2003).
- <sup>20</sup> R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751, (1976)
- <sup>21</sup> M.C. Pujol X. Mateos, R. Solé J. Massons, Jna. Gavalda, F. Díaz, M. Aguiló, *Mat. Science Forum*, **378**, 710, (2001).

- 
- <sup>22</sup> M.C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavaldà, X. Solans, F. Díaz, M. Aguiló, J. Appl. Cryst. **35**, 108, (2002)
- <sup>23</sup> J.D. H. Donnay, D. Harker, Am. Mineralogist, **22**, 446, (1937).
- <sup>24</sup> J.D.H. Donnay, G. Donnay, Compt. Rend, **252**, 908, (1961).
- <sup>25</sup> P. Hartman., Crystal Growth: an Introduction, 367, (1973).
- <sup>26</sup> E.Dowty, Shape for windows Version 5.0.1 (1995).
- <sup>27</sup> P. Hartman, W.G. Perdok, Acta Crystallogr. **8**, 49, (1955).



## CAPÍTULO 4



El objetivo de este capítulo ha sido el estudio de las condiciones de crecimiento que nos permitan obtener substratos de elevada calidad para posteriormente obtener capas epitaxiales que contengan iones activos en emisión láser. El método de crecimiento utilizado ha sido el *Top Seeded Solution Growth- Slow Cooling* (TSSG). Una vez obtenidos los substratos estudiaremos la calidad superficial de las caras que forman su morfología y el proceso de preparación al que se someten algunos de ellos, antes de ser utilizados en el crecimiento epitaxial.

## ÍNDICE

4.1.- Crecimiento cristalino de substratos de KREW (RE=Y, Lu)	89
4.1.1.- Solvente y curva de solubilidad	90
4.1.2.- Método de obtención de KREW (RE=Y, Lu) mediante <i>Top Seeded Solution Growth -Slow Cooling</i>	93
4.2.- Caracterización cualitativa y preparación de los substratos para el crecimiento epitaxial	98
4.2.1.- Substratos en volumen	99
4.2.2.- Substratos en forma de lámina	100
Bibliografía	101

#### 4.1.- CRECIMIENTO CRISTALINO DE SUBSTRATOS DE KREW (RE=Y, Lu)

Algunos de los compuestos pertenecientes a la familia de los tungstatos dobles de potasio y tierra rara,  $KRE(WO_4)_2$ , presentan una transición de fase antes de fundir, siendo la fase de baja temperatura, con una estructura monoclinica, la que presenta interés como matriz láser. Para la obtención de la fase de baja temperatura, los métodos de crecimiento a partir del fundido estequiométrico no son adecuados y por eso, se utilizan métodos de crecimiento a partir de solución.

La transición de fase del KYW tiene lugar a una temperatura de  $1014\ ^\circ C^{[1,2]}$  mientras que su fusión ocurre a  $1050\ ^\circ C^{[3]}$ . El KYW fue sintetizado por primera vez en 1962 a partir de una solución con  $K_2W_2O_7^{[4]}$ . Posteriormente, se han desarrollado diversas metodologías para poder obtener cristales de mejor calidad, todas ellas basadas en el crecimiento a partir de solución a alta temperatura, debido a que permiten el crecimiento de cristales de KYW a temperaturas inferiores a la de su transición de fase.

En el caso del KLuW, la transición de fase se encuentra a una temperatura de  $1025\ ^\circ C^{[3]}$  mientras que la de fusión es de  $1090\ ^\circ C^{[5]}$ . Ambas temperaturas son superiores a las del KYW. El KLuW fue obtenido por primera vez en 1968 por Klevsov et al <sup>[1]</sup>, y igual que en el caso del KYW, el método de crecimiento utilizado fue el de solución a alta temperatura.

Algunas de las metodologías más utilizadas en la bibliografía para la obtención de KYW y KLuW son:

*Induced Nucleated Floating Crystal Method* <sup>[6,7]</sup>. Esta metodología parte de una solución a alta temperatura en la que se crea una sobresaturación local temporal que provoca una nucleación en la superficie. El cristal flotante se mantiene en la superficie de la solución debido a la tensión superficial. Mediante esta técnica no se obtienen cristales de gran tamaño ya que estos caerían al fondo del crisol debido a la mayor densidad del cristal respecto a la de la solución.

*Bridgman-Stockbarger Method* <sup>[8]</sup>. Esta técnica se caracteriza por el movimiento vertical del crisol, con la solución, en el interior de un horno vertical, con un perfil térmico adecuado. De esta manera se consigue la sobresaturación deseada. En algunos casos en que las vibraciones sean muy importantes para el cristal, también se realiza el crecimiento de forma inversa, es decir, manteniendo fijo el crisol y moviendo el horno. En esta técnica normalmente se utilizan gérmenes para iniciar el proceso de crecimiento.

*Top Seeded Solution Growth (TSSG) o Modified Czochralski technique*<sup>[9,10]</sup>. Esta metodología es la más utilizada en la bibliografía para la obtención de cristales de KYW y KLuW, ya que permite obtener cristales de gran tamaño y de elevada calidad. En algunas ocasiones se ha desarrollado esta técnica dotando al cristal de una velocidad vertical de extracción durante el crecimiento<sup>[11]</sup>. En el caso de realizar las experiencias sin extracción lenta de los cristales es posible obtener cristales con una morfología característica, por lo que la orientación del cristal para posteriores aplicaciones resulta más fácil<sup>[12]</sup>.

El método elegido en este trabajo para el crecimiento de los substratos, ya sean de KYW o de KLuW, ha sido el TSSG.

#### 4.1.1.- SOLVENTE Y CURVA DE SOLUBILIDAD

La primera etapa del proceso de crecimiento a partir de solución, como ya se ha dicho anteriormente, consiste en la elección de un solvente idóneo para crecer nuestro material, así como el estudio de las condiciones experimentales más adecuadas.

Los solventes utilizados en la bibliografía para la obtención de tungstatos son, normalmente, compuestos estables pertenecientes al diagrama binario  $K_2O-WO_3$ <sup>[13,14,15]</sup> y más concretamente el  $K_2WO_4$ <sup>[9,10]</sup> o el  $K_2W_2O_7$ <sup>[4,16]</sup>. En el crecimiento de cristales de KYW utilizando  $K_2WO_4$  y las condiciones experimentales detalladas en la bibliografía se ha visto que la homogeneización de la solución es lenta y que existen problemas en la fase de crecimiento, por lo que los cristales que se obtienen a menudo presentan algunas inclusiones<sup>[10,17]</sup>. Con el fin de obtener cristales de mejor calidad y de mayor tamaño, se han realizado algunos estudios en los que el solvente  $K_2WO_4$  se ha mezclado con KF<sup>[18,19]</sup>. El papel que juega el KF es el de mejorar algunas de las propiedades de la solución, como la viscosidad, para poder obtener cristales libres de inclusiones. Como desventaja de utilizar esta mezcla está la presencia en la solución de iones F<sup>-</sup> ajenos al cristal, los cuales podrán introducirse en él en forma de impureza modificando algunas de sus propiedades.

Por el contrario, el  $K_2W_2O_7$  permite el crecimiento a temperaturas más bajas, no da problemas en la fase de homogeneización, tiene una baja viscosidad y además no introduce iones extraños en la estructura cristalina<sup>[20]</sup>. Debido a todas estas propiedades, en este trabajo se ha escogido el  $K_2W_2O_7$  como solvente para el crecimiento de los substratos.

Una vez escogido el solvente, es necesario estudiar la curva de solubilidad de los sistemas KYW-K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y KLuW- K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Dicho estudio ha sido previamente realizado y publicado para el KYW<sup>21</sup> por nuestro grupo, aunque durante este trabajo se ha completado con el estudio de soluciones más diluidas. La curva de solubilidad del KLuW ha sido determinada durante la elaboración de esta tesis.

El equipo instrumental utilizado para este estudio es el ya descrito anteriormente en el capítulo 2.1. Las soluciones, con un peso aproximado de 20-30 g, se han preparado en un crisol cónico de 25 cm<sup>3</sup>. Los reactivos utilizados son Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el estudio de la curva de solubilidad del KYW y Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para la curva de solubilidad del KLuW, siendo todos ellos de elevada pureza. Las soluciones, introducidas en el horno, se han homogeneizado durante 5-7 h a una temperatura 50 K superior a la temperatura de saturación esperada. Una vez homogénea, la solución se ha enfriado rápidamente unos 20-30 K y a continuación se ha realizado un enfriamiento más lento, 5 K cada 30 min, hasta la aparición de los primeros cristales sobre un hilo de platino introducido en la solución. Una vez han aparecido los primeros cristales aumentamos lentamente la temperatura de la solución hasta que observamos que inician su disolución. Mediante este método se consigue determinar la temperatura de saturación, T<sub>s</sub>, para cada composición del sistema. Las curvas de solubilidad de ambos compuestos, KYW y KLuW, en el solvente K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> están representadas en la figura 4.1.

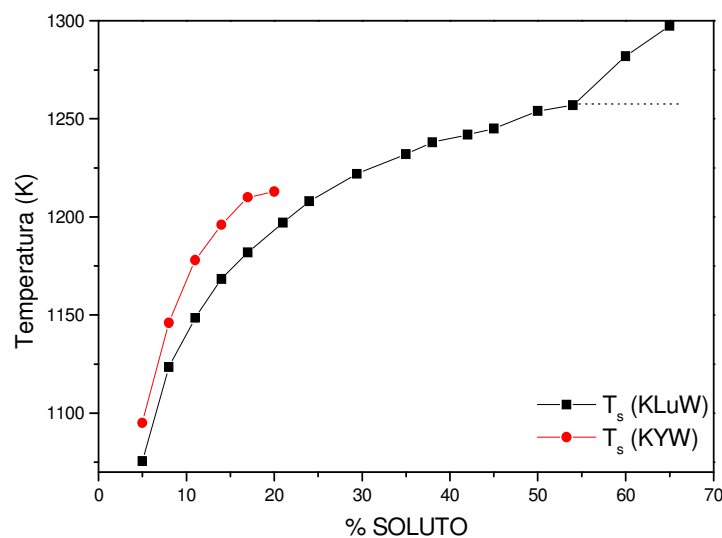


Figura 4.1 Curvas de solubilidad del KYW y el KLuW en el solvente K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Una vez determinada la  $T_s$  disminuimos la temperatura unos 5-10 K, a un ritmo de 0.5-1 K/h, para crecer un poco más esos cristales y poder estudiarlos. Estas experiencias se han repetido sucesivamente cambiando la composición de la solución.

La primera observación de los cristales se realiza a simple vista y se completa con el microscopio óptico para obtener información sobre su morfología. La identificación de la fase se ha realizado mediante difracción de rayos X en polvo.

En la curva de solubilidad del KYW el límite superior estudiado viene determinado por la baja pendiente de la curva para concentraciones de soluto superiores a un 18 %. Una pendiente pequeña comporta que pequeñas variaciones de temperatura den lugar a importantes variaciones en la sobresaturación de la solución, y por tanto en la cantidad de material cristalizado. Se ha comprobado que en todo el rango estudiado, comprendido entre un 2 y un 20 %, la fase que se obtiene es la monoclinica. La región más adecuada para el crecimiento de los substratos será la de concentraciones de soluto comprendidas entre un 10-15 % molar, ya que es en esa zona donde se llega a un compromiso entre velocidades de crecimiento y un mayor control de la sobresaturación de la solución.

En el caso de la curva de solubilidad del KLuW el límite superior estudiado ha sido determinado por la aparición de la fase de alta temperatura. Si comparamos las dos gráficas vemos que ambas son bastante similares, en cuanto a forma se refiere, por lo que para obtener los cristales de KLuW trabajaremos en la misma región que para la obtención de KYW. Por otro lado, al comparar las temperaturas de saturación de ambas soluciones, con un mismo porcentaje de soluto, vemos que estas son inferiores en el caso del KLuW, permitiendo, por tanto, que el crecimiento de KLuW se realice a temperaturas más bajas que el de KYW. El crecer a temperaturas más bajas favorece que haya una disminución de la evaporación del solvente y además, también se disminuye el estrés térmico del cristal.

#### 4.1.2- MÉTODO DE OBTENCIÓN DE KREW (RE=Y, Lu) MEDIANTE *TOP SEEDED SOLUTION GROWTH -SLOW COOLING*

A partir del estudio de la curva de solubilidad elegimos la composición de la solución de crecimiento, que será la formada por un 12% de soluto, KYW o KLuW, y un 88 % de solvente,  $K_2W_2O_7$ , con una  $T_s$  esperada de unos 1188-1193 K para el KYW y de unos 1158-1163 K para el KLuW.

Los reactivos, en las proporciones adecuadas para obtener unos 200 g de solución, se han mezclado en un crisol cilíndrico de platino de capacidad 125 cm<sup>3</sup> (tabla 4.1). El crisol se ha situado en el interior del horno de manera que quede bien centrado. La solución formada se ha mantenido a una temperatura de unos 50 K por encima de la temperatura de saturación esperada durante unas 10 h para conseguir su homogeneización. Una vez comprobado que la solución es homogénea, disminuimos la temperatura hasta llegar a tan solo unos grados por encima de la  $T_s$  esperada.

*Tabla 4.1 Composición de la solución formada por 12% soluto y 88% solvente*

Compuesto	Moles solvente	Moles soluto	% molar total
K <sub>2</sub> O	0.32	0.0218	31.3
WO <sub>3</sub>	0.64	0.0872	66.6
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.0218	2

El perfil térmico axial de la solución, medido con un termopar a una temperatura cercana a la de saturación, se muestra en la figura 4.2. Como se puede observar en dicha figura, la diferencia de temperatura entre la superficie y el fondo de la solución es de 4-5 K, siendo el fondo el que tiene una temperatura superior. Esto favorecerá que el crecimiento tenga lugar en la superficie de la solución. Además esta diferencia de temperaturas también favorece procesos convectivos en el interior de la solución que facilitarán su homogeneización y el transporte de masa hacia la interfase de crecimiento. Por otro lado, el gradiente térmico (en nuestro caso del orden de 1 K/cm) no debe ser demasiado grande para evitar la formación de defectos y dislocaciones en el cristal, que se podrían producir como consecuencia de las oscilaciones térmicas que se generan en la superficie de la solución.

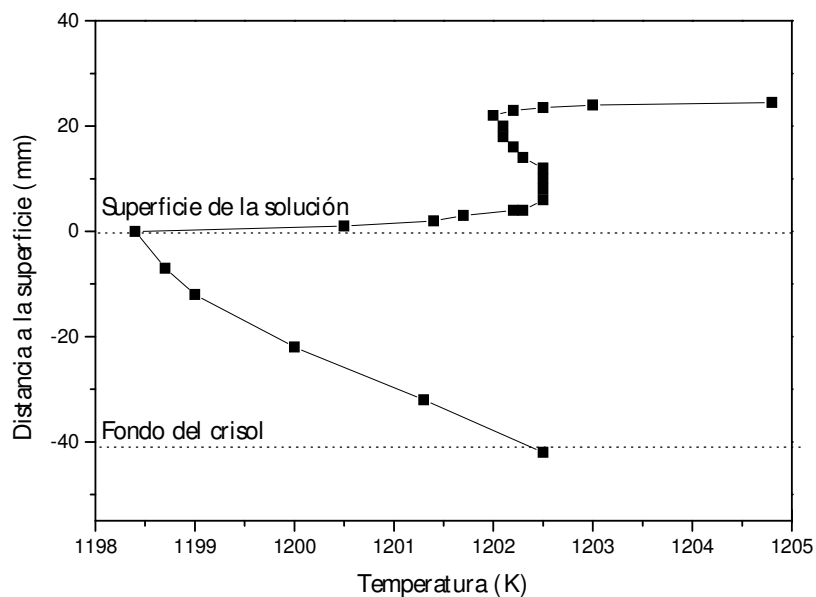


Figura 4.2 Variación axial de temperatura en la solución

Con el objetivo de realizar crecimientos simultáneos de sustratos de pequeñas dimensiones, atamos tres gérmenes a un soporte de platino de manera que queden situados a 10 mm del eje de rotación y formando un ángulo de 120° entre ellos (fig 4.3 a). Dichos sustratos serán utilizados para estudiar el crecimiento epitaxial sobre las diferentes caras cristalinas. Los gérmenes se han puesto en contacto con la superficie de la solución de manera que la caña de alúmina, con el soporte de platino, quede lo más centrada posible respecto al crisol. Después hemos iniciado el proceso de *seeding*, que consiste en medir la temperatura de saturación de la solución mediante la observación del crecimiento o disolución de cada uno de los gérmenes en función de la temperatura. Los gérmenes utilizados en todas las experiencias de crecimiento han sido gérmenes de KYW o KLuW sin dopar, cortados y orientados en una dirección cristalográfica determinada. Una vez determinada la  $T_s$  se ha empezado el crecimiento de los cristales enfriando la solución a una velocidad de 0.05 °C/h durante 5 K

Durante el crecimiento, los gérmenes se han mantenido en rotación a una velocidad angular de 40 rpm. Mediante la rotación se favorece que el aporte de unidades de crecimiento

hacia los gérmenes se realice de forma simétrica, ayudando también a la homogeneización de la solución, sobre todo en estadios avanzados del crecimiento<sup>[22]</sup>.

Una vez finalizado el crecimiento, sacamos los cristales de la solución hasta que observamos que pierden el contacto con ella. Seguidamente, enfriamos el horno a una velocidad de 50 K/h hasta temperatura ambiente, manteniendo los cristales en la misma posición. De esta manera evitamos la formación de grietas en los cristales, que se producirían como consecuencia del choque térmico debido a la diferencia de temperaturas entre el interior del horno y el exterior.

Generalmente los cristales obtenidos son transparentes y de elevada calidad, libres de defectos macroscópicos o inclusiones. El tamaño de los cristales obtenidos es de entre  $3 \times 3 \times 6$  y  $5 \times 5 \times 9$  mm<sup>3</sup> en las direcciones cristalográficas **a**, **b** y **c** respectivamente (fig. 4.3 b).



Figura 4.3 a) Gérmenes de  $KYW$  en dirección cristalográfica **b** atados a un soporte de  $Pt$  unido a una caña de alúmina, b) Substratos de  $KYW$  crecidos en la dirección cristalográfica **b**

En la figura 4.4 se ha representado gráficamente la variación de la temperatura con el tiempo a lo largo de todo el proceso de crecimiento de los substratos.

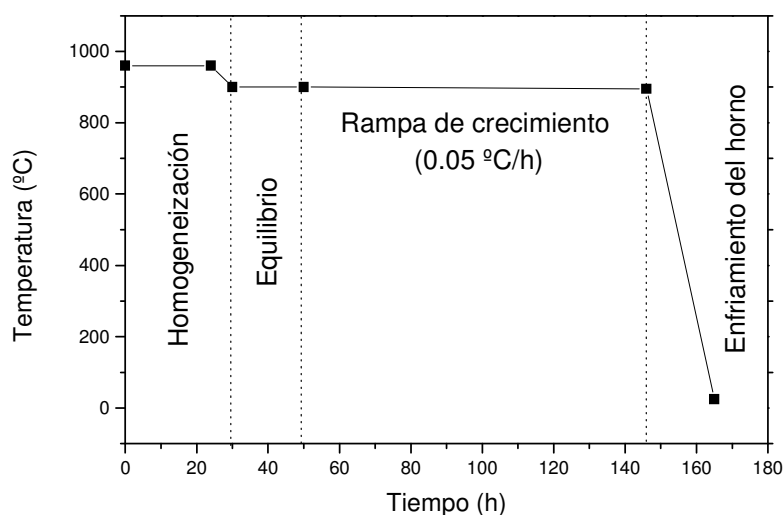
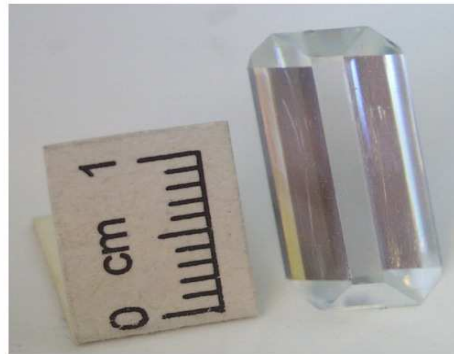


Figura 4.4 Representación gráfica de la relación temperatura-tiempo a lo largo del proceso de crecimiento

Para obtener cristales de mayor tamaño también hemos realizado experiencias en las que únicamente se ha crecido un cristal. En este caso se utiliza un único germen que se sitúa en el centro de la superficie de la solución, ya que es la zona donde la temperatura es más baja y nos permitirá localizar el crecimiento sobre el germen. El procedimiento seguido en este caso es el mismo que el descrito anteriormente con la única diferencia de que el crecimiento se prolonga durante más tiempo, 10-12 días, para obtener cristales más grandes. Estos cristales de mayor tamaño serán posteriormente cortados en forma de láminas, para realizar estudios de crecimiento epitaxial sobre una dirección cristalográfica concreta.

La orientación de los gérmenes para el crecimiento de los substratos ha sido, principalmente, la que corresponde a la dirección cristalográfica **b**, aunque también se han realizado algunas experiencias utilizando gérmenes orientados en la dirección cristalográfica **c**. En general, hemos observado que el crecimiento a partir de gérmenes orientados en **b** permite velocidades de crecimiento mayores y que además se obtienen monocristales, de KYW y de KLuW, libres de defectos, mientras que los monocristales crecidos en la dirección **c** en algunas ocasiones han presentado inclusiones. En la figura 4.5 se muestran dos monocristales de KYW, con sus respectivos gérmenes de crecimiento, uno obtenido en la dirección cristalográfica **b** (figura

4.5a) y el otro en la **c** (figura 4.5b). Ambos monocristales son transparentes y están libres de inclusiones y grietas. No se han crecido substratos en la dirección cristalográfica **a\*** porque, en varias experiencias previas, habíamos observado que los cristales que se obtenían, con esta orientación, eran de baja calidad.



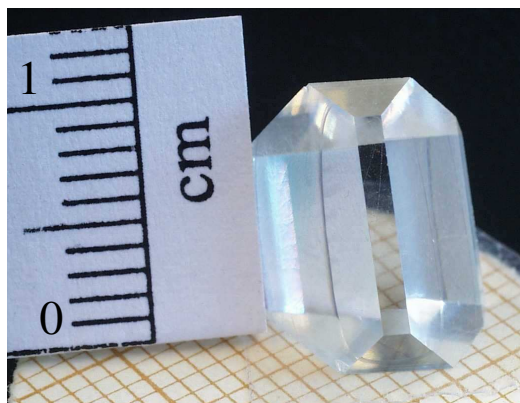
a)



b)

*Figura 4.5 a) Monocristal de KYW con germen crecido en la dirección cristalográfica **b**, b) Monocristal de KYW con germen crecido en la dirección cristalográfica **c**.*

En los monocristales de KLuW, crecidos en la dirección **b**, se ha observado un cambio en la morfología respecto a los monocristales de KYW, ya que normalmente tienen una cara (010) menos desarrollada (figura 4.6).



*Figura 4.6 Monocristal de KLuW crecido en la dirección cristalográfica **b***

Debido a que en los cristales de KLuW normalmente la cara {010} es muy pequeña, decidimos crecer mayoritariamente cristales grandes para después poder cortarlos y pulirlos y obtener así, láminas con orientación perpendicular a la dirección **b** cristalográfica, que son las que más nos interesan para aplicaciones ópticas.

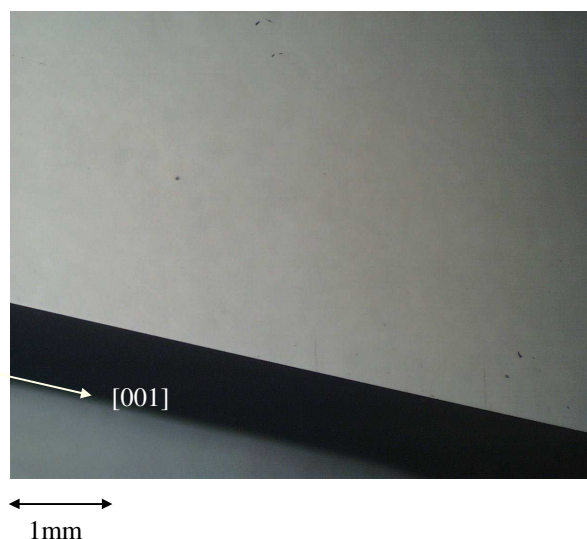
#### **4.2- CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA Y PREPARACIÓN DE LOS SUBSTRATOS PARA EL CRECIMIENTO EPITAXIAL**

Antes de iniciar las experiencias de crecimiento epitaxial, estudiamos la calidad de la superficie de cada una de las caras que forman los substratos para comprobar que no tengan defectos superficiales. La superficie del substrato cristalino juega un papel crucial en el proceso de crecimiento epitaxial debido a su influencia en la disposición de las especies atómicas que formarán la capa epitaxial. Defectos en la estructura superficial del substrato podrían ser propagados hacia la capa pudiendo afectar a sus propiedades o incluso a la distribución de un agente dopante.

En este trabajo, tal y como ya se ha dicho anteriormente, hemos utilizado dos tipos de substratos de KREW (RE=Lu,Y): monocristales volúmenes de pequeñas dimensiones para estudiar el crecimiento epitaxial en las diferentes caras y monocristales cortados en forma de lámina para obtener capas epitaxiales de mayor superficie, en una dirección determinada.

#### 4.2.1 SUBSTRATOS EN VOLUMEN

Para estudiar la calidad superficial de los substratos en volumen en primer lugar realizamos una observación de las diferentes caras con el microscopio óptico. En la figura 4.7 se muestra una fotografía de la superficie de una cara (010) de un substrato volúmico de KYW.



*Figura 4.7 Imagen obtenida con el microscopio óptico de la cara (010) de un substrato en volumen de KYW*

En general utilizando el microscopio óptico observamos que las caras de los substratos de KYW y KLuW están libres de defectos macroscópicos. Es necesario utilizar técnicas con mayor poder resolutivo, como el AFM, para poder estudiar defectos de menor escala, del orden del nanómetro. Además, con el AFM también podemos determinar la rugosidad de las superficies de los substratos. Para ello analizamos diferentes zonas de una misma cara y después hacemos un promedio de los valores obtenidos. En general, al comparar los valores de rugosidad de los substratos de KYW y KLuW vemos que son del mismo orden de magnitud para todas las caras que los forman. Los valores de rugosidad promedio que se obtienen son del orden del nanómetro. A partir de esos valores, podemos concluir que las superficies de las diferentes caras que forman los

substratos son de calidad adecuada para el crecimiento epitaxial y que por tanto no necesitan ningún proceso de preparación adicional antes de iniciar las experiencias de crecimiento.

#### 4.2.2 SUBSTRATOS EN FORMA DE LÁMINA

Para obtener substratos en forma de lámina partimos de monocristales de KYW y KLuW los cuales cortamos por un plano paralelo a la cara (010), de manera que se obtengan láminas con grosores aproximados de 2 mm.

Debido a que como mínimo una de las dos caras de la lámina no será natural, sino que provendrá del corte, será necesario un proceso de preparación de la muestra antes de que pueda ser utilizada como sustrato. Las superficies que se obtienen después del corte son superficies muy rugosas por lo que será necesario pulirlas hasta conseguir una superficie con una rugosidad del orden del nanómetro.

En el proceso de corte y pulido es muy importante no perder el paralelismo con respecto la cara natural (010) ya que una desorientación podría favorecer un crecimiento escalonado que daría lugar a capas con grosores no homogéneos.

Una vez pulidas las láminas también analizamos su rugosidad. Obtenemos el mismo orden de rugosidad que las superficies de las caras naturales.

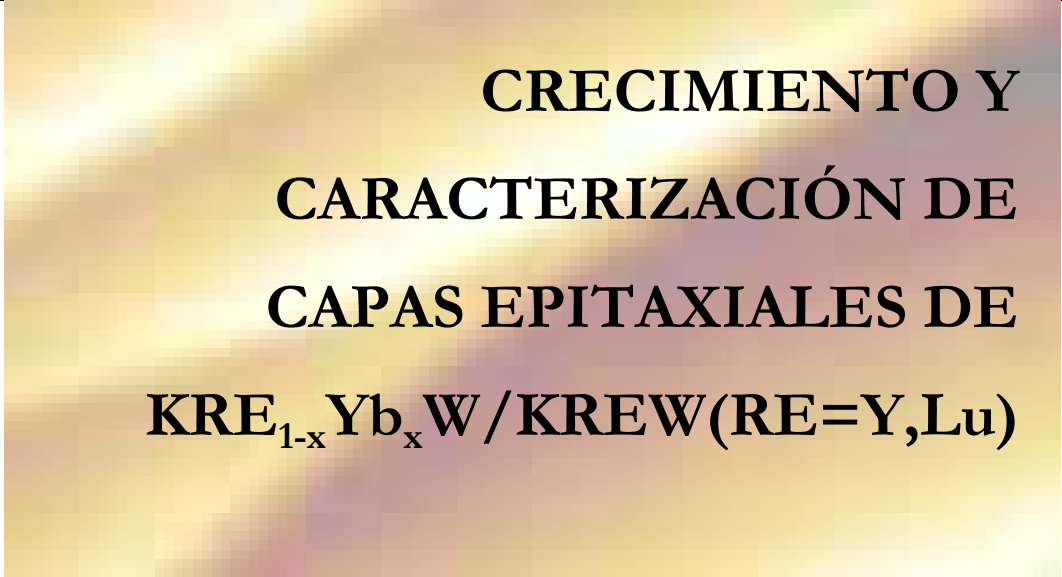
## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, R. F. Klevkova, *Isv. Ak. Nauk. Neorg. Mater.* **4**, 1147, (1968).
- <sup>2</sup> G. Wang, Z. Luo, *J. Crystal Growth*, **102**, 765, (1990).
- <sup>3</sup> A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. E. Eichler, J. Findeisen, S. N. Bagayev, F. A. Kuznetsov, A. A. Pavlyuk, G. Boulon, F. Bourgeois, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 923, (1998).
- <sup>4</sup> L.G. Van Uiter, R. R. Soden, *J. Chem Phys.*, **36**, 517, 1289, (1962).
- <sup>5</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, *Sov. Phys. Dokl.* **14**, 185, (1969).
- <sup>6</sup> G. Métrat, M. Boudeulle, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, *J. Crystal Growth*, **197**, 883, (1999).
- <sup>7</sup> G. Métrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, *Optical Materials*, **8**, 75, (1997).
- <sup>8</sup> E. Gallucci, C. Goutadier, G. Boulon, M Th. Cohen-Adad, B. F. Mentzen, *J. Crystal Growth*, **209**, 895, (2000).
- <sup>9</sup> Chaoyang Tu, Yiddong Huang, Zundu Luo, Guang Chen, *J. Crystal Growth*, **135**, 636, (1994).
- <sup>10</sup> G. Wang, Z. Luo, *J. Crystal Growth*, **116**, 505, (1992).
- <sup>11</sup> A. A. Deminovich, A. N. Kuzmin, G. I. Ryabtsev, M. B. Danailov, W. Strek, A. N. Titov, *J. Alloys and Compounds*, **300**, 238, (2000)
- <sup>12</sup> M.C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavaldà, X. Solans, F. Díaz, M. Aguiló, *J. Appl. Crystallography*, **35**, 108, (2002).
- <sup>13</sup> R.J. Gelsing, *H. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belg*, **84**, 1452, (1965).
- <sup>14</sup> P. Caillet, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 4750, (1967).
- <sup>15</sup> R. Guerin, P. Caillet, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, **271**, 815, (1970).
- <sup>16</sup> M.C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavaldà, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, *Physical Review B*, **66**, 144304 (2002).
- <sup>17</sup> Z. Luo, G. Chen, T. Zhao, *J. Crystal Growth*, **152**, 235, (1995).
- <sup>18</sup> X. Han, G. Wang, T. Tsuboi, *J. Crystal Growth*, **242**, 412, (2002).
- <sup>19</sup> X. Han G. Wang, *J. Crystal Growth*, **247**, 551, (2003).
- <sup>20</sup> M.C. Pujol, R.Solé, Jna. Gavaldà, J. Massons, M.Aguiló, F. Díaz, V. Nikolov, C. Zaldo, *J Materials Research*, **14**, 3739, (1999).

- 
- <sup>21</sup> M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, J. Gavaldà, F. Díaz, and M. Aguiló, *Materials Science Forum*, **378**, 710, (2001).
- <sup>22</sup> V. Nikolov, K. Iliev, P. Peshev, *J. Crystal Growth*, **89**, 313, (1988).

## CAPÍTULO 5



**CRECIMIENTO Y  
CARACTERIZACIÓN DE  
CAPAS EPITAXIALES DE  
 $KRE_{1-x}Yb_xW/KREW$  (RE=Y, Lu)**

La calidad cristalina de las capas delgadas, su espesor y su composición son de gran importancia para posteriores aplicaciones en el campo de la tecnología láser, por lo que una vez obtenidas las muestras será necesario un detallado estudio de los defectos aparecidos, ya estén en la superficie o en la interfase y la determinación del espesor de las mismas. Para ello hemos utilizado diferentes técnicas de microscopía.

## ÍNDICE

5.1.- Estudio de la cinética de crecimiento/disolución	106
5.2.- Crecimiento de capas epitaxiales de $KRE_{1-x}Yb_xW/KREW$ , con RE=Y, Lu, mediante LPE	110
5.3.- Caracterización de capas epitaxiales de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$	112
5.3.1.- Estudio del efecto de los parámetros experimentales sobre la calidad de las epitaxias	112
5.3.2.-Variación de las velocidades de crecimiento en función de diferentes parámetros experimentales	127
5.3.3.-Determinación de la composición de las capas epitaxiales	133
5.4.-Caracterización de capas epitaxiales de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	135
5.4.1.-Estudio del efecto de los parámetros experimentales sobre la calidad de las epitaxias	135
5.4.2.-Variación de las velocidades de crecimiento en función de diferentes parámetros experimentales	145
5.4.3.-Determinación de la composición de las capas epitaxiales	150
Bibliografía	152

La técnica de *Liquid Phase Epitaxy*, *LPE*, fue, en sus inicios, utilizada fundamentalmente para la obtención de capas epitaxiales de arseniuros de galio, y no fue hasta el año 1972 que su utilización empezó a extenderse a la obtención de capas de otros materiales, sobre todo de semiconductores y granates. Actualmente se han conseguido obtener, mediante LPE, capas epitaxiales de buena calidad de un gran número de materiales, como por ejemplo  $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{AlGa}_2\text{O}_{12}$ <sup>[2]</sup> (Er, Ho, Tm, Yb):YAG<sup>[3,4,5,6,7]</sup>  $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ <sup>[8]</sup> o  $\text{KTiOPO}_4$ <sup>[9]</sup> entre otros.

El LPE es un método de crecimiento epitaxial a partir de solución, por lo que ofrece las ventajas ya descritas anteriormente para el crecimiento de sustratos, como poder obtener la fase de baja temperatura en el caso de materiales polimórficos y crecer a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del material, favoreciendo una menor densidad de defectos estructurales en las epitaxias. Otra de las ventajas de esta técnica es que permite controlar el grosor de la capa mediante el ajuste de la sobresaturación y el tiempo de crecimiento<sup>[10,11]</sup>.

Generalmente, es de esperar que en la superficie de un material que crece, ya sea un monocristal o una capa epitaxial, aparezcan algunas irregularidades. Algunos de los parámetros experimentales que tendrán un papel importante a la hora de obtener epitaxias de calidad, y con una superficie libre de defectos, serán la composición de la solución, la orientación y el tipo de superficie del sustrato, la sobresaturación y el tiempo de crecimiento. Por otro lado, también hay que tener en cuenta que debe existir un buen acoplamiento estructural entre el sustrato y la capa epitaxial para evitar que se produzcan tensiones en la interfase que den lugar a la formación de dislocaciones y/o grietas.

En la bibliografía se han descrito diferentes metodologías de crecimiento mediante LPE<sup>[12]</sup> entre las que destacan: el *tipping*, en el que el sustrato se introduce y se extrae de la solución inclinando el contenedor de la misma, el *dipping*, en el que el sustrato es el que se desplaza para sumergirse en la solución, y el *electronic epitaxial growth*, basado en un proceso de electroforesis en el que se aplica un potencial eléctrico entre el sustrato y la solución. De todas estas metodologías la que se ha desarrollado en este trabajo es la de *dipping*.

Debido a que LPE es un método de crecimiento a partir de solución será necesaria la elección de un solvente adecuado. En nuestro caso, el solvente elegido es el mismo que el utilizado para el crecimiento de los sustratos, el  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , ya que los materiales que queremos obtener en forma de capa epitaxial pertenecen a la misma familia de wolframatos que los sustratos. Recientemente, otros autores han publicado la obtención de capas epitaxiales de Yb:KYW, sobre sustratos de KYW mediante la técnica de LPE<sup>[13]</sup>, aunque utilizando como solvente una mezcla

de cloruros. El hecho de utilizar un solvente que contiene iones ajenos al material que se quiere crecer, puede provocar la contaminación de este, llegando incluso a modificar algunas de sus propiedades.

En la bibliografía, también se ha estudiado la obtención de capas delgadas Nd:KGW, material isoestructural al Yb:KYW y al Yb:KLuW, utilizando como técnica el *Pulsed Laser Deposition*<sup>[14,15,16]</sup>. Mediante esta técnica no siempre se ha conseguido obtener capas cristalinas de Nd:KGW y en algunos casos, incluso se han depositado otros compuestos que contaminan las capas.

### 5.1.- ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO/DISOLUCIÓN

En el crecimiento epitaxial mediante LPE, es necesario un conocimiento preciso de la temperatura de saturación, así como también procede realizar un estudio previo de la cinética de crecimiento/disolución de los cristales a temperaturas próximas a la de saturación. De esta manera obtendremos la información necesaria para fijar los tiempos y las temperaturas de disolución del sustrato y del crecimiento de la capa epitaxial.

En primer lugar, antes de iniciar las experiencias de crecimiento epitaxial, estudiamos las curvas de solubilidad del KYbW<sup>[17]</sup>, el KYW y el KLuW en el solvente K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, para saber como variará la temperatura de saturación, T<sub>s</sub>, respecto a la T<sub>s</sub> obtenida en el crecimiento de los sustratos, debido al hecho de tener iterbio en las soluciones de crecimiento epitaxial. En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las curvas de solubilidad del Yb:KYW y el Yb:KLuW para diferentes concentraciones de iterbio en solución, donde las curvas correspondientes a sustituciones de un 5, 10, 20 y 50 % de Yb en solución han sido calculadas a partir de las curvas de los correspondientes materiales puros.

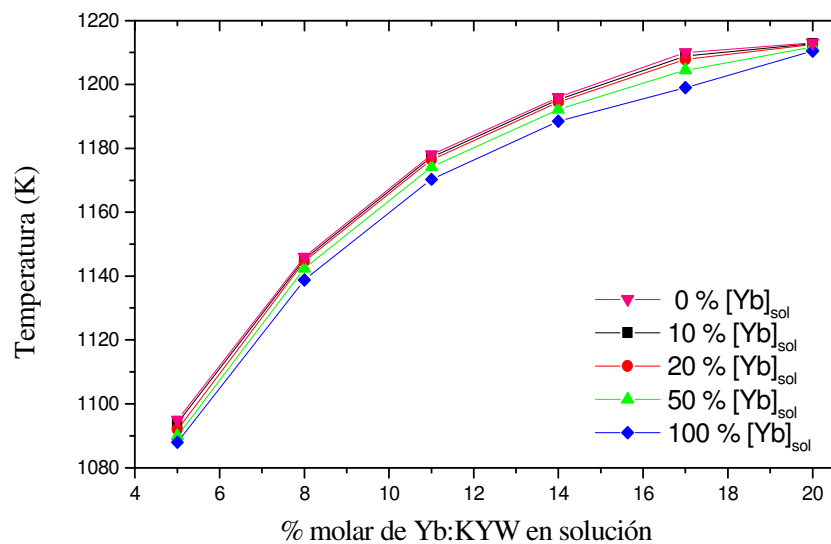


Figura 5.1 Curvas de solubilidad del Yb:KYW en el solvente  $K_2W_2O_7$  para diferentes concentraciones de iterbio en solución

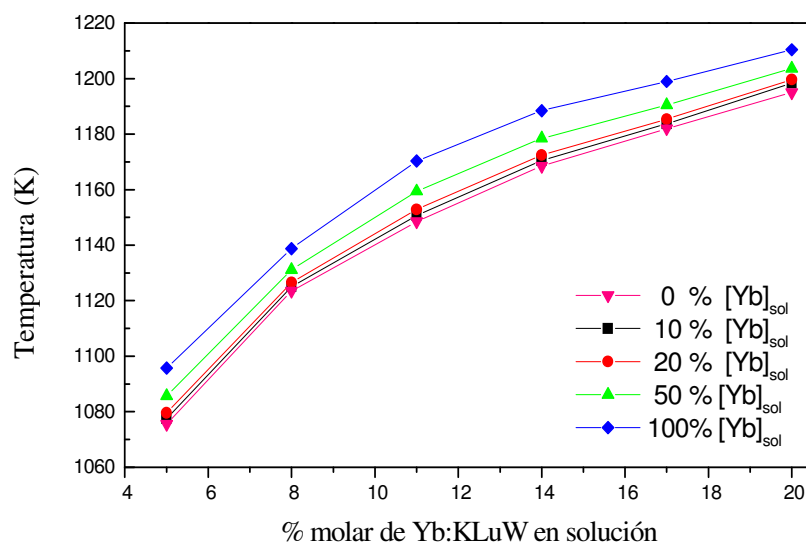


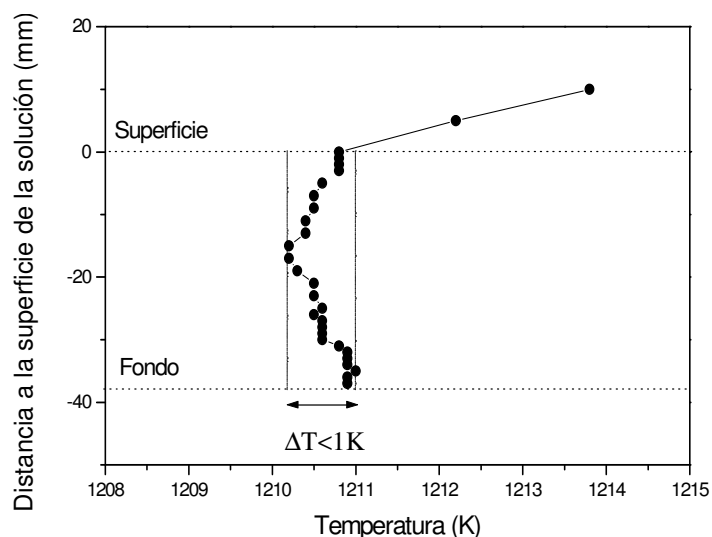
Figura 5.2 Curvas de solubilidad del Yb:KLuW en el solvente  $K_2W_2O_7$  para diferentes concentraciones de iterbio en solución

Al analizar las curvas de solubilidad del Yb:KYW vemos que las  $T_s$  disminuyen a medida que la concentración de iterbio aumenta, por lo que el crecimiento epitaxial de Yb:KYW se realizará a temperaturas inferiores a las del crecimiento de los substratos de KYW. Lo contrario se observa a partir de las curvas de solubilidad del Yb:KLuW, donde un aumento de la concentración de iterbio provocará un aumento de las  $T_s$ . Como consecuencia, en este caso el crecimiento epitaxial de Yb:KLuW tendrá lugar a temperaturas ligeramente por encima de las utilizadas en el crecimiento de los substratos de KLuW, sea cual sea el porcentaje de soluto en solución. Si comparamos las curvas de solubilidad del Yb:KYW y el Yb:KLuW también podemos prever que las temperaturas de crecimiento de las epitaxias de Yb:KYW serán superiores a las del Yb:KLuW, para una misma concentración de iterbio y de soluto en la solución.

Las soluciones para el crecimiento epitaxial se han preparado en un crisol cilíndrico de platino, de 30 mm de diámetro, mezclando las cantidades adecuadas de los siguientes reactivos:  $K_2CO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Y_2O_3$  o  $Lu_2O_3$  y  $Yb_2O_3$ , todos ellos de una pureza de un 99.9%. El peso de la solución será de unos 70 g. El crisol, con la mezcla de reactivos, se ha introducido en el horno donde se ha homogeneizado la solución manteniéndola a una temperatura de unos 50 K por encima de la  $T_s$  durante 12 h. Después hemos disminuido la temperatura hasta unos 10 K por encima de la  $T_s$ . Antes de iniciar el estudio de la cinética de la solución hemos comprobado el perfil térmico axial de la solución, el cual debe ser prácticamente nulo para permitir que los grosores de las capas crecidas sean homogéneos. El perfil obtenido se encuentra representado en la figura 5.3.

A partir de la figura vemos que la variación axial de temperatura es muy baja, teniendo una diferencia máxima de temperatura inferior a 1 K.

Para estudiar el ritmo de disolución/crecimiento fijamos un germen de KYW o KLuW puro, orientado en la dirección cristalográfica **b**, a un soporte de platino unido a una caña de alúmina y luego lo introducimos lentamente en el horno hasta que entra en contacto con la superficie de la solución.



*Figura 5.3 Perfil axial de temperatura de una solución de crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW con un 20% de iterbio en solución*

Determinamos la velocidad de disolución ( $V_d$ ) y crecimiento ( $V_c$ ) del germen utilizando un comparador micrométrico para medir la evolución del germen a diferentes temperaturas superiores e inferiores a la  $T_s$ . El germen se ha mantenido a una velocidad de rotación constante de 40 rpm durante todo el proceso. Realizamos este tipo de estudio previamente a cada experiencia de crecimiento epitaxial, ya que los resultados obtenidos podrán variar en función de factores como la composición de solución (tipo de soluto, concentración de soluto, concentración de ión activo) orientación del germen, etc. En la figura 5.4 se muestra, a modo de ejemplo, el gráfico obtenido para una solución de crecimiento formada por un 12 % de soluto, Yb:KYW, con una sustitución de itrio por iterbio en solución del 10 %, utilizando un germen orientado en la dirección cristalográfica **b**.

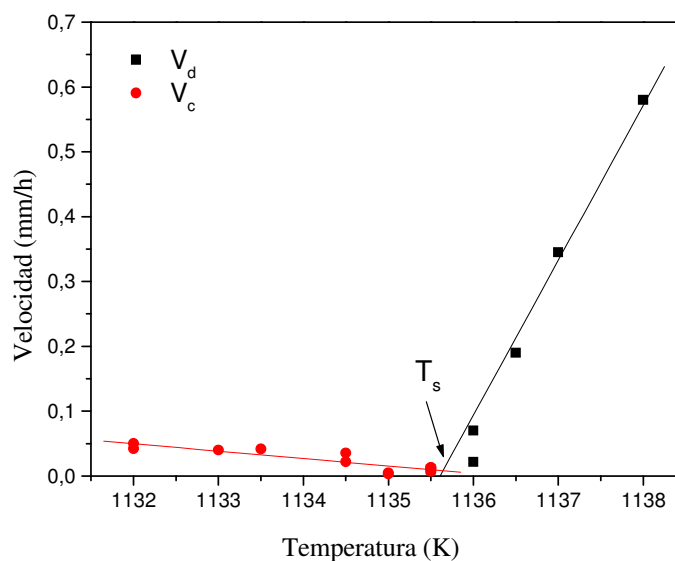


Figura 5.4 Cinética de disolución/crecimiento de un germe de KYW en la solución de crecimiento epitaxial formada por un 12 % de soluto, Yb:KYW

A partir del gráfico, podemos comparar las pendientes de las rectas correspondientes a la velocidad de disolución y de crecimiento, observando que, al alejarnos del equilibrio, el ritmo de disolución es mucho más rápido que el ritmo de crecimiento. Vemos, que después de disminuir la temperatura unos 3-4 K, por debajo de la  $T_s$ , la velocidad de crecimiento varía muy poco. La temperatura correspondiente al punto donde se cortan las dos rectas se corresponderá con la  $T_s$ .

## 5.2.- CRECIMIENTO DE CAPAS EPITAXIALES DE $KRE_{1-x}Yb_xW$ /KREW, CON RE=Y, Lu, MEDIANTE LPE

Una vez determinada la temperatura de saturación de la solución y preparados los substratos, hemos empezado las experiencias de crecimiento epitaxial sujetando los substratos a un soporte de platino, a su vez fijado a una caña de alúmina. Hemos sujetado los substratos volúmicos utilizando el mismo germe que se había utilizado para su propio crecimiento, mientras que los substratos en forma de lámina los hemos fijado por uno de sus extremos. Los substratos se han limpiado manteniéndolos 5 minutos sumergidos y en rotación en tres soluciones diferentes,

primero en una disolución de agua/ácido nítrico, después en agua, y por último en etanol. A continuación los hemos introducido en el horno muy lentamente, con una velocidad de 1mm/min, para evitar la formación de grietas inducidas por choque térmico, y los hemos mantenido un mínimo de 30 minutos por encima de la solución, para conseguir el equilibrio térmico con el entorno antes de sumergirlos.

La temperatura de la solución cuando introducimos los sustratos está 1 K por encima de la temperatura de saturación, para conseguir disolver posibles impurezas o defectos que puedan haber en la superficie de los sustratos.

Antes de iniciar las experiencias de crecimiento epitaxial hemos estudiado el proceso de disolución del sustrato, durante diferentes tiempos. Los tiempos de disolución estudiados han sido 5, 10, 15 y 20 minutos manteniendo la temperatura de la solución 1 K por encima de la  $T_s$ . Al analizar las superficies que se obtienen, mediante el AFM, vemos que, durante los 5 primeros minutos de disolución, la superficie del sustrato no muestra modificaciones apreciables respecto las superficies de los sustratos antes del proceso de disolución. Después de 10 minutos, observamos que se empiezan a formar ondulaciones en la superficie que van haciéndose más altas y más estrechas a medida que aumenta el tiempo de disolución. La altura de estas ondas es del orden de los 30-50 nm en el caso de tiempos de disolución de 20 minutos.

Como el proceso de disolución es bastante rápido, y para tiempos de más de 10 minutos observamos una disolución no homogénea de la superficie del sustrato, decidimos fijar los tiempos de disolución a 5 minutos. Después bajamos la temperatura por debajo de la temperatura de saturación para que tenga lugar el crecimiento epitaxial. Esta temperatura se mantiene constante durante todo el proceso de crecimiento. La rotación del sustrato también se mantiene constante, a 40 rpm, para fijar la hidrodinámica de la solución. Transcurrido un determinado período de tiempo, que dependerá del experimento, extraemos el cristal de la solución y lo dejamos 1 ó 2 cm por encima de ella para asegurarnos que está a una temperatura por debajo de la de saturación ya que a partir de los perfiles de temperatura de la solución (figura 2,4) y del horno de crecimiento (figura 2.4) se ha visto que la temperatura por encima de la solución es ligeramente superior a la temperatura de su superficie. Si el cristal se mantuviera por encima de la  $T_s$  de la solución, las pequeñas cantidades de solución que normalmente quedan adheridas al cristal, podrían producir una disolución superficial de éste. Enfriamos el horno hasta temperatura ambiente con una rampa de 25°C/h. Debido a que el riesgo de aparición de grietas en la interfase es mayor que el que ya

existía en la extracción de los substratos, aplicamos una menor velocidad de enfriamiento del horno.

El conjunto substrato-capa epitaxial que obtenemos, después de ser limpiados con agua para eliminar posibles restos de solvente, es transparente e incoloro en prácticamente la totalidad de las experiencias realizadas en este trabajo.

### **5.3.- CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE $KY_{1-x}Yb_xW$ / $KYW$**

Existen numerosos parámetros experimentales que pueden afectar a la calidad de las capas obtenidas, como por ejemplo: la composición de la solución, la orientación del substrato, la sobresaturación, la cantidad de ión dopante, la velocidad de crecimiento o la hidrodinámica de la solución, entre otros. Para poder determinar cuales son las mejores condiciones para el crecimiento de las capas epitaxiales de  $Yb:KREW$  sobre  $KREW$  (RE=Y, Lu) hemos realizado numerosas experiencias de crecimiento cambiando alguno de esos parámetros y estudiando su efecto sobre la calidad de las capas y sobre la velocidad de crecimiento.

#### **5.3.1.-ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES SOBRE LA CALIDAD DE LAS EPITAXIAS**

##### **Elección de la relación soluto/solvente en el crecimiento de $KY_{1-x}Yb_xW$ / $KYW$**

En primer lugar hemos estudiado el crecimiento con diferentes proporciones soluto/solvente y su efecto sobre la calidad superficial de las epitaxias obtenidas. A diferencia del crecimiento de los cristales utilizados como substratos, decidimos empezar por bajas concentraciones de soluto para tener velocidades de crecimiento menores y por tanto una menor densidad de morfologías superficiales en las capas. Luego aumentaremos la concentración de soluto para comprobar si existen diferencias significativas.

La concentración inicial estudiada ha sido la formada por un 5% de soluto. Aunque incluso con un 3% de soluto se obtiene la fase deseada, decidimos no llegar hasta ese límite porque a tan bajas concentraciones de soluto el riesgo de que aparezcan otros compuestos en la epitaxia es mayor. Después pasamos a soluciones formadas por el mismo porcentaje de soluto que las utilizadas para la obtención de los substratos, por tanto un 12 % de soluto. Para una mejor comparación realizamos varias experiencias de crecimiento epitaxial con cada solución. En la tabla

5.1 se detallan las condiciones en las que se han realizado dichas experiencias, utilizando substratos volúmicos.

*Tabla 5.1 Condiciones experimentales del crecimiento de Yb:KYW/KYW para diferentes composiciones de la solución*

<i>Experimento</i>	$\Delta T_d$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	% Yb	% soluto	<i>t</i> (min)
1	+1	-1.5	10	5	60
2	+1	-1.5	10	12	60
3	+1	-1.5	10	5	120
4	+1	-1.5	10	12	120
5	+1	-1	10	5	120
6	+1	-1	10	12	120

$\Delta T_d$ : grados por encima de la  $T_s$  durante la disolución,  $\Delta T_c$ : grados por debajo de la  $T_s$  durante el crecimiento epitaxial, %Yb: porcentaje molar de Yb que sustituye el Y en solución, % soluto: porcentaje molar de soluto en la solución, *t*: tiempo de crecimiento

A partir de estas experiencias comprobamos que existe un cambio importante en la  $T_s$ , la cual aumenta unos 70-90 °C al pasar de una solución compuesta por un 5 % de soluto a una solución compuesta por un 12 % (tal como era de esperar a partir de las curvas de solubilidad). Al comparar las capas obtenidas en las mismas condiciones experimentales, pero con diferente concentración de soluto, vemos que en general no existen diferencias apreciables entre ellas. Todas las epitaxias obtenidas son transparentes e incoloras y con las mismas morfologías superficiales. Dichas morfologías serán estudiadas con detalle en el siguiente apartado.

En general, la composición de las soluciones que elegimos para realizar las experiencias de crecimiento serán las formadas por un 12% de soluto, ya que a pesar de trabajar a temperaturas más elevadas, podremos obtener capas con un determinado grosor, en un tiempo ligeramente menor para un  $\Delta T_c$  fijado. Esto es un factor importante de cara a una posible industrialización del proceso. Por otro lado, estas soluciones serán menos sensibles a cambios en la concentración como consecuencia del material que se va depositando, por lo que la sobresaturación se mantendrá prácticamente constante por más tiempo.

### Efecto de cara cristalina del sustrato en epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW$ / $KYW$

En este apartado hemos estudiado la relación que existe entre la calidad de las capas obtenidas y la cara del sustrato sobre la cual ha tenido lugar el crecimiento. Para ello se han realizado diferentes experiencias de crecimiento epitaxial utilizando sustratos en volumen, de manera que a partir de una misma experiencia obtenemos información del crecimiento epitaxial sobre las diferentes caras. Las caras estudiadas son aquellas que constituyen el hábito cristalino de los cristales de  $KYW$ , por tanto, las caras  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{310\}$  y  $\{-111\}$ . Las condiciones experimentales en las que se han realizado dichas experiencias se encuentran detalladas en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Condiciones experimentales para el crecimiento de  $Yb:KYW/KYW$  sobre las diferentes caras del sustrato

Experimento	$\Delta T_d$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	% Yb	% soluto	t(min)
2	+1	-1.5	10	12	60
7	+1	-1.5	10	12	90
4	+1	-1.5	10	12	120
6	+1	-1	10	12	120
8	+1	-1	10	12	240

En general, hemos observado que, en todas las experiencias realizadas, las epitaxias crecidas sobre las caras de tipo  $\{010\}$  y  $\{110\}$  son las que muestran superficies con una menor densidad de morfologías de crecimiento. Tanto las caras del tipo  $\{010\}$  como las  $\{110\}$  son caras F, por lo que es de esperar que el crecimiento epitaxial tenga lugar capa a capa.

Las morfologías que se observan en las caras  $\{010\}$ , utilizando el microscopio óptico, son macroescalones de crecimiento, tal y como se puede ver en la figura 5.5 a). Para un estudio más preciso, tanto de los escalones de crecimiento como de las zonas donde no hemos observado defectos con el microscopio óptico, utilizamos un microscopio AFM. A partir de los resultados podremos extraer información de las dimensiones de los escalones de crecimiento y su densidad.

En la figura 5.5a se puede ver una fotografía, obtenida con el microscopio óptico, de la superficie de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W$  /  $KYW$  sobre una cara (010). En dicha figura se puede ver una zona en la que prácticamente no se observan defectos, y otra, próxima a la arista del cristal, donde han aparecido macroescalones de crecimiento. Cuando analizamos las zonas exentas de macroescalones con el AFM, figura 5.5b, no conseguimos identificar ningún tipo de defecto, aunque si vemos que existe un cierto grado de rugosidad, del orden de varios nanómetros.

Los macroescalones de crecimiento epitaxial que aparecen en las zonas periféricas de las caras tipo  $\{010\}$  tienen alturas del orden de los 50-100 nm, por tanto de 50-100 celdas unidad, ya que cada celda tiene una altura, en la dirección cristalográfica  $\mathbf{b}$ , de  $10.345 \text{ \AA}$  (figura 5.6). La altura de los escalones debe contener un número entero de celdas unidad. La distancia entre escalones o terrazas varía bastante dependiendo de la muestra, incluso en una misma muestra dependerá de la zona que estemos estudiando.

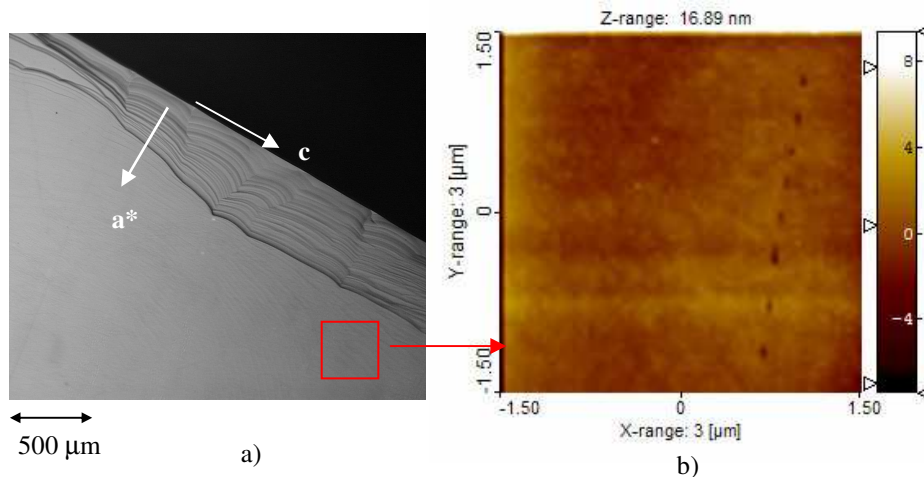


Figura 5.5 a) Fotografía de la superficie de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre la cara (010), mediante el microscopio óptico, b) Imagen de una zona sin macroescalones con AFM

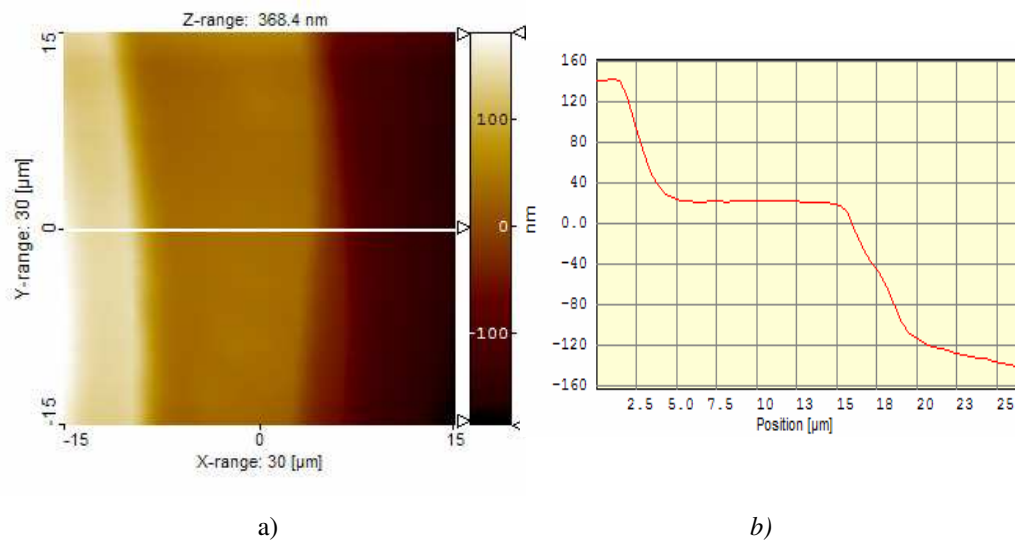


Figura 5.6 a) Imagen topográfica de la superficie de crecimiento de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre la cara (010), obtenida mediante AFM, b) perfil en 2D.

Las caras del tipo  $\{110\}$  son de aspecto muy similar a las caras  $\{010\}$  con un frente de escalones de crecimiento, que en este caso ocupan una superficie relativa mayor (figura 5.7).

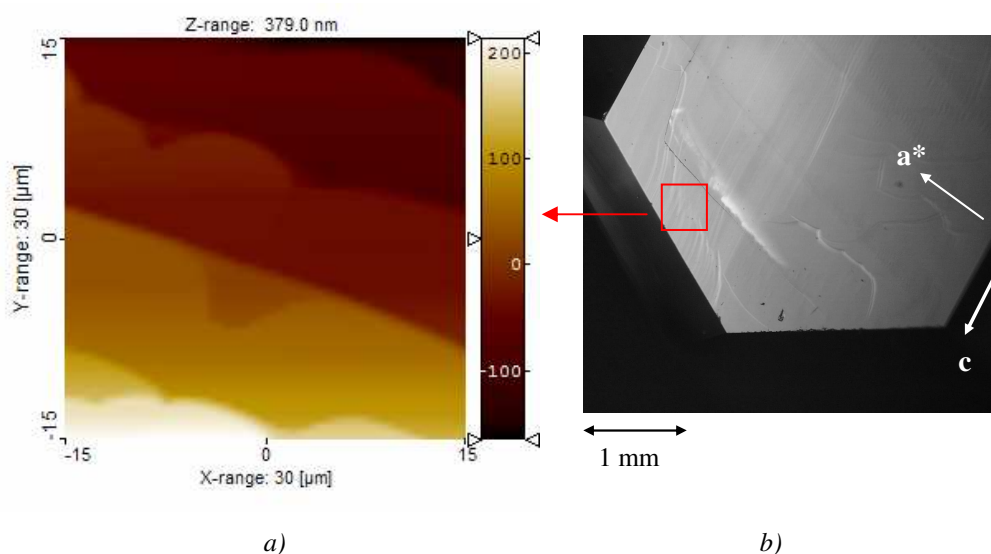


Figura 5.7 Superficie de crecimiento de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre la cara  $(110)$ , obtenida a) mediante el AFM y b) mediante el microscopio óptico

Al observar la superficie epitaxial con el microscopio AFM vemos que, en muchas ocasiones, los escalones de crecimiento que han aparecido en las caras del tipo  $\{110\}$ , con alturas del orden de los 80-120 nm, están formados a su vez por pequeños escalones con alturas alrededor de 20-30 nm. La formación de este tipo de defectos conocidos como acumulación de escalones está normalmente relacionada con una disminución de la energía superficial o con variaciones en las velocidades o temperaturas de crecimiento<sup>[18,19]</sup>.

Además de escalones de crecimiento, también hemos observado que en algunas epitaxias sobre caras del tipo  $\{110\}$  han aparecido otro tipo de morfologías de crecimiento, conocidos como montículos de crecimiento, *growth hillocks*, (figura 5.8).

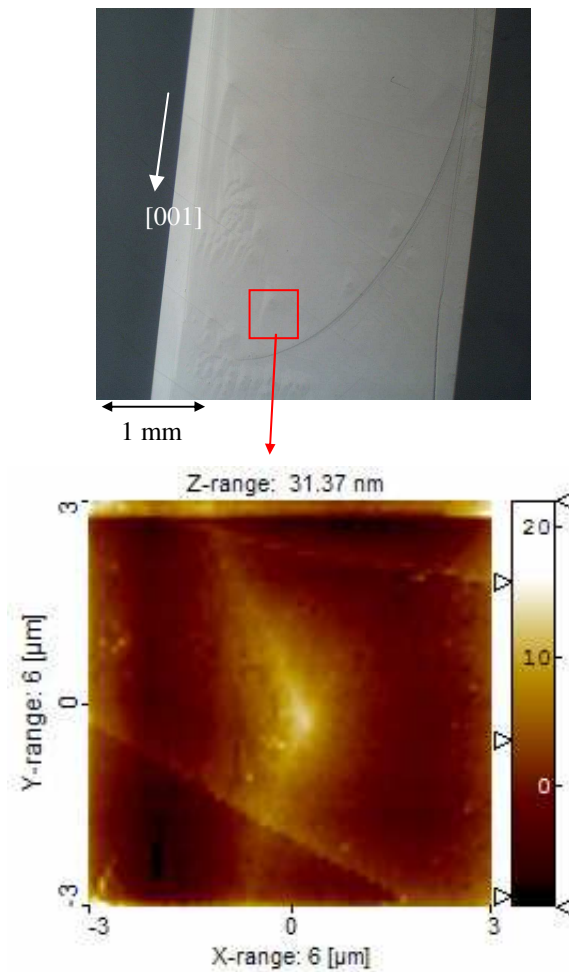
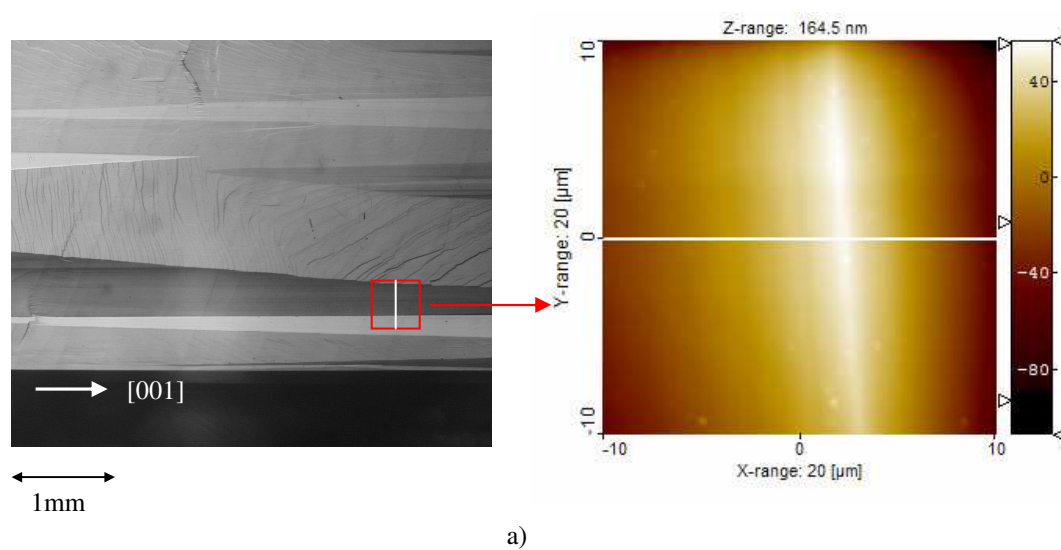


Figura 5.8 Montículos de crecimiento en la superficie de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre la cara (110), observados mediante el microscopio óptico y el AFM

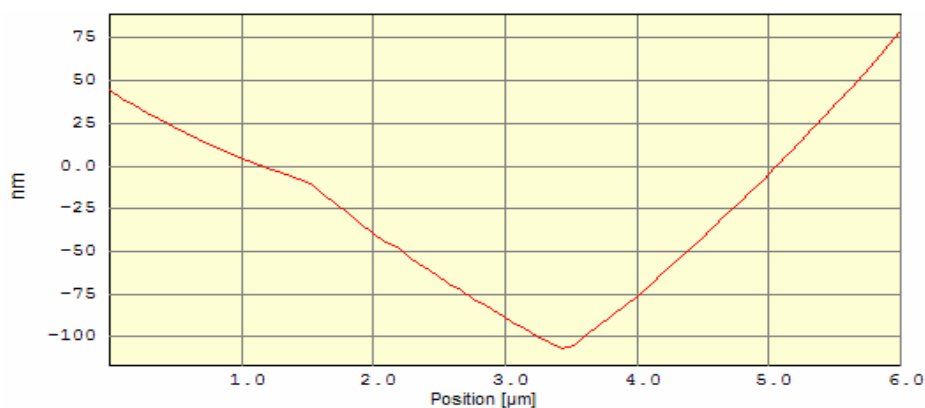
Las epitaxias crecidas sobre las formas  $\{310\}$  y  $\{-111\}$  presentan un aumento claro y significativo de la densidad de defectos. Debido a que las formas  $\{310\}$  son de tipo S, no esperamos que el crecimiento epitaxial sobre ellas tenga lugar capa a capa, sino mediante un crecimiento más escalonado, que justificaría el aumento de los defectos superficiales.

En las caras del tipo  $\{310\}$ , además de la aparición de numerosos escalones, hemos observado en muchas ocasiones que las superficies que se obtienen no son planas si no que

presentan surcos paralelos a la dirección [001] delimitados por superficies con distinta inclinación en ambos lados (figura 5.9).



a)



b)

Figura 5.9 a) Cara (310) de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  con surcos paralelos a la dirección [001], observados mediante el microscopio óptico y el AFM. b) perfil en 2D del surco

A partir de los perfiles en dos dimensiones, podemos determinar el desnivel que existe en estos cambios de pendiente, que normalmente es del orden de los 150-200 nm.

En otros casos no hemos podido observar estos diferentes niveles pero se han observado estrías de crecimiento, *growth striations*, paralelas entre ellas y que están orientadas a lo largo de la dirección *c* cristalográfica (figura 5.10).

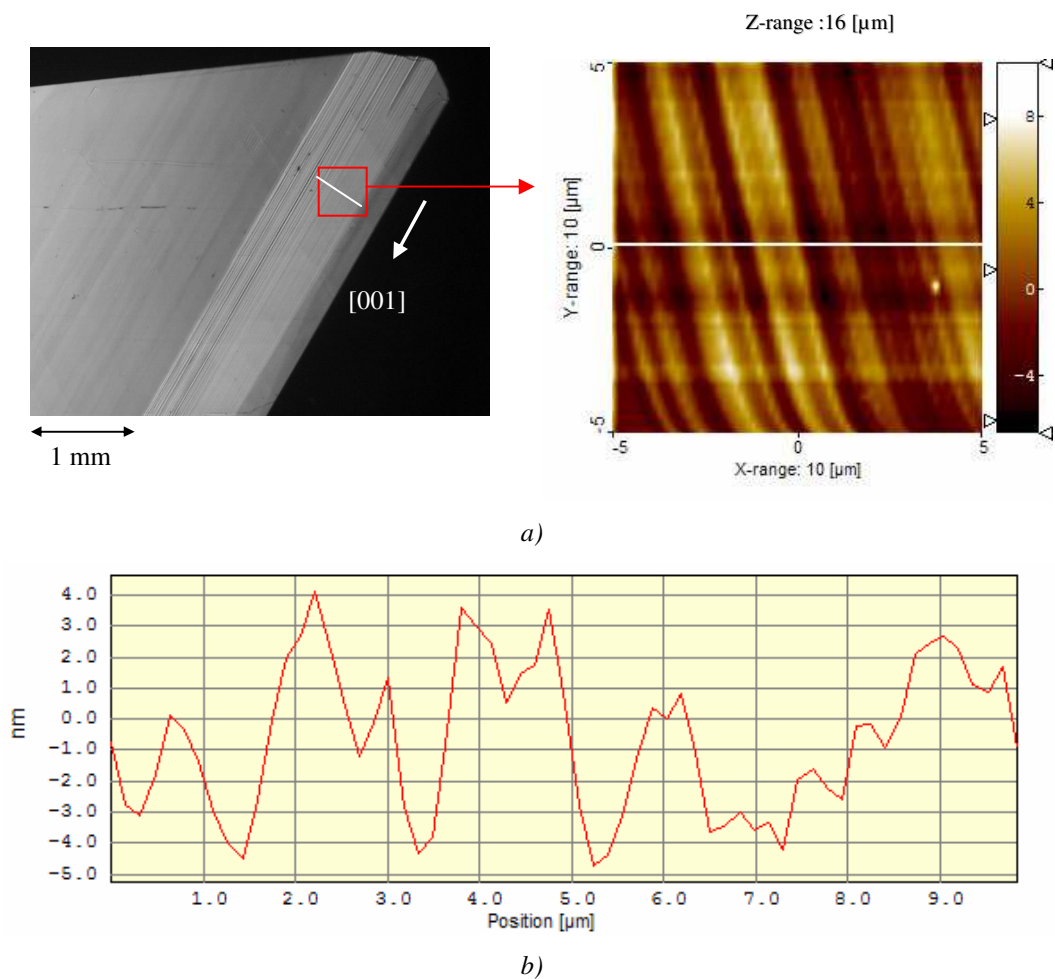
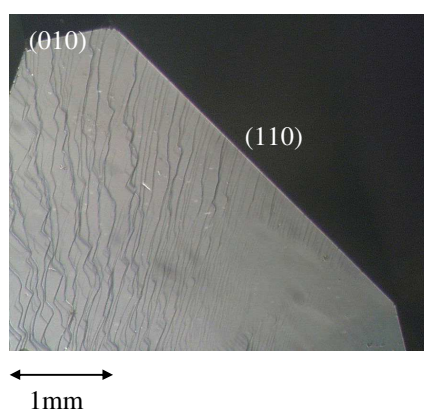


Figura 5.10 Estrías de crecimiento en la superficie de una epitaxia de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre la cara (310), observados mediante el microscopio óptico y el AFM. b) perfil en 2D de las estrías de crecimiento

Las estrías de crecimiento, normalmente tienen dimensiones inferiores a los macroescalones y a los cambios de pendiente, con alturas que oscilan alrededor de los 6-8 nm. La aparición de este tipo de morfologías, normalmente está asociada a cambios en la velocidad de

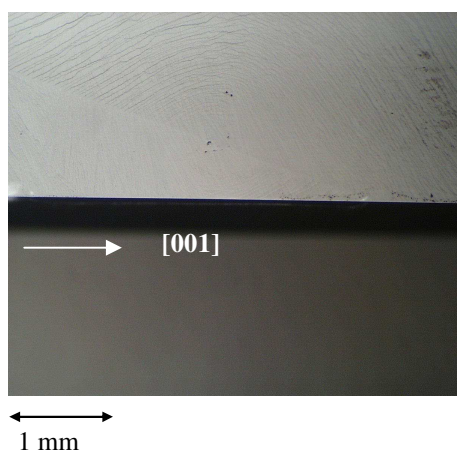
crecimiento como consecuencia de posibles fluctuaciones de algunos de los parámetros experimentales que controlan el proceso de crecimiento. Las caras del tipo  $\{310\}$  son las caras que están más próximas a la superficie de la solución por lo que serán las caras más afectadas por posibles fluctuaciones térmicas.

Las formas  $\{-111\}$  son caras de tipo F por lo que desde un punto de vista teórico, esperaríamos que las epitaxias crecidas sobre ellas fueran comparables a las obtenidas sobre las caras del tipo  $\{010\}$  y  $\{110\}$ . Sin embargo, lo que observamos es que estas epitaxias presentan una mayor densidad de morfologías, normalmente macroescalones (figura 5.11).



*Figura 5.11 Escalones de crecimiento aparecidos en la superficie de las epitaxias de  $KY_{0.90}Yb_{0.10}W/KYW$  sobre caras del tipo  $\{-111\}$*

Además de estudiar el crecimiento epitaxial de Yb:KYW sobre las caras naturales que constituyen la morfología de los cristales de KYW, también hemos estudiado el crecimiento epitaxial sobre caras  $\{010\}$  no naturales y pulidas con calidad óptica. La superficie de estos substratos se ve modificada por el proceso de corte y pulido y la orientación cristalográfica presentará una cierta desviación respecto la dirección cristalográfica  $[010]$ , aunque será pequeña. Observamos que la calidad superficial de las epitaxias sobre estos substratos es muy similar a la obtenida en las epitaxias crecidas sobre caras del tipo  $\{010\}$  naturales, pero con un ligero incremento en la densidad de escalones de crecimiento (figura 5.12). El orden de magnitud de las alturas de los escalones de crecimiento es similar al obtenido en caras del tipo  $\{010\}$  naturales.



*Figura 5.12 Escalones de crecimiento aparecidos en las epitaxias crecidas sobre una cara (010) no natural*

Para poder interpretar la relación que existe entre la calidad de las epitaxias obtenidas y la cara del sustrato sobre la cual se ha realizado el crecimiento, además de considerar el tipo de cara que crece (F, S, K), también hemos de tener en cuenta el valor del desacoplamiento,  $f_{(hkl)}$  para las diferentes caras. Para calcular el desacoplamiento de una cara (hkl) utilizamos la siguiente expresión:

$$f_{(hkl)} = 100 \times (S_{c(hkl)} - S_{s(hkl)}) / S_{s(hkl)}$$

donde  $S_{s(hkl)}$  y  $S_{c(hkl)}$  son las áreas obtenidas a partir de los vectores de periodicidad para cada cara (hkl) del sustrato y la epitaxia, respectivamente. El valor obtenido nos dará una cuantificación del desacoplamiento que existe entre el sustrato y la epitaxia en cada una de las caras. Es de esperar que a medida que aumenta el valor del desacoplamiento, aumente también el número de defectos debido a las mayores tensiones entre el sustrato y la capa, que ocasionarán dislocaciones de *misfit*. Si el valor del desacoplamiento es suficientemente pequeño únicamente serán los primeros átomos depositados los que se encuentren tensionados para poder unir el sustrato con la capa epitaxial que se va formando.

Los valores de desacoplamiento que obtenemos en las epitaxias de  $KY_{1-x}Yb_xW$  /  $KYW$  para las caras {010}, {110}, {310}, {-111}, calculados para diferentes concentraciones de iterbio, se detallan en la tabla 5.3.

*Tabla 5.3 Valores de desacoplamiento entre el sustrato y la capa epitaxial para diferentes concentraciones de iterbio en función de la cara sobre la cual tiene lugar el crecimiento epitaxial*

<i>Epitaxia</i>	$f_{(010)}$	$f_{(110)}$	$f_{(310)}$	$f_{(-111)}$
KY <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> W/KYW	-0.1440	-0.1570	-0.1635	-0.1283
KY <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> W/KYW	-0.1901	-0.2290	-0.2487	-0.1863
KY <sub>0.8</sub> Yb <sub>0.2</sub> W/KYW	-0.3125	-0.3974	-0.4403	-0.3252
KY <sub>0.5</sub> Yb <sub>0.5</sub> W/KYW	-0.6287	-0.8038	-0.8923	-0.6745
KYbW/KYW	-0.9473	-1.2195	-1.3572	-1.0397

A partir de estos valores habríamos de esperar que las caras de mejor calidad fueran las caras {-111} seguidas de las caras {010}, {110} y {310} lo cual prácticamente se corresponde con lo observado experimentalmente. Únicamente la calidad de las epitaxias obtenidas sobre caras tipo {-111} no se corresponde con lo esperado según los valores del desacoplamiento.

A partir de ahora nos centraremos en la optimización de las condiciones de crecimiento de las epitaxias sobre caras del tipo {010}, ya que son las de mejor calidad y las que más nos interesan para posteriores aplicaciones ópticas.

#### **Efecto de la temperatura en el crecimiento de KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W /KYW**

La sobresaturación provocada al disminuir la temperatura para producir el crecimiento epitaxial también es un parámetro que podrá influir de forma notable en las capas epitaxiales. En principio, si el crecimiento está provocado por una baja sobresaturación cabría esperar una menor presencia de defectos, ya que la velocidad de crecimiento será lenta favoreciendo un crecimiento capa a capa. Por el contrario, al aumentar la sobresaturación se espera que aumente el número de unidades de crecimiento que llegan a la superficie, así como el número de rincones a los cuales podrán enlazarse dichas unidades, provocando un aumento de la velocidad de crecimiento y en consecuencia, también de los defectos o morfologías en la cara. La sobresaturación adecuada para el crecimiento epitaxial mediante LPE dependerá de las propiedades de cada solución, así por ejemplo, se ha conseguido obtener capas epitaxiales de KTP con la sobresaturación provocada al disminuir dos grados la temperatura<sup>[20]</sup>, respecto a la T<sub>s</sub>, mientras que las epitaxias de YAG en la bibliografía se obtienen, normalmente, disminuyendo la temperatura entre 10-30 K<sup>[21]</sup>. En este trabajo hemos empezado estudiando bajas sobresaturaciones, concretamente las provocadas al

disminuir la temperatura 1-4 K por debajo de la  $T_s$ . En principio, esperamos que cuanto menor sea la sobresaturación creada, más baja sea la densidad de defectos de crecimiento en las epitaxias. Los detalles experimentales de las experiencias realizadas se encuentran resumidos en la tabla 5.4.

*Tabla 5.4 Condiciones experimentales para el estudio del crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW sobre caras (010) a diferentes temperaturas*

<i>Experimento</i>	$\Delta T_d$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	% Yb	% soluto	<i>t</i> (min)
6	+1	-1	10	12	120
4	+1	-1.5	10	12	120
9	+1	-2	10	12	120
10	+1	-3	10	12	120
11	+1	-4	10	12	120

Para las diferentes temperaturas de crecimiento que aparecen en la tabla no se han detectado diferencias apreciables en cuanto a calidad superficial se refiere. A partir del gráfico obtenido al estudiar la cinética de crecimiento/disolución (figura 5.4) ya intuíamos velocidades de crecimiento similares para esas sobresaturaciones, lo que explicaría que no observemos diferencias morfológicas importantes en las epitaxias obtenidas.

La sobresaturación que escogemos para realizar los siguientes experimentos será la provocada al disminuir 2 K la temperatura. Este valor es un valor intermedio que nos garantiza que exista una sobresaturación suficiente para provocar el crecimiento, pero que a su vez, no aleja excesivamente el proceso de crecimiento de las condiciones de equilibrio.

#### **Efecto de la concentración de ión activo en $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$**

Una vez fijadas algunas de las condiciones de crecimiento, como la concentración de soluto, la cara del sustrato y la sobresaturación, estudiamos el efecto producido en la epitaxia al modificar la concentración de iterbio. Las concentraciones de iterbio que sustituyen al itrio en solución estudiadas han sido, 1, 2.5, 5, 6, 7.5, 10, 20 y 100 % molar de Yb, manteniendo el resto de parámetros experimentales constantes, a excepción del tiempo de crecimiento (tabla 5.5).

*Tabla 5.5 Condiciones experimentales para el estudio del crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW sobre caras {010} con diferente concentración de iterbio*

<i>Experimento</i>	$\Delta T_d (K)$	$\Delta T_c (K)$	% Yb	% soluto	<i>t (min)</i>
12	+1	-2	0	12	120
13	+1	-2	1	12	120
14	+1	-2	2.5	12	120
15	+1	-2	5	12	120
16	+1	-2	6	12	240
17	+1	-2	6	12	180
18	+1	-2	7.5	12	120
19	+1	-2	7.5	12	180
20	+1	-2	7.5	12	240
21	+1	-2	10	12	60
9	+1	-2	10	12	120
22	+1	-2	10	12	240
23	+1	-2	20	12	120
24	+1	-2	20	12	180
25	+1	-2	20	12	240
26	+1	-2	100	12	180

Únicamente las epitaxias con un 100% iterbio, no son de calidad adecuada para experiencias ópticas, ya que incluso llegan a ser opacas como consecuencia del elevado número de grietas que hay en su interior. A pesar de la baja calidad de estas epitaxias, detectada a simple vista, cuando observamos su superficie con el microscopio óptico vemos que son bastante planas y que las grietas no llegan a la superficie, por lo que deducimos que los defectos causantes de la opacidad están principalmente producidos en la interfase. Teniendo en cuenta el tiempo de crecimiento y la sobresaturación aplicada para obtener dichas epitaxias, se espera que tengan grosores superiores al grosor crítico, a partir del cual la capa epitaxial deja de ver el efecto del substrato, y que por eso las grietas no lleguen a la superficie de la capa.

El resto de epitaxias, con concentraciones iguales o inferiores a un 20 % de iterbio, son transparentes y de elevada calidad superficial, aunque en algunos casos hemos podido detectar, mediante el microscopio óptico, la presencia de defectos en la interfase. Estos defectos se hacen mucho más evidentes después de someter la epitaxia a un proceso de pulido. Consisten en una serie de grietas paralelas entre sí, que atraviesan toda la interfase de la epitaxia. A medida que vamos disminuyendo la concentración de iterbio, el número de estos defectos en la interfase también decrece, siendo necesario disminuir la concentración de iterbio hasta un 7.5 % para obtener epitaxias con una interfase libre de defectos.

El aumento del número de grietas originadas en la interfase, al aumentar la concentración de iterbio, puede ser debido al peor acoplamiento entre el sustrato y la capa y a las mayores tensiones provocadas por el incremento de la diferencia entre sus parámetros de celda.

A partir de los valores de desacoplamiento que se muestran en la tabla 5.3 comprobamos que efectivamente existe un aumento progresivo del desacoplamiento entre el sustrato y la capa con el aumento de la concentración de iterbio. Por otro lado, el signo negativo de los valores de desacoplamiento nos indica que hay una compresión al pasar del sustrato a la epitaxia.

Además de los valores de desacoplamiento a temperatura ambiente, también es importante conocer el comportamiento de la dilatación térmica tanto de la capa como del sustrato, ya que el crecimiento epitaxial tiene lugar a temperaturas bastante elevadas. Hay que tener en cuenta que un diferente comportamiento térmico entre los parámetros de celda del sustrato y la capa epitaxial puede tener una importante contribución en la formación de grietas en alguno de los procesos de enfriamiento/calentamiento a los que se somete la muestra. Por ello, comparamos la evolución térmica de los parámetros de celda del KYW y el KYbW, determinados en el capítulo 3 hasta temperaturas por encima de las del crecimiento epitaxial.

En la figura 5.13 hemos representado los resultados obtenidos para la dilatación del KYW y el KYbW hasta una temperatura de 1173K

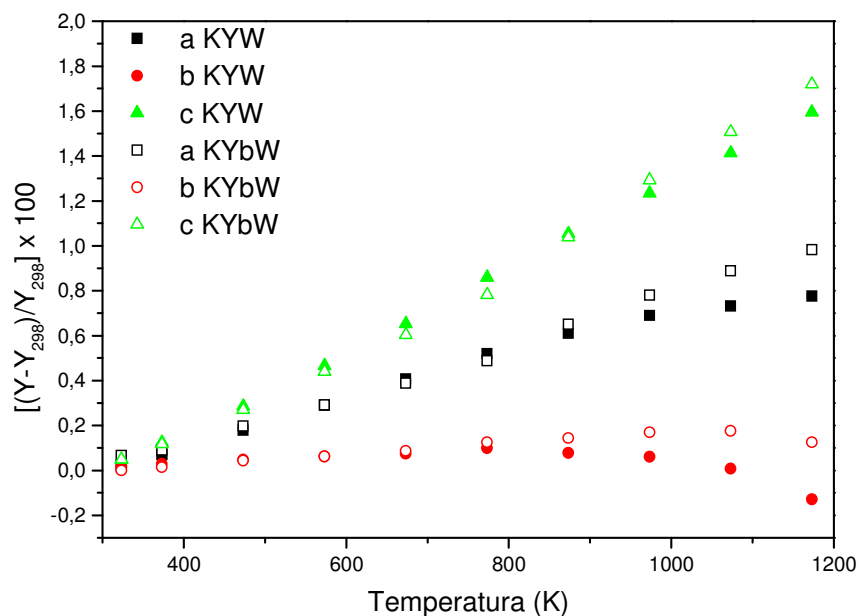
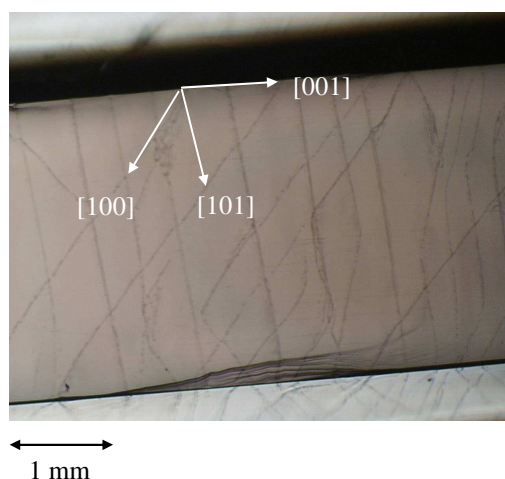


Figura 5.13 Comparación de la evolución térmica de los parámetros de celda del KYW y el KYbW

A partir de 773 K, las diferencias en las variaciones relativas de evolución térmica de los parámetros de celda del KYW y el KYbW son cada vez mayores. Estas diferencias pueden ser la principal causa de la formación de las grietas en la interfase de las epitaxias durante el proceso de enfriamiento del horno, sobre todo, en epitaxias con elevada concentración de iterbio.

La orientación de estos defectos que aparecen en la interfase epitaxial entre el KYW y el Yb:KYW estará relacionada con la estructura interna de ambos materiales. En las caras tipo {010} vemos que las grietas se extienden a lo largo de dos direcciones, las cuales forman ángulos de 85° y 130° respecto la dirección cristalográfica *c*, tal y como se puede ver en la figura 5.14. Por otro lado, sabemos que las caras {010} están constituidas por los PBC's [001] y [101]. La cadena de PBC's que se extiende a lo largo de la dirección [101] forma un ángulo de 85° con respecto de la dirección cristalográfica *c*. Por tanto, las grietas que observamos en las caras tipo {010} en la dirección [101] se podrían producir como consecuencia de tensiones de cizalladura entre las cadenas de enlaces fuertes del sustrato y la capa epitaxial.



*Figura 5.14 Defectos en la interfase en una epitaxia crecida sobre la cara (010) con un 20 %Yb*

La otra dirección en la que se extienden las grietas en la cara (010) es la [100]. Esta dirección no se corresponde con ninguna de las cadenas de enlaces fuertes más importantes que hemos estudiado.

### **Evolución temporal del crecimiento epitaxial de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$**

Para estudiar como va evolucionando el crecimiento epitaxial a medida que transcurre el tiempo hemos realizado algunas experiencias en las que utilizamos un único sustrato en forma de lámina perpendicular a la dirección [010] para crecer a diferentes tiempos. El sustrato se ha sumergido por completo en la solución, y después de 5 minutos a la temperatura de disolución, iniciamos el crecimiento disminuyendo la temperatura 2 grados, respecto la  $T_s$ . Después hemos ido extrayendo el cristal mm a mm en intervalos de tiempo conocidos. Hemos realizado tres experiencias de este tipo, una con una duración total de 4h, durante las cuales la lámina se ha ido extrayendo 2 mm cada hora (exp 27), otra con una duración de 2h y extracciones cada media hora (exp28) y otra con una duración de 24 h y extracciones a intervalos variables de tiempo (exp29) (tabla 5.6).

*Tabla 5.6 Condiciones experimentales para el estudio del crecimiento epitaxial de Yb:KYW/KYW en función del tiempo de crecimiento*

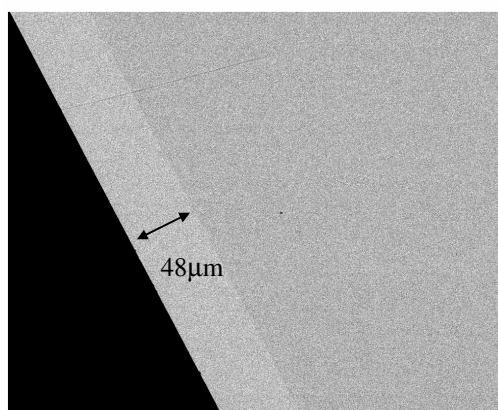
<i>Experimento</i>	$\Delta T_d(K)$	$\Delta T_c(K)$	% Yb	% soluto	<i>t (h)</i>
27	+1	-2	10	12	1/2/3/4
28	+1	-2	10	12	0.5/1/1.5/2
29	+1	-6	20	7	2/3/4/5/8/12/20/22/24

A partir de las experiencias hemos observado que las morfologías aparecidas en la superficie epitaxial han sido escalones de crecimiento, estudiados en detalle anteriormente. Durante las primeras horas del crecimiento epitaxial no hemos observado diferencias significativas en cuanto a las dimensiones y a la densidad de los escalones aparecidos. En cambio, para tiempos elevados, superiores a las 20 h, si que hemos observado una disminución de la densidad de los mismos, que puede ser debida a que a medida que transcurre el tiempo el sistema se aproxima más a las condiciones de equilibrio favoreciendo un crecimiento menos escalonado.

### **5.3.2.- VARIACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO EN FUNCIÓN DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS EXPERIMENTALES**

La determinación de los grosores epitaxiales se ha realizado mediante un microscopio electrónico de rastreo utilizando electrones retrodispersados y mediante la microsonda electrónica. Previamente a la medida se han cortado y pulido las muestras en el plano perpendicular a la

dirección  $c$  cristalográfica. La observación de dicho plano permitirá determinar los grosores epitaxiales obtenidos sobre las caras tipo  $\{010\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{310\}$ . En la figura 5.15 se muestra una microfotografía obtenida mediante SEM en la que se puede ver la epitaxia obtenida sobre una cara  $(010)$ , ambas paralelas. A partir de la imagen, vemos que hay una interfase completamente recta, y nítida, por tanto, podemos decir que no existe una difusión de los iones Yb de la capa epitaxial hacia el sustrato, o que, si existe, es mínima. Para comprobar si realmente hay difusión, realizaremos un análisis composicional mediante EPMA, a lo largo de una línea de puntos sucesivos que cruza la interfase. Los resultados de este análisis se detallan más adelante.



*Figura 5.15 Micrografía obtenida con el SEM de una epitaxia crecida sobre la cara  $(010)$  con un 10% de Yb en solución*

#### **Efecto de cara cristalina del sustrato en epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$**

A partir de las medidas de grosor obtenidas, y conociendo los tiempos de crecimiento, podemos calcular las velocidades medias de crecimiento. Si comparamos las velocidades de crecimiento de las epitaxias obtenidas sobre las diferentes caras del sustrato se observa que las caras del tipo  $\{010\}$  son las caras de crecimiento más rápido, seguidas de las caras  $\{110\}$  y  $\{310\}$  (tabla 5.7). Dichas velocidades de crecimiento no se corresponden con lo que en principio cabría esperar a partir de la teoría de PBC's. Según esta teoría las caras  $\{310\}$ , que son caras tipo K, deberían tener velocidades de crecimiento superiores a las de las caras  $\{010\}$  y  $\{110\}$ , ya que estas son caras F. Lo que nosotros observamos es justamente lo contrario, las epitaxias obtenidas sobre

caras {310} son las que han tenido un crecimiento más lento. Esto puede ser debido a que la teoría de PBC's se basa únicamente en la estructura interna del material, sin tener en cuenta parámetros experimentales que también tendrán una importante influencia en las velocidades de crecimiento. Las diferentes caras de los sustratos tienen una diferente orientación y posición relativa respecto a la superficie de la solución, por lo que el aporte de unidades de crecimiento a sus superficies no será el mismo, lo que puede llegar a modificar las velocidades de crecimiento respecto de las esperadas en una situación ideal.

*Tabla 5.7 Efecto del tiempo de crecimiento en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento para epitaxias de  $Yb:KYW/KYW$  crecidas con un 12 % soluto y un 10%  $Yb$*

Experimento	$t$ (min)	$\Delta T_c$ (K)	Grosor(010) ( $\mu m$ )	$R_{(010)}$ ( $\mu m/h$ )	Grosor(110) ( $\mu m$ )	$R_{(110)}$ ( $\mu m/h$ )	Grosor(310) ( $\mu m$ )	$R_{(310)}$ ( $\mu m/h$ )
2	60	-1.5	63	63	32	32	14	14
4	120	-1.5	77	38	50	25	20	10
6	120	-1	68	34	46	23	16	8
8	240	-1	103	26	48	12	25	6

El hecho de que las caras {010} sean las que presentan una mejor calidad, y que a su vez sean las que tengan velocidades de crecimiento más elevadas hace que su interés, de cara a una posible industrialización del proceso de crecimiento, sea todavía mayor.

Debido a que las caras {010} son las más idóneas, en los siguientes apartados únicamente nos centraremos en el estudio de sus velocidades de crecimiento en función de diferentes parámetros experimentales.

#### **Efecto de la temperatura en el crecimiento de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$**

En este apartado queremos estudiar el efecto de la sobresaturación sobre la velocidad de crecimiento epitaxial. El rango de sobresaturaciones estudiado junto con los valores de grosor y velocidad se encuentran detallados en la tabla 5.8.

*Tabla 5.8 Efecto de la temperatura en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento de epitaxias de Yb:KYW/KYW crecidas con un 12 % soluto y un 10% Yb*

<i>Experimento</i>	<i>t (min)</i>	$\Delta T_c$ (K)	<i>Grosor(010)</i> ( $\mu\text{m}$ )	$R_{(010)}$ ( $\mu\text{m/h}$ )
9	120	-2	25	12.5
10	120	-3	32	16
11	120	-4	34	17

Los resultados que aparecen en la tabla revelan que existe una cierta tendencia a aumentar la velocidad de crecimiento al disminuir la temperatura de crecimiento. Estas diferencias en las velocidades de crecimiento no son muy acusadas debido a que trabajamos en una región de temperaturas muy cercanas a la del equilibrio, por lo que pequeños cambios en la temperatura o la composición de la solución (como consecuencia de la evaporación del solvente) pueden influir en dichas las velocidades. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el estudio previo de la cinética de crecimiento/disolución del germen.

#### **Efecto de la concentración de ión activo en KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W /KYW**

La concentración de ión iterbio es uno de los parámetros más importantes a optimizar en este trabajo, debido a que será el que determinará las aplicaciones ópticas de nuestras epitaxias. En el estudio cualitativo ya habíamos detectado que, además, la concentración de iterbio era un parámetro determinante a la hora de obtener epitaxias de buena calidad para posteriores aplicaciones ópticas. El objetivo ahora es estudiar si las velocidades de crecimiento se verán afectadas al modificar el contenido de iterbio en solución, y por tanto en la epitaxia.

La determinación de los grosores se realiza, igual que en los casos anteriores mediante el SEM y los resultados se incluyen en la tabla 5.9

*Tabla 5.9 Efecto de la concentración de Yb en los valores de grosor epitaxial y velocidades de crecimiento de epitaxias crecidas con un 12 % soluto*

<i>Experimento</i>	<i>t (min)</i>	$\Delta T_c$ (K)	% Yb	<i>Grosor</i> ( $\mu\text{m}$ ) (010)	<i>R</i> <sub>(010)</sub> ( $\mu\text{m/h}$ )
18	120	-2	7.5	37	18
21	120	-2	10	40	20
23	60	-2	20	63	63
24	120	-2	20	77	38
25	240	-2	20	136	34
26	180	-2	100	437	145

A partir de los valores mostrados en la tabla comprobamos que las velocidades de crecimiento tienden a aumentar con la concentración de iterbio. Un aumento de la concentración de iterbio en la solución podría favorecer la aparición de defectos en la interfase de crecimiento, lo que en consecuencia, podría provocar un aumento de las velocidades de crecimiento epitaxial, sobre todo, en los primeros estadios del proceso.

#### **Evolución temporal del crecimiento epitaxial de KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W /KYW**

Para estudiar la evolución del grosor de la capa con el tiempo de crecimiento, medimos los grosores de las epitaxias crecidas sobre un sustrato en forma de lámina para diferentes valores del tiempo de crecimiento. En estas experiencias habíamos sumergido el sustrato verticalmente en la solución y luego extraído en pasos sucesivos. De esta manera tenemos una capa epitaxial con diferentes grosores, dependiendo de la zona del sustrato que estemos mirando. En la figura 5.16 hemos representado los valores de grosor obtenidos para la experiencia 29 (tabla 5.6).

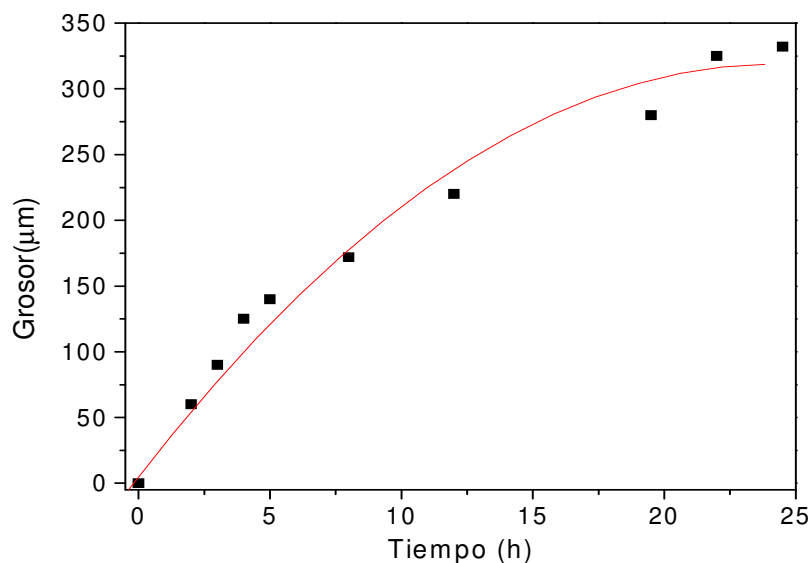


Figura 5.16 Velocidad de crecimiento de una epitaxia de  $KY_{0.80}Yb_{0.20}W / KYW$  sobre la cara (010)

A partir del gráfico vemos que las velocidades de crecimiento no se mantienen constantes a lo largo de todo el proceso de crecimiento sino que podemos distinguir diferentes etapas. Como el crecimiento tiene lugar a T constante, en los primeros estadios del crecimiento tenemos la sobresaturación correspondiente al  $\Delta T_c$ , mientras que a medida que avanza el crecimiento, la sobresaturación disminuye, cosa que conlleva la disminución de la velocidad de crecimiento. Además, en la primera etapa del crecimiento los defectos que se generan en la interfase aceleran el proceso durante las primeras micras de espesor, para posteriormente, en una segunda etapa, tender paulatinamente a un crecimiento capa a capa que presentará unas velocidades más lentas. Durante las 10 primeras horas de crecimiento el grosor epitaxial aumenta de forma prácticamente lineal, obteniéndose una velocidad promedio de  $19 \mu\text{m/h}$ . Posteriormente se produce una disminución paulatina de la velocidad, siendo de  $2 \mu\text{m/h}$  para tiempos de crecimiento de 22h.

### 5.3.3.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS CAPAS EPITAXIALES

Para determinar la composición de las capas epitaxiales utilizamos la técnica *Electron Probe Micro Analysis* (EPMA). A partir de los valores de concentración que se obtienen también calculamos el coeficiente de distribución del ión dopante, en nuestro caso iterbio, el cual hemos definido como:

$$K_{Yb} = \frac{\left( \frac{[Yb]}{[Yb] + [Y]} \right)_{\text{epitaxia}}}{\left( \frac{[Yb]}{[Yb] + [Y]} \right)_{\text{solución}}}$$

Este coeficiente expresa la relación entre la concentración molar del ión en el sólido epitaxial y su concentración en la solución. Si el proceso de cristalización tiene lugar lentamente favorecerá que el sólido obtenido tenga una concentración cercana a la prevista por la ley de distribución. Cuando dicho proceso tiene lugar de una forma rápida, no se consigue el equilibrio y por tanto se generará un gradiente de concentraciones en la interfase<sup>[22]</sup>. Un coeficiente de distribución cercano a 1 para un determinado ión implica que su concentración en la solución se mantiene constante, en relación con los demás componentes de la solución, durante el experimento. Un coeficiente superior a 1 induciría a un empobrecimiento de la concentración del ión en la solución mientras que lo contrario sucedería con coeficientes inferiores a 1. El coeficiente de distribución es un parámetro que evalúa la facilidad con la que un ión es substituido por otro en una determinada matriz a partir de una solución de crecimiento. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Resultados de EPMA para las epitaxias de Yb:KYW/KYW

% molar de Yb en la solución	[Yb <sup>+3</sup> ] átomos /cm <sup>3</sup>	K <sub>Yb</sub>	Fórmula
5%	3.2812x 10 <sup>20</sup>	1.031	KY <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
10%	6.5178x10 <sup>20</sup>	1.025	KY <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.10</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
20%	1.1992x10 <sup>21</sup>	0.940	KY <sub>0.81</sub> Yb <sub>0.19</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Vemos que los valores de los coeficientes de distribución en las diferentes experiencias son todos muy próximos a 1, lo que implicará que la concentración de ión iterbio se mantenga constante en la solución durante el proceso de crecimiento de la epitaxia, efecto que inducirá a una homogeneidad de la concentración del ión a lo largo del espesor de la epitaxia.

Por otro lado, también hemos estudiado la variación de la concentración de iterbio en la epitaxia en varios puntos de diferente profundidad, así como su variación al atravesar la interfase entre el sustrato y la epitaxia. Para ello hemos analizado una línea de puntos perpendicular a la arista del cristal. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

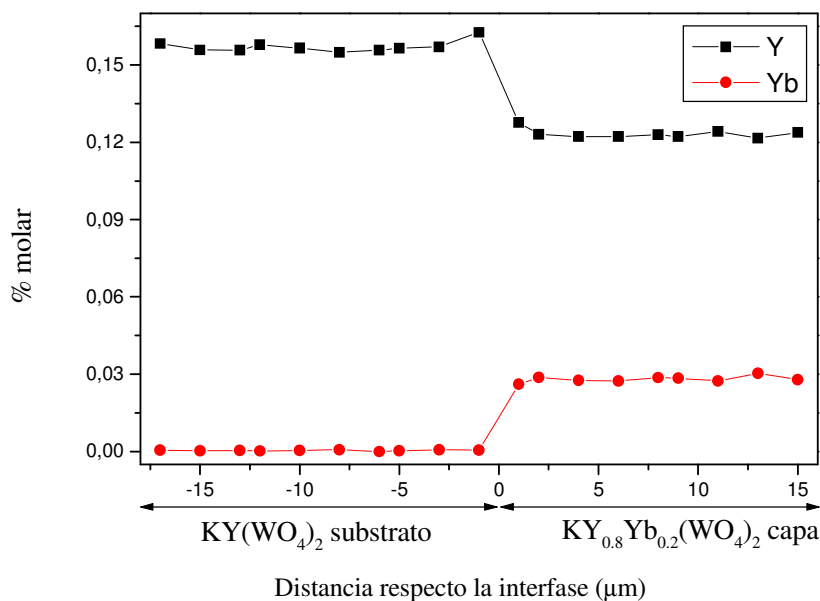


Figura 5.17 Representación de la variación de la concentración de iterbio desde el extremo de la epitaxia hasta el sustrato

Vemos que la concentración de iterbio se mantiene constante a lo largo de la epitaxia mientras que es cero en el sustrato. Existe un cambio abrupto de la concentración de iterbio en la interfase que confirma que no existe difusión de los iones dopantes hacia el sustrato. A partir de estos resultados podemos afirmar que la interfase posee un espesor inferior a 1µm.

## **5.4.- CARACTERIZACIÓN DE CAPAS EPITAXIALES DE $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$**

Para determinar cuales son las condiciones experimentales más adecuadas para el crecimiento de las capas epitaxiales de  $Yb:KLu(WO_4)_2$  sobre  $KLuW$  hemos seguido el mismo procedimiento que para las epitaxias de  $Yb:KY(WO_4)_2$  sobre  $KYW$ . En primer lugar nos hemos centrado en el estudio de la superficie de las capas epitaxiales obtenidas dependiendo de la cara del sustrato sobre la cual ha tenido lugar el crecimiento, de la sobresaturación aplicada y del tiempo. Una vez optimizados los parámetros anteriores hemos tratado de determinar cual es la máxima concentración de iterbio en solución que permite obtener capas libres de defectos en la interfase.

Después del estudio realizado de las curvas de solubilidad y de las epitaxias de  $Yb:KYW/KYW$  decidimos fijar la relación soluto/solvente, de las soluciones de crecimiento epitaxial, a un 12% .

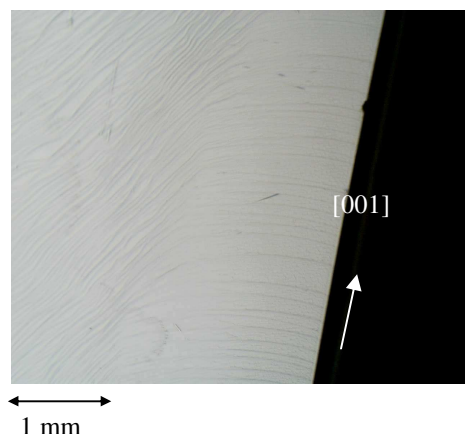
### **5.4.1.-ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES SOBRE LA CALIDAD DE LAS EPITAXIAS**

#### **Efecto de cara cristalina del sustrato en epitaxias de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$**

Las diferentes caras en las que se ha estudiado el crecimiento epitaxial son las del tipo  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{-111\}$ , que son las que constituyen el hábito cristalino de los monocristales de  $KLuW$ . En este tipo de experiencias, el crecimiento epitaxial se ha realizado sobre sustratos en volumen. También hemos estudiado el crecimiento epitaxial sobre caras  $\{010\}$  no naturales provenientes de cortar y pulir una lámina de un monocristal de  $KLuW$ . Las experiencias se han iniciado con un proceso de disolución del sustrato de 5 minutos, a una temperatura 1 K por encima de la  $T_s$ , seguido por la sobresaturación de la solución, que se consigue disminuyendo la temperatura dos grados por debajo de la  $T_s$ . La duración del proceso de crecimiento epitaxial ha sido de dos horas, durante las cuales, hemos mantenido el sustrato con a una velocidad de rotación constante de 40 rpm. Hemos realizado este tipo de experiencias para sustituciones de lutecio por iterbio en solución de un 5, 10 y 50% (experimentos 1-3). De esta manera también podremos estudiar como influye la concentración de Yb sobre las diferentes caras.

Lo que observamos, al comparar la calidad superficial de las epitaxias obtenidas sobre las diferentes caras, es que las de mejor calidad son las crecidas sobre las caras del tipo  $\{010\}$  y las  $\{110\}$ , seguidas de las epitaxias sobre caras del tipo  $\{310\}$  y  $\{-111\}$ , independientemente de la concentración de iterbio.

Las superficies de las epitaxias crecidas sobre las caras del tipo {010} presentan macroescalones de crecimiento que se pueden observar fácilmente con el microscopio óptico (figura 5.18). El frente de escalones tiene un aspecto bastante uniforme, además de una estructura poligonal que no habíamos observado en el caso de las epitaxias de Yb:KYW, crecidas sobre caras con la misma orientación cristalográfica. Esta estructura poligonal del frente de escalones nos indica un crecimiento a partir de una dislocación helicoidal.



*Figura 5.18 Imagen de la superficie epitaxial de  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW$  sobre una cara (010) con escalones de crecimiento, obtenida con el microscopio óptico*

En la figura 5.19 se muestra una imagen ampliada, obtenida con el AFM, de los macroescalones de crecimiento aparecidos en las superficies de las epitaxias crecidas sobre caras {010}. Las alturas de los macroescalones de crecimiento de estas epitaxias son del orden de los 80-130 nm. En muchas ocasiones estos escalones de crecimiento contienen, a su vez, escalones de menores dimensiones, con alturas entre 30-50 nm, que además se propagan en diferente dirección. La distancia entre terrazas varía mucho, dentro de una misma epitaxia, en función de la región que estemos considerando. Así por ejemplo, en la región analizada en la figura 5.19, correspondiente a la superficie de una epitaxia de  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW$  próxima a la arista, las distancias entre terrazas son de 10-15  $\mu m$  aproximadamente.

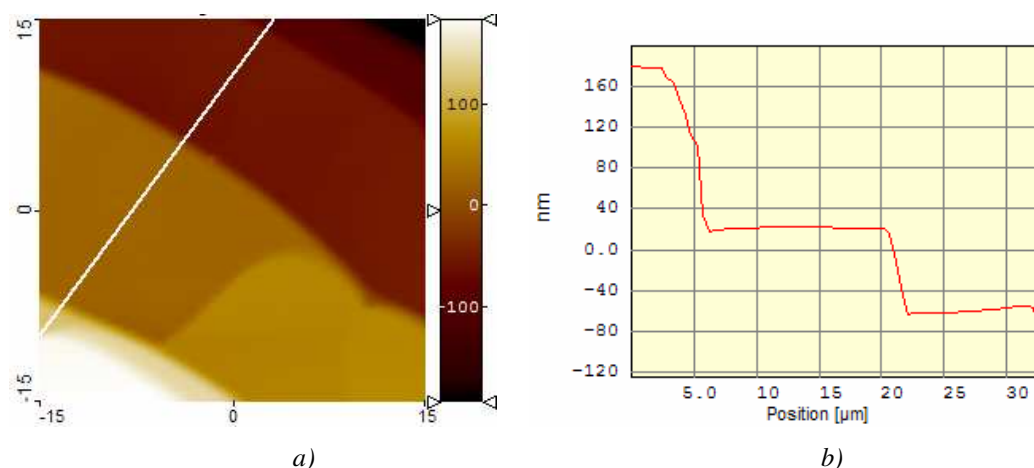


Figura 5.19 Imagen topográfica de los escalones de crecimiento de una epitaxia de  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW$  sobre una cara (010) b) perfil superficial en 2D

Las morfologías que aparecen en las epitaxias sobre caras del tipo {110} son igualmente macroescalones de crecimiento, aunque en este caso, debido al aumento del área relativa de estas caras respecto a las caras tipo {010}, también ha sido posible observar, en algunas ocasiones, regiones donde prácticamente no se detectan defectos con el microscopio óptico (figura 5.20).

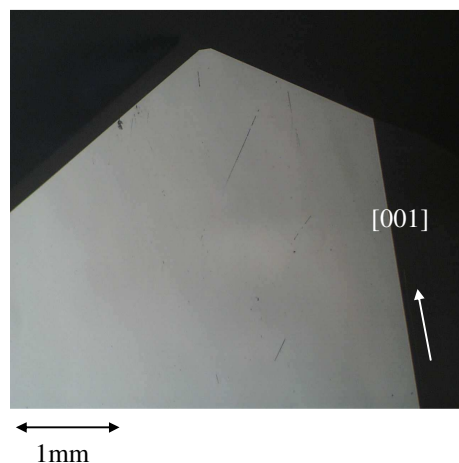


Figura 5.20 Imagen obtenida mediante el microscopio óptico de la superficie de una epitaxia de  $KLu_{0.88}Yb_{0.12}W/KLuW$  sobre una cara (110)

Las epitaxias con una mayor densidad de morfologías superficiales son las crecidas sobre las caras del tipo  $\{310\}$  y  $\{-111\}$ , igual que ya habíamos observado anteriormente en las epitaxias de Yb:KYW. Incluso los defectos que se obtienen son muy semejantes para ambos tipos de materiales. Las superficies de las epitaxias crecidas sobre las caras tipo del  $\{310\}$  no son completamente planas si no que hay surcos (figura 5.21a), y en algunos casos también han aparecido estrías de crecimiento (figura 5.22b) paralelas entre si y a la dirección cristalográfica  $[001]$ . En las caras del tipo  $\{-111\}$  se obtienen numerosos escalones de crecimiento.

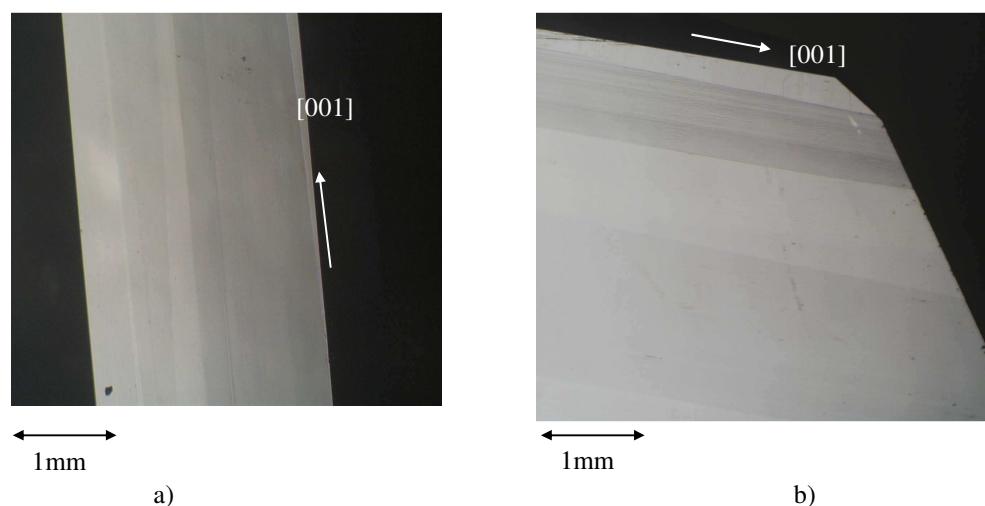
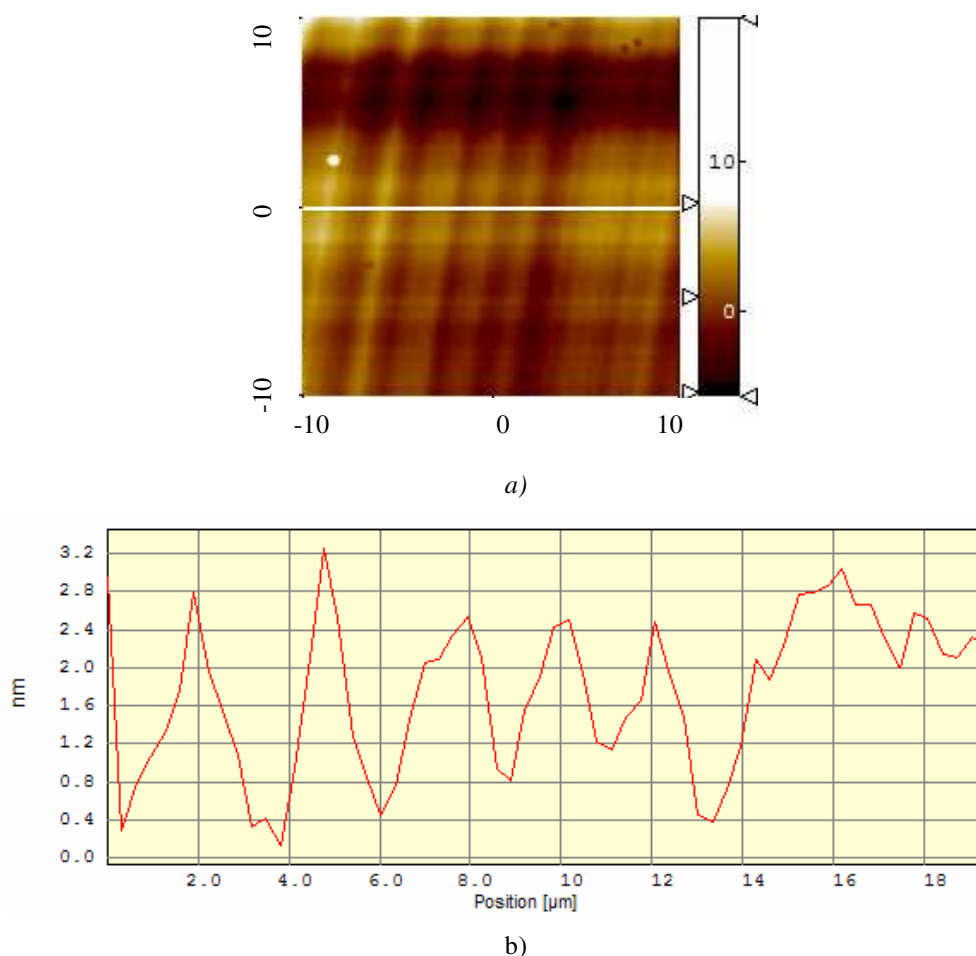


Figura 5.21 Superficie epitaxial de  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW$  sobre una cara  $(310)$  a) con surcos, b) con estrías de crecimiento

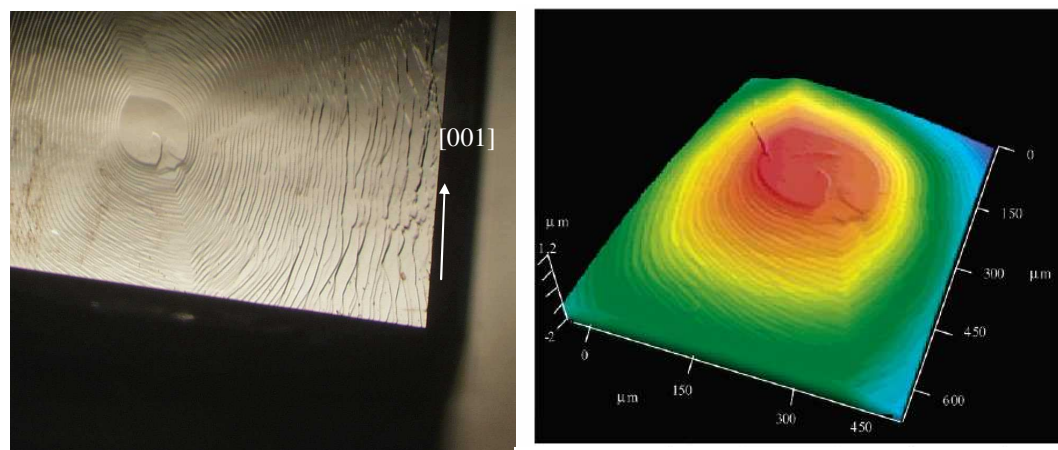
La figura 5.22a muestra una imagen más detallada de las estrías de crecimiento aparecidas en las epitaxias sobre caras del tipo  $\{310\}$ . Este tipo de defectos, con un perfil lateral en forma de onda, tienen alturas del orden de 3-5 nm y distancias entre máximos del orden de 1-3  $\mu\text{m}$ , tal como se puede ver a partir del perfil en dos dimensiones que se muestra en la figura 5.22b.



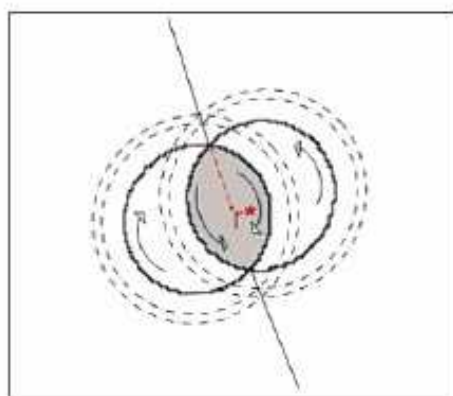
*Figura 5.22 a) Estrías de crecimiento observadas en las cara (310) mediante AFM, b) perfil en 2D de las estrías de crecimiento*

Por último, estudiamos las epitaxias crecidas sobre caras del tipo  $\{010\}$  no naturales y pulidas con calidad óptica. Las morfologías que aparecen son muy similares a las observadas en las epitaxias crecidas sobre caras  $\{010\}$  naturales, por tanto, escalones de crecimiento con una estructura poligonal. Debido a las posibles desviaciones en el proceso de preparación, estos escalones son de mayores dimensiones que los observados en epitaxias sobre caras  $\{010\}$  naturales. Además, en estas epitaxias ha sido posible encontrar, en muchas ocasiones, el origen de espirales de crecimiento. Las espirales de crecimiento, causadas por dislocaciones helicoidales,

son una fuente de generación de escalones. En la figura 5.23 a) se muestran unas fotografías de una de las epitaxias obtenidas sobre una cara (010) no natural, donde se puede ver claramente, el origen de una espiral de crecimiento. Esta estructura puede ser explicada por la superposición de dos dislocaciones de signo opuesto, siendo  $r^*$  una distancia característica de la espiral de crecimiento (figura 5.23b).



a)



b)

Figura 5.23 a) Fotografías de una espiral de crecimiento de  $KLu_{0.88}Yb_{0.12}W/KLuW$  obtenidas sobre una cara (010) no natural mediante el microscopio óptico y interferométrico b) esquema del origen de la espiral de crecimiento

En la región próxima al inicio de la espiral, a  $1.5 \times r^*$  aproximadamente, los escalones tienen alturas del orden de 20-30 nm y distancias entre terrazas de 1-5  $\mu\text{m}$ . A medida que se alejan del centro, estos escalones se van haciendo más altos y están más espaciados, teniendo alturas de 80-100 nm y distancias entre terrazas de 30-40  $\mu\text{m}$  cuando están a una distancia aproximada del centro de la espiral de  $8 \times r^*$ .

Una vez estudiada la calidad superficial de las epitaxias calculamos el valor del desacoplamiento,  $f_{(hkl)}$ , asociado a las diferentes caras, para cada una de las concentraciones de iterbio estudiadas (tabla 5.11)

*Tabla 5.11 Valores de desacoplamiento entre el sustrato y la capa epitaxial para diferentes concentraciones de iterbio en función de la cara sobre la cual tiene lugar el crecimiento epitaxial*

<i>Epitaxia</i>	$f_{(010)}$	$f_{(110)}$	$f_{(310)}$	$f_{(-111)}$
$\text{KLu}_{0.94}\text{Yb}_{0.06}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	0.068	0.071	0.053	0.078
$\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	0.074	0.081	0.064	0.089
$\text{KLu}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	0.107	0.131	0.103	0.135
$\text{KLu}_{0.48}\text{Yb}_{0.52}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	0.143	0.220	0.157	0.211
$\text{KYb}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	0.216	0.356	0.256	0.325

Los resultados de la tabla 5.11 muestran que las caras con un acoplamiento más favorable, por tanto con una menor probabilidad de formación de defectos, son las caras tipo  $\{010\}$  y  $\{310\}$ .

Experimentalmente habíamos observado que las epitaxias con menor densidad de morfologías de crecimiento eran las obtenidas sobre caras tipo  $\{010\}$ , lo cual se corresponde con lo esperado a partir de los valores de desacoplamiento obtenidos, para concentraciones de iterbio superiores a un 20%. Para concentraciones de iterbio inferiores, son las epitaxias crecidas sobre caras tipo  $\{310\}$  las que presentan un acoplamiento más favorable. Por otro lado, también habíamos observado que las epitaxias sobre caras tipo  $\{-111\}$  eran las que presentaban una superficie más escalonada, lo está de acuerdo con los valores de desacoplamiento, puesto que son los más elevados.

El signo positivo en los valores de desacoplamiento nos indica que existe una expansión al pasar del sustrato a la capa epitaxial, por tanto, al contrario de lo que pasaba en las epitaxias de Yb:KYW/KYW.

#### **Efecto de la concentración de ión activo en $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W} / \text{KLuW}$**

El objetivo de este apartado es poder determinar cual es la máxima concentración de iterbio en solución que nos permite obtener epitaxias de calidad sobre caras del tipo {010}, con una interfase libre de defectos, en nuestras condiciones de trabajo.

En las siguientes experiencias trabajaremos con sustratos en forma de lámina perpendicular a la dirección [010]. En estas láminas las caras del tipo {010} serán, normalmente, no naturales, ya que en los monocristales de KLuW este tipo de caras no están muy desarrolladas.

Las concentraciones de iterbio estudiadas, hasta el momento, han sido de un 5, un 10 %, un 20 %, y un 50 %, manteniendo el resto de parámetros experimentales constantes, a excepción del tiempo de crecimiento. En la tabla 5.12 se detallan las diferentes experiencias realizadas con las correspondientes condiciones experimentales.

Al analizar la superficie de las epitaxias obtenidas comprobamos que, igual que habíamos observado en las epitaxias de Yb:KYW/KYW, y en el apartado anterior, la concentración de iterbio no influye de forma significativa en la calidad superficial de las epitaxias que obtenemos, ya que al aumentar la concentración del mismo no observamos un aumento de la densidad de morfologías.

El estudio de la interfase de las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW, utilizando el microscopio óptico, nos muestra que no han aparecido grietas para ninguna de las concentraciones de iterbio estudiadas, mientras que en las de Yb:KYW/KYW empezaban a aparecer para concentraciones de iterbio en solución superiores a un 7.5 %.

*Tabla 5.12 Condiciones experimentales para el crecimiento epitaxial de Yb:KLuW/KLuW con diferentes concentraciones de ión activo*

<i>Experimento</i>	$\Delta T_d(K)$	$\Delta T_c(K)$	%Yb	<i>t (min)</i>
4	+1	-2	5	60
5	+1	-2	5	120
6	+1	-2	5	150
7	+1	-2	10	120
8	+1	-2	10	180
9	+1	-2	10	270
10	+1	-2	20	180
11	+1	-2	20	270
12	+1	-2	20	360
13	+1	-2	50	180
14	+1	-2	50	270
15	+1	-2	50	270

$\Delta T_d(K)$ : grados por encima de la  $T_s$  en el proceso de disolución,  $\Delta T_c(K)$ :grados por debajo de la  $T_s$  para el crecimiento, %Yb: porcentaje de iterbio que substituye al lutecio en solución, t: tiempo de crecimiento

El hecho de que podamos conseguir epitaxias de Yb:KLuW/KLuW con una mayor concentración de iterbio, que en el caso de Yb:KYW/KYW, sin que aparezcan grietas en la interfase, puede ser debido a que el acoplamiento entre el sustrato y la capa es mejor para una misma concentración de iterbio. La mayor proximidad de los radios iónicos del lutecio y el iterbio, frente a los del itrio y el iterbio, hace que las diferencias entre los parámetros de red del KLuW y el Yb:KLuW sean menores que entre los del KYW y el Yb:KYW.

En la tabla 5.13 se muestra la evolución del desacoplamiento, para las caras del tipo {010} a medida que aumenta concentración de iterbio en ambos tipos de epitaxias. A partir de la tabla vemos que epitaxias de KLu<sub>0.48</sub>Yb<sub>0.52</sub>W/KLuW tienen mejor acoplamiento que las epitaxias de KY<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>W/KYW lo que explicaría que hayan aparecido grietas en epitaxias de Yb:KYW/KYW con un 7.5% del itrio substituido por iterbio y que no hayan aparecido en epitaxias de Yb:KLuW /KLuW en las que un 50% del lutecio se ha substituido por iterbio.

*Tabla 5.13 Valores del desacoplamiento entre Yb:KYW/KYW y Yb:KLuW/KLuW para diferentes concentraciones de iterbio*

Capa epitaxial	$f_{s(010)}$	Capa epitaxial	$f_{s(010)}$
KY <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.144	KLu <sub>0.94</sub> Yb <sub>0.06</sub> W/KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.068
KY <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.10</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.190	KLu <sub>0.88</sub> Yb <sub>0.12</sub> W/KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.074
KY <sub>0.81</sub> Yb <sub>0.19</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.313	KLu <sub>0.78</sub> Yb <sub>0.22</sub> W/KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.107
KY <sub>0.51</sub> Yb <sub>0.49</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.629	KLu <sub>0.48</sub> Yb <sub>0.52</sub> W/KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.143
KYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.947	KYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.216

En general podemos decir que la calidad superficial de las capas de Yb:KLuW/KLuW es muy parecida a las de Yb:KYW/KYW, aunque el número y el tamaño de los escalones en estas últimas es menor. Esto podría estar relacionado con las velocidades de crecimiento, que serán estudiadas más adelante. En el caso de la interfase, que es de gran importancia para aplicaciones ópticas, vemos que sucede lo contrario, siendo las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW las que tienen una mejor calidad. Tener una interfase libre de defectos es más importante que una superficie sin defectos ya que la manipulación de la interfase no es posible.

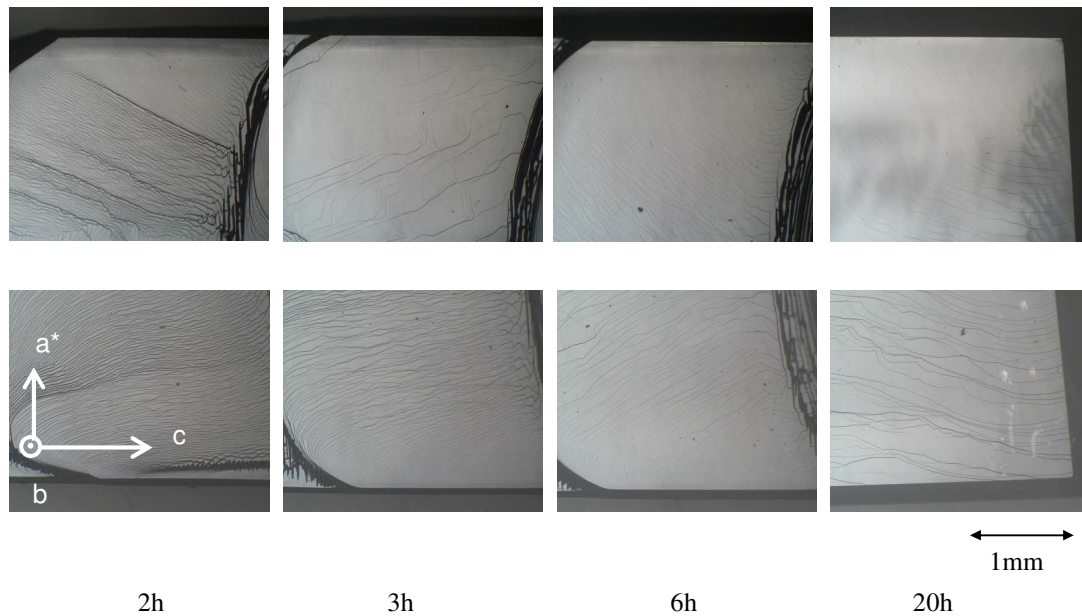
#### **Evolución temporal del crecimiento epitaxial de KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KLuW**

Para evaluar el efecto del tiempo de crecimiento realizamos experiencias en las que crecemos, en un mismo sustrato, durante diferentes tiempos, tal y como ya se ha explicado anteriormente en el caso de las epitaxias de Yb:KYW/KYW. Hemos realizado este tipo de experiencias para las diferentes concentraciones de iterbio (tabla 5.14).

*Tabla 5.14 Condiciones experimentales del crecimiento de Yb:KLuW/KLuW para el estudio de diferentes tiempos de crecimiento*

Experimento	$\Delta T_d(^{\circ}C)$	$\Delta T_c(^{\circ}C)$	%Yb	$t(min)$
16	+1	-2	5	30/60/90/120
17	+1	-2	10	30/60/90/120
18	+1	-2	20	60/120/180/360/1200
19	+1	-2	50	30/60/90/120/240/480
20	+1	-2	50	60/120/180/360/1200
21	+1	-6	20	60/120/210/600/1020/1200/1560

Observamos que durante el primer periodo de crecimiento los escalones que se forman son pequeños y muy abundantes y que a medida que aumenta el tiempo estos se van haciendo más altos y más espaciados, dando lugar a terrazas mucho más extensas, tal como se puede comprobar a partir de las fotografías que se muestran en la figura 5.24. En algunas de esas fotografías también se pueden ver los defectos generados en la región del menisco.



*Figura 5.24 Evolución de la superficie de una epitaxia de  $KLu_{0.48}Yb_{0.52}W/KLuW$  al aumentar el tiempo de crecimiento.*

#### 5.4.2 VARIACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO EN FUNCIÓN DE DIFERENTES PARÁMETROS EXPERIMENTALES

En las epitaxias de  $Yb:KLuW/KLuW$  no ha sido posible determinar los grosores de las epitaxias mediante el SEM utilizando electrones retrodispersados ya que, debido a la proximidad del iterbio y el lutecio en la tabla periódica, estos tienen pesos atómicos muy similares ( $Yb=173.04$  y  $Lu=174.96$ ). Las diferencias en peso atómico promedio entre el sustrato y la capa son muy pequeñas y no se detectan mediante el SEM, como mínimo para sustituciones de Lu por Yb de hasta un 50 %. Posiblemente para porcentajes de sustitución más elevados sí que sería posible.

Las dos técnicas utilizadas en este caso para determinar los grosores han sido el microscopio óptico y la microsonda electrónica.

La medida del grosor con el microscopio óptico se ha realizado enfocando en una zona del sustrato donde no ha crecido epitaxia y en otra zona donde si que hay, midiendo la distancia vertical recorrida por el objetivo. Para un menor error enfocamos dos puntos, con y sin epitaxia, que estén muy cerca. Este tipo de medidas son orientativas.

En la determinación del grosor de las epitaxias crecidas sobre sustratos volúmicos no es posible utilizar el microscopio óptico porque no existe un punto de referencia en el que no haya epitaxia, debido a que el sustrato se sumerge por completo en la solución. El método empleado en este caso para determinar los grosores ha sido la microsonda electrónica. Para determinar el grosor de las capas crecidas sobre sustratos en forma de lámina utilizamos el microscopio óptico para obtener una primera aproximación y seguidamente la microsonda electrónica, para un valor más preciso.

Para medir los grosores mediante la microsonda hemos cortado y pulido los cristales perpendicularmente a la dirección  $c$ , ya sean láminas o cristales con todas las caras. Luego hemos medido la concentración de iterbio en una línea de puntos sucesivos, perpendicular a la arista, que va desde el extremo exterior de la epitaxia hasta que la concentración de iterbio es nula. En el momento en el que no hay iterbio se habrá llegado al sustrato. Mediante la microsonda electrónica se consiguen resultados más precisos que con el microscopio óptico. Además, a partir de estas medidas también podemos extraer información de si existe un gradiente de concentraciones de iterbio en la epitaxia o si, por el contrario, su concentración se mantiene constante.

#### **Efecto de cara cristalina del sustrato en epitaxias de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$**

A partir de las medidas de grosor obtenidas y conociendo los tiempos de crecimiento, hemos calculado las velocidades de crecimiento. En primer lugar hemos estudiado como varían las velocidades de crecimiento epitaxial, en función de la cara del sustrato sobre la cual ha tenido lugar dicho crecimiento. Los valores de grosor de las epitaxias crecidas sobre sustratos con todas las caras, junto con sus respectivas velocidades de crecimiento, se encuentran detallados en la tabla 5.15.

Tabla 5.15 Resultados de grosor obtenidos mediante la microsonda para epitaxias crecidas sobre substratos en volumen

Exp	% Yb	Tiempo (min)	Grosor ( $\mu\text{m}$ ) (010)	$R_{(010)}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	Grosor ( $\mu\text{m}$ ) (110)	$R_{(110)}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	Grosor ( $\mu\text{m}$ ) (310)	$R_{(310)}$ ( $\mu\text{m/h}$ )
1	5	120	28	14	4	2	2	1
2	10	120	30	15	6	3	3	1.5
3	50	120	59	30	16	8	20	10

Las epitaxias con velocidades de crecimiento más elevadas han sido las crecidas sobre las caras {010} del substrato, seguidas de las {110} y las {310}. Este orden de velocidades de crecimiento, en función de las caras, ha sido el mismo que el obtenido previamente para las epitaxias de Yb:KYW/KYW.

En figura 5.25 se ha representado la evolución, en cada una de las caras, de la concentración de iterbio desde el extremo de la epitaxia hasta el substrato, para una muestra en la que un 50 % del lutecio en solución se ha substituido por iterbio.

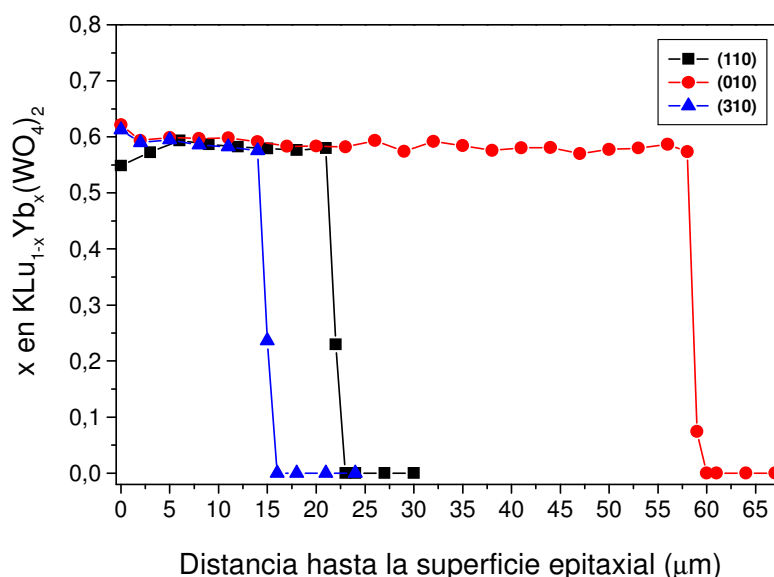


Figura 5.25 Evolución de la concentración de iterbio en la epitaxia  $\text{KLu}_{0.48}\text{Yb}_{0.52}\text{W/KLuW}$ , desde la superficie epitaxial hasta el substrato, para las diferentes caras

Los resultados confirman que la concentración de iterbio se mantiene constante a lo largo de la epitaxia y que al llegar a la interfase existe un cambio brusco de su concentración, que pasa a ser nula. Este comportamiento es independiente de la cara que estemos considerando.

### **Efecto de la concentración de ión activo en $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$**

A partir de la tabla anterior, tabla 5.15, también podemos estudiar como varían las velocidades de crecimiento en función de la concentración de iterbio, además de en función de la cara de crecimiento. Lo que observamos es que para bajas concentraciones de iterbio las velocidades de crecimiento para una misma cara son bastante similares, aunque tienen una tendencia a aumentar a medida que la concentración de iterbio aumenta, tal y como se comprueba en las epitaxias con un 50% del lutecio substituido por iterbio. Esta tendencia se manifiesta independientemente de la cara sobre la cual ha tenido lugar el crecimiento epitaxial.

Seguidamente, estudiamos la influencia de la concentración de iterbio en las velocidades de crecimiento epitaxial, sobre caras {010} no naturales. Los resultados de grosor obtenidos para las diferentes epitaxias realizadas se encuentran detallados en la tabla 5.16.

*Tabla 5.16 Resultados de grosor obtenidos mediante la microsonda para epitaxias crecidas sobre láminas con orientación (010)*

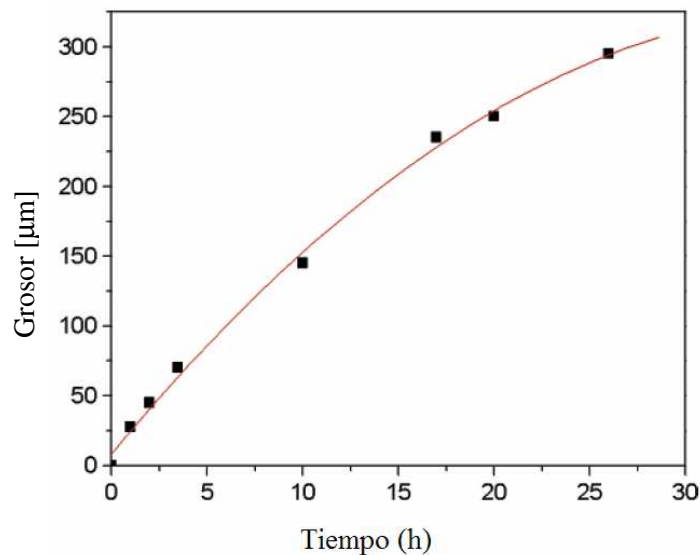
<i>Experimento</i>	<i>% Yb</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grosor(<math>\mu m</math>) (010)</i>	<i><math>R_{(010)}</math> (<math>\mu m/h</math>)</i>
4	5	60	30	30
5	5	120	44	22
6	5	150	50	20
7	10	120	48	24
8	10	180	68	22
9	10	270	81	18
10	20	180	80	27
11	20	270	97	21
12	20	360	123	20
13	50	180	90	30
14	50	270	110	24
15	50	270	117	26

Las velocidades de crecimiento epitaxial sobre caras del tipo {010} no naturales son superiores respecto a las de crecimiento sobre caras del tipo {010} naturales, para las diferentes concentraciones de iterbio estudiadas. Este comportamiento está de acuerdo con el esperado

previamente, ya que pequeñas desviaciones en la orientación en las caras del tipo {010} no naturales favorecerá un crecimiento más rápido. Por otro lado, al comparar las velocidades de crecimiento para las diferentes concentraciones de iterbio, obtenemos un comportamiento muy similar al del crecimiento epitaxial sobre caras del tipo {010} naturales, por tanto observamos un aumento de las velocidades de crecimiento con la concentración de iterbio. Al mismo tiempo también podemos ver, a partir de la tabla, que las velocidades de crecimiento no se mantienen constantes con el tiempo, si no que tienden a disminuir. Este comportamiento, ya se había manifestado en las epitaxias de Yb:KYW/KYW.

### **Evolución temporal del crecimiento epitaxial de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$**

Para medir los grosores de las capas crecidas sobre una lámina durante diferentes tiempos utilizamos el microscopio óptico. En la figura 5.26 hemos representado los resultados obtenidos para una epitaxia crecida con un 20% iterbio en solución (exp 21).



*Figura 5.26 Velocidad de crecimiento de la capa epitaxial sobre una cara (010)*

A partir de la figura 5.26 podemos distinguir dos etapas en el proceso de crecimiento. Una etapa inicial, durante las 10 primeras horas de crecimiento, con velocidades de crecimiento del

orden de 14  $\mu\text{m}/\text{h}$  y una segunda etapa, cuando el crecimiento tiende a estabilizarse, con velocidades de crecimiento del orden de 7  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Si comparamos este gráfico con el obtenido anteriormente para las epitaxias de Yb:KYW/KYW comprobamos que ambas epitaxias muestran un comportamiento similar. Para tiempos suficientemente grandes ambos tipos de epitaxias tienden a estabilizar sus velocidades de crecimiento

#### 5.4.3.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS CAPAS EPITAXIALES

Para determinar la composición de los substratos y las capas epitaxiales utilizamos la técnica Electron Probe Microanalyses (EPMA). Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.17 junto con los valores calculados del coeficiente de distribución.

Tabla 5.17 Resultados de EPMA para las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW

% molar Yb en la solución	Fórmula estequiométrica	$[\text{Yb}^{+3}]$ átomos / $\text{cm}^3$	$K_{\text{Yb}}$
5%	KLu <sub>0.94</sub> Yb <sub>0.06</sub> W/KLuW	$4.005 \times 10^{20}$	1.24
10%	KLu <sub>0.88</sub> Yb <sub>0.12</sub> W/KLuW	$7.888 \times 10^{20}$	1.23
20%	KLu <sub>0.78</sub> Yb <sub>0.22</sub> W/KLuW	$1.4645 \times 10^{21}$	1.11
50%	KLu <sub>0.48</sub> Yb <sub>0.52</sub> W/KLuW	$3.4543 \times 10^{21}$	1.04

A partir de los valores de los coeficientes de distribución del Yb vemos que la cantidad de lutecio que se substituye por iterbio en el cristal es superior al porcentaje que tenemos en la solución, aunque a medida que la concentración de dopante aumenta más, se aproxima el coeficiente de distribución a la unidad. Un coeficiente de distribución diferente a la unidad podría conducir a cambios de concentración de iterbio en la solución que podría dar lugar a variaciones en la concentración de iterbio en las epitaxias obtenidas.

Los coeficientes de distribución del iterbio en las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW han sido superiores a los obtenidos para las epitaxias de Yb:KYW/KYW, tal como se puede ver en la figura 5.27, donde hemos representado la concentración de Y/Lu substituido por Yb en las

epitaxias de Yb:KYW/KYW y Yb:KLuW/KLuW crecidas ambas a partir de soluciones con un 20% de iterbio.

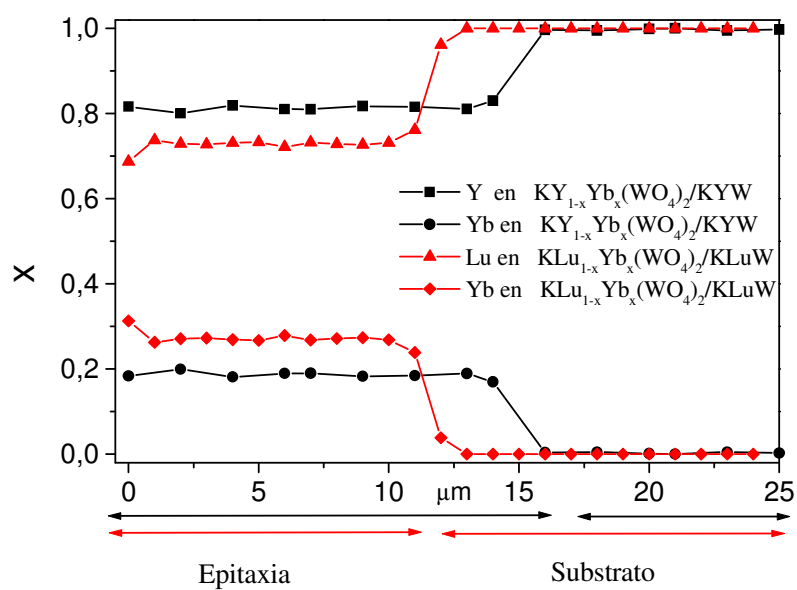


Figura 5.27 Comparación de la sustitución de Y/Lu por Yb en las epitaxias de Yb: KYW y Yb:KLuW obtenidas a partir de soluciones con un 20% de iterbio.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> P.K. Tien, R.J. Martin, S.L. Blank, S.H. Wemple, L.J. Varnerin, Appl. Phys. Lett. **21**, 351 (1972).
- <sup>2</sup> L.K. Shick C.D. Brandle, S.L. Blank, M.A. Karr, J. Electronics Mat. **2**, 656, (1973) .
- <sup>3</sup> J. P. Van Der Ziel, W.A. Bonner, L. Kopf, L.G. Van Uitert, Phys. Lett. **42A**, 105, (1972).
- <sup>4</sup> J. P. Van Der Ziel, W.A. Bonner, L. Kopf, S. Singh, L.G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett. **22**, 656 (1973).
- <sup>5</sup> J.G. Grabmaier, R. D. Plätner, P Mökel, W.W. Krühler, J. Crystal Growth, **34**, 280, (1976).
- <sup>6</sup> W.A. Bonner, J. Electronics Mat. **3**, 193, (1974).
- <sup>7</sup> T. Okuda, K. Ando, N. Koshizuka, J. Appl. Phys. **21**, 409, (1982).
- <sup>8</sup> S. Miyazawa, K. Kubodera, J. Appl. Phys. **49**, 6197, (1978).
- <sup>9</sup> R. Solé, V. Nikolov, A. Vilalta, J.J. Carvajal, J. Massons, Jna. Gavaldà M. Aguiló, F. Díaz J. Materials Research, **17**, 563, (2002).
- <sup>10</sup> L.P. Shi, E.Y. Pun, P.S. Chung, Cryst. Res. and Tech., **32**, 597, (1997).
- <sup>11</sup> L.K. Cheng, J.D. Bierlein, C.M. Foris, J. Crystal Growth, **112**, 309, (1991).
- <sup>12</sup> D. Elwell, H.J. Sheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions, Academic Press, London (1975).
- <sup>13</sup> Y. E. Romanyuk, I. Utke, D. Ehrentaut, V. Apostolopoulos, M. Pollnau, S. García-Revilla, R. Valiente, J. Crystal Growth, **269**, 377, (2004).
- <sup>14</sup> M. Jelinek, J. Lancok, M. Pavelka, P.A. Atanasov, A. Macková, F. Flory, C. Garapon, Appl. Phys. A, **74**, 481, (2002).
- <sup>15</sup> P.A. Atanasov, M. Jiménez de Castro, A. Perea, J. Perrière, J. Gonzalo, C.N. Afonso, Applied Surface Science, **186**, 469, (2002).
- <sup>16</sup> P.A. Atanasov, A. Perea, M. Jimenez de Castro, J.A. Chaos, J. Gonzalo, C.N. Afonso, J. Perrière, Appl. Phys. A, **74**, 109, (2002).
- <sup>17</sup> M.C. Pujol, M. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, Phys. Rev B, **65**, 165121, 1, (1992).
- <sup>18</sup> K. Shibahara, N. Kuroda, S. Nishino, H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1815, (1987).
- <sup>19</sup> T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, Appl. Phys. Lett., **66**, 3645, (1995).
- <sup>20</sup> R. Solé, V. Nikolov, A. Vilalta, J.J. Carvajal, J. Massons, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Díaz, J. Crystal Growth. **237**, 602, (2002).

- 
- <sup>21</sup> D. Pelenc, B. Chambaz, I. Chartier, B. Ferrand, C. Wyon, D.P. Shepherd, D. C. Hanna, A.C. Large, A.C. Tropper, *Optics Communications* **115**, 491, (1995).
- <sup>22</sup> S. Carra, *Prog. Crystal growth and Charact.* **11**, 1, (1985).



## CAPÍTULO 6



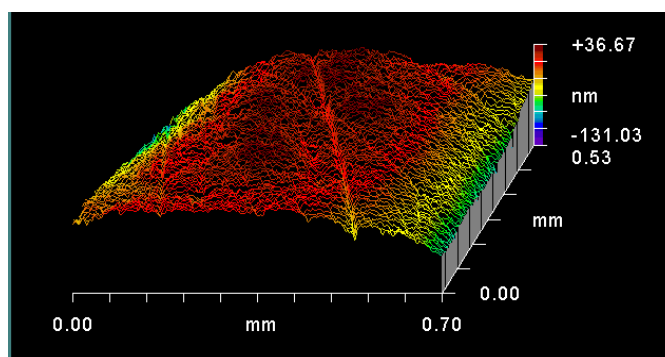
Los objetivos planteados en este capítulo han sido la caracterización óptica y espectroscópica de las epitaxias de Yb:KYW/KYW y Yb:KLuW/KLuW, así como el estudio del proceso de emisión de radiación láser. Los resultados obtenidos se compararán con los ya publicados en la bibliografía para los monocristales de Yb:KYW y Yb:KLuW en volumen.

## ÍNDICE

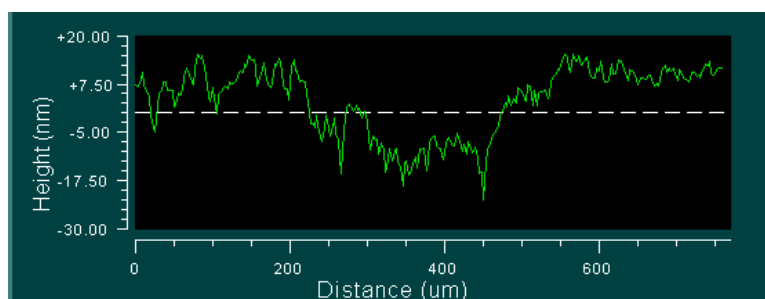
6.1.- Preparación de las epitaxias para experimentos ópticos	157
6.2.- Caracterización óptica de $KYW$ y $KLuW$	158
6.2.1.- Banda de transparencia	158
6.2.2.-Determinación de las direcciones ópticas principales y dispersión de los índices de refracción con la longitud de onda	160
6.3.- Caracterización espectroscópica del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	165
6.3.1.- Introducción a la espectroscopia de los lantánidos	166
6.3.2.- Absorción del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	167
6.3.3.- Emisión del ión iterbio en las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	171
6.4.- Acción láser del ión iterbio en las capas epitaxiales	174
6.4.1 Acción láser de las epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$	178
6.4.2 Acción láser de las epitaxias de $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$	180
Bibliografía	186

## 6.1.- PREPARACIÓN DE LAS EPITAXIAS PARA EXPERIMENTOS ÓPTICOS

Las experiencias de caracterización óptica y de acción láser se han realizado utilizando epitaxias crecidas sobre caras {010} del sustrato. Previamente a la realización de dichas experiencias, se ha sometido la superficie de las epitaxias a un proceso de pulido para poder eliminar los posibles defectos morfológicos generados en la superficie epitaxial durante el proceso de crecimiento. También la superficie del sustrato, en la parte opuesta a la superficie epitaxial, se somete a un proceso de pulido, de manera que se mantenga el paralelismo entre ambas superficies. Una vez se han pulido las muestras, utilizamos un microscopio interferométrico para comprobar que la rugosidad y la planitud conseguidas son óptimas para los posteriores experimentos. En la figura 6.1a se muestra, a modo de ejemplo, el perfil superficial en 3D de una epitaxia de KLuW dopada con un 10 % de Yb en solución. El radio de curvatura de la muestra de la figura es de 0.7m.



a)



b)

Figura 6.1 Caracterización superficial de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con un microscopio interferométrico, a) perfil superficial en 3D, b) perfil en una sección en 2D

En la figura 6.1b se muestra un perfil de rugosidad a partir del cual podemos obtener un orden de magnitud de la rugosidad promedio de una superficie determinada. En el caso concreto de la muestra que aparece en la figura 6.1b los valores de rugosidad son del orden de 5 nm, por tanto de calidad adecuada para los experimentos ópticos que se pretenden realizar.

## 6.2.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE KYW Y KLuW

La caracterización óptica de los substratos de KYW y KLuW, también matrices láser en las epitaxias, se puede desglosar en dos partes. En primer lugar, se han obtenido y caracterizado las regiones de transparencia de ambos materiales, con el objetivo de evaluar posibles interferencias en los procesos de emisión y absorción del ión activo, y en segundo lugar, hemos estudiado la situación de los ejes ópticos y la variación de los índices de refracción en función de la longitud de onda, teniendo en cuenta su naturaleza anisotrópica.

### 6.2.1.- BANDA DE TRANSPARENCIA

El rango de transparencia estudiado ha sido el comprendido entre 0.3-10.0  $\mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 6.2 y 6.3, que corresponden a los espectros de transmisión del KYW y el KLuW, respectivamente. A partir de dichas figuras, vemos que la región de transparencia de ambos materiales abarca la zona del espectro electromagnético comprendida entre el UV –Visible y el IR próximo. El límite en el UV viene determinado por una transferencia electrónica  $\text{Ln}^{+3}\text{-O}$ , mientras que el límite en el IR, viene dado por el sobretono  $2\nu_1$  del grupo tungstato<sup>[1]</sup>.

El límite en el UV, obtenido a partir del criterio  $1/e$ , se encuentra a 315 nm para el KYW y a 310 nm para el KLuW mientras que el límite en el IR está a 5450 nm en el KYW y a 5400 nm en el KLuW. A partir de estos resultados vemos que el KLuW presenta una ventana de transparencia similar a la del KYW.

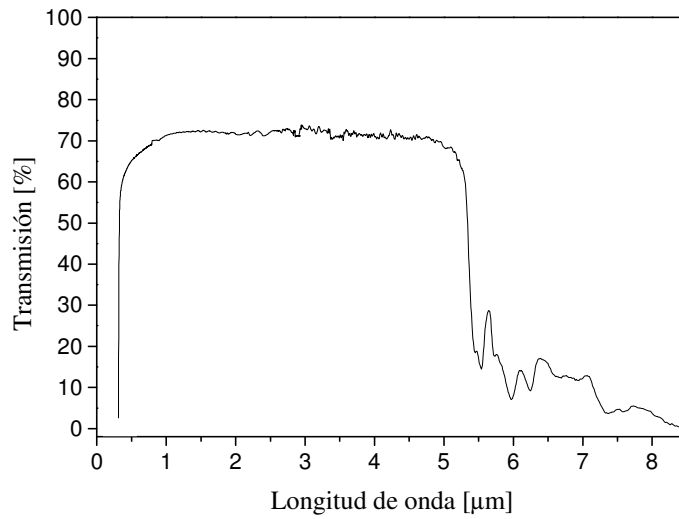


Figura 6.2 Rango de transmisión del KYW

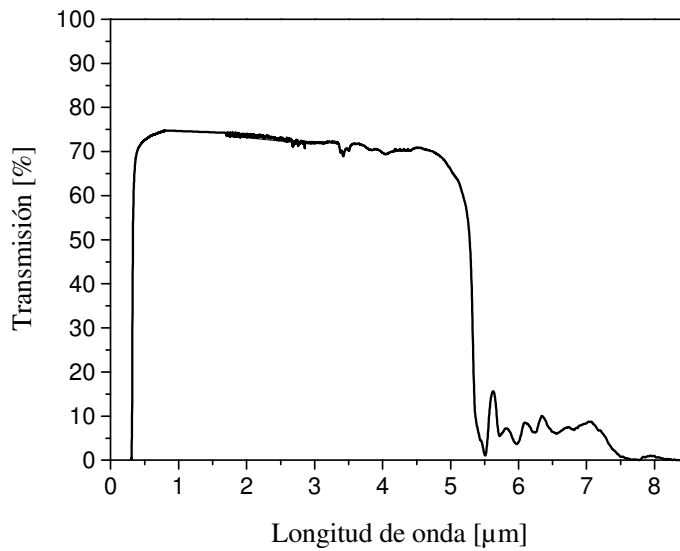


Figura 6.3 Rango de transmisión del KLuW

## 6.2.2.- DETERMINACIÓN DE LAS DIRECCIONES ÓPTICAS PRINCIPALES Y DISPERSIÓN DE LOS ÍNDICES DE REFRACCIÓN CON LA LONGITUD DE ONDA

Existe un gran número de materiales cristalinos anisotrópicos que presentan diferente comportamiento en función de la dirección en la cual se aplica un agente externo. Desde el punto de vista de las propiedades ópticas, es importante conocer como varían los índices de refracción dependiendo de la dirección y el plano de oscilación de la luz incidente.

En el caso concreto de las capas epitaxiales, además de conocer el valor del índice de refracción de la epitaxia para una determinada longitud de onda, también es necesario conocer la diferencia de índices que existe con respecto a los del sustrato. Para que se produzca el guiado de la luz a través de la epitaxia es necesario que el índice de refracción de la epitaxia sea superior al del sustrato y que además esta diferencia sea preferiblemente superior a 0.01.

El índice de refracción,  $n$ , se define como

$$n = c/v$$

donde  $c$  es la velocidad de propagación de la luz en el vacío y  $v$  la velocidad de propagación de la luz en el medio. Los valores de  $c$  y  $v$  están relacionados con la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , i la permeabilidad magnética del medio,  $\mu$ , como se muestra en las siguientes expresiones:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \qquad v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

Substituyendo estas expresiones en la del índice de refracción, obtenemos:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$$

siendo  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  la constante dieléctrica relativa y  $\mu_r = \mu/\mu_0$  la permeabilidad magnética relativa del material. En el caso de los tungstatos dobles de potasio y tierra rara, debido a que son medios dieléctricos, la  $\mu_r$  se puede suponer 1, obteniéndose que  $n \cong \sqrt{\epsilon_r}$ .

La velocidad de propagación de una onda electromagnética a través de un medio varía en función de la longitud de onda de la luz incidente, por tanto, también lo hará el índice de refracción. Esta propiedad se conoce como dispersión cromática de la luz.

En el caso de medios anisotrópicos el índice de refracción tiene la forma de un tensor de segundo orden:

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix}$$

A partir del teorema de Onsager conocemos la naturaleza simétrica del tensor, el cual pasa a estar definido por seis valores

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{12} & n_{22} & n_{23} \\ n_{13} & n_{23} & n_{33} \end{pmatrix}$$

Si tenemos en cuenta que toda matriz simétrica puede ser diagonalizada a través de un cálculo de valores propios, llegamos a la conclusión de que los índices de refracción vendrán descritos por un máximo de tres valores que se corresponden con los de la diagonal principal de la matriz.

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} n_{11} & 0 & 0 \\ 0 & n_{22} & 0 \\ 0 & 0 & n_{33} \end{pmatrix}$$

La visualización geométrica de este tensor se obtiene a través del elipsoide de Fresnel, que toma como semiejes los valores de los tres índices de la diagonal de la matriz, y que por tanto responde a la siguiente ecuación

$$\frac{x^2}{n_{11}^2} + \frac{y^2}{n_{22}^2} + \frac{z^2}{n_{33}^2} = 1$$

Los ejes de este elipsoide coinciden con las direcciones ópticas principales del material. La figura geométrica que resulta es lo que se conoce como indicatriz óptica y representa los valores del índice de refracción para todas las direcciones de vibración de la luz en el cristal. Dependiendo de la simetría del material encontramos tres tipos de figuras geométricas. Así por ejemplo, para materiales cúbicos, por tanto isotrópicos, la indicatriz óptica es una esfera. Para

materiales uniaxiales es un elipsoide de revolución (con dos ejes ópticos principales) y para materiales biaxiales es un elipsoide con tres ejes ópticos principales.

Los tungstatos KREW, con estructura monoclinica, son materiales biaxiales y por tanto tendrán una indicatriz óptica definida por tres ejes de coordenadas que se corresponderán con las tres direcciones ópticas principales, a las cuales en este trabajo nos referiremos como  $N_g$ ,  $N_m$  y  $N_p$ <sup>[2]</sup>. Para situar estos ejes, hemos tenido en cuenta la simetría del material y el principio de Newmann, a partir del cual sabemos que uno de los ejes ( $N_p$ ) debe coincidir con el eje de simetría  $C_2$  y  $\mathbf{b}$  cristalográfico. Este será el único eje que quedará fijado en el espacio para cualquier longitud de onda. Los otros dos ejes estarán situados en el plano perpendicular al eje de simetría  $C_2$  (plano a-c), y a diferencia del anterior, sus posiciones podrán variar en función de la longitud de onda de la luz incidente o la temperatura. Este fenómeno se conoce como dispersión de la indicatriz óptica<sup>[3]</sup>.

Para determinar experimentalmente las direcciones ópticas principales situadas en el plano a-c utilizamos el método de los polarizadores cruzados, con dos polarizadores Glan-Taylor. En este método, la muestra, cortada en forma de lámina perpendicular al eje cristalográfico  $\mathbf{b}$ , se sitúa entre dos polarizadores. Después hacemos incidir un haz láser de He-Ne, con una longitud de onda de 632.8 nm, y medimos lo que se ha de rotar el cristal respecto a la arista del cristal, que coincide con el eje cristalográfico  $\mathbf{c}$ , para que haya un mínimo en la transmisión de luz. El otro eje óptico situado en el mismo plano se encontrará a 90° respecto al anterior.

El eje óptico principal  $N_g$  está a un ángulo  $\kappa$  con respecto el eje cristalográfico  $\mathbf{c}$ , medido en sentido horario cuando el eje  $\mathbf{b}$  positivo está en dirección al observador (figura 6.4). El valor de del ángulo  $\kappa$ , tanto para el KYW como para el KLuW, es de 18.5°<sup>[4,5]</sup>. Teniendo en cuenta que los ejes ópticos principales forman ángulos de 90°, podemos situar el eje óptico principal  $N_m$  de ambos materiales, que estará a un ángulo de 71.5° con respecto el eje cristalográfico  $\mathbf{c}$ , medido en sentido antihorario cuando el eje  $\mathbf{b}$  positivo está en dirección al observador.

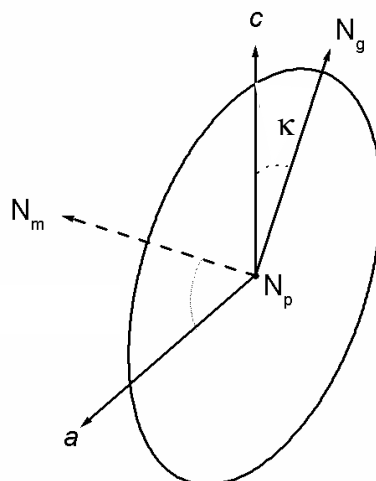


Figura 6.4 Disposición de los ejes ópticos principales respecto los ejes cristalográficos

Una vez situados los ejes ópticos principales, determinamos la variación de los índices de refracción en función de la longitud de onda mediante el método de mínima desviación modificado [6,7]. Según este método cuando el material tiene los tres índices de refracción diferentes es necesario preparar dos prismas para poder determinarlos. Los prismas del material se han cortado con un ángulo  $\alpha/2$ , de  $22.5^\circ$  aproximadamente, de manera que una de las caras sea un plano principal que contenga dos de los tres ejes ópticos principales. Sobre una de las caras laterales del prisma se hace incidir un haz láser con una incidencia normal. Después, el prisma se hace girar hasta que se consigue una incidencia perpendicular del haz con la segunda cara del prisma. Entonces tendremos que el rayo incidente y el rayo parcialmente reflejado seguirán el mismo camino. En la figura 6.5 se encuentra representado dicho proceso de forma esquemática.

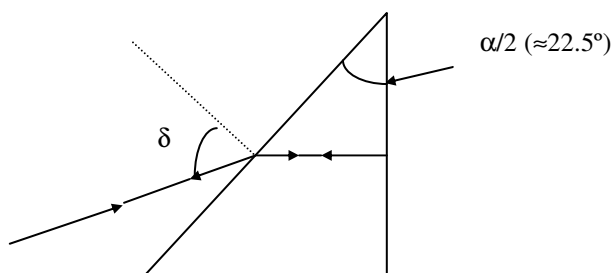


Figura 6.5 Representación de la trayectoria simétrica del haz cuando incide sobre el prisma

A partir de esta configuración simétrica podemos conocer la desviación mínima del haz de luz. El ángulo  $\delta$  que se obtiene se puede relacionar con uno de los índices de refracción mediante la siguiente expresión.<sup>[8]</sup>

$$n = \frac{\text{sen}((\delta + \alpha)/2)}{\text{sen}(\alpha/2)}$$

El comportamiento anisotrópico del KYW y el KLuW permite que dos haces con los  $\vec{E}$  ortogonales se propaguen a través del prisma, por lo que a partir de un mismo prisma, determinamos dos de los tres índices de refracción. El segundo prisma nos permite determinar el tercer índice y comprobar uno de los determinados con el prisma anterior. La comparación de los valores del índice que obtenemos dos veces nos da una idea del error cometido en la medida.

En la figura 6.6 se muestra la variación de los índices de refracción del KYW y el KLuW en las tres direcciones ópticas principales, en función de la longitud de onda. El gráfico se obtuvo ajustando los valores experimentales de los índices de refracción del KLuW y el KYW a la expresión de Sellmeier<sup>[9]</sup>.

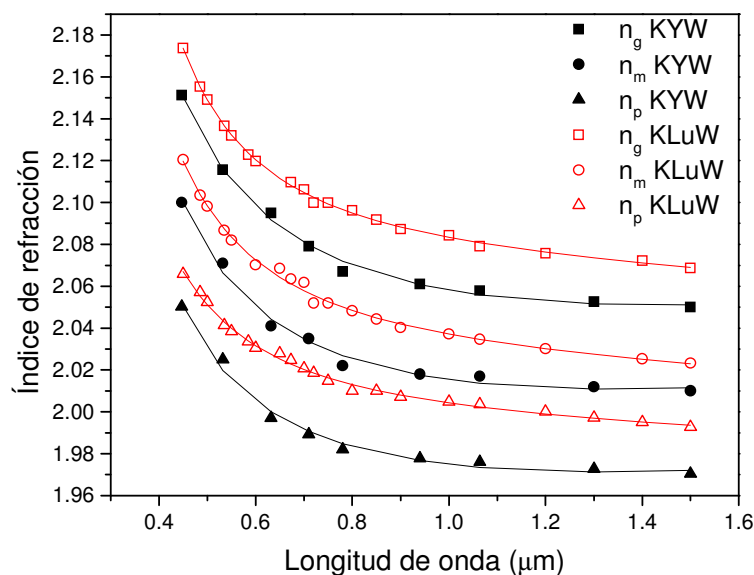


Figura 6.6 Variación de los índices de refracción del KYW y el KLuW, en las tres direcciones ópticas principales, en función de la longitud de onda

Para comparar los índices de refracción de los sustratos de KYW y KLuW con los de la epitaxia, en el caso extremo de que todo el Y o el Lu se haya substituido por Yb, utilizamos los valores obtenidos previamente en nuestro laboratorio<sup>[10]</sup>. Comprobamos que el KYbW es el que tiene los índices de refracción más elevados, por tanto, se espera que tanto las capas epitaxiales de Yb:KYW como las de Yb:KLuW tengan índices de refracción superiores a los del correspondiente sustrato, posibilitando que se pueda producir el guiado de la luz a través de las mismas. La magnitud de las diferencias de índices de refracción entre el sustrato y la capa, que estarán relacionadas con la concentración de iterbio en la epitaxia, también se ha de tener en cuenta para conseguir un buen guiado.

Toda indicatriz óptica triáxica se puede interseccionar con dos planos centrales dando círculos como figuras de intersección, de radio igual al semieje intermedio. Por tanto, existirán dos direcciones de propagación de la luz en el material cuya velocidad de propagación será independiente de su dirección de polarización. Esas direcciones se conocen con el nombre de ejes ópticos. El ángulo,  $2V_g$ , que forman los dos ejes ópticos en el plano Ng-Np<sup>[11]</sup>, se puede relacionar con los índices de refracción mediante la siguiente expresión:

$$\text{sen}V_g = n_g \left( n_m^2 - n_p^2 \right)^{1/2} / n_m \left( n_g^2 - n_p^2 \right)^{1/2}$$

A partir de los índices de refracción obtenidos anteriormente, podemos calcular el ángulo que forman los dos ejes ópticos,  $V_g$ , para ambos materiales. Valores del ángulo  $V_g$  superiores a  $45^\circ$  indican que se trata de un cristal biáxico positivo mientras que valores inferiores indicarán un cristal biáxico negativo. Este ángulo, determinado a 1064 nm, tiene un valor de  $45.8^\circ$  para el KYW y de  $39.6^\circ$  para el KLuW.

### 6.3.- CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL IÓN ITERBIO EN LAS EPITAXIAS DE KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW y KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KLuW

El objetivo de este apartado es conocer el comportamiento, desde el punto de vista espectroscópico, del ión iterbio en las epitaxias de Yb:KYW/KYW y Yb:KLuW/KLuW y comparar los resultados obtenidos con los publicados en la bibliografía para monocristales de Yb:KYW y Yb:KLuW. Previamente estudiaremos, a modo de introducción, el fundamento teórico de la espectroscopía de los lantánidos.

### 6.3.1.- INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA DE LOS LANTÁNIDOS

La espectroscopía de los lantánidos viene determinada por su especial configuración electrónica. Generalmente, cuando los lantánidos se encuentran en un sólido pierden los electrones de las capas 5d y 6s quedando cargados positivamente. La capa 4f, parcialmente llena, se encuentra apantallada por las capas llenas 5s y 5p que son más externas y por tanto, el efecto del campo cristalino sobre la capa 4f es muy débil. Como consecuencia, sus transiciones ópticas presentan una anchura de banda espectral muy estrecha, comparable a la de los iones o moléculas aisladas<sup>[12]</sup>. Debido a este apantallamiento, las transiciones ópticas de los lantánidos no varían mucho de una matriz a otra.

A partir de los espectros de los lantánidos, cuando estos forman parte de una matriz cristalina, podemos extraer diferente tipo de información, así por ejemplo, la posición de los picos describe la estructura electrónica de la capa 4f, el *splitting* de campo cristalino informa sobre la simetría del lugar del lantánido y la intensidad de las transiciones espectrales refleja la interacción entre el lantánido y su entorno.

La configuración electrónica de un ión puede escribirse en forma de niveles  $^{2s+1}L_j$ . El campo cristalino reduce o rompe la degeneración  $2J+1$  del nivel del ión libre y cambia el valor del baricentro energético del multiplete  $^{2s+1}L_j$ . En el caso de los lantánidos, debido al apantallamiento de los electrones exteriores, este desplazamiento energético es bastante pequeño respecto al que sería el centro de gravedad en el ión libre. Cada nivel  $2J+1$  veces degenerado se desdobra en subniveles o componentes de Stark caracterizados por las representaciones irreducibles del grupo de simetría del campo cristalino. El número real de subniveles de Stark depende de la simetría del campo cristalino y del propio valor de  $J$  (cuando  $J$  es entero da lugar a  $2J+1$  subniveles y cuando  $J$  es semientero tendremos dobletes degenerados de Kramers, es decir,  $(2J+1)/2$  subniveles). En la tabla 6.1 se detalla el desdoblamiento esperado cuando el ión tiene un entorno con una simetría local  $C_2$ .

En el caso concreto del ión iterbio, al expresar su configuración electrónica,  $[Xe] 4f^{13}$ , en forma de nivel espectral en estado fundamental obtenemos el nivel  $^2F_{7/2}$ , mientras que en el estado excitado, el nivel que se obtiene es el  $^2F_{5/2}$ . Teniendo en cuenta que el valor de  $J$  del estado fundamental es de  $7/2$  y que el iterbio está caracterizado por un entorno con una simetría local  $C_2$ , en presencia de un campo cristalino externo, dicho estado se puede desdoblar en 4 dobletes de Kramer, mientras que el estado excitado, con un valor de  $J=5/2$ , se podrá desdoblar en tres dobletes de Kramer.

Tabla 6.1 Representación irreducible asociada a una simetría  $C_2$

$J$	Representación irreducible	$J$	Representación irreducible
0	$\Gamma_1$	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	$9\Gamma_{3,4}$

Las estrechas bandas de absorción de los iones lantánidos son debidas a transiciones intraconfiguracionales 4f-4f, las cuales, normalmente son prohibidas por paridad. Las transiciones interconfiguracionales, contrariamente, son las responsables de las bandas amplias de absorción y emisión en la zona del ultravioleta, debido a que éstas, están fuertemente influenciadas por el entorno.

### 6.3.2.- ABSORCIÓN DEL IÓN ITERBIO EN LAS EPITAXIAS DE $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$ y $KLu_{1-x}Yb_xW/KLuW$

A partir de los espectros de absorción a temperatura ambiente es posible estudiar las transiciones electrónicas entre los diferentes niveles de un ión, aunque para determinar con precisión la posición de los subniveles de Stark es necesario realizar los espectros de absorción a bajas temperaturas. Nosotros hemos estudiado la absorción del iterbio en las epitaxias de  $KYW$  y  $KLuW$  a temperatura ambiente, para poder comparar los resultados con los ya publicados en la bibliografía para los mismos materiales en volumen, y así poder determinar si existen diferencias significativas en la absorción por tener una capa delgada sobre un sustrato.

### Epitaxias de $KY_{1-x}Yb_xW/KYW$

Para estudiar la absorción del iterbio en las epitaxias de Yb:KYW/KYW hemos realizado los espectros, a temperatura ambiente, de las epitaxias crecidas sobre caras del tipo {010}. En principio, debido a que los grosores de capa epitaxial con los que estamos trabajando son del orden de decenas de micras, no esperamos que los espectros de absorción difieran mucho de los ya publicados en la bibliografía para cristales volúmicos de Yb:KYW.

En la figura 6.7 se muestra el espectro obtenido a partir de una epitaxia que contenía una concentración de  $[Yb]= 1.20 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> y un grosor de 62  $\mu\text{m}$ , el cual ha sido realizado con polarización de la luz  $\vec{E} // N_m$ . Debido a que el ión  $Yb^{+3}$  tiene un número impar de electrones en el orbital 4f, no se espera que las reglas de selección para la transición electrónica dependan de la polarización de la luz incidente. Esto significa que el número y la posición de los máximos de absorción deben ser independientes de la polarización, aunque no la intensidad, que si podría verse influenciada. En el caso del ión  $Yb^{+3}$  en una matriz de KREW (RE=tierra rara), la intensidad de los máximos de absorción óptica tiene una fuerte dependencia de la polarización de la luz, siendo con la polarización  $\vec{E} // N_m$  con la que se obtienen los valores máximos de absorción<sup>[13,5]</sup>.

A partir del espectro vemos que el iterbio tiene una clara banda de absorción entre 1040-900 nm asociada a la transición desde los subniveles del estado fundamental  $^2F_{7/2}$  hasta los tres subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}$ . Dicha banda de absorción tiene tres máximos centrados en 933.8, 981.8 y 998.4 nm y dos picos menos intensos alrededor de 951.5 y 1022.3 nm. La asignación de los máximos de absorción se ha realizado por comparación con espectros de monocristales de Yb:KYW realizados previamente en nuestro laboratorio<sup>[10]</sup> ya que, tal como esperábamos, no hemos observado diferencias entre ellos, en cuanto al número y la posición de los picos.

El valor del máximo de la sección eficaz de absorción,  $\sigma_a$ , que obtenemos a partir del espectro anterior es de  $1.22 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/iones para una longitud de onda de 981.8 nm. Este valor está de acuerdo con los publicados en la bibliografía para monocristales de Yb:KYW<sup>[14,15]</sup> y KYbW<sup>[10]</sup>.

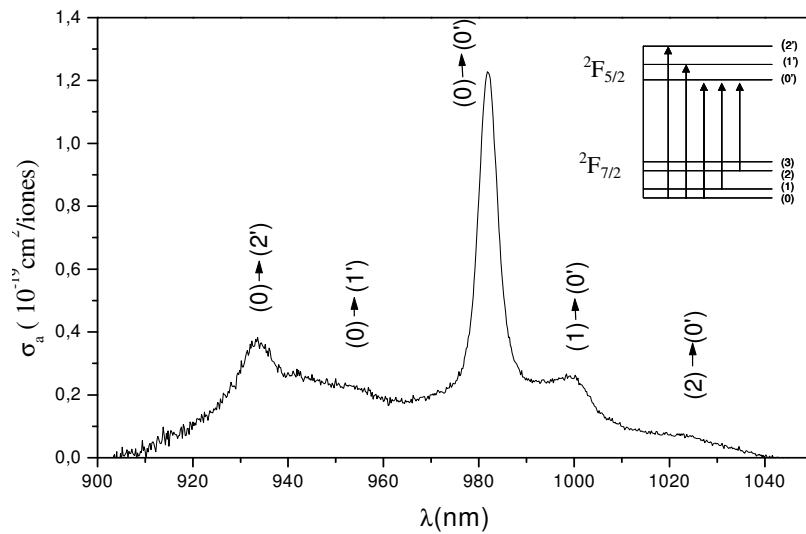


Figura 6.7 Espectro de absorción a temperatura ambiente de una epitaxia de Yb:KYW/ KYW con  $[Yb]=1.20 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> utilizando luz polarizada  $\vec{E} // N_m$

A partir de los espectros de absorción a temperatura ambiente, también podemos calcular el valor de la longitud de absorción, *absorption length* ( $1/\alpha$ ) donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. El valor de la longitud de absorción nos indica el grosor a partir del cual empezaremos a tener pérdidas de energía debido a fenómenos de reabsorción durante el proceso de bombeo, y dependerá de la concentración de ión activo en la capa epitaxial y de su sección eficaz. Un valor de la longitud de absorción pequeño es muy interesante para materiales que se quieren obtener en forma de capa delgada. Las epitaxias con un 10% y un 20% de iterbio los valores de la longitud de absorción que obtenemos, asociados al máximo de absorción para polarización  $N_m$ , son de 136 y 68 micras, respectivamente.

Para una mejor resolución de los subniveles energéticos del multiplete sería necesario realizar los espectros de absorción a baja temperatura debido a que se eliminan las vibraciones térmicas de la red cristalina y además la mayoría de la población electrónica se encuentra en el subnivel de Stark del estado fundamental con menor energía,  $^2F_{7/2}(0)$ . En este caso, los máximos de absorción estarán asociados a las transiciones desde ese subnivel a los tres subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}(0')$ ,  $^2F_{5/2}(1')$ ,  $^2F_{5/2}(2')$ . A partir de la posición de los máximos en el espectro de baja temperatura se determina la energía asociada a cada una de esas tres transiciones.

En este trabajo no se ha estudiado la absorción a baja temperatura debido a que como no existen diferencias entre nuestros espectros y los publicados en la bibliografía para muestras en volumen, a temperatura ambiente, tampoco esperamos que existan al disminuir la temperatura. Los valores de las energías de los subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}$  del iterbio en el KYW, obtenidos en nuestro grupo de investigación, a baja temperatura, son: (0') 10187, (1') 10490 y (2') 10728  $\text{cm}^{-1}$  [10].

### Epitaxias de $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W/KLuW}$

Igual que en el caso de las epitaxias de Yb:KYW/KYW, también hemos estudiado los espectros de absorción de las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW, sobre caras {010}, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 900 y 1050 nm.

En la figura 6.8 se puede ver el espectro de absorción obtenido, a temperatura ambiente, a partir de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con una concentración de Yb,  $[\text{Yb}]=7.89 \times 10^{20}$  iones/ $\text{cm}^3$  y con un grosor de 100  $\mu\text{m}$ . Dicho espectro, también ha sido realizado utilizando luz polarizada  $\vec{E} // N_m$ .

La comparación del espectro obtenido, con los publicados recientemente para monocristales volúmicos de Yb:KLuW<sup>[5]</sup> nos permite comprobar, que también en este caso, las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW se comportan, frente a la absorción, del mismo modo que las muestras en volumen. El valor máximo de sección eficaz de absorción,  $\sigma_a$ , a la longitud de onda de 982 nm, es de  $1.19 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{iones}$ .

Los valores de las energías de los subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}$  del iterbio en el KYW, que se han obtenido recientemente en nuestro grupo, a baja temperatura, son: (0') 10187, (1') 10498 y (2') 10735  $\text{cm}^{-1}$ [5].

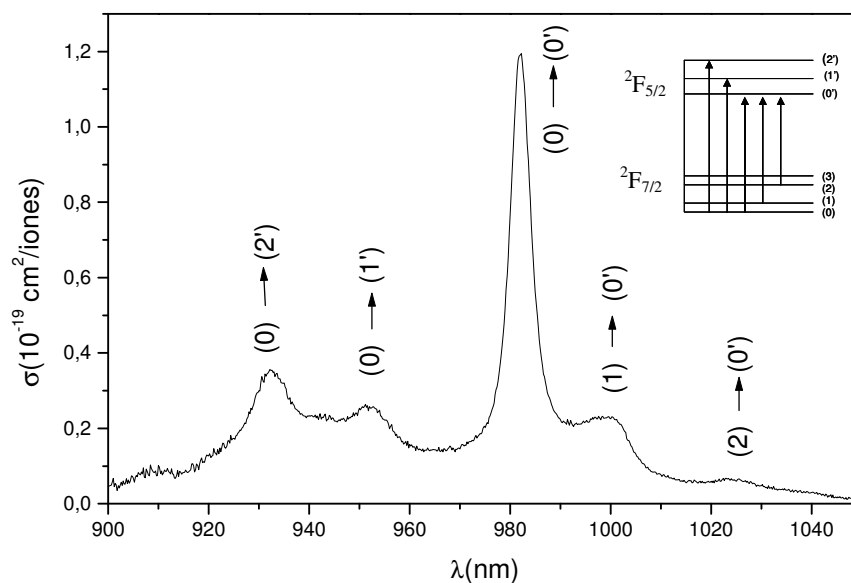


Figura 6.8 Espectro de absorción, a temperatura ambiente, de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con una  $[Yb]=7.89 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup> utilizando luz polarizada  $\vec{E} // N_m$

### 6.3.3. EMISIÓN DEL IÓN ITERBIO EN LAS EPITAXIAS DE KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW y KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KLuW

#### Epitaxia de KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW

Para estudiar la emisión del ión iterbio a temperatura ambiente hemos excitado las capas epitaxiales utilizando un láser de diodo a 940 nm. Los espectros que obtenemos presentan una banda de emisión con cuatro picos asociados a las transiciones desde el subnivel de menor energía del estado excitado,  $^2F_{5/2}(0')$  hasta los cuatro subniveles del estado fundamental,  $^2F_{7/2}$ . La intensidad de los picos máximos de emisión, igual que pasaba con los de absorción, también tendrá una fuerte dependencia con la polarización de la luz<sup>[9]</sup>.

En la figura 6.9 se puede ver el espectro de emisión, no polarizado a temperatura ambiente, obtenido a partir de una epitaxia con una concentración de iterbio  $[Yb]=1.20 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> con un grosor de 62  $\mu\text{m}$ .

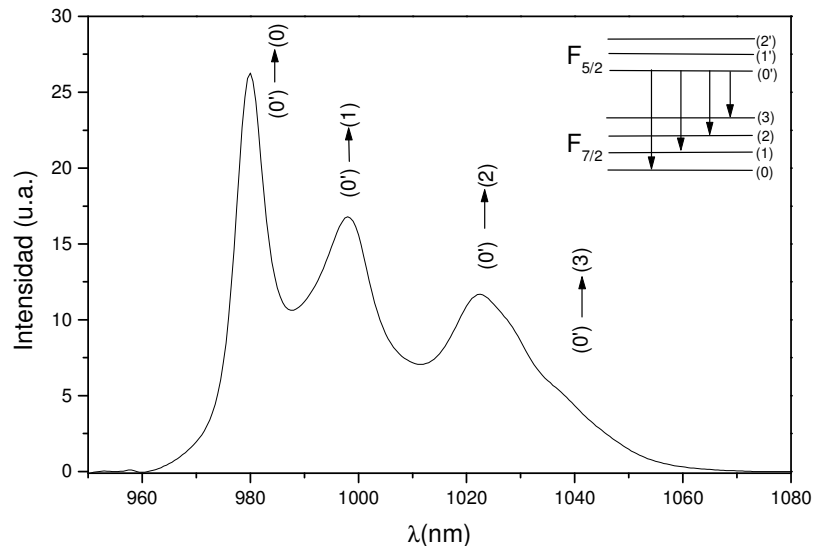


Figura 6.9 Espectro de emisión no polarizado a temperatura ambiente de una epitaxia de Yb:KYW/KYW con  $[Yb]=1.20 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> sobre una cara (010)

Los picos máximos de emisión están centrados en 980.1, 997.6 y 1023 nm y corresponden a las transiciones desde el subnivel del estado excitado  $F_{5/2}(0')$  hasta los subniveles del estado fundamental  $F_{7/2}(0)$ ,  $F_{7/2}(1)$ ,  $F_{7/2}(2)$  respectivamente.

Para calcular la sección eficaz de emisión, a partir de la sección eficaz de absorción, utilizamos el método de reciprocidad<sup>[16,17]</sup>. La expresión que empleamos es la siguiente:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_{z_l} - h\nu)}{KT}\right]$$

donde  $Z_u$  y  $Z_l$  son las funciones de partición del estado fundamental y el estado excitado respectivamente y  $E_{z_l}$  la dependencia con la temperatura del potencial de excitación. En la figura 6.10 se muestra el gráfico de la sección eficaz de emisión, calculado mediante la expresión anterior y a partir del espectro de absorción de Yb:KYW/KYW con  $\bar{E}/N_m$ . En dicha figura se ha superpuesto el gráfico de la sección eficaz de absorción mostrado anteriormente. A partir del gráfico comprobamos que se espera una fuerte reabsorción en el pico máximo de emisión. El valor máximo de la sección eficaz de emisión es de  $1.59 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/iones.

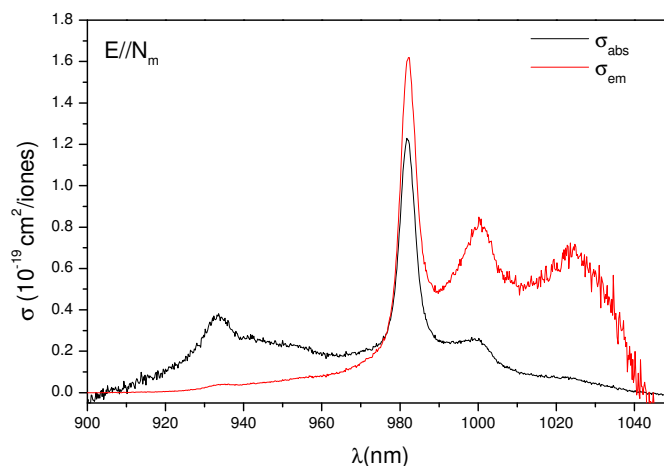


Figura 6.10 Sección eficaz de absorción y emisión de una epitaxia de Yb:KYW/KYW con una  $[Yb]=1.20 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> crecida sobre una cara (010)

### Epitaxias de KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KLuW

Igualmente, hemos estudiado la emisión del iterbio en las epitaxias de KLuW, utilizando un láser de diodo con una longitud de onda de bombeo de 940 nm. En la figura 6.11 se puede ver el espectro de emisión, no polarizado, obtenido a partir de una epitaxia con una concentración de  $[Yb] = 3.45 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> y un grosor de 20  $\mu$ m.

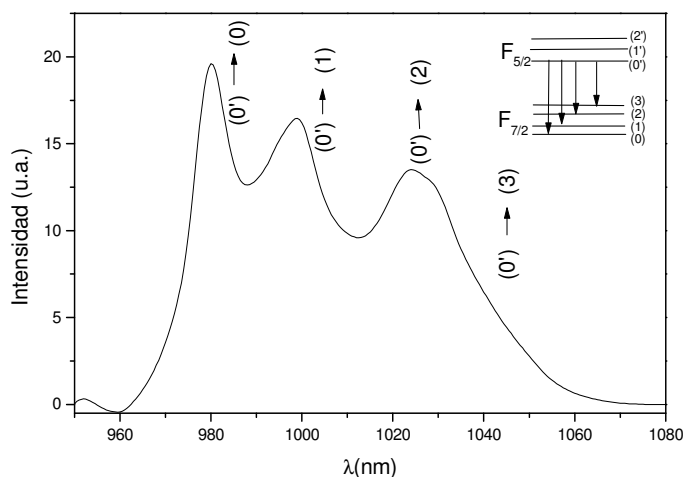


Figura 6.11 Espectro de emisión de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con  $[Yb]= 3.45 \times 10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> crecida sobre una cara (010)

Los picos máximos de emisión, correspondientes a las transiciones desde el subnivel del estado excitado  $F_{5/2}(0')$  hasta los subniveles del estado fundamental  $F_{7/2}(0)$ ,  $F_{7/2}(1)$ ,  $F_{7/2}(2)$ , están centrados en 980,2, 997,5 y 1023 nm respectivamente.

En la figura 6.12 se muestra el gráfico de la sección eficaz de emisión obtenido mediante el método de reciprocidad y utilizando el espectro de absorción de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con  $\bar{E} // N_m$ . El valor máximo de la sección eficaz de emisión es de  $1.53 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{iones}$ .

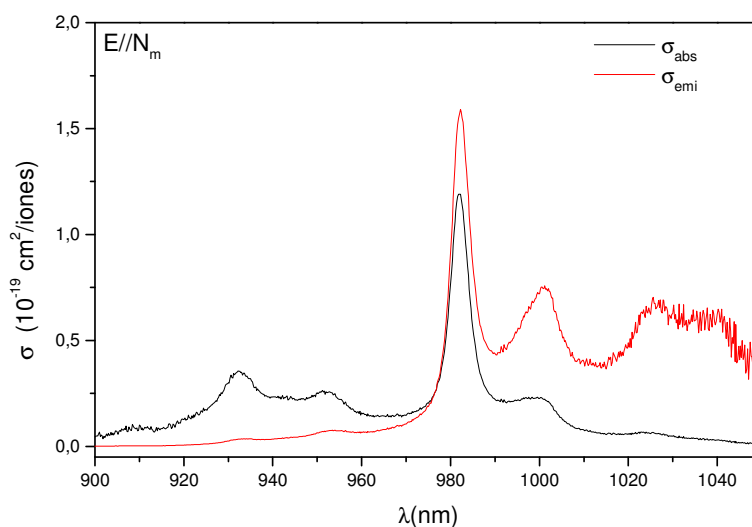


Figura 6.12 Sección eficaz de absorción y emisión de una epitaxia de Yb:KLuW/KLuW con una  $[Yb]=7.89 \times 10^{20} \text{ iones/cm}^3$

#### 6.4.- ACCIÓN LÁSER DEL IÓN ITERBIO EN LAS CAPAS EPITAXIALES

El primer paso en la generación de un haz de luz láser es la producción de la inversión de población mediante el proceso de bombeo. Un sistema de bombeo eficiente utiliza una fuente que tenga un espectro de salida que se acople con la banda de absorción del medio y que transfiera la radiación al material con pérdidas mínimas. Por ello, en la mayoría de casos, es necesario un sistema óptico para focalizar el haz que proviene del bombeo hacia el medio. Las fuentes de bombeo ópticas que se han utilizado en este trabajo han sido un láser de diodo de InAlGa y un láser de Ti:zafiro.

Una vez conseguida la inversión de población, que es la que confiere al material láser sus características de ganancia intrínsecas,  $g$ , tendrá lugar la emisión estimulada, la intensidad de la cual será proporcional a la densidad de energía de la radiación de bombeo. Las características de ganancia intrínseca del material se definen como

$$g = \sigma_{21}(N_2 - N_1)$$

donde  $\sigma_{21}$  es la sección eficaz de emisión,  $N_2$  la población del nivel láser superior y  $N_1$  la población del nivel láser inferior.

Junto con el proceso de emisión estimulada, también tiene lugar la emisión espontánea, que ocasionará pérdidas de energía en el medio.

Para conseguir luz coherente amplificada, además de un bombeo eficiente y de generar la inversión de población en el medio, también es necesario que el medio amplificador se convierta en un oscilador o amplificador retroalimentado. El nivel de retroalimentación dependerá de las ganancias netas del sistema,  $G$ , que a su vez dependen de las ganancias intrínsecas del medio,  $g$ , y de las pérdidas provocadas por diferentes procesos,  $\alpha_i$ , tal y como veremos más adelante.

El papel del resonador en un dispositivo láser es el de mantener la configuración del campo electromagnético y que las pérdidas sean compensadas por la amplificación del medio a través de la emisión inducida. El resonador define las características espectrales direccionales y espaciales de la radiación láser y está caracterizado por un factor de calidad  $Q$  definido como el cociente entre la energía almacenada  $E_{st}$  y la energía disipada en un período,  $E_d$ , multiplicado por  $2\pi$ . La configuración más simple de un resonador es la formada por dos espejos situados en los extremos del medio activo, que realizan la función de retroalimentación óptica reflejando la radiación hacia el medio de ganancia. Esta radiación se amplifica pero únicamente una fracción sale a través del espejo de salida. La otra fracción de la radiación es reflejada y amplificada otra vez al pasar por el medio activo. Para que la radiación continúe oscilando en el resonador es necesario que las ganancias por doble paso igualen como mínimo a las pérdidas.

Para conseguir un máximo en la potencia de la radiación que sale del resonador es necesario optimizar la reflectividad del espejo de salida,  $R_2$ . Un aumento de la transmitancia del espejo de salida equivale a disminuir el factor de retroalimentación y a incrementar las pérdidas del resonador. La condición límite es que la retroalimentación debe ser suficientemente grande como para compensar las pérdidas internas en el resonador y las de la radiación de salida.

Un factor importante a tener en cuenta a la hora de obtener radiación láser es el umbral láser, que se relaciona con la potencia de bombeo mínima necesaria para que se produzca la emisión de radiación láser. El umbral dependerá de factores como la ganancia del medio activo, el tipo de resonador, y las pérdidas producidas por fenómenos como las reflexiones en los espejos, las pérdidas de radiación en el interior del material activo o las pérdidas por difracción. En el caso de tener un resonador simple, formado por dos espejos, la condición del umbral láser se establece a partir del requerimiento de que la densidad de fotones, después de que haya atravesado el material, haya sido reflejado por el primer espejo, vuelto a atravesar el material y vuelto a ser reflejado por el segundo espejo, ha de ser igual a las pérdidas. La condición de umbral láser se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$R_1 R_2 \exp[2(g - \alpha_l)l] = 1$$

donde  $R_1$  y  $R_2$  son la reflectividad de los espejos del resonador,  $l$  la longitud del medio amplificador,  $g$  el coeficiente de ganancia por unidad de longitud del medio y  $\alpha_l$  las pérdidas totales. Cuando el valor de la expresión anterior supera la unidad se obtienen las ganancias netas del sistema,  $G$ . Si  $G$  aumenta demasiado la emisión estimulada vaciará el nivel láser excitado provocando una reducción de las ganancias intrínsecas del medio. La condición de estado de equilibrio se consigue cuando las pérdidas se equiparan a las ganancias por paso. En ese estado, al aumentar la potencia de bombeo,  $P_{in}$ , las ganancias netas se mantienen fijas, y la potencia de la radiación láser,  $P_{out}$ , aumenta.

Para evaluar la eficiencia del proceso de conversión de energía de la radiación de la fuente de bombeo en radiación láser es necesario tener en cuenta la eficiencia de los diferentes pasos en los que se produzca la transferencia de energía y que son:

- Eficiencia de la conversión de la energía liberada por la fuente en radiación útil,  $\eta_p$ . Se define como la fracción de potencia eléctrica que se transforma en radiación óptica con longitudes de onda que coincidan con las bandas de absorción del medio. Los valores típicos de eficiencia de bombeo,  $\eta_p$ , para la mayoría de láseres de diodo comerciales son del orden de 0.3-0.5.
- Eficiencia de la transferencia de la radiación de bombeo al medio láser,  $\eta_t$ . Utilizando láseres de diodo, la transferencia normalmente se realiza mediante un sistema de lentes que enfocan la radiación emitida por la fuente hacia el medio. En el caso del bombeo

lateral con diodos incluso se puede realizar la transferencia sin utilizar ningún tipo de instrumento óptico. Si se expresan las pérdidas de radiación por reflexión, ya sea en las lentes o en el material activo, como R, podemos definir la eficiencia del proceso de transferencia,  $\eta_t$ , como:

$$\eta_t = (1-R)$$

Normalmente, debido a que tanto los componentes ópticos como el medio activo están recubiertos por una capa antirreflectante, las pérdidas por reflexión suelen ser pequeñas y los valores de eficiencia son del orden de  $\eta_t = 0.85-0.98$

- Eficiencia de la absorción de la radiación de bombeo por el medio láser,  $\eta_a$  y transferencia de energía al nivel láser excitado. La eficiencia del proceso de absorción de la radiación de bombeo por el medio,  $\eta_a$  es la relación entre la potencia absorbida,  $P_a$ , y la potencia que entra en el medio láser,  $P_e$ . En el bombeo con láseres de diodo, la  $\eta_a$  es aproximadamente

$$\eta_a = 1 - \exp(-\alpha_0 l)$$

donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción del material láser a la longitud de onda de la radiación de bombeo,  $\lambda_p$ , y l es la longitud del camino óptico del cristal.

La eficiencia en la transferencia de energía al estado láser excitado, es el producto de la eficiencia cuántica,  $\eta_Q$  (número de fotones que contribuyen a la emisión láser dividido por el número de fotones de bombeo) y la eficiencia del defecto cuántico,  $\eta_s$  (relación entre la longitud de onda del bombeo,  $\lambda_p$  y la de la radiación láser,  $\lambda_l$ )

- Eficiencia de la conversión de la energía del estado láser excitado en radiación láser. La eficiencia de este proceso viene dada por el producto de la eficiencia del solapamiento espacial de los modos del resonador con la región de bombeo del medio láser,  $\eta_B$ , y la fracción de energía almacenada en nivel láser excitado que puede ser extraída,  $\eta_E$ .

Aunque la eficiencia total de un láser dependerá de cada una de las eficiencias anteriores, en la práctica no se acostumbran a medir todas esas eficiencias sino que normalmente lo que se intenta optimizar es la pendiente de eficiencia,  $\eta$ , que se obtiene al representar la potencia absorbida por el material frente la potencia de la radiación láser de salida una vez superado el umbral láser.

La eficiencia de la emisión láser del ión iterbio, la cual está asociada a la transición desde el subnivel  $^2F_{5/2}(0')$  del estado excitado hasta el subnivel  $^2F_{7/2}(3)$  del estado fundamental, dependerá de la matriz en la que el ión iterbio se encuentre alojado.

#### 6.4.1 ACCIÓN LÁSER DE LAS EPITAXIAS DE KY<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>W/KYW

Para los experimentos de laseado, utilizamos una epitaxia de Yb:KYW/KYW con [Yb]=1.20 x 10<sup>21</sup> iones/cm<sup>3</sup> y un grosor de 62 μm. Esta ha sido la máxima concentración de Yb en la epitaxia que nos ha permitido obtener capas cristalinas con calidad suficiente para los experimentos láser. La muestra, con una superficie de 3x5 mm<sup>2</sup>, se ha colocado en el resonador láser con un ángulo de Brewster,  $\theta_B$ , para evitar las pérdidas de luz por reflexión, o pérdidas de Fresnel sin recurrir a los recubrimientos antirreflectantes de las muestras. Si la luz, que incide sobre el material con ángulo de Brewster, está polarizada con su vector de campo eléctrico, E, contenido en el plano de incidencia entonces no producirá luz reflejada. Para calcular el ángulo de Brewster se utiliza la siguiente expresión:

$$\operatorname{tg} \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \approx \frac{n_2}{1}$$

donde  $n_1$  es el índice de refracción del primer medio, en nuestro caso aire, y  $n_2$  el del segundo, que será la capa epitaxial. El índice de refracción del aire prácticamente no varía con la longitud de onda y su valor se puede aproximar a la unidad. El valor del índice de refracción de la epitaxia dependerá de la longitud de onda, además de la dirección de propagación del haz debido a la anisotropía de los KREW. Teniendo en cuenta que en la epitaxia el haz se propagará en la dirección de  $N_p$ , el valor del ángulo de Brewster, para una  $\lambda=801$  nm, será de 63°.

Para maximizar el proceso de absorción durante el bombeo, orientamos el cristal de manera que el eje óptico principal  $N_m$  sea paralelo a la polarización de la luz incidente.

La fuente de bombeo utilizada en este caso ha sido un láser de Ti:zafiro en continuo, optimizado para emitir en el rango espectral entre 960 y 1025 nm, con un ancho de línea inferior a 1 nm y con posibilidad de obtener potencias superiores a 2 W.

La configuración del resonador utilizado ha sido en forma de Z con dos espejos en el medio que forman una intracavidad de  $l=30$  μm (figura 2.9). Para focalizar la radiación de bombeo utilizamos una lente con una distancia focal,  $f=62.8$  mm, que nos permite obtener una anchura del haz de bombeo estimada de 30 μm de diámetro.

### Bombeo de la muestra en continuo

Se ha conseguido obtener radiación láser continua, CW, a partir de la epitaxia de  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2/KYW$ , para longitudes de onda de bombeo,  $\lambda_p$ , comprendidas entre 963 y 997 nm. Obtenemos que, independientemente de  $\lambda_p$ , la longitud de onda de la radiación láser,  $\lambda_l$  está centrada en 1030 nm. Debido a la baja reabsorción, y las pocas pérdidas que se producen en la capa epitaxial, la emisión láser se corresponde con el máximo de la curva de ganancia.

Para longitudes de onda de bombeo,  $\lambda_p$ , cercanas al máximo de absorción, 981.8 nm, hemos observado algunos problemas térmicos que reducen la eficiencia del proceso de emisión láser, debido a que la muestra no ha sido refrigerada. Por este motivo, estudiamos la emisión láser bombeando a longitudes de onda ligeramente por encima y por debajo de la del máximo de absorción. Los mejores resultados, representados en la figura 6.13, se obtienen bombeando a  $\lambda_p=984$  nm y utilizando un espejo de salida,  $T_{oc}$ , con una transmisión de un 2% .

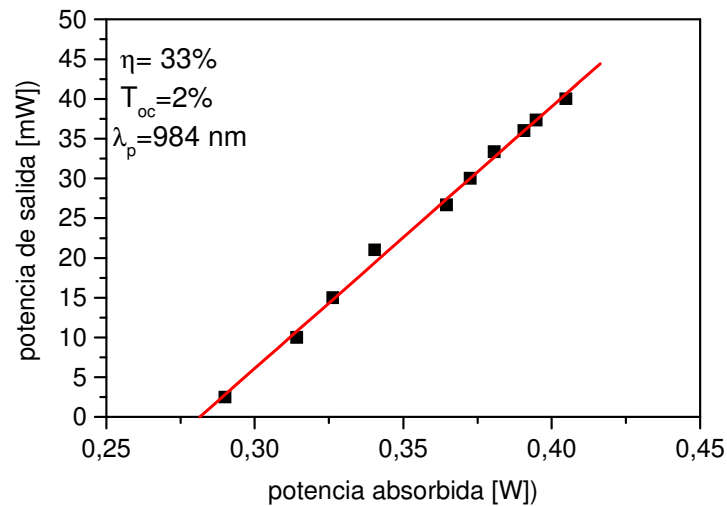


Figura 6.13 Potencia de la radiación láser continua de  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2/KYW$  respecto a la potencia absorbida.

El umbral de bombeo para conseguir radiación láser en estas experiencias, ha sido de 275 mW, obteniendo una potencia de salida de 40 mW. La eficiencia del proceso es, por tanto, de un 33% con respecto la potencia absorbida.

### Bombeo de la muestra en pulsado

Utilizando un modulador, con un ciclo de un 4%, para bombear la muestra en pulsado, se consigue disminuir el calentamiento de la muestra por lo que se mejoran los resultados de eficiencia bombeando en el máximo de absorción. Si comparamos la potencia de salida con  $\lambda_p=984$  nm y con  $\lambda_p=981$  nm, vemos que ésta se incrementa unas 4 veces para el bombeo en el máximo de absorción.

#### 6.4.2 ACCIÓN LÁSER DE LAS EPITAXIAS DE $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W/KLuW}$

Las experiencias para obtener radiación láser a partir de las epitaxias de  $\text{Yb:KLuW/KLuW}$  se han realizado con una configuración del dispositivo láser en forma de V (figura 2.10) y utilizando como fuente de bombeo un láser de diodo TLD<sup>[18]</sup> y un láser de Ti:zafiro. En los experimentos realizados bombeando con el TLD, el espejo final que utilizamos es altamente transmissivo para la radiación de bombeo por lo que la potencia absorbida por la muestra en un paso único, se puede medir con precisión.

### Bombeo de la muestra en continuo

La muestra utilizada para estos experimentos ha sido una epitaxia de  $\text{KLu}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}\text{W/KLuW}$  con una  $[\text{Yb}]=7.89 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup> y con un grosor de 100  $\mu\text{m}$ . Con dicha muestra se han conseguido emisiones láser en continuo, CW, utilizando espejos de salida con transmisiones entre 1.1- 5%, y el TLD como fuente de bombeo. En la figura 6.14 se ha representado la potencia de la radiación láser de salida,  $P_{\text{out}}$ , frente a la absorbida,  $P_{\text{abs}}$ , utilizando tres espejos de salida diferentes y bombeando la muestra con la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción, 981.3 nm, con el TLD. El umbral láser conseguido es bastante bajo, del orden de  $P_{\text{abs}} \cong 120$  mW, cuando la transmisión del espejo de salida es de  $T_{\text{out}}=1.1$  %. Los umbrales conseguidos para esta muestra, con los diferentes espejos de salida, son de 3 a 5 veces más bajos que los conseguidos para una muestra de  $\text{Yb:KLuW}$  en volumen<sup>[19]</sup>. Para una potencia máxima de bombeo de 1.25 W se ha conseguido una potencia de salida que llega a los 105 mW, lo que corresponde a una eficiencia del bombeo, respecto la potencia absorbida, del 20% ( $T_{\text{oc}}=3\%$ ). La eficiencia,  $\eta$ , más elevada ha sido de un 37% utilizando el espejo con una transmisión del 5%, como se puede observar en la figura 6.14. Al aumentar la transmisión del espejo de salida, dentro del rango de valores estudiados, hay un incremento de la pendiente de eficiencia del proceso de

emisión láser, aunque también de la potencia de bombeo necesaria para conseguir el umbral de acción láser.

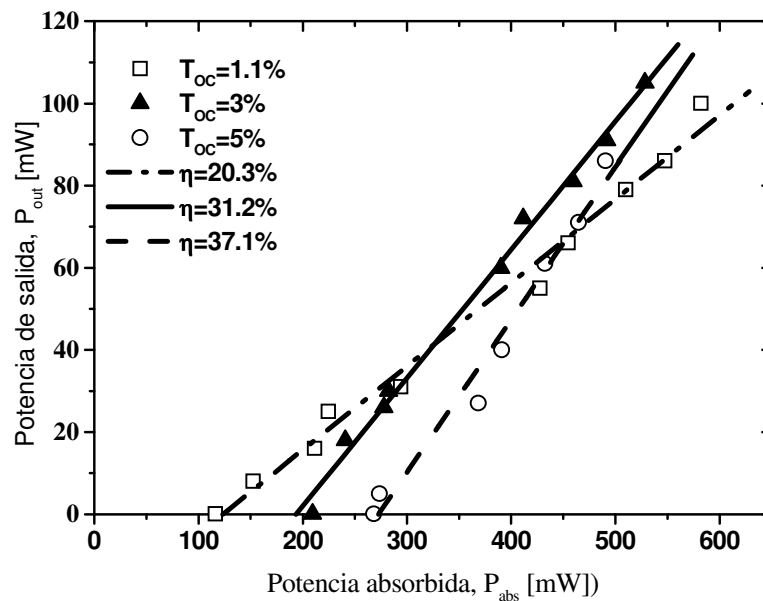


Figura 6.14 Relación entre la potencia absorbida y la potencia de salida utilizando tres espejos de salida diferentes

Para contrarrestar el efecto de agotamiento en el proceso de absorción se ha modificado la potencia en la intracavidad cambiando la transmisión de los espejos de salida<sup>[20]</sup>. En la figura 6.15 se muestra la dependencia de la absorción, definida como el cociente entre la potencia absorbida  $P_{abs}$  y la potencia incidente,  $P_{inc}$ , para los tres espejos de salida durante la emisión de la radiación láser, y también cuando no hay emisión láser. En dicha figura, se puede observar claramente que existe un efecto de agotamiento de la absorción ya que a pesar de aumentar la  $P_{inc}$  sobre la muestra la absorción no aumenta. A partir de los resultados mostrados en la figura 6.15 también podemos decir que el agotamiento es más fuerte cuando no existe acción láser. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para muestras de Yb:KLuW en volumen, utilizando el mismo TLD, vemos que no se observaba el mismo efecto<sup>[19]</sup>.

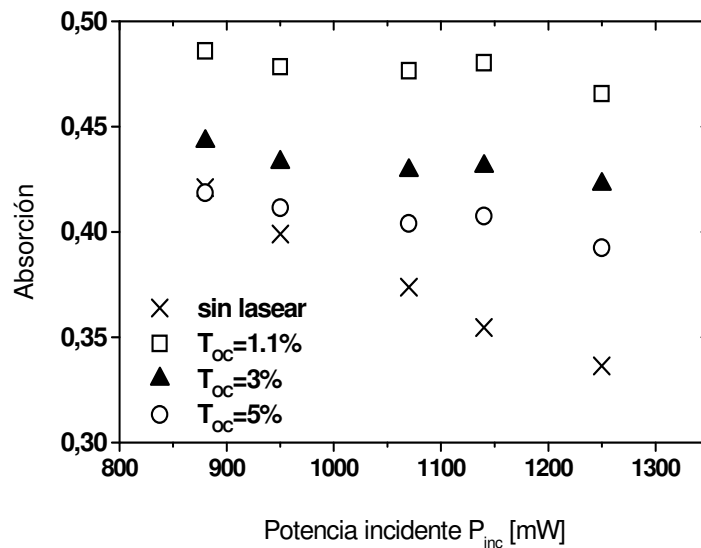


Figura 6.15 Absorción estimada bombeando con el TLD en función de la potencia incidente sobre la capa epitaxial

La potencia en la intracavidad se puede ver afectada por la potencia incidente, por las pérdidas y por la transmitancia del espejo de salida,  $T_{oc}$ . Al estudiar como afecta la transmitancia de los espejos de salida sobre la potencia en el interior de la cavidad, figura 6.16, vemos que espejos con una transmitancia más baja se corresponden con un aumento de la potencia establecida en la intracavidad, que se traduce en un incremento de la absorción.

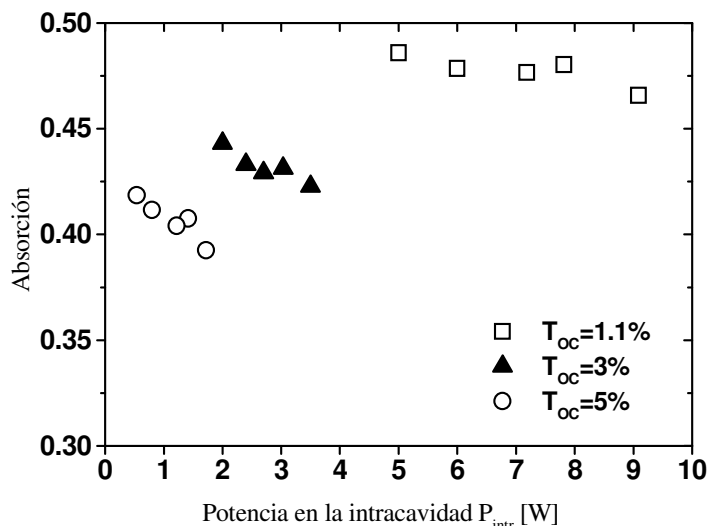


Figura 6.16 Absorción estimada bombeando con el TLD en función de la potencia láser en la intracavidad.

Utilizando un láser de Ti:zafiro como fuente de bombeo, con la misma configuración de la intracavidad que en el caso anterior y la misma muestra, se ha conseguido obtener mejores resultados. Además, también se consigue mejorar el modo de acoplamiento entre el bombeo y el modo láser en comparación con el bombeo con el TLD. En la figura 6.17 se muestra la variación de la potencia de salida de la radiación continua frente a la potencia absorbida, utilizando espejos de salida con transmisiones  $T_{oc}=1.1-10\%$ . La potencia máxima de la radiación incidente que se ha aplicado ha sido de 1.85 W (por tanto, superior a la aplicada con el TLD). En cuanto a la potencia de salida, el valor máximo que se ha obtenido es de 414 mW, el cual se corresponde con una eficiencia de un 55% con respecto la potencia absorbida (para un  $T_{oc}=3\%$ ). También en este caso la pendiente de eficiencia, con respecto la potencia absorbida, se incrementa con la  $T_{oc}$ , consiguiéndose un valor máximo de  $\eta=66\%$  para una  $T_{oc}=10\%$ . Estos valores de eficiencia que se han conseguido también exceden los publicados recientemente para muestras de Yb:KLuW en volumen, utilizando una configuración muy similar. Dicho aumento en el rendimiento se atribuye a una fuerte reducción de los fenómenos de reabsorción, lo que también conduce a una reducción, de unas 4 veces, del umbral y a una reducción de la longitud de onda de la radiación láser. La dependencia de la longitud de onda de la radiación láser con la  $T_{oc}$ , que se puede ver en la figura

6.16, se explica a partir de fenómenos de agotamiento más intensos y por la mayor homogeneidad en el bombeo cuando se incrementa el valor de la  $T_{oc}$ .

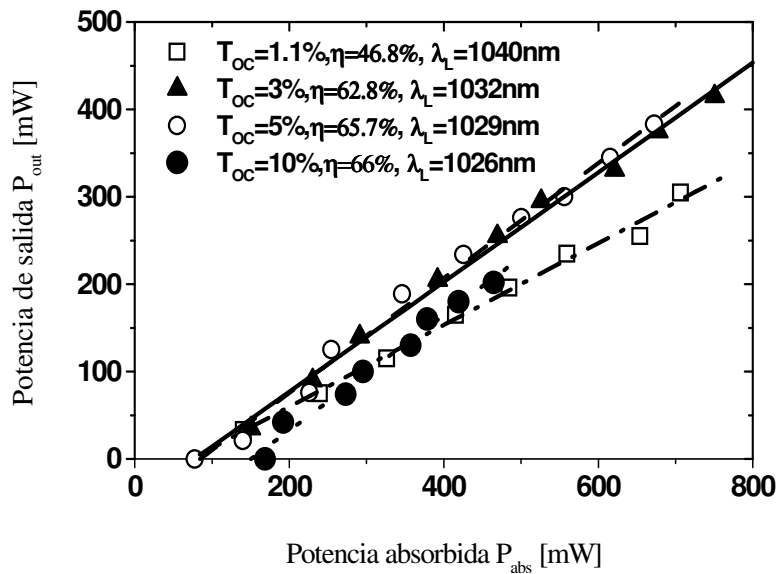


Figura 6.17 Potencia de salida en función de la potencia absorbida para cuatro espejos de salida diferentes

La dependencia de la absorción con la potencia en la intracavidad es más pronunciada en el caso del bombeo con el láser de Ti:zafiro debido a que un bombeo más intenso induce a un efecto de agotamiento de la absorción más fuerte (figura 6.18). La mayor saturación se puede ver mediante la comparación de la absorción, con el laseado interrumpido, en el caso del bombeo con el diodo o con el Ti:zafiro. En este último caso el agotamiento de la absorción se da para potencias de incidencia relativamente bajas y la dependencia con la  $P_{inc}$  se satura, tal como se puede ver en la figura 6.18.

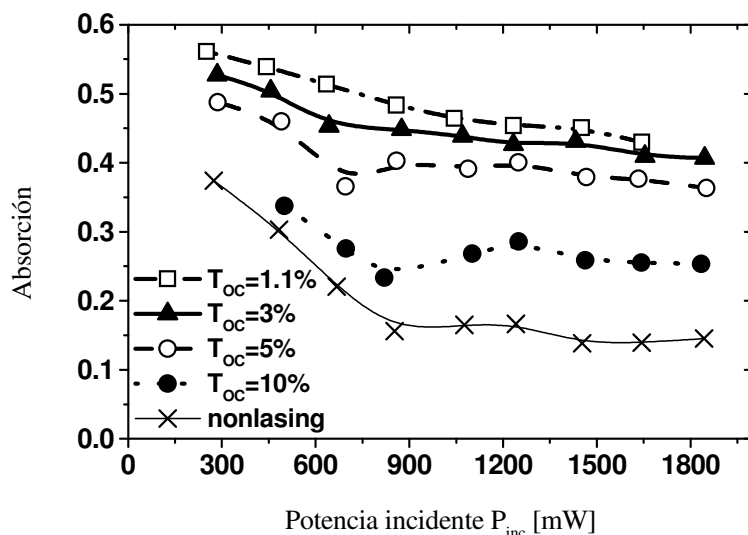


Figura 6.18 Relación entre la absorción y la potencia de la radiación incidente

### Bombeo de la muestra en pulsado

Para estudiar la influencia de los efectos térmicos, bombeamos la muestra en pulsado utilizando un modulador, con un ciclo de un 10%. Únicamente pudimos observar un efecto en los rendimientos bastante débil, de un 10% aproximadamente, cuando se aplica la potencia máxima. Así por ejemplo, el promedio máximo de potencia que hemos conseguido con el modulador ha sido de 45 mW.

Los resultados, en cuanto a eficiencia láser, que se han conseguido con las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW, son bastante mejores que los conseguidos con las epitaxias de Yb:KYW/KYW, ya sea bombeando la muestra en continuo o en pulsado. Esto puede ser debido, entre otros factores, a la elevada calidad de la interfase de las epitaxias de Yb:KLuW/KLuW.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> N. Weinstock, H. Shulze, A. Müller, J. Chem. Phys., **59**, 5063, (1973).
- <sup>2</sup> I.V. Mochalov, J Optical Technology, **62**, 746, (1995).
- <sup>3</sup> N. H. Hartshorne and A. Stuart. Crystals and the Polarising Microscope London: Arnold, (1970).
- <sup>4</sup> M.C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar, X. Solans, S. Suriñac, J. Massons, F. Díaz, M. Aguiló, Appl Cryst. **39**,230 (2006).
- <sup>5</sup> X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, f. Díaz, Optical Materials, **28**, 423 (2006).
- <sup>6</sup> F. A. Jenkins, H.E. White, Fundamentals of Optics, McGraw Hill, 4ª edición ,(1976).
- <sup>7</sup> T. Y. Fan, C.E. Huang, B.Q. Hu, R.C. Eckardt, Y.X. Fan, R. L. Byer, R.S. Feigelson, Appl. Opt. **26**, 2390, (1987).
- <sup>8</sup> J. Casas, Optica, CAGISA, Zaragoza, (1978).
- <sup>9</sup> Vanherzeele, J.D. Beirlein, F.C. Zumsteg , Appl. Opt. **27**, 3314, (1988).
- <sup>10</sup> M.C. Pujol, M.A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, Phys. Review B, **65**, 165121, (2002).
- <sup>11</sup> M. Wolf, E. Wolf, Principles of Electromagnetic theory of Propagation, Interference and Difraccion of light, Pergamon Oxford, (1993).
- <sup>12</sup> L. Smentek, Physics Reports, **297**, 155, (1998).
- <sup>13</sup> M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, Optical Materials, **13**, 33, (1999).
- <sup>14</sup> N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Podlipensky, V. P. Mikhailov, and G. Huber, Optics Letters, **22**, 1317, (1997).
- <sup>15</sup> A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, Optics Communications **165**, 71, (1999).
- <sup>16</sup> L.D. Deloach, S. A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. **29**, 1179, (1993).
- <sup>17</sup> F. D. Patel, E.C. Honea, J. Speth, S.A. Payne, R. Hucheson, R. Equal, IEEE J. Quantum Electron **37**, 135, (2001).
- <sup>18</sup> P. Klopp, V.Petrov, U. Griebner, G. Erbert, Optics Expres, **10**, 108, (2002).
- <sup>19</sup> X. Mateos, V. Petrov, M. Aguiló, R. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, F. Díaz, U. Griebner, IEEE J. Quantum Electron **40**, 1056, (2004).
- <sup>20</sup> C. Lim, Y. Izawa, IEEE J. Quantum Electron., **38**, 306, (2002).

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han obtenido monocristales de  $KY(WO_4)_2$  y  $KLu(WO_4)_2$  transparentes y libres de defectos mediante la técnica *Top Seeded Solution Growth*. Estos cristales han sido posteriormente caracterizados estructuralmente. Se ha afinado la estructura del  $KLu(WO_4)_2$  mediante difracción de rayos X de monocristal, y estudiado la evolución de los parámetros de celda del  $KY(WO_4)_2$  y el  $KLu(WO_4)_2$  con la temperatura y los parámetros de celda del  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$  y el  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$  con la concentración de iterbio.

Utilizando los monocristales de  $KY(WO_4)_2$  y el  $KLu(WO_4)_2$  como sustratos hemos conseguido crecer capas epitaxiales de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  y  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  mediante la técnica *Liquid Phase Epitaxy*. Con el objetivo de optimizar el proceso de crecimiento se han realizado numerosas experiencias en las que se han ido modificando algunos de los parámetros experimentales como la temperatura de crecimiento, la relación soluto/solvente, la cara cristalina del sustrato, el tiempo, o la concentración de iterbio entre otros. Las capas obtenidas se han caracterizado estudiando las morfologías de crecimiento aparecidas en la superficie de las capas, la presencia o ausencia de defectos en la interfase y las velocidades de crecimiento.

Las epitaxias de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  obtenidas son transparentes en prácticamente la totalidad de las experiencias. Las morfologías de crecimiento observadas son mayoritariamente escalones de crecimiento, siendo las epitaxias obtenidas sobre caras del tipo  $\{010\}$  las que presentan una menor densidad de los mismos. Debido a esto y a que las epitaxias sobre caras del tipo  $\{010\}$  son las que más interesan para aplicaciones ópticas, dado que contienen dos de los ejes ópticos principales y son perpendiculares a un tercero, la mayor parte del estudio se centra en las epitaxias obtenidas sobre caras del sustrato (010). El parámetro que más afecta a las epitaxias de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  es la concentración de iterbio, puesto que a medida que esta aumenta, se hacen más numerosas las fracturas locales que aparecen en la interfase, como consecuencia del aumento del desacoplamiento entre los parámetros de celda de la capa y el sustrato. Estos defectos en la interfase no aparecen para sustituciones de itrio por iterbio en solución inferiores al 7.5%.

Las epitaxias de  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  obtenidas también han sido transparentes y cristalinas y con escalones de crecimiento como morfologías superficiales más habituales. Las epitaxias con una mayor calidad cristalina son las obtenidas sobre caras del tipo  $\{010\}$ . Debido a

que este tipo de caras están poco desarrolladas en los monocristales de KLuW, en la mayoría de experiencias hemos utilizado sustratos (010) en forma de lámina, cortados y pulidos con orientación perpendicular a la dirección [010].

Al comparar ambos tipos de epitaxias comprobamos que las de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$  presentan una menor densidad de morfologías de crecimiento, para unas condiciones de crecimiento similares. Este hecho podría estar asociado a una menor velocidad de crecimiento de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$ . Por otro lado, las epitaxias de  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  permiten sustituciones de lutecio por iterbio más elevadas, sin que aparezcan defectos en su interfase. El menor desacoplamiento entre el sustrato y la capa en el caso de las epitaxias  $KLu_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  con respecto a las de  $KY_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/KY(WO_4)_2$ , para una misma concentración de iterbio, podría justificar dicho comportamiento.

En el estudio de la interfase hemos observado que ambos tipos de epitaxias tienen una interfase bien definida, en la que no se observa difusión del ión iterbio desde la capa al sustrato. Las velocidades de crecimiento epitaxial no se mantienen constantes con el tiempo sino que van disminuyendo.

Las epitaxias obtenidas también han sido caracterizadas desde un punto de vista espectroscópico. Los espectros de absorción y emisión realizados nos han permitido comprobar que no existen diferencias apreciables con respecto a los obtenidos para los cristales de Yb:KYW y Yb:KLuW.

Finalmente hemos realizado experimentos de acción láser, obteniendo resultados muy relevantes. Se ha conseguido obtener radiación láser continua a partir de la epitaxia de  $KY_{0.81}Yb_{0.19}(WO_4)_2 /KY(WO_4)_2$ , para longitudes de onda de bombeo,  $\lambda_p$ , comprendidas entre 963 y 997 nm con valores de eficiencia de  $\eta=33\%$ . También se ha conseguido obtener radiación láser con una epitaxia de  $KLu_{0.88}Yb_{0.12}(WO_4)_2/KLu(WO_4)_2$  consiguiéndose un valor máximo de eficiencia de  $\eta=66\%$ . Estos valores de eficiencia que se han conseguido exceden los publicados recientemente para muestras de Yb:KLu( $WO_4$ )<sub>2</sub> en volumen, utilizando una configuración similar. Con las epitaxias se consigue una mejor disipación del calor y reducir problemas de reflexiones y birrefringencia, lo que permite obtener radiación láser continua de mayor potencia, o pulsos más cortos en el caso de trabajar con el modo pulsado. Además, debido a la baja longitud de absorción existe un gran potencial de las epitaxias para ser utilizadas como estructuras para el guiado de ondas o en láseres de microchips.

