

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

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

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

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

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

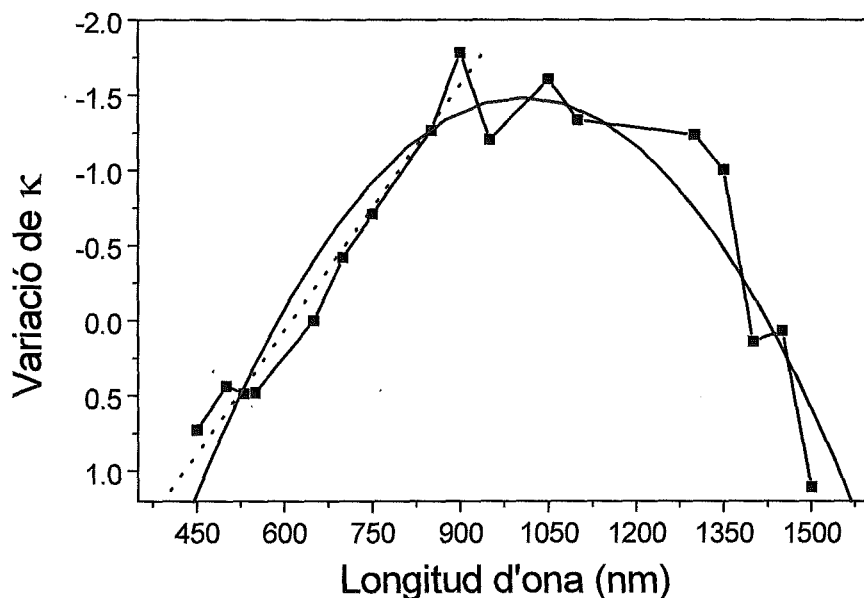


Figura 5.13- Dispersió de la indicatriu òptica amb la longitud d'ona.

BIBLIOGRAFIA

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

Capítol 6. ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS EN EL KGW.

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

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

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

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

6.1- INTRODUCCIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS.

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

Configuració electrònica dels lantànids com a ió lliure

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Introducció del lantànid dins la matriu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

on

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

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

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

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

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

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

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

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

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

i

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

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

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

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

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

Taula 6.1- Representacions irreductibles associada a la simetria C_2 .

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

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

6.1.2- Transicions òptiques dels ions lantànids.

6.1.2.1- Introducció a les transicions òptiques dels ions lantànids.

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

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

$$\langle \varphi_f, n | H_1 | \varphi_i, n' \rangle \quad (\text{eq. 6.19})$$

on

$$H_1 = \sum \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (\text{eq. 6.20})$$

L'equació 6.20 descriu l'hamiltonià de la interacció entre el camp electromagnètic de la llum (representat a través del vector potencial $A \approx e^{\pm i\vec{k}\vec{r}}$) i un electró de moment \vec{p} . n i n' són els operadors de creació i aniquilació, i el sumatori es pot estendre a tots els electrons que participen en la interacció.

El producte $e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \cdot \vec{p}$ es desenvolupa en tres sumands. El primer d'ells és proporcional a $e\vec{r}_i$ i les transicions que se'n deriven s'anomenen transicions dipolars elèctriques. El segon sumand de H_1 , és proporcional a $\vec{l}_k \times \vec{l}$ i dóna lloc a transicions denominades dipolars magnètiques i, finalment, el tercer sumand és proporcional a $(\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}$, i és el responsable de les interaccions quadripolars elèctriques.

L'any 1937, Van Vleck ^[1], considera la importància dels tres diferents tipus de transicions electròniques dels lantànids, Broer i col. (1945) ^[2] revisa i amplia aquest treball.

TRANSICIONS DIPOLARS ELÈCTRIQUES

La majoria de les estretes línies de l'espectre dels lantànids són causades per una transició electrònica dipolar monofotònica forçada o induïda. Una transició elèctrica dipolar induïda és conseqüència de la interacció de l'ió lantànid amb el vector del camp elèctric a través del dipol elèctric. La creació del dipol elèctric és un desplaçament lineal de càrrega elèctrica (canvia de sentit sota l'efecte d'un centre d'inversió), per tant l'operador matemàtic que la descriu és imparell. En els ions de la capa 4f, les transicions dipolars elèctriques són prohibides per paritat (regla de Laporte), i per tant, les mescles de funcions d'ona de paritat oposades són necessàries.

Són transicions forçades ja que, des del punt de vista teòric estricte, aquestes transicions són prohibides per paritat, això porta a l'existència de diferents mecanismes que fan que la paritat dels estats de sortida i d'arribada no estigui estrictament definida, permetent, en part, la transició. Aquests mecanismes poden ser:

- La interacció amb les vibracions de la xarxa, (potencial de pertorbació) camp cristal·lí, fa que hi hagi una mescla d'estats de diferent paritat, i permet, en part i dèbilment, així les transicions dipolars elèctriques. És a dir, si el lantànid es troba en una posició no centrosimètrica, els termes imparells d'expansió del camp cristal·lí estàtic (també dinàmic) mesclen estats d'alta energia amb paritat oposada (com els $4f^n - 5d$) amb els estats 4f, i llavors les transicions són permeses.
- La introducció de paritat oposada també pot ser causada per l'acoblament d'electrons amb moviments del cristall. És a dir un efecte d'acoblament vibrònic.

Per calcular les intensitats de les transicions dipolars elèctriques induïdes no és suficient conèixer les funcions d'ona, és necessari també un procés de parametrització (paràmetres Judd-Ofelt).

Les forces d'oscil·lador (paràmetre definit més endavant, proporcional a la probabilitat de transició) de les transicions dipolars elèctriques f-f són petites, de l'ordre de 10^{-6} . Per altra banda, les transicions interconfiguracionals $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ estan caracteritzades per forts factors de Frank-Condon i són les transicions responsables de les bandes amples d'absorció i emissió en la zona espectral en el VUV (*Vacuum ultraviolet*) i en el UV (*ultraviolet*). Aquestes transicions són permeses per paritat. Les seves forces d'oscil·lador són molt més grans que en transicions f-f i són de l'ordre de 10^{-1} a 10^{-2} .

TRANSICIONS DIPOLARS MAGNÈTIQUES

La transició magnètica dipolar és causada per la interacció de l'ió actiu amb la component del camp magnètic de la llum, a través del mecanisme de dipol magnètic. La radiació magnètica dipolar es pot considerar com un desplaçament rotacional de la càrrega. Com que el sentit de la rotació no s'inverteix amb un centre d'inversió, l'operador matemàtic del dipol magnètic té paritat parell; per això les transicions entre estats d'igual paritat són permeses. Per tant, el procés de transició dipolar magnètica està formalment permès en els ions lantànids.

Les transicions magnètiques, en alguns casos, poden tenir prou intensitat com per contribuir a la intensitat observada en els espectres. Normalment, en els casos en què la transició magnètica dipolar és significant, el valor calculat per la intensitat del dipol magnètic es resta de la intensitat total mesurada, i el que queda s'assigna a la naturalesa de dipol elèctric. Les principals transicions dipolars magnètiques i les seves forces d'oscil·lador estan reportades a la bibliografia [3], a la taula 6.2 es reproduïx aquesta informació.

Taula 6.2- Transicions magnètiques dipolars en els espectres d'absorció dels ions trivalents. Els valors són corresponents a transicions en solució aquosa HClO₄.

| <i>Ió</i> | <i>Transició</i> | <i>Força d'oscil·lador dipolar magnètic (10⁸)</i> | <i>Intensitat dipolar (10⁶ Debye²)</i> |
|------------------|---|--|--|
| Pr ³⁺ | ³ H ₄ → ³ H ₅ | 9.76 | 90 |
| Nd ³⁺ | ⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{11/2} | 14.11 | 15 |
| Gd ³⁺ | ⁸ S _{7/2} → ⁶ P _{7/2} | 4.13 | 2.7 |
| | ⁸ S _{7/2} → ⁶ P _{5/2} | 2.33 | 1.5 |
| Ho ³⁺ | ⁵ I ₈ → ⁵ I ₇ | 29.47 | 123 |
| | ⁵ I ₈ → ³ K ₈ | 6.39 | 6.4 |
| Er ³⁺ | ⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2} | 30.82 | 99 |
| | ⁴ I _{15/2} → ² K _{15/2} | 3.69 | 2.8 |
| Tm ³⁺ | ³ H ₆ → ³ H ₅ | 27.25 | 69 |
| Yb ³⁺ | ² F _{5/2} → ² F _{7/2} | 17.76 | 36 |

Tot i que existeixen poques transicions dipolars magnètiques pels lantànids trivalents, són interessants, ja que en una primera aproximació la seva intensitat és independent dels lligants i, per tant, es poden utilitzar com a estàndards d'intensitat. La intensitat de la transició magnètica dipolar pot ser calculada exactament si es tenen les funcions d'ona apropiades.

TRANSICIONS QUADRIPOARS ELÈCTRIQUES

Les transicions quadripolars elèctriques sorgeixen d'un desplaçament de càrrega que té naturalesa quadripolar. Un quadripol elèctric es descriu com quatre càrregues puntuals que tenen una càrrega total nul·la i un moment dipolar nul. El quadripol elèctric té sempre paritat parell, per tant, les transicions elèctriques quadripolars estan permeses per paritat entre diferents estats 4fⁿ.

La força d'oscil·lador per les transicions purament elèctriques quadripolars és de diferent ordre, però de magnitud més baixa que les intensitats observades experimentalment en els lantànids.

Al 1962, Judd [4] s'adonà de la sensibilitat de la intensitat de determinades transicions en els lantànids en relació amb el medi, és a dir, respecte el solvent. Són transicions més dependents a la matriu que les demés (la intensitat de les altres transicions varien només en un factor de 2 o 3 en canviar de matriu). Aquestes transicions, majoritàriament, obeeixen les regles de selecció de les transicions quadripolar elèctriques, per això també s'anomenen transicions pseudo-quadripolars. Aquestes transicions, anomenades també transicions hipersensitives, acostumen a ser les que presenten una intensitat d'absorció més gran entre les transicions 4f-4f pròpies d'un determinat lantànid.

Es coneixen les diferents transicions hipersensitives per cada lantànid, estan resumides a la taula 6.3.

Taula 6.3- Transicions hipersensitives o pseudo-quadripolars d'alguns dels ions lantànids.

| Lantànid | Transició hipersensitiva |
|------------------|---|
| Pr ³⁺ | $^3H_4 \rightarrow ^3F_2, (^3H_4 \rightarrow ^1D_2, ^3H_4 \rightarrow ^3P_2)$ |
| Nd ³⁺ | $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ |
| Gd ³⁺ | ----- |
| Ho ³⁺ | $^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5I_8 \rightarrow ^3H_6$ |
| Er ³⁺ | $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ |
| Tm ³⁺ | $^3H_6 \rightarrow ^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ |
| Yb ³⁺ | ----- |

En el cas del praseodimi, hi ha dues transicions que s'anomenen pseudo hipersensitives (entre parèntesis a la taula 6.3).

L'any 1979 [5] Judd justificà la causa de les transicions hipersensitives amb dos diferents mecanismes, que demostra que son idèntics. El primer mecanisme s'anomena dielèctric no homogeni (1964) i el segon, proposat per Mason i col. (1974), és el mecanisme de l'acoblament dinàmic. Aquest mecanisme es podria descriure com a una teoria de Judd-Ofelt complementada per la interacció entre un multipol (ió central) i un dipol (llicant), que dona lloc a les contribucions de segon ordre dels paràmetres Judd-Ofelt (aquests paràmetres es definiran més endavant).

DICROÏSME DE LES TRANSICIONS ÒPTIQUES

El caràcter dicroïc de les transicions òptiques ve determinat per les regles de selecció entre els nivells amb igual o diferent representació irreductible. A la taula 6.4 es resumeixen aquestes regles de selecció per la simetria puntual C₂.

Taula 6.4- Regles de selecció del grup puntual C_2 .

| | Transició dipolar elèctrica | | Transició dipolar magnètica | |
|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| | $\Gamma_1=A$ | $\Gamma_2=B$ | $\Gamma_1=A$ | $\Gamma_2=B$ |
| $\Gamma_1=A$ | z | X, y | R_z | R_x, R_y |
| $\Gamma_2=B$ | x, y | Z | R_x, R_y | R_z |

En el cas del KGW, el sistema de coordenades x, y i z es correspon a ; N_g , N_m i N_p respectivament (La direcció z correspon a la direcció del binari de la simetria C_2 , per tant, en el cas del KGW coincideix amb l'eix *b* cristal·logràfic, la direcció principal N_p ; les altres dues direccions principals, ortogonals entre elles, es corresponen als eixos x i y).

A partir de la taula 6.4, a priori ja es pot saber quins seran els ions lantànids, que presentaran un comportament dicroïc en les seves transicions òptiques dins el KGW. Dels lantànids estudiats al llarg d'aquest capítol, els ions Pr^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} , ja que tenen un J enter, presenten representacions irreductibles no equivalents, i per tant, les transicions òptiques d'aquests ions tindran un caràcter dicroïc amb la polarització. En canvi, els ions Gd^{3+} , Er^{3+} i Yb^{3+} , presenten doblets degenerats de Kramer, per tant les regles de selecció segons la polarització de la llum, no distingiran les representacions irreductibles, és a dir, les seves transicions òptiques no tindran un caràcter dicroïc segons la polarització de la llum.

6.1.2.2- Teoria Judd-Ofelt.

Judd (1962) i Ofelt (1962) van desenvolupar, independentment, la teoria que permet el càlcul de la intensitat de les transicions dipolars elèctriques en un material isòtrop. Aquesta teoria de les transicions f-f, anomenada teoria Judd-Ofelt, descriu processos monofonònics i està basada en l'aproximació de la configuració simple dins l'aproximació del sistema iònic lliure. Basada en la àlgebra de Racah, dona una bona correlació entre la teoria de les transicions i les dades experimentals.

Com ja s'ha dit anteriorment, les transicions òptiques en els lantànids es deuen a transicions intraconfiguracionals 4f-4f. Judd-Ofelt se centren en les transicions induïdes pel mecanisme del dipol elèctric; aquestes transicions dipolars elèctriques estan prohibides per culpa de la paritat del moment dipolar elèctric; no obstant, la interacció amb les vibracions de la xarxa, és a dir el camp cristal·lí, fa que hi hagi una mescla d'estats de diferent paritat, permetent les transicions parcialment.

La probabilitat de transició radiativa (absorció o emissió) entre dos diferents nivells ve donada quànticament per l'expressió

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | H | f \rangle \right| \quad (\text{eq. 6.21})$$

on $|i\rangle$ i $|f\rangle$ representen l'estat inicial i l'estat final de la transició i H es correspondria amb el hamiltonià de la interacció descrit anteriorment i responsable de la transició radiativa.

En aquest cas, on el mecanisme responsable de la transició és d'origen dipolar elèctric, és necessari l'expressió de l'operador del moment dipolar elèctric,

$$D = -e \sum_i r_i \equiv -e D_q^k \quad (\text{eq. 6.22})$$

on el sumatori s'extèn per tots els electrons i . En la segona igualtat de l'expressió anterior, el vector de posició r s'expressa en forma tensorial de manera que,

$$D_q^k = \sum_i r_i^k C_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{eq. 6.23})$$

on D_q^k és una matriu rotacional de rang k i les components són q . El $C_q^k(\theta_i, \phi_i)$ operador tensorial irreductible es pot relacionar amb els harmònics esfèrics,

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k \quad (\text{eq. 6.24})$$

Per tant, l'operador dipol elèctric D és un tensor de rang $k=1$, amb les components q . Aquestes components indiquen la polarització de la llum i s'anomenen nombres de polarització, i tenen els valors de $q=0$, associats a la component z , i de $q=\pm 1$, associats a les restants components x i y .

Tenint en compte les expressions 6.21 i 6.22, i construint els estats i i f a partir de la configuració $4f^n$, s'obtenen estats de la mateixa paritat. Per tant, en una primera aproximació al problema, com a conseqüència de la regla de Laporte, la probabilitat de transició radiativa seria nul·la. La solució és mesclar els estats i i f amb estats originats a partir de configuracions de paritat oposada a la $4f^n$, com podrien ser $4f^{n-1} n'd^1$ o $4f^{n-1} n'g^1$ o configuracions amb vacants $4d^9 4f^{n+1}$.

Judd i Ofelt consideren, com a operador responsable d'aquesta mescla de configuracions de paritat oposada la part imparella ($k=$ imparell) de l'operador del camp cristal·lí, expressat en la fórmula 6.17. Es rescriuria, doncs, la part de l'operador cristal·lí que interessa en aquest apartat com,

$$V_{cc, \text{impar}} = \sum_{k=\text{impar}, t} A_k^t \sum_i r_i^k C_t^k \quad (\text{eq. 6.25})$$

Per tant, els termes imparells del camp cristal·lí són els responsables de la mescla entre els estats dels lantànids descrits en l'equació 6.7 ($|4f^n \gamma SLJ J_z\rangle$) i estats de diferent paritat de les configuracions excites, anomenats com $|\varphi_{nl}\rangle$. A causa d'aquesta mescla de funcions, les transicions s'anomenen elèctriques dipolar forçades o induïdes.

Tractant el camp cristal·lí com una pertorbació de primer ordre s'obtenen els estats mescla

$$|A'\rangle = |4f^N \gamma SLJJ_z\rangle + \sum_k \frac{\langle 4f^N \gamma SLJJ_z | V_{cc,impar} | \varphi_{nl} \rangle}{E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})} |\varphi_{nl}\rangle \quad (\text{eq. 6.26})$$

$$|B'\rangle = |4f^N \gamma' S' L' J' J'_z\rangle + \sum_k \frac{\langle 4f^N \gamma' S' L' J' J'_z | V_{cc,impar} | \varphi_{nl} \rangle}{E(4f^N J') - E(\varphi_{nl})} |\varphi_{nl}\rangle \quad (\text{eq. 6.27})$$

on k representa els nombres quàntics de la configuració excitada.

Definides les funcions dels estats d'arribada i de sortida, es pot descriure ara el concepte de força d'oscil·lador, magnitud adimensional relacionada directament amb la probabilitat de transició radiativa. S'expressa com:

$$f_{de} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left| \langle A' | D_q^{(1)} | B' \rangle \right|^2 \quad (\text{eq. 6.28})$$

on m = massa de l'electró, c és la velocitat de la llum, h és la constant de Planck, σ és la energia de la transició en cm^{-1} i χ és l'anomenada correcció de Lorentz.

La correcció de Lorentz és una correcció aplicada al camp elèctric efectiu existent sobre els centres actius, causada per la polarització induïda per la matriu. En fenòmens d'absorció per transicions dipolars elèctriques s'expressa,

$$\chi_{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (\text{eq. 6.29})$$

S'anomena com a intensitat de línia el terme quadràtic de anterior expressió 6.28:

$$S_{de} = \left| \langle A' | D_q^1 | B' \rangle \right|^2 \quad (\text{eq. 6.30})$$

La intensitat de línia és una mesura de la força de la transició dipolars elèctriques des del nivell J al nivell J' i és fàcil de relacionar amb quantitats mesurables com els coeficients d'absorció i els coeficients d'Einstein A i B, per emissió espontània

$$A = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h} S_{de} \quad (\text{eq. 6.31})$$

i per absorció,

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} S_{de} \quad (\text{eq. 6.32})$$

Utilitzant les funcions que descriuen els estats mescla dels lantànids, es pot calcular la intensitat de línia de cada transició:

$$S_{de} = \left[\sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\langle 4f^N \phi JJ_z | D_q^1 | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | D_p^t | 4f^N \phi' J' J'_z \rangle}{E(4f^N J') - E(\varphi_{nl})} + \frac{\langle 4f^N \phi JJ_z | D_q^t | \varphi_{nl} \rangle \langle \varphi_{nl} | D_p^1 | 4f^N \phi' J' J'_z \rangle}{E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})} \right\} \right]^2 \quad (\text{eq. 6.33})$$

Per tal de calcular l'anterior equació, es quan entren en joc les diferents aproximacions suggerides per Judd-Ofelt:

1a. L'aproximació consisteix a considerar com a degenerades les configuracions excites. En els lantànids, les transicions a la primera configuració excitada (transicions intraconfiguracionals) tenen lloc aproximadament cap a $60000-100000 \text{ cm}^{-1}$, per tant l'aproximació ha estat durament criticada degut a la seva aparent no validesa. Tot i això, simplifica notablement els càlculs, ja que permet realitzar la suma sobre φ_{nl} , aplicar la relació de closure i obtenir un operador tensorial de ordre λ parell per $U_{\rho+q}^{(\lambda)}$.

2a. La segona aproximació realitzada consisteix a suposar que les diferències energètiques entre els nivells no depenen de J, tant en la configuració fonamental com en l'excitada, per tant, $E(4f^N J) - E(\varphi_{nl})$ es pot substituir per una diferència energètica constant ΔE . Igual que l'anterior aproximació, és necessària per simplificar el càlcul, però és poc vàlida perquè les transicions dels lantànids entre $J \rightarrow J'$ acostumen a ser molt energètiques.

3a. Se suposa que les diferents components Stark dels multiplets (o del multiplet fonamental) estan igualment poblades. Aquesta tercera aproximació té certa validesa, almenys a temperatura ambient; experimentalment se sap que el desdoblament de l'Stark del multiplet fonamental pot ser de l'ordre de 500 cm^{-1} , per tant, a temperatura ambient no tenim igualtat de poblacions electròniques. No obstant, el fet que els components Stark siguin combinacions lineals de diferents J_z valida aquesta tercera aproximació.

Realitzant aquestes tres aproximacions i assumint que estem en un material isòtrop, i, per tant, s'eliminen les dependències direccionals sobre q, es pot expressar la intensitat de línia com a sumatori dels productes dels tres paràmetres fenomenològics Ω_λ , dels anomenats paràmetres de Judd-Ofelt i dels elements reduïts de matriu dels operadors tensorials U^λ :

$$S_{ed} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle 4f^N (\gamma SL) J \left\| U^\lambda \right\| 4f^N (\gamma' S' L') J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.34})$$

Els elements reduïts de matriu de l'operador U^λ no són molt sensibles a l'entorn en el qual es troba el lantànid, per tant, se solen utilitzar els valors obtinguts i tabulats pels diferents ions en diferents matrius ^[6, 7, 8]. L'expressió matemàtica dels paràmetres de Judd-Ofelt és

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{k=\text{imparell}, t} |A_k^t|^2 \Xi^2(k, t) (2t + 1)^{-1} \quad (\text{eq. 6.35})$$

on

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle n'l|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E} \quad (\text{eq. 6.36})$$

Els paràmetres de Judd-Ofelt caracteritzen les propietats radiatives del lantànid estudiat en una matriu específica.

A partir de l'expressió de la força de línia, es pot expressar, ja, la força d'oscil·lador del dipol elèctric com:

$$f_{de} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{h} \right] \frac{1}{3\bar{\lambda}(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle 4f^N (\gamma SL)J \left\| U^{\lambda} \right\| 4f^{N'} (\gamma S' L')J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.37})$$

La teoria de Judd-Ofelt quan s'aplica de manera semiempírica es converteix en una eina molt útil per preveure els paràmetres de les transicions radiatives (emissió) a partir de mesures d'absorció òptica.

Regles de selecció de les transicions dipolars elèctriques

A partir d'aquests càlculs es poden derivar unes regles de selecció per les transicions dipolars elèctriques en els lantànids. Les transicions dipolars elèctriques són permeses quan es compleix:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6, |\Delta J_z| = p + q, |\Delta J| = 2, 4 \text{ i } 6 \text{ (prohibida quan } J \text{ i } J' \text{ són } 0).$$

Aquestes regles són restrictives en diferents graus, les regles d' L i S no són molt rígides ja que no tenim estats purament Russell-Saunders, les regles dels valors de J són una mica més rígides, exceptuant-ne els casos en què tenim mesclades de J.

6.1.2.3- Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt.

Per tal d'obtenir els paràmetres Judd-Ofelt són necessàries les mesures d'absorció òptica experimental a temperatura ambient. A partir d'aquestes dades es calcula l'àrea de cada multiplet, $\Gamma_{JJ'}$ associada a la transició de l'estat J a l'estat excitat J', utilitzant la dada $\alpha(\lambda)$ obtinguda a partir de l'espectre experimental

$$\Gamma_{JJ'} = \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (\text{eq. 6.38})$$

i com a longitud d'ona mitjana del multiplet, $\bar{\lambda}$, s'utilitza la següent expressió 6.39, on Γ_i i λ_i s'obtenen de les mesures d'absorció a baixa temperatura.

$$(\bar{\lambda})^{-1} = \frac{\sum_i \Gamma_i / \lambda_i}{\sum_i \Gamma_i} \quad (\text{eq. 6.39})$$

Es pot calcular el valor de la força d'oscil·lador experimental utilitzant la següent expressió:

$$f_{ed,exp} = \frac{2mc}{\alpha_f h N \bar{\lambda}^2} \Gamma_{JJ'} \quad (\text{eq. 6.40})$$

Les forces d'oscil·lador teòriques es calculen a partir de l'expressió 6.37, utilitzant l'índex de refracció per cada direcció principal i per cada longitud d'ona mitjana de cada multiplet, calculat a partir de les equacions de Sellmeier que defineixen el nostre material (descrites a l'apartat 5.3.3).

Els paràmetres JO s'obtenen realitzant una minimització de les diferències entre la forces d'oscil·lador experimentals i les forces d'oscil·lador teòriques mitjançant un ajust de mínims quadrats, extès a tots els multiplets d'absorció estudiats. La condició de mínims quadrats ve donada

$$\frac{\partial}{\partial \Omega_k} \sum_{J=1}^q (f_{ed,teo} - f_{ed,exp})^2 = 0 \quad (\text{eq. 6.41})$$

La desviació mínima quadràtica ens donarà la qualitat de l'ajust:

$$RMS = \left[\frac{\sum_{i=1}^q (f_{ed,teo} - f_{ed,exp})^2}{q - p} \right]^{1/2} \quad (\text{eq. 6.42})$$

On q és el nombre de transicions que entren dins l'ajust i p és el nombre de paràmetres a calcular, que usualment són tres.

A partir dels paràmetres de Judd-Ofelt calculats i utilitzant les expressions següents, es poden calcular les probabilitat d'emissió espontània $A_{JJ'}$ per cada transició

$$A_{JJ'} = \chi_{de} \left[\frac{32\pi^3 c \alpha_f}{3\lambda^3} \right] \frac{n^2}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle 4f^N (\psi S L) J \parallel U^{\lambda} \parallel 4f^{N'} (\psi S' L') J' \right\rangle^2 \quad (\text{eq. 6.43})$$

En els fenòmens d'emissió, la correcció de Lorentz per les transicions elèctriques dipolars pren la forma

$$\chi_{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (\text{eq. 6.44})$$

I a partir d'aquesta probabilitat d'emissió espontània $A_{JJ'}$, es calculen els valors d'altres propietats radiatives teòriques com podrien ser els coeficients de distribució de la luminiscència, $\beta_{JJ'}$ i els temps de vida mitjana radiativa τ_{rad} ,

$$\beta_{JJ'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (\text{eq. 6.45})$$

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (\text{eq. 6.46})$$

Com ja s'ha descrit anteriorment, la teoria Judd-Ofelt suposa un medi isòtrop. Com que el KGW és un medi anisòtrop, el càlcul dels seus coeficients s'ha realitzat de manera independent per cadascuna de les tres direccions principals òptiques. Posteriorment s'han definits uns paràmetres

Judd-Ofelt promitjats $\bar{\Omega}_k = \frac{1}{3}(\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)$. Aquests valors promitjats són els que s'han utilitzat pel càlcul de les propietats radiatives.

6.1.3- Processos no-radiatius.

Les transicions no-radiatives degudes a interaccions ió-fonó o interaccions ió-íó afecten l'eficiència i el posterior funcionament dels làsers d'estat sòlid.

L'eficiència quàntica radiativa o luminescent es defineix com el quocient entre el nombre de fotons emesos i el nombre de fotons absorbits, que és igual a la relació entre el temps de vida mitjana experimental i el temps de vida mitjana radiativa. La seva expressió matemàtica serà doncs,

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{eq. 6.47})$$

La diferència entre el temps de vida mitjana experimental i el temps de vida mitjana radiatiu ve donat per l'existència de processos no radiatius.

$$\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{no-rad}} \quad (\text{eq. 6.48})$$

Les interaccions ió-fonó, descrites pels processos multifonònics, també anomenades relaxacions fonòniques són degudes a les interaccions del lantànid amb el camp cristal·lí dinàmic, o també anomenat fluctuant. En aquest processos té lloc una transferència d'energia electrònica des del lantànid excitat als fonons de la xarxa, transformant-se així en energia vibracional. Les velocitats de decaïment fonònic dels lantànids determinaran propietats importants en els làsers d'estat sòlid com són: eficiència de conversió del bombeig, eficiència quàntica radiativa i la vida mitjana del nivell final del làser.

Per altra banda, les interaccions ió-íó, és a dir, les transferències d'energia no-radiatives entre ions lantànids, tenen lloc quan la separació entre ions és petita ($\cong 1-2$ nm) i llavors la interacció pot tenir lloc a través de mecanismes multipolars elèctrics. Depenent de les transicions electròniques i els ions involucrats, aquestes transferències d'energia donen lloc a fenòmens com poden ser: la migració d'energia, el "quenching" de la fluorescència o la sensitivització de la fluorescència. La relativa importància dels diferents termes multipolars: dipol-dipol, dipol-quadrípul, quadrípul-quadrípul variarà segons la concentració present de l'íó en la matriu.

EMISSIONS MULTIFONÒNIQUES.

Inicialment, aquests fenòmens van ser estudiats teòricament per Kiel, els anys 1962-1964, més tard van ser descrits per model fenomenològic de Riseberg-Moos (1968), posteriorment també han estat estudiats per Miyakawa i Dexter (1971) i per Fong i col. (1972). Els processos

multifonònics (MF) s'estudien a través de les probabilitats de transició no radiativa. El model fenomenològic de Reed i Moos (1973) té en compte el hamiltonià d'interacció entre el lantànid i l'entorn cristal·lí; el camp cristal·lí varia amb el temps degut a la xarxa que està vibrant.

La interacció del lantànid amb el camp cristal·lí, com ja s'ha explicat anteriorment ve donada pel hamiltonià d'interacció V_{CC} . Aquest hamiltonià consta de dos parts:

$$V_{CC} = V_{CC,estàtic} + V_{CC,dinàmic} \quad (\text{eq. 6.49})$$

La part estàtica, és la part estudiada en l'apartat 6.1 d'aquest capítol i és la responsable del desdoblament en subnivells Stark i, en part, responsable de les transicions radiatives dipolars elèctriques. El segon terme de l'equació anterior, és la part dinàmica de la interacció del camp cristal·lí amb el lantànid. Aquest segon terme és responsable de diferents fenòmens com poden ser l'ampliació dels pics a temperatures elevades, el desplaçament de pics amb la temperatura i també dels processos no radiatius multifonònics, també anomenats relaxacions multifonòniques.

Es pot expressar l'hamiltonià d'interacció electró-fonó, $V_{cc,dinàmic}$ amb una sèrie de desenvolupament de Taylor (quan es considera que el desplaçament dels ions de la xarxa és molt petit respecte la posició d'equilibri). El fet de que la interacció dels lantànids amb el camp cristal·lí sigui feble permet expressar aquest hamiltonià en forma d'escalars, així doncs podem expressar-ho de manera que

$$V_{CC,dinàmic} = V^1 u + V^2 u^2 + \dots + V^n u^n \quad (\text{eq. 6.50})$$

La probabilitat de la transició multifonònica es calcula a través de la teoria de perturbacions de primer ordre, amb la perturbació regida pels elements no diagonals de la part electrònica del primer terme de l'expressió 6.49, l'operador $V^1 u$.

El decaïment no radiatiu entre multiplets J s'atribueix a l'emissió fonònica que té lloc a partir d'interaccions del moment orbital de l'ió amb el camp cristal·lí fluctuant causat per les vibracions de la xarxa. Un fonó d'una freqüència simple és actiu en una radiació no-radiativa i té lloc una emissió de fonons estimulada a causa de la població tèrmica dels modes fonònics. Quan el *gap* energètic entre els nivells és ΔE , la relaxació pot tenir lloc per un nombre p_i de fonons de la mateixa energia $\hbar \omega_i$ de manera que,

$$\sum_i p_i \hbar \omega_i = \Delta E \quad (\text{eq. 6.51})$$

En general, la major contribució als processos fonònics involucra les vibracions de més alta energia, per tal de tenir un procés on es conservi l'energia total i a més a més, tingui lloc el procés d'ordre inferior possible. El decaïment inclou l'emissió dels fonons d'alta energia i té lloc en l'ordre més baix permès per la llei de conservació de l'energia en l'espectre fonònic. Les probabilitats de que tingui lloc una transició no radiativa mitjançant l'emissió de fonons, W_{MF} , augmenten quan l'energia del fonó efectiu augmenta.

Dependència amb la temperatura

Les probabilitats de relaxacions multifonòniques tenen una dependència amb la temperatura que s'expressa amb l'expressió següent,

$$W_{MF}(T) = W_{MF}(T=0) \prod_i (n_i + 1)^{p_i} \quad (\text{eq. 6.52})$$

On p és el nombre total de fonons emesos, $W_{MF}(T=0)$ és la velocitat de processos multifonònics ideal a temperatura zero i n_i és la probabilitat de ocupació de Bose-Einstein que té la forma,

$$n_i = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{eq. 6.53})$$

El 1 que hi ha dins el parèntesis representa l'emissió espontània dels fonons. A baixa temperatura té lloc l'emissió fonònica espontània, en augmentar la temperatura, l'emissió fonònica estimulada es fa important i, per tant, la W_{MF} augmenta. Aquest model es coneix com a emissió fonònica estimulada.

Dependència amb el gap energètic

Quan s'estudien les relaxacions multifonòniques en l'àmbit de la pertorbació de primer ordre, la probabilitat de relaxació multifonònica és dependent exponencialment de la diferència d'energies entre el nivell considerat i el que es troba situat a una energia immediatament inferior, és a dir del *gap* energètic. Això s'explica amb la convergència simple de l'expansió de la pertorbació xarxa-òrbita. Quan dos nivells spin-òrbita estan suficientment propers en energia, la probabilitat de relaxació multifonònica del nivell superior és gran i per tant, la seva emissió fluorescent és dèbil. Aquesta relació exponencial es coneix com la llei clàssica exponencial del *gap* energètic, i es pot expressar com

$$W_{MF} = C \exp[-\alpha\Delta E] \quad (\text{eq. 6.54})$$

C i α són constant característiques de la matriu i depenen de la força de l'acoblament entre l'ió lantànid i la xarxa, però no depenen del lantànid específic ni del estat electrònic involucrat. La constant α depèn del factor S (factor de Huang-Rhys), del nombre d'ocupació fonònic a la temperatura T i del nombre de fonons N involucrats en el procés de relaxació. Alguns autors prefereixen utilitzar una versió modificada de la llei del *gap* energètic que seria

$$W_{MF} = C' \exp[-\alpha(\Delta E - \varepsilon)] \quad (\text{eq. 6.55})$$

En aquest cas la nova constant C' no depèn tant fortament de la naturalesa de la matriu i $\varepsilon = 2\hbar\omega_m$, on $\hbar\omega_m$ és l'energia del mode fonònic promotor.

Per estudiar els processos multifonònics, s'estudia la dependència de les vides mitjanes amb la temperatura i en les mostres de menor concentració de lantànids. Així s'arriba a l'aproximació que la diferència entre la vida mitjana radiativa i l'experimental ve donada per

l'existència de processos multifonònics no radiatius i que no tenim processos transferència d'energia entre ions.

PROCESSOS DE TRANSFERÈNCIA D'ENERGIA

Aquests processos van ser tractats per Dexter (1953). Posteriorment, l'acoblament d'intercanvi i les anàlisis de la dependència amb el temps de la transferència ió-íó va ser estudiada per Inokuti i Hirayama (1965).

El caràcter no exponencial del decaïment en les altes concentracions es pot definir pel model desenvolupat per Inokuti i Hirayama [9]. Aquest model assumeix una transferència d'energia entre els ions lantànids excitats donadors i els ions lantànid del voltant.

El decaïment de la intensitat segueix la llei,

$$I(t) = I_0 e^{\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{N}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right]} \quad (\text{eq. 6.56})$$

on $c_0 = 3/4\pi R_c^3$ és la concentració crítica relacionada amb la distància R_c . Aquesta distància R_c es dóna quan la velocitat de transferència d'energia del donor-al trap iguala la probabilitat exponencial de decaïment i $\Gamma(x)$ és la funció gamma avaluada pels valors de x , $s=6, 8$ o 10 , aquest valor de s indica el mecanisme a través del qual les dona la transferència de càrrega i són per caràcter de dipol-dipol elèctric, dipol-quadripol elèctric i quadripol-quadripol respectivament.

El caràcter del mecanisme de transferència d'energia es dedueix a partir de la representació de $\ln[I/I_0] + t/\tau_0$ respecte $t^{3/s}$.

6.2- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Pr^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El praseodimi ofereix unes perspectives interessants com a ió activador gràcies a que el seu espectre òptic és molt ric, i s'estén des de l'ultraviolat fins a l'infraroig pròxim, això garanteix una gran possibilitat de bombeig i laserar en diferents regions, i això es tradueix en diferents canals de excitació i des-excitació.

Les diferents emissions del praseodimi interessants per a posteriors aplicacions tecnològiques són

- Transició ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ $E \approx 20700-20100 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \approx 480-500 \text{ nm}$ blava

Aquesta transició visible s'ha vist en algunes matrius, mitjançant el fenomen d'*upconversion*: Se suposa un mecanisme que consisteix en l'absorció d'un fotó de 3H_4 a 1G_4 , i un segon fotó 1G_4 a 3P_1 , a partir d'aquests estats té lloc un decaïment no radiatiu ràpid fins a 3P_0 i d'aquest estat té lloc l'emissió visible.

- Transició ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ $E \approx 18300 - 17730 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \approx 545-565 \text{ nm}$ verda

- Transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ $E \cong 16400-15665 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 610-638 \text{ nm}$ vermell
- Transició $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ $E \cong 9710-8910 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.03-1.12 \text{ }\mu\text{m}$ infraroig proper
- Transició $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ $E \cong 7455-6880 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.34-1.45 \text{ }\mu\text{m}$ infraroig proper

Com ja s'ha dit anteriorment, aquesta transició és de gran importància en l'àmbit de les telecomunicacions. A més, és característica d'aquesta transició una gran secció eficaç i una llarga vida mitjana [10]. El dopatge de vidres [11,12] amb praseodimi és abundant degut a la transició 1.3 micres ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$). No obstant, aquest canal solament es pot laserar a baixes temperatures.

El praseodimi, com ió actiu làser dins la matriu KGW, ja es troba en la bibliografia a l'any 1995 [13,14]. Un autor rus, Kaminskii, aconseguí l'emissió estimulada amb una longitud d'ona de 1.0657 μm (Canal $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), bombejat per làmpada de xenó a temperatura ambient, tan en mode quasi continu com en mode polsat. Aquesta emissió estimulada presenta un esquema de quatre nivells. L'estat final actiu és el 3F_4 situat 7000 cm^{-1} . El llindar d'excitació es situa al voltant de 0.4 J amb una concentració de 3% de Pr^{3+} i al voltant de 0.8 J al voltant de 0.5%, i lasera amb un poder d'1 kW d'una manera estable.

Tot i l'interès que presenta aquest ió, l'espectroscòpia del praseodimi dins la matriu KGW, fins l'any 1999, sol s'ha estudiat a temperatures iguals o per sobre de 77K [15,16]. A causa d'aquest fet, s'ha cregut necessari realitzar un estudi espectroscòpic més profund, arribant a baixes temperatures (7 K), per tal de determinar amb més precisió les posicions energètiques dels subnivells.

6.2.1- Absorció òptica del Pr^{3+} dins el KGW.

S'ha mesurat l'absorció òptica del praseodimi en el KGW en el rang de temperatures de 7-300 K i en el rang de concentracions de $0.03 \times 10^{20} - 1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. S'ha mesurat l'absorció electrònica de l'ió praseodimi de manera polaritzada, és a dir, amb el camp elèctric de la llum monocromàtica incident paral·lel a les direccions principals de la indicatriu òptica del KGW, les direccions N_g , N_m i N_p .

A la taula 6.5 es resumeixen les característiques de les mostres estudiades i s'etiqueten per tal de facilitar la nomenclatura i descripció dels seus estudis posteriors.

Taula 6.5- Descripció de les mostres de KGW: Pr^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

| Etiqueta | % en solució | [Pr^{3+}] | Fòrmula estequiomètrica |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------|--|
| PrA | 0.1% | 0.03×10^{19} | $\text{KGd}_{0.999}\text{Pr}_{0.001}(\text{WO}_4)_2$ |
| PrB | 1% | 3.03×10^{19} | $\text{KGd}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}(\text{WO}_4)_2$ |
| PrC | 3% | 9.02×10^{19} | $\text{KGd}_{0.986}\text{Pr}_{0.014}(\text{WO}_4)_2$ |
| PrD | 5% | 1.93×10^{20} | $\text{KGd}_{0.970}\text{Pr}_{0.030}(\text{WO}_4)_2$ |

Experimentalment s'han detectat 74 nivells d'Stark, dels 91 teòrics esperats de la configuració $4f^2$ des del multiplet $^3\text{H}_4$ al $^1\text{S}_0$. A la figura 6.1 es mostra l'espectre no polaritzat a temperatura ambient de la mostra PrB.

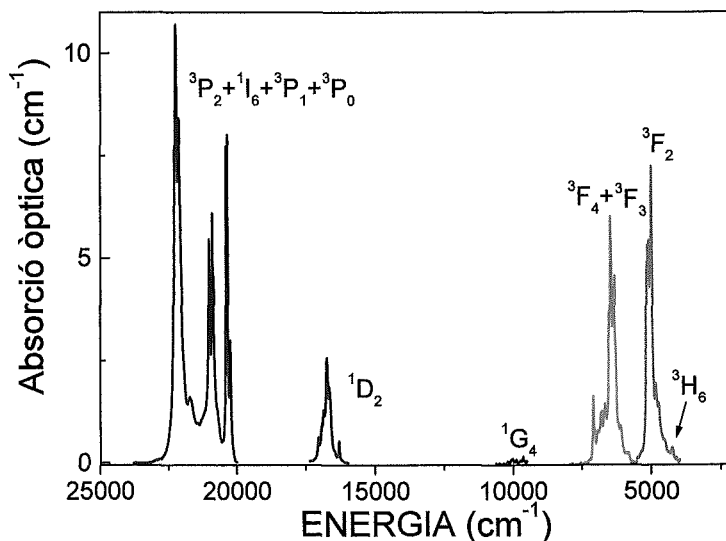


Figura 6.1- Absorció no polaritzada de la mostra PrB a temperatura ambient.

Les absorcions de l'estat $^3\text{H}_5$ que estaria a la zona espectral infraroja, no s'ha mesurat perquè està situada fora del rang de l'espectrofotòmetre utilitzat. Aparentment, el multiplet $^1\text{G}_4$, a temperatura ambient, sembla poc resolt i amb molt de soroll. Els multiplets $^3\text{P}_j$ i $^1\text{I}_6$ estan fortament solapats.

Les absorcions òptiques del praseodimi determinaran el color exterior de la mostra; en el cas dels praseodimi les mostres eren de color groc verdós, aquest fet estaria associat a les intenses absorcions situades en blau ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) i en vermell ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$).

A la figura 6.2 es mostra la dependència de l'absorció òptica promitjada dels diferents multiplets de praseodimi, en diferents concentracions. Aquesta relació permet calcular la concentració de praseodimi en la mostra PrA, la qual no s'ha mesurat per EPMA ja que estava fora de límit de detecció d'aquesta tècnica.

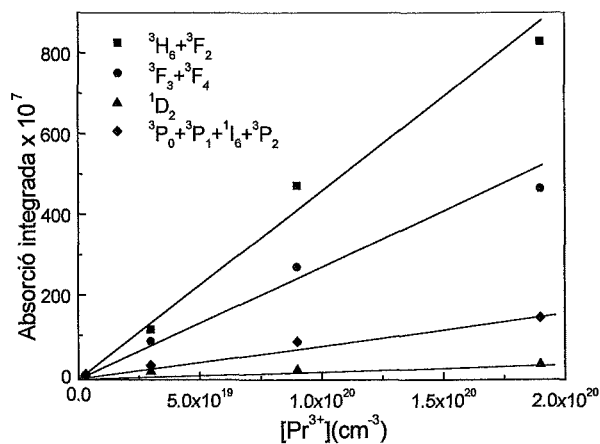


Figura 6.2- Absorció integrada promitjada a temperatura ambient en funció de la concentració total del praseodimi.

Posteriorment s'ha realitzat l'estudi de l'absorció òptica a baixes temperatures per tal d'assignar correctament els valors energètics dels diferents subnivells Stark.

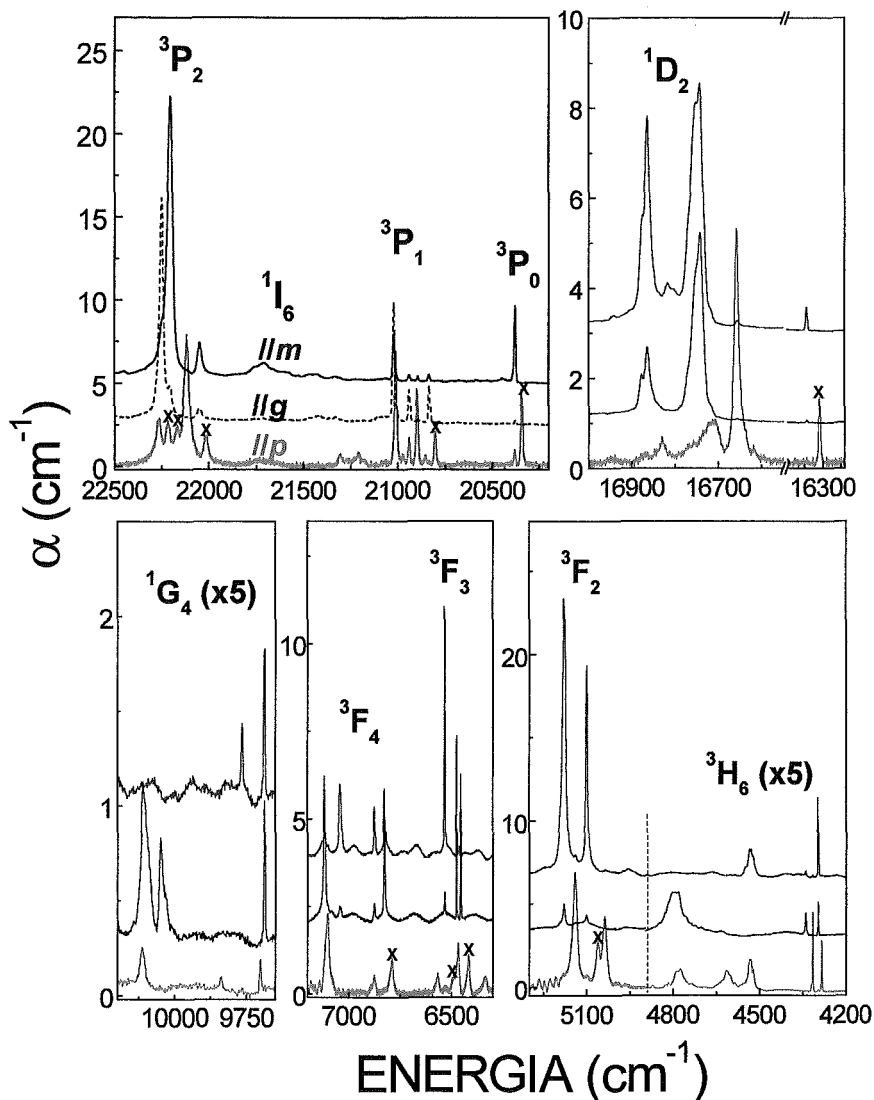


Figura 6.3- Absorció polaritzada de la mostra PrB a 7 K. Els pics marcats amb x provenen de la població del primer subnivell excitat del multiplet ${}^3\text{H}_4$.

Com es pot observar als espectres mostrats a la figura 6.3, l'absorció a baixa temperatura és sensible a la polarització de la llum utilitzada (Els espectres N_g i N_m han estat desplaçats arbitràriament per clarificar el dibuix).

A primera vista, els espectres d'absorció òptica a 7 K presenten més línies de les esperades pel desdoblament a causa del camp cristal·lí $2J+1$. Això és particularment evident en el multiplet ${}^3\text{P}_0$, del que solament s'espera un pic d'absorció; no obstant experimentalment s'observa un pic a 20380 cm^{-1} en la polarització // m i un pic a 20341 cm^{-1} en la polarització // a p. Aquesta situació es reproduïx també en d'altres multiplets. A priori, la presència de més bandes de les esperades es deu a la presència de més d'un centre de Pr^{3+} o bé a efectes tèrmics per la distribució Boltzmann del multiplet fonamental ${}^3\text{H}_4$. Existeixen també contribucions als espectres de la polarització

paral·lela a N_p dels dos primers subnivells excitats tèrmicament de l'estat fonamental, que estan a 39 i 144 cm^{-1} respectivament (marcats a la figura 6.3 amb *). Aquest fet i, l'important solapament entre els multiplets 3P_1 i 1I_6 , i la baixa intensitat del 1G_4 , han fet problemàtica l'assignació dels estats energètics del praseodimi en el KGW. Per aquest fet s'han estudiat les quatre diferents concentracions (es mostra a tall d'exemple l'evolució d'alguns dels multiplets a temperatura ambient en les diferents concentracions estudiades a la figura 6.4)

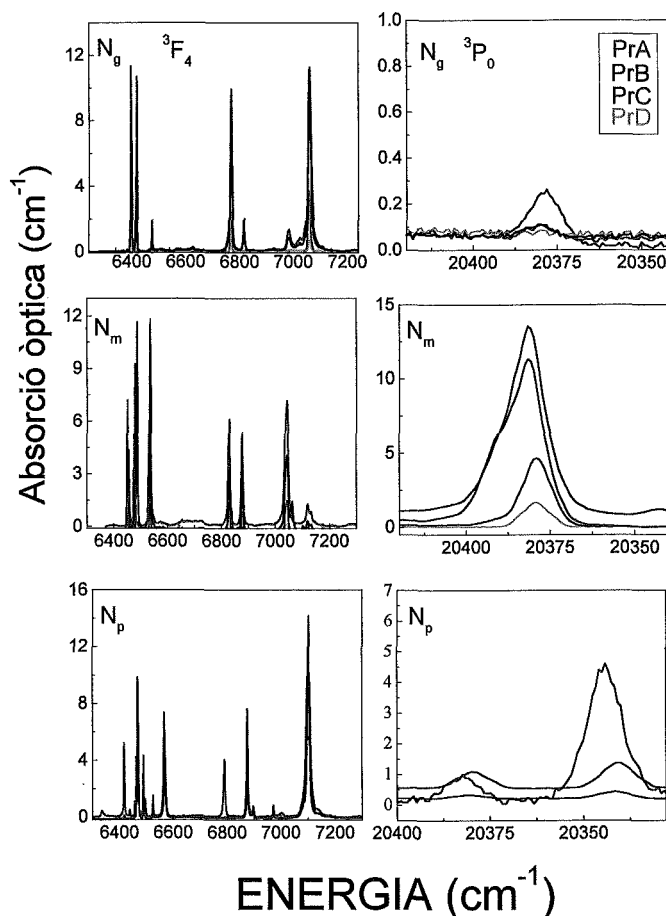


Figura 6.4- Absorció òptica a 7 K de les mostres de diferents concentracions de praseodimi.

En general s'observa que l'augment de la concentració de Pr^{3+} no genera la presència de noves bandes d'absorció ni la deformació de les bandes existents. Algunes de les absorcions més intenses no mostren una bona linealitat amb la concentració a causa d'efectes de saturació durant la presa de l'espectre.

L'energia del primer subnivell excitat de l'estat fonamental ha estat determinada a partir de l'evolució tèrmica de l'absorció òptica no polaritzada, com es mostra a la figura 6.5. En aquesta figura es mostra el desplaçament de 39 cm^{-1} a més baixes energies de l'absorció, des de l'estat fonamental al multiplet 3F_3 (s'ha escollit aquest multiplet degut a les seves amplades de banda/pic de 2.5 cm^{-1} , aproximadament, que permeten veure aquest efecte; tot i això en l'absorció dels altres multiplets també s'observa aquest desplaçament amb la temperatura). L'espectre a 10 K, sobretot, mostra les transicions del subnivell zero de l'estat fonamental, mentre que en l'espectre de 60

K apareixen bandes addicionals a causa de la població tèrmica del primer subnivell 39 cm^{-1} de l'estat $^3\text{H}_4$.

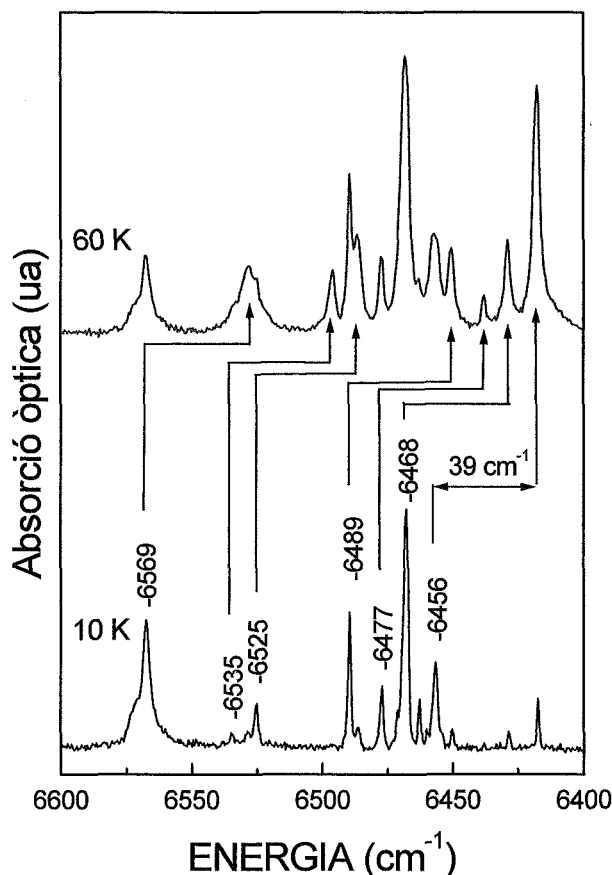


Figura 6.5- Evolució tèrmica de la transició $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ (espectres no polaritzats) en la mostra PrB.

S'ha d'observar ara, que la diferència energètica entre els pics associats en el multiplet $^3\text{P}_0$ en les dues polaritzacions és de 39 cm^{-1} . En conseqüència, la presència d'aquesta multiplicitat de pics té origen tèrmic, i es pot deduir que el Pr^{3+} , en una primera aproximació, ocupa un únic lloc de simetria C_2 associat a la substitució del Gd^{3+} . L'*splitting* Stark del praseodimi dins la matriu KGW està resumit a la taula 6.5. Algunes de les posicions energètiques de l'estat fonamental $^3\text{H}_4$, i primer estat excitat $^3\text{H}_5$, han estat determinades a partir de les mesures de desexcitació de l'estat $^1\text{D}_2$. (emissió a baixa temperatura, apartat 6.2.2).

El desdoblament descrit a la taula 6.6 concorda bastant amb els resultats previs en la literatura; però el nombre de subnivells determinats en el present treball és més alt i també més fiable gràcies a la utilització de temperatures més baixes. El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals i a través de càlculs de simulació del camp cristal·lí descrits en el treball [17].

En la matriu KGW s'observa un *splitting* del $^1\text{D}_2$ aproximadament, de 520 cm^{-1} , aquest *splitting* pot ser indicador de la força de camp cristal·lí en la matriu (en el YSZ és aproximadament de 800 cm^{-1} i es considera el camp cristal·lí d'aquesta matriu és intens [18]). La transició $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ és

més sensible al camp cristal·lí perquè és una de les transicions pseudo-hipersensitives del praseodimi, juntament amb la transició $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$.

Taula 6.6- Subnivells energètics (en cm^{-1}) del Pr^{3+} observats a 7 K en la matriu $KGd(WO_4)_2$. Les lletres **G**, **M** i **P** indiquen la polarització experimental de l'absorció.

| $^{2S+1}L_J$ | Pol | Energia (cm^{-1}) | $^{2S+1}L_J$ | Pol | Energia (cm^{-1}) |
|--------------|-----------|-----------------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| 3H_4 | M | 0 | 3F_4 | GM | 6831 |
| | P | 39 | | P | 6872 |
| | GM | 144 | | GM | 6877 |
| | P | 172 | | P | 6973 |
| | GM | 358 | | M | 7041 |
| | P | 370 | | P | 7102 |
| | GM | 608 | | G | 7118 |
| | P | 615 | M | 7131 | |
| 3H_5 | G | 2187 | 1G_4 | GM | 9688 |
| | P | 2217 | | P | 9703 |
| | M | 2239 | | M | 9766 |
| | P | 2378 | | P | 9933 |
| | GM | 2409 | | G | 10049 |
| | P | 2493 | | G | 10110 |
| | G | 2543 | | P | 10114 |
| | P | 2689 | | | |
| | M | 2706 | 1D_2 | M | 16347 |
| | | | | P | 16654 |
| 3H_6 | P | 4284 | | GM | 16750 |
| | GM | 4297 | | GM | 16866 |
| | P | 4316 | | | |
| | GM | 4341 | 3P_0 | M | 20380 |
| | M | 4531 | | | |
| | P | 4534 | $^1I_6 + ^3P_1$ | G | 20836 |
| | P | 4603 | | P | 20899 |
| | P | 4775 | | G | 20940 |
| | G | 4796 | | P | 20942 |
| | M | 4959 | | P | 21013 |
| P | 4965 | GM | | 21022 | |
| | | | P | 21209 | |
| 3F_2 | P | 5038 | | GM | 21473 |
| | GM | 5100 | | M | 21708 |
| | P | 5141 | | | |
| | GM | 5179 | 3P_2 | GM | 22049 |
| | GM | 5192 | | P | 22117 |
| | | GM | | 22204 | |
| 3F_3 | GM | 6456 | | G | 22252 |
| | P | 6468 | | P | 22267 |
| | GM | 6477 | | | |
| | P | 6489 | | | |
| | P | 6525 | | | |
| | GM | 6535 | | | |
| | P | 6569 | | | |

6.2.2- Emissió òptica del Pr^{3+} en el KGW.

En l'estudi d'emissió a temperatura ambient s'ha excitat la mostra PrA , a 22204 cm^{-1} (450 nm). Amb aquest bombeig s'exciten els electrons als estats $^3\text{P}_J$ del praseodimi; a causa de les baixes diferències d'energia entre aquests estats excitats, hi ha una relaxació no radiativa fins el multiplet $^3\text{P}_0$, a partir del qual tenen lloc les emissions radiatives. A partir d'aquí s'han observat tres canals d'emissió, vegeu figura 6.6.

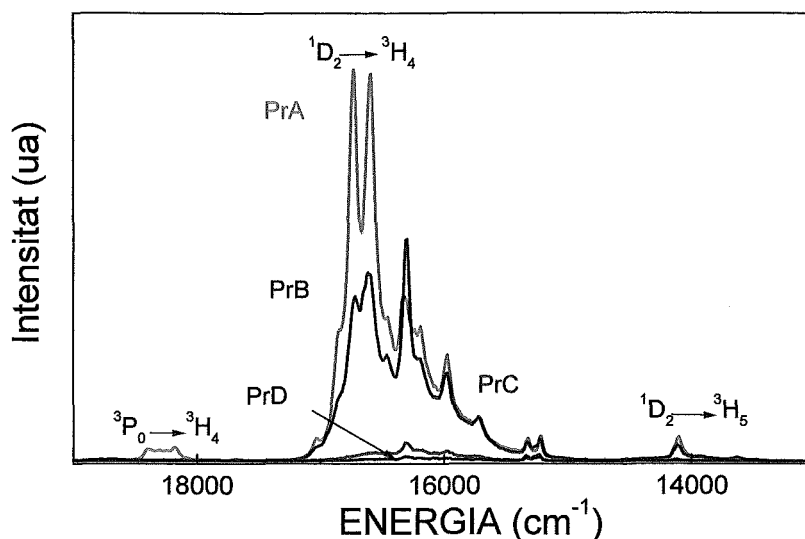


Figura 6.6 – Emissió òptica a temperatura ambient de KGW:Pr^{3+} amb les diferents concentracions de praseodimi estudiades, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.

El primer canal, que presenta una intensitat feble, es correspon a la transició $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ amb una energia de 18280 cm^{-1} (aprox. 547 nm, emissió visible verda). El segon canal més intens es correspon a la transició $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, amb una energia de $15000\text{-}17000 \text{ cm}^{-1}$ (588-667 nm, emissió visible vermella). I el tercer canal es presenta com a una banda dèbil situada a 14180 cm^{-1} (705 nm, límit del visible, vermell), que es correspon a la transició $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$. L'emissió $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (aproximadament 17674 cm^{-1} , 565 nm) no s'ha detectat a temperatura ambient.

Com es veu a la figura 6.7, la intensitat de l'emissió disminueix amb l'increment de la concentració en els quatre canals. Aquest efecte té més importància en la transició $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, això

indica un fort relaxament de la població electrònica de l'estat $^3\text{P}_0$ a l'estat $^1\text{D}_2$. Aquest comportament és habitual en els cristalls on la transició intraconfiguracional $4f^2 \rightarrow 4f^{14}d^1$ és poc energètica [19] (en el

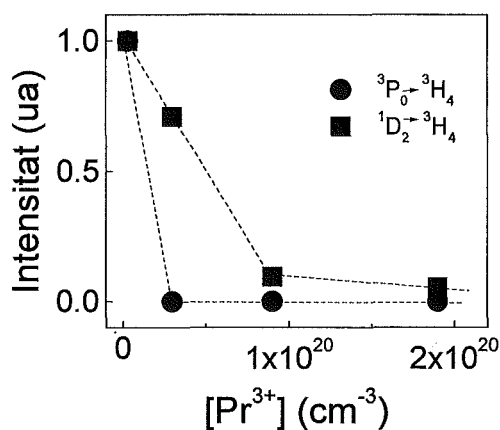


Figura 6.7 – Intensitat integrada de l'emissió a temperatura ambient en funció de la concentració de praseodimi.

KGW, el màxim de transició és a 30530 cm^{-1}). S'han realitzat també mesures de fotoluminiscència a baixa temperatura, en particular, sols es mostren les emissions corresponents a la desexcitació del multiplet 1D_2 , a la figura 6.8.

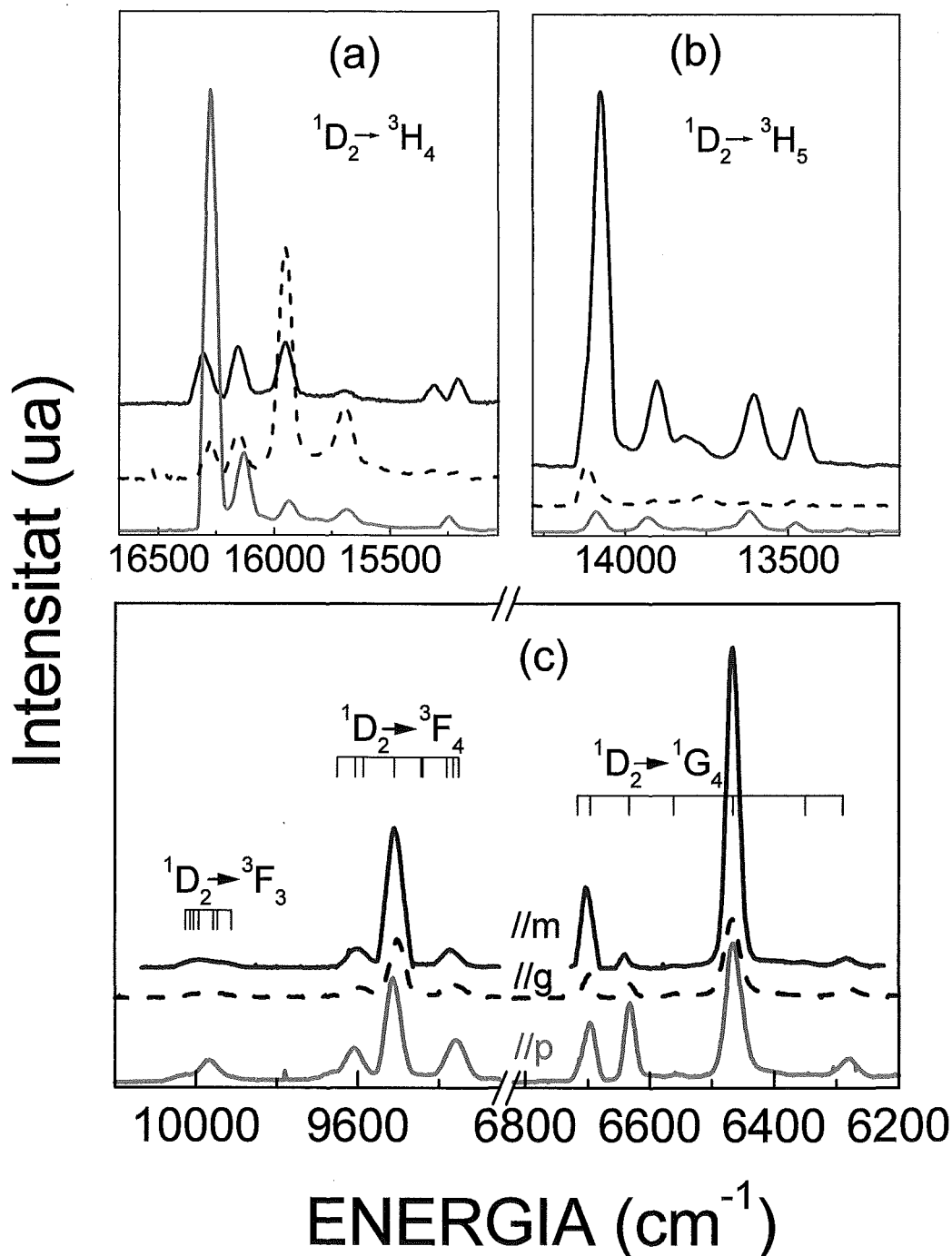


Figura 6.8 – Emissió òptica a 7 K del multiplet 1D_2 de la mostra PrB.

La font d'excitació utilitzada ha estat l'emissió ultraviolada del làser d'argó multilínia sense polaritzar. Les emissions s'han enregistrat paral·leles a les direccions principals N_g , N_m i N_p de la matriu KGW. Els espectres corresponents a les polaritzacions N_g i N_m han estat desplaçades

arbitràriament per clarificar la figura. En la figura 6.8., a més a més, es mostren les diferències energètiques entre els subnivells de l'estat d'arribada. S'han determinat 5 canals d'emissió a baixa temperatura, etiquetats a la figura 6.8, que es corresponen amb: $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (Energia = 16300-15400 cm^{-1} , $\lambda=613-649$ nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (Energia = 14180-13400 cm^{-1} , $\lambda=705-746$ nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_3$ (Energia = 10125-9880 cm^{-1} , $\lambda=988-1012$ nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Energia = 9730-9300 cm^{-1} , $\lambda=1028-1075$ nm) i $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ (Energia = 6730-6200 cm^{-1} , $\lambda=1485-1613$ nm). Aquestes emissions observades es corresponen correctament a d'altres ja descrites en diferents matrius [19, 20, 21] i amb les posicions energètiques dels subnivells descrites a l'apartat 6.2.1. A la figura 6.9 estan esquematitzades aquestes emissions. A partir de les diferències d'energia entre les dues emissions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ i $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ s'obté el desdoblament Stark d'aquests multiplets no accessibles mitjançant mesures d'absorció òptica. Els resultats estan inclosos a la taula 6.5.

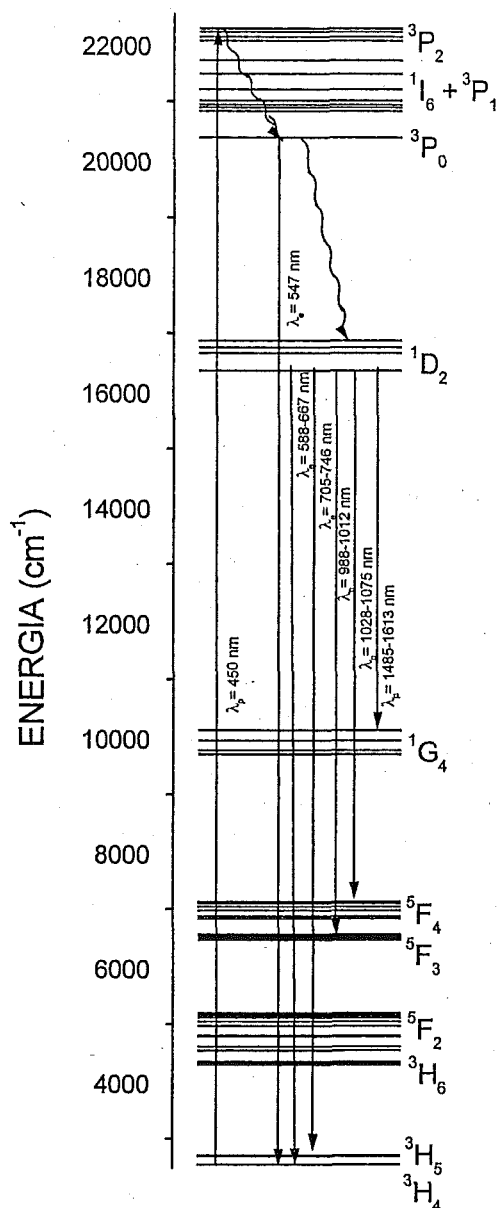


Figura 6.9 – Canals d'emissió òptica de KGW:Pr^{3+} .

6.2.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Pr^{3+} .

Càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt del KGW:Pr^{3+} .

En el cas del lantànid praseodimi, l'aplicació de la teoria standard Judd-Ofelt presenta dificultats per calcular la força d'oscil·lador teòrica i experimental de la transició $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ (transició de naturalesa pseudo-hipersensitiva). Això es deu a que el praseodimi, sent un dels primers elements de la sèrie dels lantànids, presenta, en la seva estructura electrònica, un *gap* energètic entre el $4f^2$ i el $4f^{14}5d^1$ menor que en els altres lantànids. A fi de reduir l'error de l'aproximació Judd-Ofelt en aquest cas, aquesta transició no es fa entrar en el càlcul d'ajust, i, solament, es tenen en compte les transicions cap als multiplets amb energia inferior al 3P_2 . Per millorar els resultats es poden utilitzar, per aquest lantànid, els anomenats models JO modificats [22, 23].

En el càlcul dels paràmetres Judd-Ofelt pels models Judd-Ofelt modificats la força de línia presenta la fórmula modificada:

$$S_{JJ'} = [1 + 2\alpha(E_J + E_{J'} - 2E(4f))] \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle U^k \rangle \right|^2 \quad (\text{Eq. 6.57})$$

on $\alpha = 1/(2\Delta_{5d}) \approx 0.1 \times 10^{-4}$ cm, Δ_{5d} és la diferència energètica entre les configuracions de l'ió Pr^{3+} , $4f^2$ i $4f^1 5d^1$. E_J i $E_{J'}$ són les energies de l'estat inicial i terminal respectivament i $E(4f) \approx 9940 \text{ cm}^{-1}$ [23] és l'energia mitjana dels nivells 4f.

S'han considerat tres metodologies per obtenir els paràmetres Judd-Ofelt del praseodimi dins la matriu KGW. Inicialment s'han utilitzat les dades d'absorció a temperatura ambient polaritzades i s'han promitjat. A partir d'aquest promig a 300 K s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt estàndard i la modificada.

Amb la finalitat de tenir en compte l'anisotropia òptica del KGW, s'han tractat separatament les diferents contribucions de cada polarització i s'han calculat tres jocs de paràmetres Ω_k per cada polarització $\Omega_k^{g,m,p}$. Els valors $f_{ed,leo}$ corresponents a cada multiplet JJ' s'han calculat tenint en compte els corresponents índexs de refracció n_g , n_m i n_p del KGW a la corresponent $\bar{\lambda}$ de cada multiplet. La mitjana $\bar{\Omega}_k = (\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)/3$ s'utilitza posteriorment per l'anàlisi de la luminiscència. A la taula 6.7 es mostra, pels tres diferents mètodes, la comparació dels valors obtinguts $\bar{\Omega}_k$.

Taula 6.7- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr^{3+} dins la matriu KGW. a) Model estàndard sense considerar la força d'oscil·lador del multiplet 3P_2 . b) Model estàndard incloent la força d'oscil·lador del 3P_2 . c) Model modificat sense considerar la força d'oscil·lador del 3P_2 .

| | | $\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ |
|---------------|---|---|---|---|
| G | a | 3.19 | 4.16 | 3.23 |
| | b | 3.05 | 4.10 | 3.44 |
| | c | 6.19 | 3.91 | 5.18 |
| M | a | 22.05 | 9.76 | 2.25 |
| | b | 21.77 | 9.65 | 2.69 |
| | c | 34.13 | 8.73 | 4.59 |
| P | a | 10.77 | 10.54 | 2.45 |
| | b | 10.51 | 10.44 | 2.96 |
| | c | 18.17 | 9.30 | 4.81 |
| Promig | a | 12.0 | 8.15 | 2.64 |
| | b | 11.8 | 8.06 | 3.00 |
| | c | 19.50 | 7.31 | 4.86 |

A la taula 6.8, es mostren alguns dels paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen el praseodimi en d'altres matrius d'estat sòlid significatives.

Taula 6.8- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr³⁺ en diferents matrius LES.* valors determinats en el present treball.

| Matriu | $\Omega_2 \times 10^{20} (cm^2)$ | $\Omega_4 \times 10^{20} (cm^2)$ | $\Omega_6 \times 10^{20} (cm^2)$ | Ref. |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|
| LaF ₃ | 1.08 | 2.01 | 4.53 | [24] |
| LiYF ₄ (YLF) | 0 | 8.07 | 7.32 | [25] |
| BaYbF ₈ | 1.5 | 8.7 | 5.9 | [26] |
| Y ₂ O ₃ | 17.21 | 19.8 | 4.88 | [27] |
| YAIO ₃ (YAP) | 2.00 | 6.00 | 7.00 | [28] |
| | 46.00 | 28.00 | 20.00 | [24] |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG) | 0 | 11.78 | 9.20 | [29] |
| KGW | 12.0 | 8.15 | 2.64 | * |

Mitjançant el càlcul Judd-Ofelt és possible fer una comparació de les forces d'oscil·lador experimentals i teòriques, la seva semblança estarà regida per la qualitat del paràmetres determinats. A la següent taula es mostren aquests valors pel Pr³⁺ en la matriu KGW amb els paràmetres Judd-Ofelt calculats amb les diferents metodologies.

Taula 6.9- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Pr³⁺ dins el KGW.

| ^{2S+1} L _J | $f_{ed,exp} \times 10^6$ | | | $f_{ed,teo} \times 10^6$ | | | | | | | | |
|---|--------------------------|-------|-------|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | G | M | P | G | | | M | | | P | | |
| | | | | a | b | c | a | b | c | a | B | c |
| ³ H ₆ + ³ F ₂ | 5.35 | 19.28 | 12.64 | 5.35 | 5.31 | 5.29 | 19.28 | 19.19 | 19.16 | 12.64 | 12.56 | 12.53 |
| ³ F ₃ + ³ F ₄ | 9.38 | 12.99 | 12.06 | 9.41 | 9.77 | 9.85 | 13.05 | 13.77 | 13.99 | 12.12 | 12.77 | 12.95 |
| ¹ G ₄ | | | | 0.16 | 0.16 | 0.18 | 0.26 | 0.27 | 0.3 | 0.22 | 0.23 | 0.25 |
| ¹ D ₂ | 3.06 | 5.48 | 5.10 | 1.03 | 1.07 | 1.35 | 1.33 | 1.41 | 1.79 | 1.29 | 1.36 | 1.73 |
| ³ P ₀ + ³ P ₁ + ³ I ₆ | 9.46 | 21.25 | 21.77 | 9.47 | 9.38 | 9.39 | 21.26 | 21.07 | 21.08 | 21.78 | 21.61 | 21.62 |
| ³ P ₂ | 15.03 | 26.29 | 24.51 | | 3.77 | 5.34 | | 4.15 | 5.92 | | 4.31 | 6.22 |

A partir de la taula 6.9, es pot concloure que s'ha obtingut un millor ajust amb les dades experimentals aplicant la teoria estàndard Judd-Ofelt. A partir dels paràmetres Judd-Ofelt és possible calcular diferents propietats radiatives teòriques tal com s'ha explicat a la primera part d'aquest capítol. A la següent taula, es mostren els valors de la probabilitat de transició radiativa $A_{JJ'}$, coeficients de distribució de la luminiscència $\beta_{JJ'}$ i vida mitjana radiativa τ_{rad} del praseodimi dins el KGW, utilitzant els paràmetres Judd-Ofelt determinats amb la metodologia a).

Taula 6.10- Propietats radiatives teòriques del Pr^{3+} dins el KGW.

| | λ (nm) | ENERGIA (cm^{-1}) | $A_{JJ'}$ (s^{-1}) | $\beta_{JJ'}$ (%) | τ_{rad} (μs) |
|---|----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| $^3\text{P}_2 \rightarrow ^1\text{I}_6$ | 10788 | 926,9 | 0 | 0 | 6.6 |
| $^3\text{P}_1$ | 8306 | 1203,9 | 9 | 0 | |
| $^3\text{P}_0$ | 5531 | 1808,0 | 15 | 0 | |
| $^1\text{D}_2$ | 1840 | 5434,8 | 112 | 0 | |
| $^1\text{G}_4$ | 812 | 12315,3 | 16171 | 11 | |
| $^3\text{F}_4$ | 660 | 15151,5 | 31605 | 21 | |
| $^3\text{F}_3$ | 638 | 15674,0 | 27313 | 18 | |
| $^3\text{F}_2$ | 586 | 17064,8 | 18036 | 12 | |
| $^3\text{H}_6$ | 563 | 17762,0 | 30686 | 20 | |
| $^3\text{H}_5$ | 508 | 19685,0 | 19101 | 12 | |
| $^3\text{H}_4$ | 462 | 21645,0 | 9158 | 6 | |
| $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{P}_1$ | 36101 | 277,0 | 0 | 0 | 43.1 |
| $^3\text{P}_0$ | 11351 | 881,0 | 0 | 0 | |
| $^1\text{D}_2$ | 2218 | 4508,6 | 1 | 1 | |
| $^1\text{G}_4$ | 878 | 11389,5 | 53 | 53 | |
| $^3\text{F}_4$ | 703 | 14224,7 | 33 | 33 | |
| $^3\text{F}_3$ | 678 | 14749,3 | 0 | 0 | |
| $^3\text{F}_2$ | 620 | 16129,0 | 1 | 1 | |
| $^3\text{H}_6$ | 594 | 16835,0 | 2 | 2 | |
| $^3\text{H}_5$ | 534 | 18726,6 | 0 | 0 | |
| $^3\text{H}_4$ | 483 | 20703,9 | 10 | 10 | |
| $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ | 16556 | 604,0 | 0 | 0 | 6.3 |
| $^1\text{D}_2$ | 2363 | 4231,9 | 0 | 0 | |
| $^1\text{G}_4$ | 900 | 11111,1 | 1 | 1 | |
| $^3\text{F}_4$ | 717 | 13947,0 | 8 | 8 | |
| $^3\text{F}_3$ | 691 | 14471,8 | 33 | 33 | |
| $^3\text{F}_2$ | 631 | 15847,9 | 17 | 17 | |
| $^3\text{H}_6$ | 604 | 16556,3 | 2 | 2 | |
| $^3\text{H}_5$ | 542 | 18450,2 | 22 | 22 | |
| $^3\text{H}_4$ | 490 | 20408,2 | 17 | 17 | |
| $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ | 2756 | 3628,4 | 0 | 0 | 5.8 |
| $^1\text{G}_4$ | 951 | 10515,2 | 1 | 1 | |
| $^3\text{F}_4$ | 750 | 13333,3 | 8 | 8 | |
| $^3\text{F}_3$ | 721 | 13869,6 | 0 | 0 | |
| $^3\text{F}_2$ | 656 | 15243,9 | 46 | 46 | |
| $^3\text{H}_6$ | 627 | 15949,0 | 3 | 3 | |
| $^3\text{H}_5$ | 560 | 17857,1 | 0 | 0 | |
| $^3\text{H}_4$ | 505 | 19802,0 | 42 | 42 | |
| $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ | 1453 | 6882,3 | 15 | 15 | 72.5 |
| $^3\text{F}_4$ | 1039 | 9624,6 | 49 | 49 | |
| $^3\text{F}_3$ | 976 | 10245,9 | 5 | 5 | |

| | | | | | |
|---------------------------|-------|---------|------|-----|-------|
| 3F_2 | 860 | 11627,9 | 11 | 11 | |
| 3H_6 | 811 | 12330,4 | 8 | 8 | |
| 3H_5 | 703 | 14224,7 | 1 | 1 | |
| 3H_4 | 618 | 16181,2 | 11 | 11 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ | 3532 | 2831,3 | 4 | 4 | 971 |
| 3F_3 | 2970 | 3367,0 | 0 | 0 | |
| 3F_2 | 2109 | 4741,6 | 1 | 1 | |
| 3H_6 | 1835 | 5449,6 | 44 | 44 | |
| 3H_5 | 1360 | 7352,9 | 46 | 46 | |
| 3H_4 | 1075 | 9302,3 | 5 | 5 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3F_4 \rightarrow ^3F_3$ | 18657 | 536,0 | 0 | 0 | 1292 |
| 3F_2 | 5236 | 1909,8 | 1 | 1 | |
| 3H_6 | 3818 | 2619,2 | 21 | 21 | |
| 3H_5 | 2212 | 4520,8 | 35 | 35 | |
| 3H_4 | 1544 | 6476,7 | 43 | 43 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3F_3 \rightarrow ^3F_2$ | 7278 | 1374,0 | 0 | 0 | 653 |
| 3H_6 | 4801 | 2082,9 | 2 | 2 | |
| 3H_5 | 2509 | 3985,6 | 35 | 35 | |
| 3H_4 | 1684 | 5938,2 | 958 | 63 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ | 14104 | 709,0 | 0 | 0 | 756 |
| 3H_5 | 3830 | 2610,9 | 83 | 6 | |
| 3H_4 | 2190 | 4566,2 | 1239 | 94 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ | 5258 | 1901,9 | 14 | 46 | 33261 |
| 3H_4 | 2593 | 3856,5 | 16 | 54 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$ | 5115 | 1955,0 | 17 | 100 | 59289 |

6.2.4- Mesures de les vides mitjanes del Pr^{3+} dins la matriu KGW.

Per realitzar la mesura de vida mitjana experimental del multiplet 3P_0 s'ha bombejat de manera energèticament ressonant amb un bombeig de 20380 cm^{-1} (440 nm) i enregistrant l'emissió corresponent a 17730 cm^{-1} (564 nm) pròpia de l'emissió $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$. Aquestes mesures s'han fet en la mostra de menor concentració (PrA) per tal d'evitar efectes de transferència d'energia entre ions praseodimi. A la figura 6.10 es mostra gràficament la forma d'aquest decaïment; la línia vermella mostra l'ajust teòric realitzat.

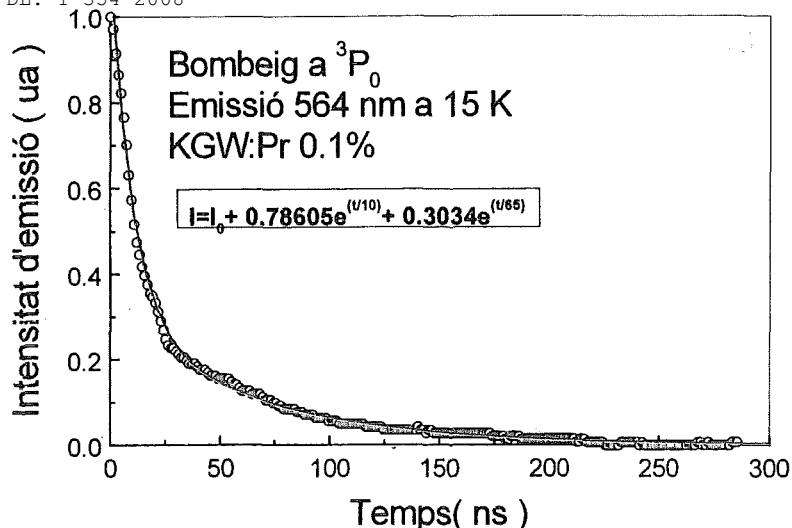


Figura 6.10- Decaïment de la intensitat de l'emissió a 15 K a partir de l'estat 3P_0 .

A la temperatura de 15 K el decaïment radiatiu de la intensitat es pot ajustar a una superposició de dos decaïments exponencials amb vides mitjanes de 10 i 65 nanosegons. A temperatures més elevades, aquest decaïment esdevé molt més ràpid i desapareix el terme de la vida mitjana més curta. A temperatures més elevades que 30 K la intensitat d'aquesta emissió decreix per sota la sensibilitat de l'aparell experimental, per tant no s'ha pogut estudiar.

Dependència de τ amb la temperatura

L'estudi de la vida mitjana del multiplet 1D_2 , ha estat realitzat excitant de manera ressonant a 16863 cm^{-1} (593 nm) i recollint les dades a 15948 cm^{-1} (627 nm), que es correspon a la transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. L'estudi de la dependència amb la temperatura s'ha realitzat en la mostra de menor concentració de praseodimi, PrA, per evitar efectes de transferència d'energia entre ions praseodimi. S'ha realitzat un estudi de com varia aquest decaïment en el rang de temperatures de 10-300 K, representat a la figura 6.11.

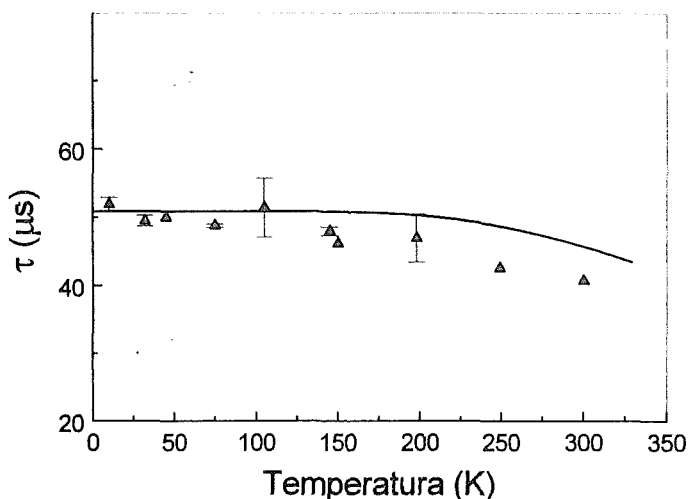


Figura 6.11- Dependència amb la temperatura del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2 en la mostra PrA.

Tots els decaïments obtinguts són exponencials simples i el temps de vida mitjana experimental del multiplet 1D_2 s'incrementa en baixar la temperatura fins a un valor de 51 μ s.

Dependència de τ amb la concentració de praseodimi

S'ha realitzat aquest estudi amb la vida mitjana del multiplet 1D_2 . L'estudi d'aquesta emissió s'ha realitzat en les diferents concentracions a temperatura ambient, es mostra a la figura 6.12. En la concentració més baixa de praseodimi presenta un decaïment de la intensitat que s'ajusta a una exponencial simple, donant un valor de vida mitjana de 40.7 μ s.

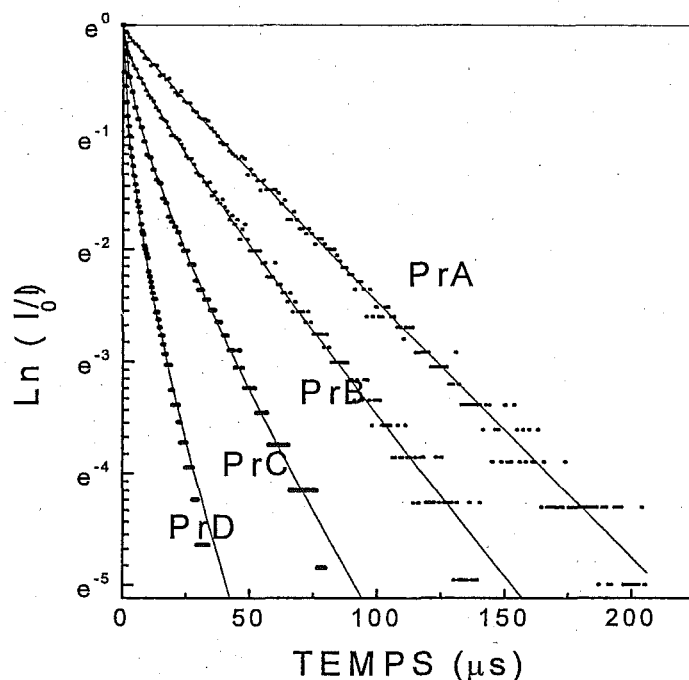


Figura 6.12- Dependència amb la concentració de praseodimi a 300 K del temps de vida mitjana del multiplet 1D_2 .

6.2.5- Processos no radiatius del Pr^{3+} en la matriu KGW.

En la transició $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ (17730 cm^{-1} / 564 nm) de la mostra PrA a 15 K, la intensitat lumínica té, en relació amb el temps, una caiguda que s'ajusta a dues funcions exponencials, una que dona una vida mitjana de 10 ns, i l'altre de 65 ns. Aquesta vida mitjana més llarga és molt més curta que la que dona en el càlcul Judd-Ofelt ($\tau_{\text{rad}} = 5.8 \mu$ s). Aquest fet pot ser degut a que el decaïment a 15 K de la vida mitjana està fortament influenciat per processos no radiatius. Ja que la distància de Pr^{3+} - Pr^{3+} en aquesta concentració baixa és aproximadament de 4.3 nm, se suposa que no existeixen processos eficients de transferència d'energia entre ions Pr^{3+} - Pr^{3+} , per tant la raó de l'escurçament de la vida mitjana experimental es deu a una relaxació a l'estat excitat de menor energia 1D_2 . A 30 K, la caiguda és més ràpida i no presenta la vida mitjana llarga. A partir de

temperatures més elevades, la intensitat no és mesurable degut a que està per sota la sensibilitat del detector utilitzat.

En la transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (15949 cm^{-1} / 627 nm) de la mostra PrA, en relació amb la temperatura, es mostra una dependència exponencial de la intensitat amb el temps en tots els casos, i la seva vida mitjana decreix lleugerament en augmentar la temperatura. A la temperatura inferior, 15 K, té una màxima vida mitjana de $51 \mu\text{s}$. Aquest valor és una mica més gran que el valor de vida mitjana radiativa calculat per la teoria JO modificada, per tant sembla que la teoria JO estàndard, en aquest cas, dóna una valor més realista. Es pot calcular l'eficiència quàntica de l'emissió del l'estat 1D_2 a 10K, $\eta = \tau_e / \tau_{\text{rad}} = 0.56$.

La diferència energètica entre l'estat 1D_2 i l'estat excitat d'inferior en energia 1G_4 , és el 6883 cm^{-1} . Assumint que el fonó que s'emet és el més gran energèticament de l'espectre Raman del KGW (energia del fonó = 901 cm^{-1}), el nombre de fonons emesos, en ajustar l'equació 6.52, dóna un nombre entre 7 o 8 fonons. De l'ajust de la fig. 6.11, assumint un valor de 8 fonons, l'emissió multifonònica de l'ajust descriu bastant bé els valors experimentals, tot i que aquests són lleugerament inferiors. Aquesta diferència pot ser deguda a l'emissió de fonons energèticament menors d'una manera simultània.

El decaïment del multiplet 1D_2 també es fa més ràpid amb l'augment de concentració, aquest efecte indica que existeix una procés transferència d'energia. El caràcter no exponencial del decaïment en les altres concentracions es podria definir pel model desenvolupat per Inokuti i Hirayama [9]. Aquest model assumeix una transferència d'energia entre els praseodimi excitats donadors i els Pr^{3+} del voltant.

El decaïment de la intensitat segueix la llei descrita a l'equació 6.56. El caràcter del mecanisme de transferència d'energia es dedueix a partir de la representació de $\ln[I/I_0] + t/\tau_0$ respecte $t^{3/6}$ (el valor τ_0 s'agafa com a el corresponent a la mostra de menor concentració, $56 \mu\text{s}$). En les mostres de PrB i PrC, el decaïment s'ajustaria amb una funció amb $s=6$, per tant el caràcter del mecanisme de transferència d'energia seria el dipol-dipol elèctric. Es mostra a la figura 6.13, a tall d'exemple, aquesta representació per la mostra PrC, on es veu la quan $S=6$, la relació és lineal.

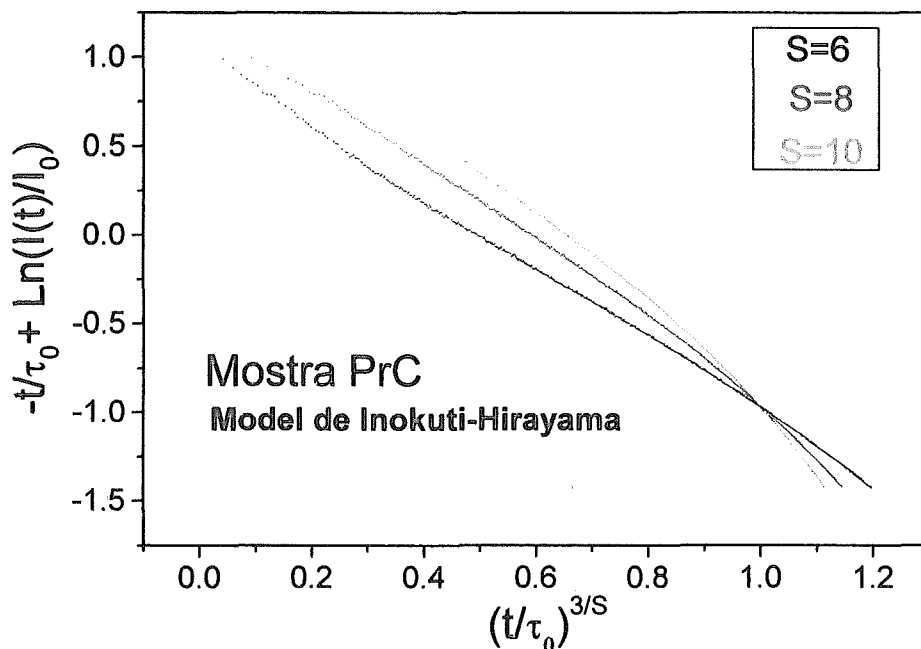


Figura 6.13- Aplicació del Model de Inokuti-Hirayama al decaïment del multiplet 1D_2 en la mostra Pr C.

En el cas de PrD, es troba una lleugera desviació en la cua del decaïment. Una raó pot ser que ja existeix en aquest cas una contribució menor de fenòmens de relaxació creuada via dipol-quadrípols. L'ajust proporciona un valor a la distància crítica R_c per a cada concentració. A la taula 6.11, es resumeixen aquestes distàncies crítiques comparades amb les distàncies mitjanes de Pr^{3+} - Pr^{3+} per a cada mostra ($\bar{r} = (4\pi N/3)^{1/3}$).

Taula 6.11- Distància Pr^{3+} - Pr^{3+} promig, \bar{r} , a l'augmentar la concentració de Pr^{3+} i R_0 distància crítica pel fenomen de relaxació creuada.

| $[Pr^{3+}]$ Nominal | $N \times 10^{20}$ (cm^{-3}) | \bar{r} (nm) | R_0 (nm) |
|---------------------|----------------------------------|----------------|------------|
| 0.1 | 0.03 | 4.30 | -- |
| 1 | 0.3 | 2.00 | 1.40 |
| 3 | 0.9 | 1.38 | 1.41 |
| 5 | 1.9 | 1.08 | 1.42 |

Es mostra que la distància mitjana en les mostres de menor concentració és clarament més gran que la distància crítica en la que el fenomen de relaxació creuada té lloc, per tant consegüentment, el seu decaïment s'ajusta a una exponencial simple. Les distàncies mitjanes Pr^{3+} - Pr^{3+} s'escurcen en augmentar la concentració de praseodimi, és a dir, en augmentar el nombre d'ions praseodimi en la mostra, i per tant aquestes distàncies ja entren en el rang on els fenòmens de relaxacions creuades tenen lloc. Per tant, a concentracions majors el decaïment des del multiplet 1D_2 es converteix en no exponencial.

Es resumeixen a la taula 6.12 els valors de les vides mitjanes experimentals en la matriu KGW i en d'altres matrius LES.

Taula 6.12- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Pr^{3+} en la matriu KGW i en altres matrius LES. * valors determinats en el present treball.

| Matriu | | $\tau (^3P_0)$ (μs) | $\tau (^1D_2)$ (μs) | Ref. |
|--|-----------|----------------------------------|----------------------------------|------|
| LaF_3 | | 47 ± 2 | 520 ± 30 | [20] |
| LiYF_4 (YLF) | 1%, 300 K | 50 | 251 | [30] |
| BaYF_8 | | 42.5 | 175 | [31] |
| $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) | 1%, 300 K | 8 | 55 | [32] |
| LiNbO_3 | 0.04% | 0.45 (15K) | 33 (300 K) | [33] |
| CaWO_4 (CWO) | | 1 | 5 | [34] |
| KGW | 15 K | 0.65 | 51 | * |

6.3- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Gd^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El ió gadolini té com a estats metaestables el $^5P_{7/2}$, el $^6I_{7/2}$ i el $^6D_{9/2}$. Es caracteritzen aquests estats metaestables per tenir elevades energies, a partir de 30000 cm^{-1} (333 nm). Degut a aquest fet el seu diagrama energètic és difícil d'estudiar, ja que gran part queda situat a zones no transparents de les matrius, és a dir en la zona espectral ultravioleta. Estudis de l'espectroscòpia del gadolini, basats en l'interès de descriure les emissions en aquesta zona de l'espectre, es troben en matrius fluorurs [35].

Fins l'any 1997, sol es coneix una emissió del gadolini, aquesta seria $^6G_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ situada al voltant de 50000 cm^{-1} , $\lambda = 200 \text{ nm}$. Aquesta emissió s'ha estudiat en diferents matrius [36].

6.3.1- Absorció òptica del Gd^{3+} en el KGW.

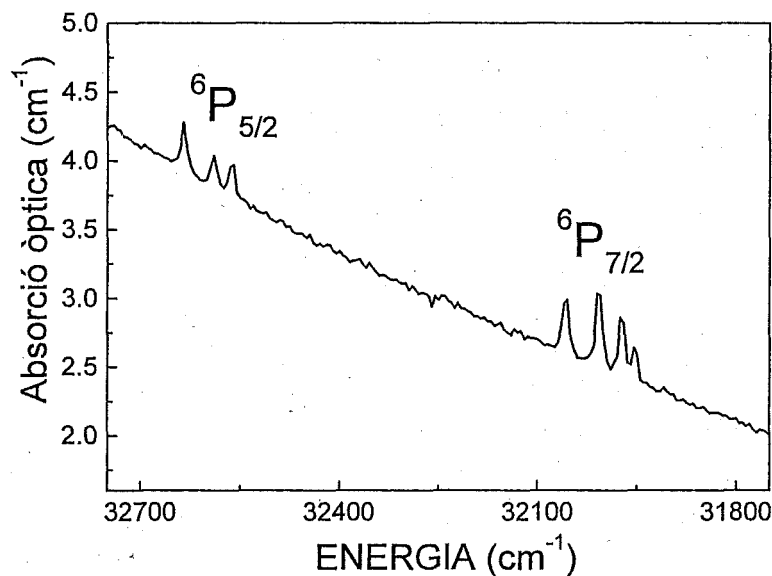
S'ha observat l'absorció òptica del gadolini en el KGW. Degut a que la transparència del KGW, comença en la zona ultraviolada a 310 nm, sol es veuen l'absorció dels dos primers estats excitats del gadolini, el $^5P_{7/2}$ i el $^5P_{5/2}$.

El rang de concentracions mitjà del gadolini en totes les mostres estudiades es resumeix a la taula 6.13.

Taula 6.13- Concentració mitjana de Gd^{3+} present a les mostres estudiades.

| % en solució | $[\text{Gd}^{3+}]$ |
|--------------|-----------------------|
| 99% | 6.30×10^{21} |
| 97% | 6.15×10^{21} |
| 95% | 6.05×10^{21} |

L'absorció òptica del gadolini observada a temperatura ambient i sense polaritzar es mostra a la figura 6.14.

Figura 6.14- Absorció òptica del Gd^{3+} a RT i sense polaritzar.

Igual que en els anteriors dopatges, s'han datat energèticament els subnivells Stark, s'han realitzat les mesures d'absorció òptica a baixa temperatura per tal de no tenir efectes tèrmics que emmascarin aquestes posicions. Es mostren a la taula 6.14 els valors energètics determinats.

Taula 6.14- Subnivells energètics (en cm^{-1}) del Gd^{3+} en el KGW.

| $^{2S+1}L_J$ | ENERGIA (cm^{-1}) |
|--------------|------------------------------|
| $^6P_{7/2}$ | 31942 |
| | 31963 |
| | 31998 |
| | 32047 |
| $^6P_{5/2}$ | 32553 |
| | 32580 |
| | 32625 |

6.4- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DE L' Ho^{3+} DINS LA MATRIU KGW.

El catió holmi té quatre estats metaestables: $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_7$ i 14 canals làsers diferents (des de 0.55 a 3.9 μm) descrits ja en diferents matrius [8]. Per exemple, a partir de l'estat $^5\text{S}_2$ del Ho^{3+} s'assignen quatre canals d'emissió estimulada, cobrint així un ampli rang de longituds d'ona.

Actualment les matrius cristal·lines làsers dopades amb holmi desperten interès des del punt de vista tecnològic a causa de la transició làser pròxima 0.5 μm , i alhora, degut a la present demanda de làsers que emetin a longituds d'ona curtes. Utilitzant el catió holmi com a ió actiu làser, és possible obtenir emissions verdes o blaves mitjançant el fenomen d'*upconversion* [37, 38, 39, 40, 41].

Es troben anàlisis detallats de l'absorció i emissió del $\text{LaCl}_3:\text{Ho}^{3+}$, publicats per Dieke i Pandey (1964) i una investigació similar del $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$ per Caspers i col. (1970). Weber [6] estudià, l'any 1972, les probabilitats de transicions radiatives de l'holmi en aquest cristall. L'*upconversion* de l'holmi en aquesta matriu ja l'ha estudiat Reddy i col. excitant a 640 nm i 800 nm [42].

Les emissions radiatives de l'holmi de més gran interès estudiades en l'actualitat són:

- Transició $^5\text{G}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 22060\text{-}21480 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 455\text{-}465 \text{ nm}$ emissió visible blava
- Transició $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 20560\text{-}20050 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 485\text{-}500 \text{ nm}$ emissió visible blava
- Transició $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 18425\text{-}17900 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 540\text{-}560 \text{ nm}$ emissió visible verda

Com ja s'ha dit anteriorment, aquesta emissió forma part del mecanisme *upconversion* més utilitzat en l'holmi. L'holmi dona lloc a eficients *upconversion* verdes o blaves en diferents matrius sota el bombeig roig o infraroig. L'*upconversion* verda efectiva amb excitació en GSA resulta a partir d'una doble excitació entre el $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ i el $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_3$. En elevar la temperatura, normalment es trenca l'equilibri tèrmic que hi ha entre els nivells $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$, i les emissions es donen des de l'estat superior d'energia, ja que té una probabilitat de transició a l'estat fonamental més elevada que $^5\text{S}_2$.

Es pot observar *upconversion* en l'holmi a partir de tres nivells $^5\text{G}_5$, $^5\text{F}_3$ i $^5\text{S}_2$ ($^5\text{F}_4$) amb l'excitació a 640 nm (15625 cm^{-1}). El mecanisme d'*upconversion* és a través d'una excitació amb dos passos via el $^5\text{I}_6$, i amb transferències d'energia del $^5\text{F}_5$ i el $^5\text{I}_6$.

- Transició $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_6$ $E \cong 17200\text{-}16850 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 580\text{-}595 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 15150\text{-}14900 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 660\text{-}670 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ $E \cong 13300\text{-}12990 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 750\text{-}770 \text{ nm}$
- Transició $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_5$ $E \cong 7180\text{-}6975 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.39\text{-}1.43 \mu\text{m}$
- Transició $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ $E \cong 5185\text{-}4600 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.93\text{-}2.17 \mu\text{m}$

En el tungstat KYW, isoestructural al KGW, es troba l'emissió de l'holmi $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ amb $\lambda = 2.072 \mu\text{m}$ [43]. Aquesta transició és del tipus *Self-saturating laser transition*, en la qual l'estat final de la transició làser té una vida mitjana superior a l'estat inicial; aquest efecte es pot aconseguir tenint també un altre ió lantànid dins l'estructura amb la funció de desactivador. Un ió Ln^{3+} desactivador en altes concentracions en un cristall làser de tipus *self-saturating* [44, 45, 46] millora

clarament els paràmetres de sortida d'emissió. Per exemple, els ions Ho³⁺ i Tm³⁺ són bons desactivadors del Er³⁺ en el multiplet ⁴I_{13/2}. La transició làser a 2 micres es troba en la regió de seguretat ocular, a més a més de tenir unes àmplies (=4 nm) bandes d'absorció a la regió de 780 nm, on són compatibles els díodes de bombeig eficients [47].

Aquesta transició pot ser la base quàntica d'una emissió làser del tipus *Phonon-terminated Lasers*, un exemple de cristall on es dona aquest tipus d'esquema seria la matriu BaY₂F₈ dopada amb holmi on l'emissió ⁵I₇ → ⁵I₈ emet a λ = 2.171 μm, a temperatura ambient [48].

- Transició ⁵I₆ → ⁵I₇ E ≈ 3575-3330 cm⁻¹ λ ≈ 2.8-3.0 μm

Aquesta emissió important de l'holmi, és també interessant perquè està situada a la zona de seguretat ocular, i, a més a més, l'aigua l'absorbeix; això es tradueix en possibles aplicacions mèdiques incloent la possibilitat de tall de coàguls i soldadura de teixits. En la bibliografia trobem ja reportada l'emissió làser del ió actiu Ho³⁺ en la matriu KGW amb la transició ⁵I₆ → ⁵I₇ que se situa al rang espectral infraroig λ ≈ 3 μm [49, 50].

La acció làser a 3 micres ha estat aconseguida en diferents matrius basant-se en ions com erbi, disprosi i holmi [49].

6.4.1- Absorció òptica de l'Ho³⁺ en el KGW.

S'ha mesurat l'absorció òptica de l'holmi en el KGW en el rang de temperatures de 7-300 K i en el rang de concentracions de 0.59 x 10²⁰- 30.6 x 10²⁰ cm⁻³. S'ha mesurat, de la mateixa manera que en el praseodimi, l'absorció electrònica de l'ió holmi de manera polaritzada, és a dir, el camp elèctric de la llum monocromàtica incident és paral·lel a les direccions principals de la indicatriu òptica del KGW, les direccions N_g, N_m i N_p.

Es resumeix l'estequiometria de les mostres d'holmi estudiades a la taula 6.15.

Taula 6.15- Descripció de les mostres de KGW:Ho³⁺ que s'han estudiat espectroscòpicament.

| Etiqueta | % en solució | [Ho ³⁺] | Fòrmula estequiomètrica |
|----------|--------------|-------------------------|--|
| HoA | 1% | 5.92 × 10 ¹⁹ | KGd _{0.991} Ho _{0.009} (WO ₄) ₂ |
| HoB | 3% | 1.65 × 10 ²⁰ | KGd _{0.974} Ho _{0.026} (WO ₄) ₂ |
| HoC | 5% | 3.06 × 10 ²⁰ | KGd _{0.952} Ho _{0.048} (WO ₄) ₂ |

Experimentalment s'han detectat 181 transicions des del multiplet de l'estat fonamental ⁵I₈ als multiplets ⁵F₄ + ³K₆. A la figura 6.15 es veu l'espectre no polaritzat a temperatura ambient de la mostra HoA.

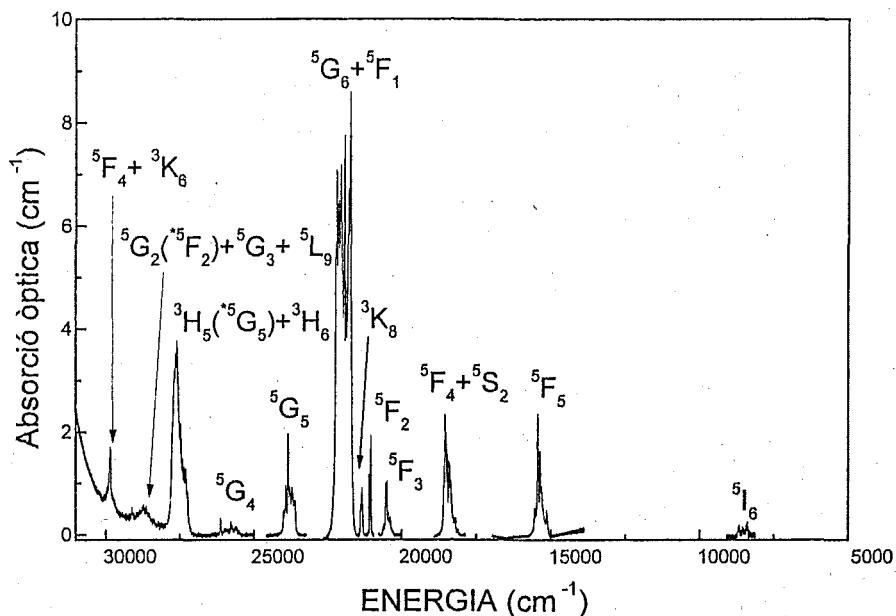
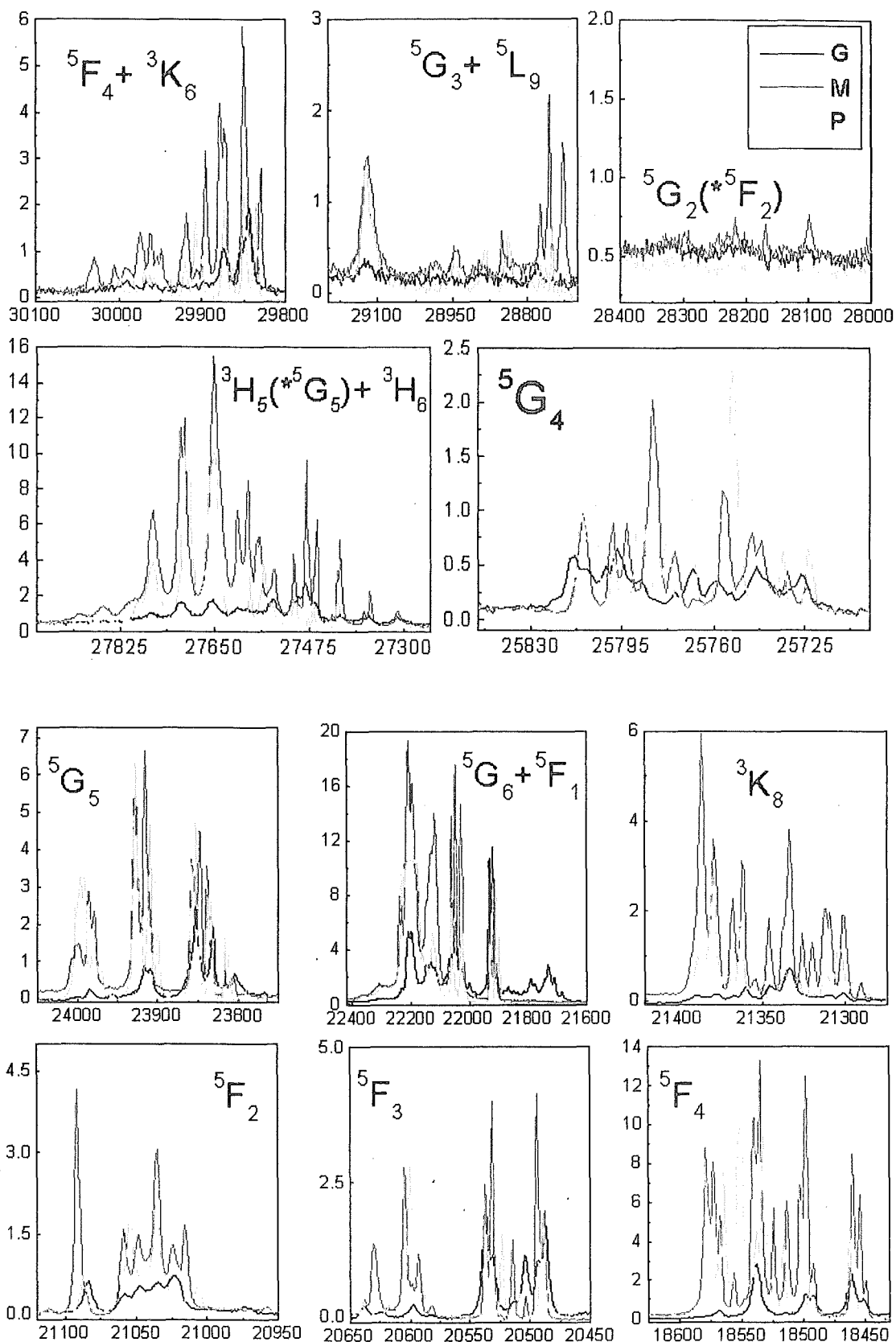


Figura 6.15- Absorció no polaritzada de la mostra HoA a temperatura ambient.

De les transicions hipersensitives de l'holmi destaca, com a més absorbent, la $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$; també observem que, en aquest cas, els multiplets estan més separats energèticament a temperatura ambient, en comparació amb el praseodimi (a causa de l'augment del terme d'acoblament spin òrbita en augmentar el nombre atòmic). Tot i això, degut a la complexitat de la configuració electrònica de l'holmi es tenen solapats molts multiplets com els $^5F_4 + ^5S_2$, $^5G_6 + ^5F_1$, $^3H_5(^5G_5) + ^3H_6$, $^5G_2(^5F_2) + ^5G_3 + ^5L_9$ i el $^5F_4 + ^3K_8$. A temperatura ambient no s'han observat les absorcions òptiques del 5I_5 i 5I_4 degut a la seva baixa intensitat.

El color extern de les mostres de l'holmi depèn de la font de llum que les il·lumina. El color dels cristalls dopats pot ser groc (absorció $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ al voltant de 445-455 nm, color espectral = blau, color complementari = groc) o rosa (Absorció òptica $^5I_8 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$ al voltant de 535-545 nm, color espectral = verd, color complementari = rosa (vermell insaturat)).

Per tal de resoldre les posicions energètiques dels subnivells d'Stark s'ha realitzat aquest estudi d'absorció òptica també a baixes temperatures i de manera polaritzada. A la figura 6.16 següents es mostren els espectres resultants. S'observa que fins i tot a baixes temperatures, es tenen importants contribucions d'absorcions des dels subnivells excitats del fonamental, gràcies a la població tèrmica; en aquest cas els primers subnivells de l'estat fonamental són a 6, 11, 22 i 48 cm^{-1} , i en alguns casos les absorcions que es donen des d'aquests subnivells són més intenses que no pas des del subnivell zero de l'estat fonamental. A la figura 6.17 es mostra aquest efecte en el multiplet 5F_4 .



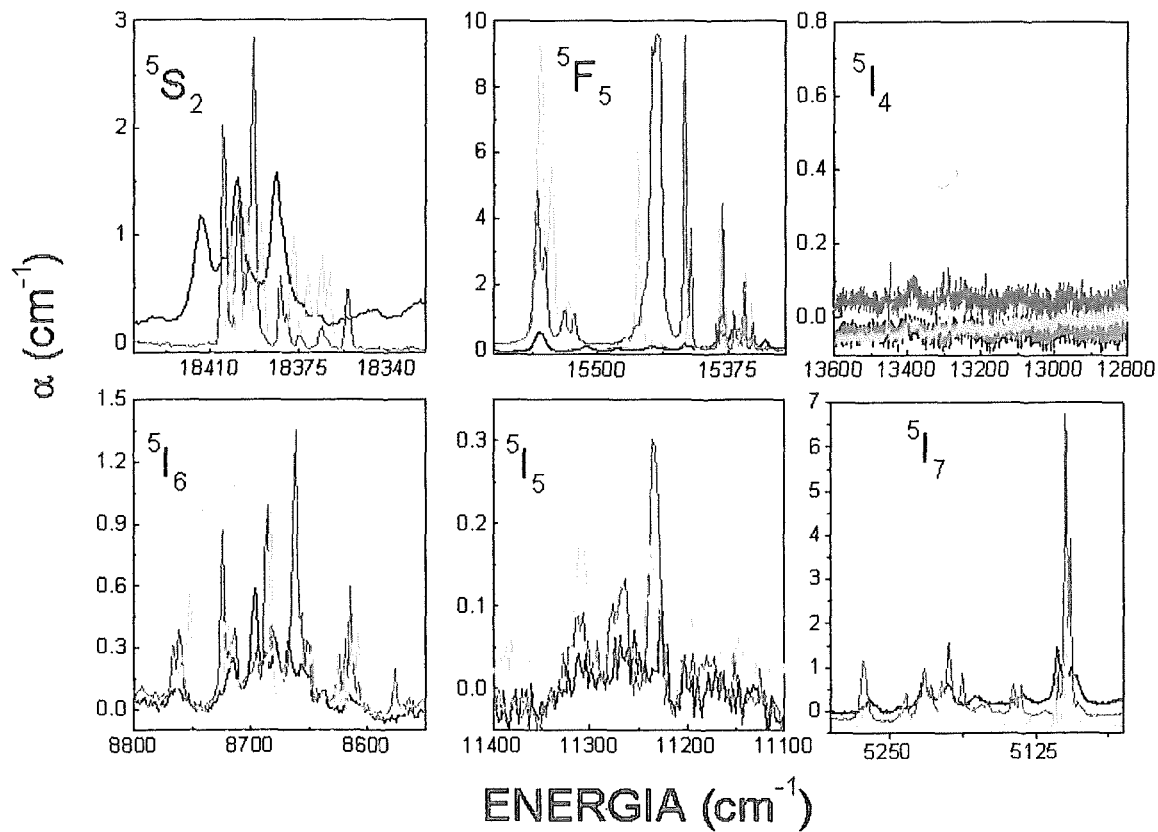


Figura 6.16- Absorció polaritzada a 6K de la mostra HoA.

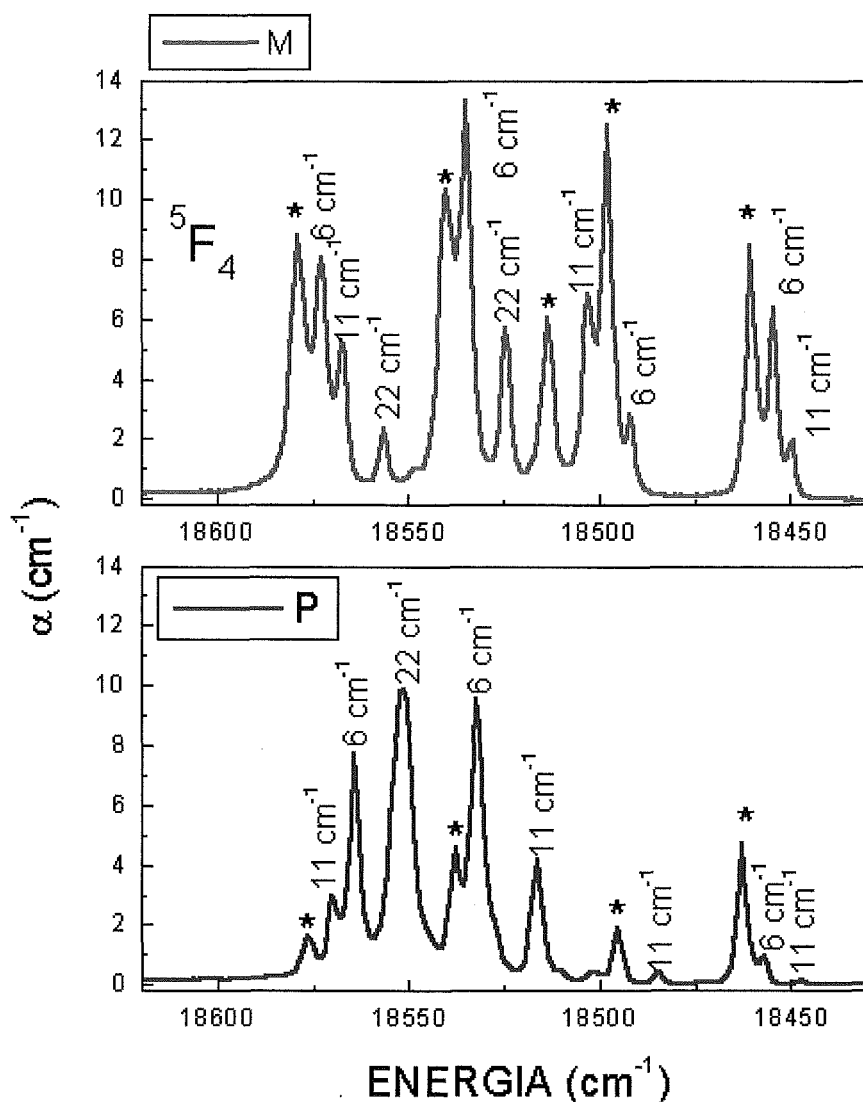


Figura 6.17- Absorció polaritzada del multiplet 5F_4 a 6 K de la mostra HoA.

Com en el cas anterior del Pr^{3+} , s'ha estudiat l'absorció en les diferents concentracions per tal de determinar més correctament les posicions energètiques dels subnivells. La figura 6.18 mostra l'evolució d'un dels multiplets 5F_5 a l'augmentar la concentració d'holmi en el cristall i la possibilitat de la presència de nous llocs a l'augmentar la concentració d' Ho^{3+} .

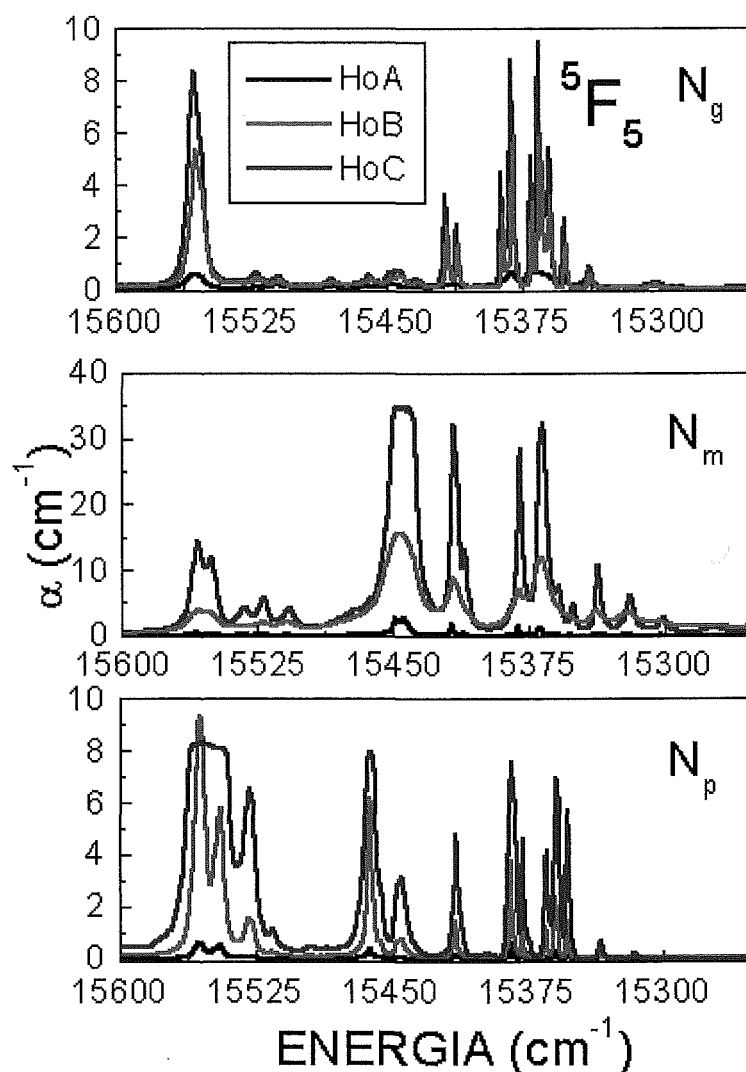


Figura 6.18- Absorció polaritzada del multiplet 5F_5 a 6 K de diferents concentracions d'holmi.

Com es pot observar, pel desdoblament presentat, es troba una simetria local de la posició de l'holmi de C_2 , per tant el desdoblament teòric $2J+1$ es correspon amb l'experimental determinat. A la taula 6.16 es mostren les posicions energètiques dels subnivells Stark en el cas de l'holmi en la matriu cristal·lina KGW. El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals i a través de càlculs de simulació del camp cristal·lí igual que en el cas del praseodimi. Els subnivells de l'estat fonamental han estat determinats a partir de les dades de fotoluminescència a baixa temperatura (Apartat 6.3.2).

Taula 6.16- Subnivells energètics (en cm⁻¹) del Ho³⁺ observats a 7 K en la matriu KGd(WO₄)₂. Les lletres **G**, **M** i **P** indiquen la polarització experimental de l'absorció.

| $2S+1L_J$ | Pol | Energia (cm ⁻¹) | $2S+1L_J$ | Pol | Energia (cm ⁻¹) | $2S+1L_J$ | Pol | Energia (cm ⁻¹) | |
|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 5I_8 | | 0 | 5F_5 | GM | 15360 | 5F_1 | P | 22233 | |
| | | 6 | | P | 15365 | | GM | 22240 | |
| | | 11 | | GM | 15386 | 5G_5 | P | 23858 | |
| | | 22 | | GM | 15417 | | P | 23910 | |
| | | 48 | | P | 15445 | | GM | 23915 | |
| | | 75 | | GM | 15448 | | P | 23927 | |
| | | 120 | | P | 15462 | | GM | 23928 | |
| | | 163 | | P | 15528 | | GM | 23979 | |
| | | 209 | | GM | 15532 | | P | 24002 | |
| | | 229 | | P | 15556 | | GM | 24007 | |
| | 252 | GM | 15558 | 5S_2 | P | 18363 | | | |
| | 283 | | | | P | 18377 | | | |
| 5I_7 | GM | 5106 | GM | | 18382 | 5G_4 | GM | 25742 | |
| | P | 5109 | GM | | 18402 | | GM | 25756 | |
| | GM | 5145 | P | | 18404 | | P | 25758 | |
| | P | 5176 | GM | | 18404 | | GM | 25775 | |
| | GM | 5188 | | | | | P | 25788 | |
| | GM | 5200 | 5F_4 | | GM | | 18461 | GM | 25793 |
| | P | 5204 | | | P | | 18463 | P | 25805 |
| | GM | 5206 | | | P | | 18495 | GM | 25810 |
| | P | 5217 | | GM | 18498 | | P | 25811 | |
| | GM | 5221 | | GM | 18513 | | $^3H_5(^5G_5)$ | P | 27422 |
| | GM | 5236 | | P | 18538 | GM | | 27460 | |
| | P | 5239 | | GM | 18540 | P | | 27476 | |
| | P | 5271 | | P | 18576 | GM | | 27480 | |
| | GM | 5273 | | GM | 18579 | GM | | 24503 | |
| 5I_6 | P | 8609 | | 5F_3 | GM | 20494 | | GM | 27540 |
| | P | 8614 | P | | 20508 | P | | 27559 | |
| | GM | 8625 | GM | | 20538 | GM | | 27571 | |
| | P | 8627 | P | | 20600 | P | 27584 | | |
| | P | 8659 | GM | | 20604 | GM | 27588 | | |
| | GM | 8663 | GM | | 20630 | 3H_6 | GM | 27651 | |
| | P | 8684 | P | | 20639 | | P | 27653 | |
| | GM | 8687 | | | | | P | 27703 | |
| | GM | 8696 | 5F_2 | | GM | | 21016 | GM | 27713 |
| | P | 8721 | | | P | | 21035 | GM | 27764 |
| | GM | 8724 | | GM | 21059 | | P | 27770 | |
| | P | 8760 | | P | 21087 | | GM | 27858 | |
| | GM | 8767 | | GM | 21091 | | $^5G_2(^5F_2)$ | GM | 28097 |
| | 5I_5 | P | | 11180 | 3K_8 | P | | 21312 | GM |
| P | | 11197 | | P | | 21336 | | GM | 28218 |
| GM | | 11227 | | P | | 21349 | | P | 28283 |
| GM | | 11235 | P | 21379 | | $^5G_5 \& ^3L_9$ | | GM | 28637 |
| P | | 11238 | GM | 21386 | | | | P | 28719 |
| P | | 11263 | P | 21388 | | | | GM | 28728 |
| GM | | 11269 | 5G_6 | P | | | | 21910 | P |
| P | | 11309 | | P | | | 22025 | GM | 28756 |
| GM | | 11313 | | GM | | | 22030 | P | 28762 |
| 5I_4 | | GM | | 13189 | | | GM | 22050 | GM |
| | P | 13194 | | GM | 22061 | | P | 28845 | |
| | P | 13255 | | P | 22062 | GM | 28850 | | |
| | GM | 13305 | | GM | 22121 | P | 28883 | | |
| | P | 13314 | | P | 22126 | GM | 28945 | | |
| | GM | 13386 | P | 22180 | P | 28947 | | | |
| | P | 13400 | GM | 22198 | GM | 29123 | | | |
| | GM | 13448 | GM | 22210 | P | 29125 | | | |
| | P | 13460 | | | $^3F_4 \& ^3K_6$ | GM | 29850 | | |
| | | | | | | P | 29872 | | |
| | | | | GM | | 29878 | | | |
| | | | | P | | 29907 | | | |
| | | | | GM | | 29924 | | | |
| | | | | P | | 29970 | | | |
| | | | | GM | | 29974 | | | |
| | | | | GM | | 30031 | | | |

6.4.2- Emissió òptica de l'Ho³⁺ en el KGW.

S'han realitzat els estudis de luminiscència sobre la mostra HoB a la temperatura de 7 K, de manera polaritzada. S'ha bombejat ressonantment als estats 5F_2 i 5F_3 a 21008 cm^{-1} (476 nm) i 20492 cm^{-1} (488 nm) respectivament; s'observen 8 canals d'emissió. A causa del gap energètic petit entre els estats 5F_2 i 5F_3 , es produeix una relació fonònica, i també es relaxa fonònicament de l'estat 5F_3 als estats $^5S_2 + ^5F_4$. A partir d'aquests estats tenen lloc 5 emissions radiatives. Existeix també relaxació fonònica de l'estat $^5S_2 + ^5F_4$ a l'estat inferior en energia 5F_5 , tot i que el gap energètic és d'aproximadament 2800 cm^{-1} . Els canals d'emissió situats a 1010 nm i 1050 nm, poblen parcialment l'estat 5I_6 ; en suficient quantitat per permetre que aquest últim, a la seva vegada, es despobli radiativament donant lloc a l'emissió situada a 1170 nm. A la figura 6.19, s'esquematitzen les transicions radiatives de l'Ho³⁺ en el KGW i a la figura 6.20 es mostren els espectres d'emissió associats a aquest canals.

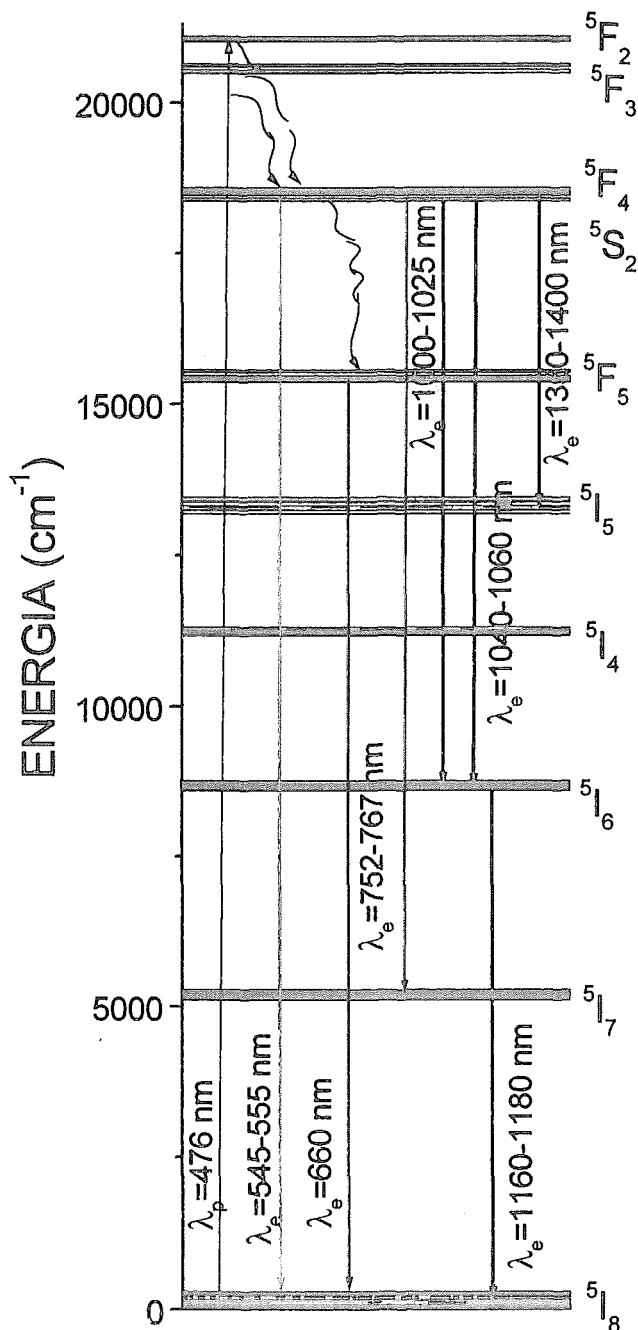


Figura 6.19- Diagrama parcial dels nivells energètics de l'Ho³⁺ en la matriu KGW, es mostren les transicions de bombeig i d'emissió.

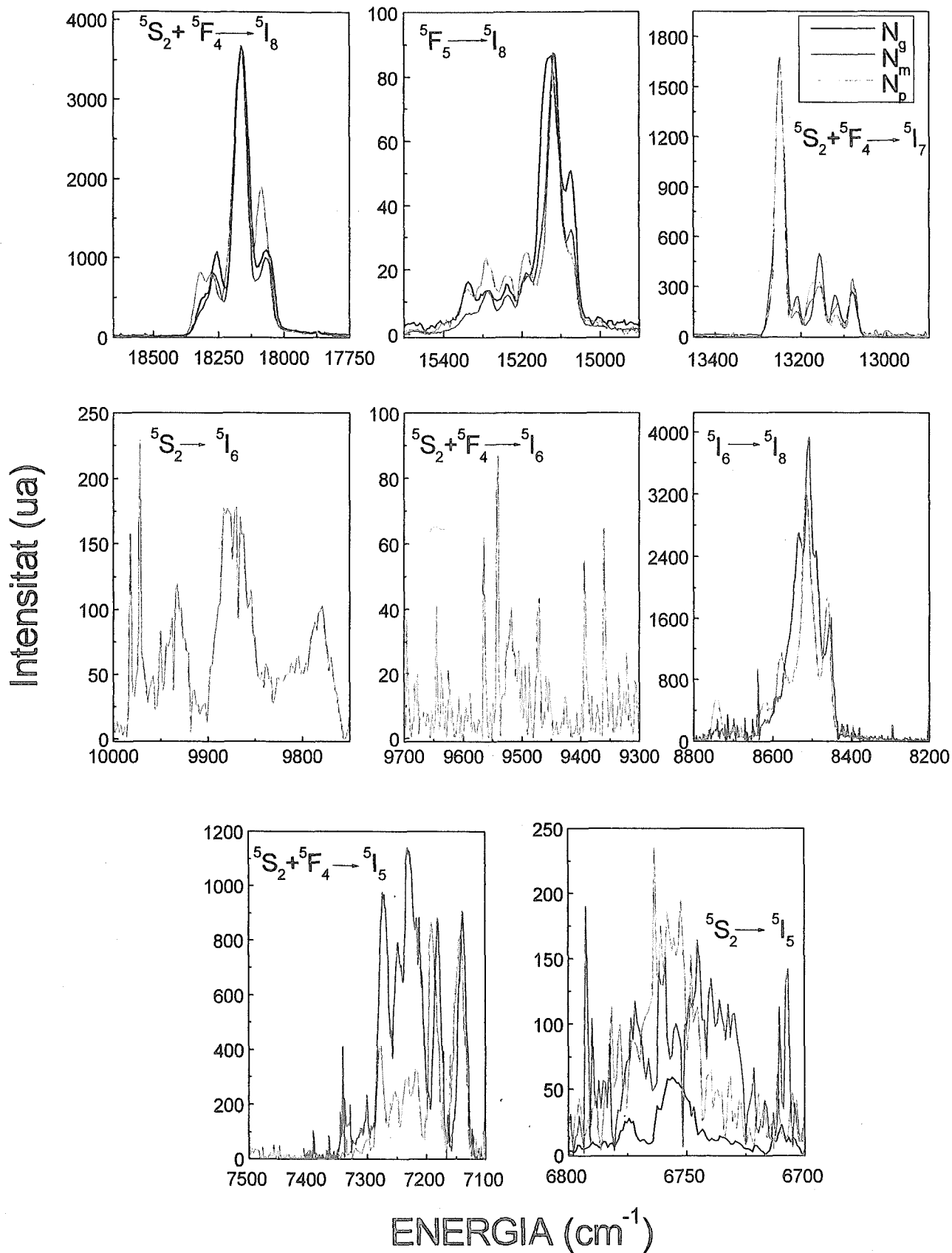


Figura 6.20- Emissió òptica a baixa temperatura 7 K de HoA, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

El primer canal que presenta amb una intensitat gran, es correspon a la transició ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ amb una energia de 18400-18000 situat a la zona espectral verda amb $\lambda=545-555$ nm. En elevar la temperatura normalment es pot trencar l'equilibri tèrmic que hi ha entre els nivells ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4$, i les emissions es donarien des de l'estat superior d'energia, ja que té una probabilitat de transició a l'estat fonamental més elevada que ${}^5\text{S}_2$ [51]. El segon canal, molt menys intens, es correspon a la transició ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ amb una energia de 15400-15000 cm^{-1} situada espectralment en el vermell amb $\lambda=660$ nm. El tercer canal d'intensitat raonable està situat encara a la zona del visible, en el vermell llunyà amb $\lambda=752-767$ nm, amb una energia 13300-13350 cm^{-1} se li assigna la transició ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_7$. En la zona de l'espectre d'IR, presenta quatre canals més, els dos primers de poca intensitat es corresponen a les transicions ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ (Energia = 10000-9750 cm^{-1} , $\lambda=1000-1025$ nm) i ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ (Energia = 9600-9500 cm^{-1} , $\lambda=1040-1060$ nm) i sols s'han pogut observar en la polarització N_p . Destaca, com a més intensa de les emissions infraroges, l'emissió corresponent a la transició ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ amb un valor energètic de 8400-8600 cm^{-1} i una longitud d'ona de $\lambda=1160-1180$ nm. Per finalitzar, presenta dos canals més a la zona de l'infraroig, el primer dels quals situat a $\lambda=1350-1400$ nm correspon a la transició ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_5$ (Energia = 7300-7100 cm^{-1}) i el segon, molt poc intens, que se li assigna la transició ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_5$ (Energia 6800-6700 cm^{-1} , $\lambda=1450-1500$ nm).

6.4.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Ho³⁺.

S'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt estàndard a la matriu KGW dopada amb holmi utilitzant les dades d'absorció a temperatura ambient polaritzades de la mostra de HoB. En els càlculs de Judd-Ofelt del Holmi no se sol eliminar cap transició per ser hipersensitiva. Normalment es prescindeix de la transició ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ ja que té una forta contribució magnètica.

Igual que en el cas del praseodimi, tenint en compte l'anisotropia òptica del KGW, s'han tractat separatament les diferents contribucions de cada polarització i s'han calculat tres jocs de paràmetres Ω_k per cada polarització $\Omega_k^{g,m,p}$. Els valors $f_{ed,teo}$ corresponents a cada multiplet JJ' s'han calculat tenint en compte els corresponents índexs de refracció n_g , n_m i n_p del KGW a la corresponent $\bar{\lambda}$ de cada multiplet i la mitjana $\bar{\Omega}_k = (\Omega_k^g + \Omega_k^m + \Omega_k^p)/3$ s'utilitza posteriorment per el anàlisis de la luminiscència. Els paràmetres Judd-Ofelt resultants pel lantànid holmi en la matriu cristal·lina KGW estan descrits a la taula 6.17.

Taula 6.17- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ dins la matriu KGW.

| | $\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ |
|--------|---|---|---|
| //g | 4.42 | 1.72 | 1.05 |
| //m | 27.33 | 6.33 | 3.26 |
| //p | 13.33 | 4.07 | 1.82 |
| Promig | 15.03 | 4.04 | 2.05 |

A la taula 6.18, es mostren alguns dels paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen l'holmi en d'altres matrius d'estat sòlid significatives.

Taula 6.18- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho³⁺ en diferents matrius LES. * valors determinats en el present treball.

| Matriu | $\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | Ref. |
|--|---|---|---|------|
| LaF ₃ | 1.16 | 1.38 | 0.88 | [27] |
| LiYF ₄ (YLF) | 1.16 | 1.62 | 1.60 | [52] |
| BaYF ₈ | 0.93 | 1.75 | 1.94 | [53] |
| YAlO ₃ (YAP) | 1.82 | 2.38 | 1.53 | [6] |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG) | 1.2 | 5.29 | 1.48 | [54] |
| LiNbO ₃ | 4.3 | 5.11 | 1.89 | [55] |
| NaLa (WO ₄) ₂ | 0.063 | 0.381 | 1.731 | [56] |
| KGW | 15.03 | 4.04 | 2.05 | * |

La comparació de les forces d'oscil·lador experimentals i teòriques permet segons la seva semblança saber la qualitat del paràmetres determinats. A la taula 6.19 es mostren aquests valors per l'holmi en la matriu KGW amb els paràmetres Judd-Ofelt calculats.

Taula 6.19- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Ho³⁺ dins el KGW.

| $2S+1 L_J$ | $f_{ed,exp} \times 10^6$ | $f_{ed,teo} \times 10^6$ |
|---|--------------------------|--------------------------|
| ⁵ F ₅ | 8.14 | 9.23 |
| ⁵ S ₂ + ⁵ F ₄ | 11.08 | 11.30 |
| ⁵ F ₃ | 2.94 | 3.16 |
| ⁵ F ₂ | 1.81 | 1.80 |
| ³ K ₈ | 2.47 | 3.78 |
| ⁵ G ₆ + ⁵ F ₁ | 141.01 | 141.58 |
| ⁵ G ₅ | 9.44 | 3.55 |
| ⁵ G ₄ | 2.54 | 2.33 |
| ³ H ₆ + ³ H ₅ (⁵ G ₅) | 36.84 | 31.33 |

A partir dels paràmetres Ω_λ que descriuen l'holmi en la matriu KGW es poden ara calcular les propietats radiatives d'aquest ió en la matriu, com són la probabilitat de transició radiativa, la vida mitjana radiativa i els coeficient de distribució de la luminiscència, en la taula 6.20 es mostren les propietats radiatives que caracteritzen els multiplets inclosos en el rang estudiat.

Taula 6.20- Propietats radiatives teòriques de l' Ho^{3+} dins el KGW.

| | λ (nm) | ENERGIA (cm^{-1}) | $A_{J,J'}$ (s^{-1}) | $\beta_{J,J'}$ (%) | τ_{rad} (μs) |
|---|----------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{G}_5$ | 5091 | 1964 | 4 | 0 | 15 |
| $^5\text{F}_1$ | 2816 | 3551 | 6 | 0 | |
| $^5\text{G}_6$ | 2538 | 3939 | 57 | 0.08 | |
| $^3\text{K}_8$ | 2246 | 4451 | 18 | 0.02 | |
| $^5\text{F}_2$ | 2108 | 4743 | 229 | 0.35 | |
| $^5\text{F}_3$ | 1893 | 5281 | 332 | 0.5 | |
| $^5\text{F}_4$ | 1378 | 7255 | 1635 | 2.5 | |
| $^5\text{S}_2$ | 1365 | 7323 | 365 | 0.55 | |
| $^5\text{F}_5$ | 965 | 10353 | 691 | 1.05 | |
| $^5\text{I}_4$ | 794 | 12581 | 1049 | 1.6 | |
| $^5\text{I}_5$ | 686 | 14575 | 9736 | 14.9 | |
| $^5\text{I}_6$ | 578 | 17273 | 39495 | 60.47 | |
| $^5\text{I}_7$ | 482 | 20710 | 8849 | 13.54 | |
| $^5\text{I}_8$ | 388 | 25773.2 | 2842 | 4.35 | |
| $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{F}_1$ | 6301 | 1587 | 0.3 | 0 | 21 |
| $^5\text{G}_6$ | 5063 | 1975 | 10 | 0.02 | |
| $^3\text{K}_8$ | 4019 | 2488 | 0.3 | 0 | |
| $^5\text{F}_2$ | 3598 | 2779 | 6 | 0.01 | |
| $^5\text{F}_3$ | 3013 | 3318 | 64 | 0.13 | |
| $^5\text{F}_4$ | 1890 | 5291 | 376 | 0.79 | |
| $^5\text{S}_2$ | 1866 | 5359 | 42 | 0.08 | |
| $^5\text{F}_5$ | 1192 | 8389 | 1803 | 3.81 | |
| $^5\text{I}_4$ | 941 | 10617 | 83 | 0.17 | |
| $^5\text{I}_5$ | 792 | 12611 | 501 | 1.05 | |
| $^5\text{I}_6$ | 653 | 15309 | 6034. | 12.75 | |
| $^5\text{I}_7$ | 533 | 18746 | 37436 | 79.14 | |
| $^5\text{I}_8$ | 420 | 23809 | 944 | 1.99 | |
| $^5\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{G}_6$ | 25773 | 388 | 0.01 | 0 | 137 |
| $^3\text{K}_8$ | 11111 | 900 | 0 | 0 | |
| $^5\text{F}_2$ | 8389 | 1192 | 2 | 0.03 | |
| $^5\text{F}_3$ | 5780 | 1730 | 4 | 0.04 | |
| $^5\text{F}_4$ | 2699 | 3704 | 18 | 0.25 | |
| $^5\text{S}_2$ | 2651 | 3772 | 15 | 0.2 | |
| $^5\text{F}_5$ | 1470 | 6802 | 142 | 1.94 | |
| $^5\text{I}_4$ | 1107 | 9030 | 841 | 11.52 | |
| $^5\text{I}_5$ | 907 | 11024 | 2443 | 33.5 | |
| $^5\text{I}_6$ | 728 | 13722 | 2581 | 35.39 | |
| $^5\text{I}_7$ | 582 | 17159 | 1246 | 17.08 | |
| $^5\text{I}_8$ | 450 | 22222 | 0 | 0 | |

| | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|-------|-----|
| $^5G_8 \rightarrow ^3K_8$ | 19527 | 512.1 | 0.03 | 0 | 6 |
| 5F_2 | 12445 | 803.5 | 0.08 | 0 | |
| 5F_3 | 7450 | 1342.2 | 0.63 | 0 | |
| 5F_4 | 3016 | 3315.5 | 81 | 0.05 | |
| 5S_2 | 2955 | 3383.8 | 22 | 0.01 | |
| 5F_5 | 1559 | 6413.8 | 2210 | 1.42 | |
| 5I_4 | 1157 | 8641.4 | 4 | 0 | |
| 5I_5 | 940 | 10636 | 220 | 0.14 | |
| 5I_6 | 750 | 13334 | 779 | 0.5 | |
| 5I_7 | 596 | 16771 | 6861 | 4.42 | |
| 5I_8 | 458 | 21834 | 144951 | 93.43 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^3K_8 \rightarrow ^5F_2$ | 34364 | 291 | 0 | 0 | 303 |
| 5F_3 | 12048 | 830 | 0.002 | 0 | |
| 5F_4 | 3567 | 2803 | 0.04 | 0 | |
| 5S_2 | 3481 | 2872 | 0.003 | 0 | |
| 5F_5 | 1694 | 5902 | 10 | 0.3 | |
| 5I_4 | 1230 | 8129 | 4 | 0.11 | |
| 5I_5 | 987 | 10124 | 4 | 0.1 | |
| 5I_6 | 779 | 12822 | 100 | 3.03 | |
| 5I_7 | 615 | 16259 | 207 | 6.26 | |
| 5I_8 | 469 | 21322 | 2974 | 90.16 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^5F_2 \rightarrow ^5F_3$ | 18552 | 539 | 0.1 | 0 | 114 |
| 5F_4 | 3980 | 2512 | 7 | 0.08 | |
| 5S_2 | 3875 | 2580 | 0.7 | 0 | |
| 5F_5 | 1782 | 5610 | 55 | 0.63 | |
| 5I_4 | 1275 | 7838 | 446 | 5.06 | |
| 5I_5 | 1017 | 9832 | 913 | 10.38 | |
| 5I_6 | 798 | 12530 | 1981 | 22.53 | |
| 5I_7 | 626 | 15967 | 884 | 10.05 | |
| 5I_8 | 475 | 21030 | 4504 | 51.23 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^5F_3 \rightarrow ^5F_4$ | 5068 | 1973 | 11 | 0.08 | 77 |
| 5S_2 | 4897 | 2042 | 0.7 | 0 | |
| 5F_5 | 1971 | 5072 | 117 | 0.9 | |
| 5I_4 | 1370 | 7299 | 391 | 3.03 | |
| 5I_5 | 1076 | 9294 | 612 | 4.73 | |
| 5I_6 | 833 | 11992 | 1199 | 9.28 | |
| 5I_7 | 648 | 15428 | 4789 | 37.07 | |
| 5I_8 | 488 | 20492 | 5797 | 44.88 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^5F_4 \rightarrow ^5S_2$ | 146412 | 68.3 | 0 | 0 | 72 |
| 5F_5 | 3227 | 3098.3 | 62 | 0.44 | |
| 5I_4 | 1877 | 5326 | 60 | 0.43 | |
| 5I_5 | 1366 | 7320 | 383 | 2.75 | |
| 5I_6 | 998 | 10018 | 931 | 6.7 | |
| 5I_7 | 743 | 13455 | 1433 | 10.31 | |
| 5I_8 | 540 | 18518 | 11029 | 79.35 | |
| <hr/> | | | | | |
| $^5S_2 \rightarrow ^5F_5$ | 3300 | 3030 | 2 | 0.02 | 145 |
| 5I_4 | 1901 | 5258 | 116 | 1.68 | |
| 5I_5 | 1378 | 7252 | 104 | 1.5 | |

| | | | | | |
|---------------------------|------|-------|------|-------|------|
| 5I_6 | 1005 | 9950 | 465 | 6.73 | |
| 5I_7 | 747 | 13387 | 2448 | 35.47 | |
| 5I_8 | 542 | 18450 | 3767 | 54.57 | |
| $^5F_5 \rightarrow ^5I_4$ | 4488 | 2228 | 0.15 | 0 | 131 |
| 5I_5 | 2368 | 4222 | 22 | 0.28 | |
| 5I_6 | 1445 | 6920 | 112 | 1.47 | |
| 5I_7 | 965 | 10357 | 1491 | 19.57 | |
| 5I_8 | 648 | 15420 | 5989 | 78.66 | |
| $^5I_4 \rightarrow ^5I_5$ | 5015 | 1994 | 14 | 5.6 | 3935 |
| 5I_6 | 2130 | 4693 | 99 | 38.88 | |
| 5I_7 | 1230 | 8129 | 117 | 45.89 | |
| 5I_8 | 758 | 13193 | 24 | 9.61 | |
| $^5I_5 \rightarrow ^5I_6$ | 3706 | 2698 | 26 | 5.86 | 2282 |
| 5I_7 | 1630 | 6135 | 236 | 53.89 | |
| 5I_8 | 893 | 11198 | 176 | 40.23 | |
| $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ | 2909 | 3437 | 52 | 10 | 1918 |
| 5I_8 | 1176 | 8500 | 469 | 90 | |
| $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ | 1975 | 5063 | 199 | 100 | 5013 |

6.5- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DE L'Er³⁺ DINS LA MATRIU KGW.

L'ió erbi presenta cinc estats metaestables: $^2H_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ i $^4I_{13/2}$. Aquesta estructura electrònica molt rica amb nivells li possibilita tenir un ampli espectre de luminiscència; per exemple, a partir de l'estat $^4S_{3/2}$ pot donar lloc a quatre canals d'emissió estimulada, que cobreixen un ampli rang de longituds d'ona.

La espectroscòpia de l'erbi ha estat estudiada extensament, es destaquen treballs com en $LaCl_3:Er^{3+}$ per Dieke (1968), en el $LaF_3:Er^{3+}$ per Carnall i col. (1977) i en $CaF_2:Er^{3+}$, per Pollack 1964.

Les emissions radiatives més importants que presenta l'erbi són:

- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 18515-17860 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 540-560 \text{ nm}$ visible verda
Aquesta transició és la base de la majoria d'estudis actuals de l'erbi per obtenir emissió visible en verd pel fenomen d'*upconversion*.
- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 15150-14925 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 660-670 \text{ nm}$ visible vermella
- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 11900-11625 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 840-860 \text{ nm}$
- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 8695-8620 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.15-1.16 \mu\text{m}$
- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Energia $\cong 8620-7935 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.26-1.29 \mu\text{m}$
- Transició $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Energia $\cong 6535-6020 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 1.53-1.66 \mu\text{m}$

Aquesta emissió a 1.6-1.7 μm té aplicacions interessants degut a que és una longitud d'ona de seguretat ocular. L'absorció $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (absorció de l'estat excitat, ESA, *excited state absorption*) és propera en energia a aquesta transició, per això pot pertorbar l'emissió làser. Aquesta zona de l'espectre sobre 1500 nm, té aplicació als sistemes de comunicacions òptiques a llargues distàncies, ja que les fibres òptiques de matriu sílice presenten un mínim en l'atenuació òptica a 1.5 μm .

Com que aquesta emissió presenta un esquema de tres nivells, el laserat sol s'obté en baixes concentracions d'erbi; conseqüentment, és millor treballar amb l'erbi sensitivitzat ja que el erbi presenta absorcions òptiques dèbils. Per tant, el codopatge de l'erbi per obtenir emissió làser d'aquesta transició és gairebé necessari ^[57].

- Transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ Energia $\cong 6060-5650 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.77-1.65 \mu\text{m}$
- Transició $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Energia $\cong 5090-4985 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.965-2.005 \mu\text{m}$
- Transició $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Energia $\cong 3845-3333 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 2.6-3 \mu\text{m}$

La transició a tres micres coincideix amb els modes de vibració simètrics i anti-simètrics de l'aigua que es troba en el teixits corporals, per aquest fet l'emissió làser en aquesta longitud d'ona és interessant per al camp de la medicina, tant dins el camp de l'otorinolaringologia com en la cirurgia estètica.

L'alta absorció d'aquesta longitud d'ona pels teixits la converteix en un longitud d'ona molt adequada per microcirurgia, perquè esdevé un mode d'ablació dels teixits amb un mínim dany tèrmic del teixit, i es pot guiar aquesta radiació a través de fibres òptiques.

L'emissió a tres micres té lloc tant en l'ió erbi com en l'ió holmi ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$), no obstant l'erbi presenta unes certes avantatges ^[58] respecte l'holmi que s'enumeren a continuació:

- El coeficient de distribució de la luminiscència d'aquesta transició és dos cops més gran en l' Er^{3+} que no pas en l' Ho^{3+} .
- En els dos ions, el temps de vida mitjana de l'estat terminal o final $^4I_{11/2}$ és més gran que l'estat inicial, però en el cas de l'erbi té lloc un mecanisme *d'upconversion* que permet que aquest estat terminal es repobli eficientment.
- En el cas de la matriu YAG, l' Ho^{3+} té pèrdues no radiatives que no el fan efectiu en aquest matriu, mentre que l' Er^{3+} té un temps de vida mitjana adequat de l'estat terminal.

Actualment YAG:Er³⁺ és el material làser més utilitzat per l'emissió a 3 μm .

L'ió erbi també permet operar en sistemes làsers anomenats de cascada. Es coneix la possibilitat d'operar en l'Er³⁺ en mode CW mitjançant el mecanisme de cascada emetent, simultàniament, a 2.81 μm i 1.62 μm . En aquest cas, la situació de la transició a 2.81 μm permet el bombeig directe a 1.62 μm amb un increment de l'eficiència.

Existeix la possibilitat de l'ús de l' Ho^{3+} com a desactivador en els làsers d' Er^{3+} amb transicions de 3 μm . L'ió Ho^{3+} actuarà com a desactivador del nivell $^4\text{I}_{13/2}$ del Er^{3+} que té un temps de vida mitjana més llarg que el nivell làser superior $^4\text{I}_{11/2}$.

L'ió erbi presenta, dins la matriu KGW, una transició làser de tipus *self-saturating*; com ja s'ha dit anteriorment, és la transició entre dos components de Stark de l'ió actiu, en què l'estat inferior, té una vida mitjana més elevada. Aquest fet comporta dificultats en el procés d'excitar l'emissió, per tal de produir una suficient inversió de població dels nivells operatius.

L'emissió $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ amb $\lambda = 2.79/2.72 \mu\text{m}$ en el KGW:Er^{3+} a temperatura ambient és de tipus *self-saturating* [47] i presenta un solapament de les línies generades amb un desplaçament de la longitud d'ona cap a longituds d'ones més llargues (Aquest efecte, anomenat *red shift*, té lloc tant en l'augment de concentració com en l'augment de energia d'excitació).

També s'han caracteritzat les emissions $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ amb $\lambda = 0.8468 \mu\text{m}$ i $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ amb $\lambda = 1.7325 \mu\text{m}$ de l'erbi en la matriu KGW [47].

Al igual que en el cas del praseodimi, l'espectroscòpia de l'erbi està en la bibliografia ja anteriorment, però tan sols a temperatures iguals a 77 K [8,49].

6.5.1- Absorció òptica de l' Er^{3+} en el KGW.

Igual que els anteriors dopatges, inicialment s'ha realitzat un estudi de caracterització de l'absorció òptica de l'erbi en la matriu KGW sobre les mostres descrites a la taula 6.21.

Taula 6.21- Descripció de les mostres de KGW:Er^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

| Etiqueta | % en solució | $[\text{Er}^{3+}]$ | Fòrmula estequiomètrica |
|----------|--------------|----------------------|--|
| ErA | 1% | 5.1×10^{19} | $\text{KGd}_{0.992}\text{Er}_{0.008}(\text{WO}_4)_2$ |
| ErB | 3% | 1.5×10^{20} | $\text{KGd}_{0.976}\text{Er}_{0.024}(\text{WO}_4)_2$ |
| ErC | 5% | 2.5×10^{20} | $\text{KGd}_{0.96}\text{Er}_{0.04}(\text{WO}_4)_2$ |

S'ha caracteritzat l'absorció òptica temperatura ambient i sense polaritzar de la mostra ErA. La figura 6.21 mostra els resultats obtinguts.

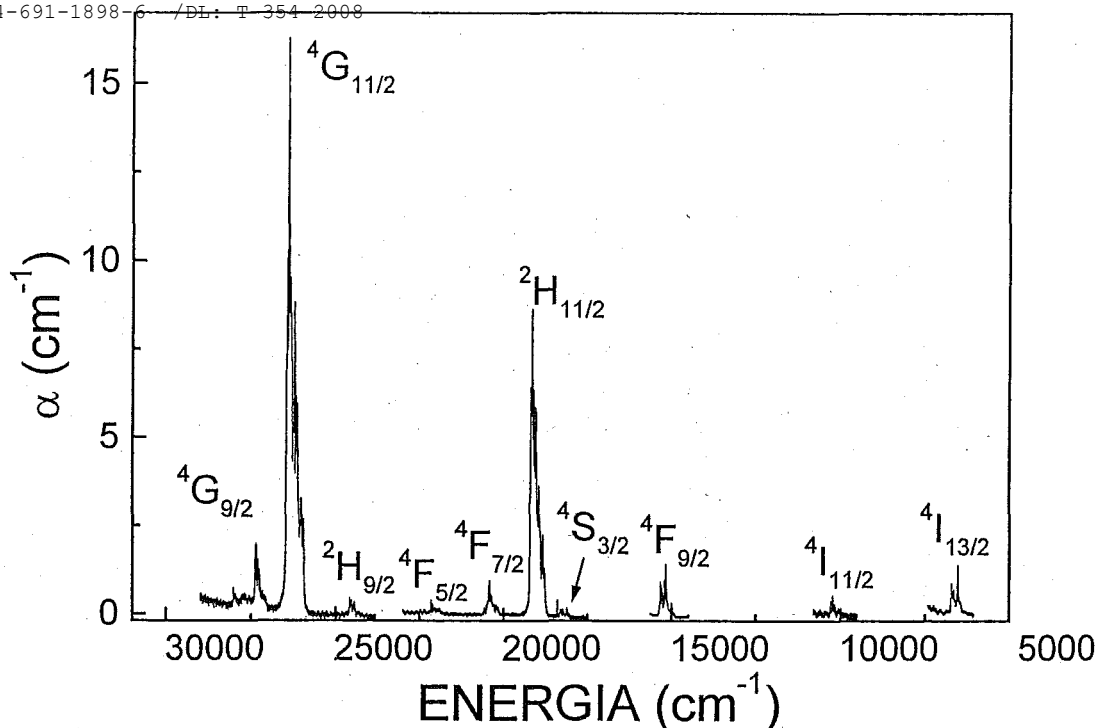


Figura 6.21- Absorció no polaritzada de la mostra ErA a temperatura ambient.

Com es pot observar clarament a la figura anterior, les bandes hipersensitives de l'erbi, $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{G}_{11/2}$ destaquen per tenir una intensitat bastant elevada. En aquest cas de dopatge, a temperatura ambient no existeix cap solapament de multiplets i es detecten gairebé tots els multiplets de l'erbi en el rang estudiat. El multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ a temperatura ambient no es detecta per culpa de la seva baixa intensitat d'absorció, que ve donada per una força d'oscil·lador feble.

El color extern de les mostres de l'erbi és rosat. Principalment aquest color ve donat per l'absorció òptica de la transició hipersensiva $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ al voltant de 530 nm, color espectral = verd, color complementari = rosa (vermell insaturat).

Per tal de definir les posicions energètiques dels subnivells de l'erbi s'ha realitzat l'estudi de l'absorció a baixa temperatura per tal d'evitar la població tèrmica dels subnivells de l'estat fonamental de l'erbi $^4\text{I}_{15/2}$ i les vibracions tèrmiques que es deuen a la temperatura. En la figura 6.22 es mostren dels diferents multiplets, l'absorció òptica a baixa temperatura de la mostra ErA.

L'etiquetatge dels multiplets està d'acord amb el ja trobat amb l'erbi en d'altres matrius, i la multiplicitat dels multiplets a baixa temperatura concorda amb l'esperada, per la baixa simetria del entorn on es situa l' Er^{3+} (C_2) i el nombre imparell d'electrons. Tot això fa que es tinguin doblets de Kramers, és a dir un desdoblament $(2J+1)/2$. Aquest fet provoca que no hi hagi regles de selecció per la polarització de la llum, és a dir, els espectres en les diferents polaritzacions han de presentar el mateix nombre i posició de pics. Per tant s'ha pogut determinar la posició energètica de 72 subnivells en el rang estudiat.

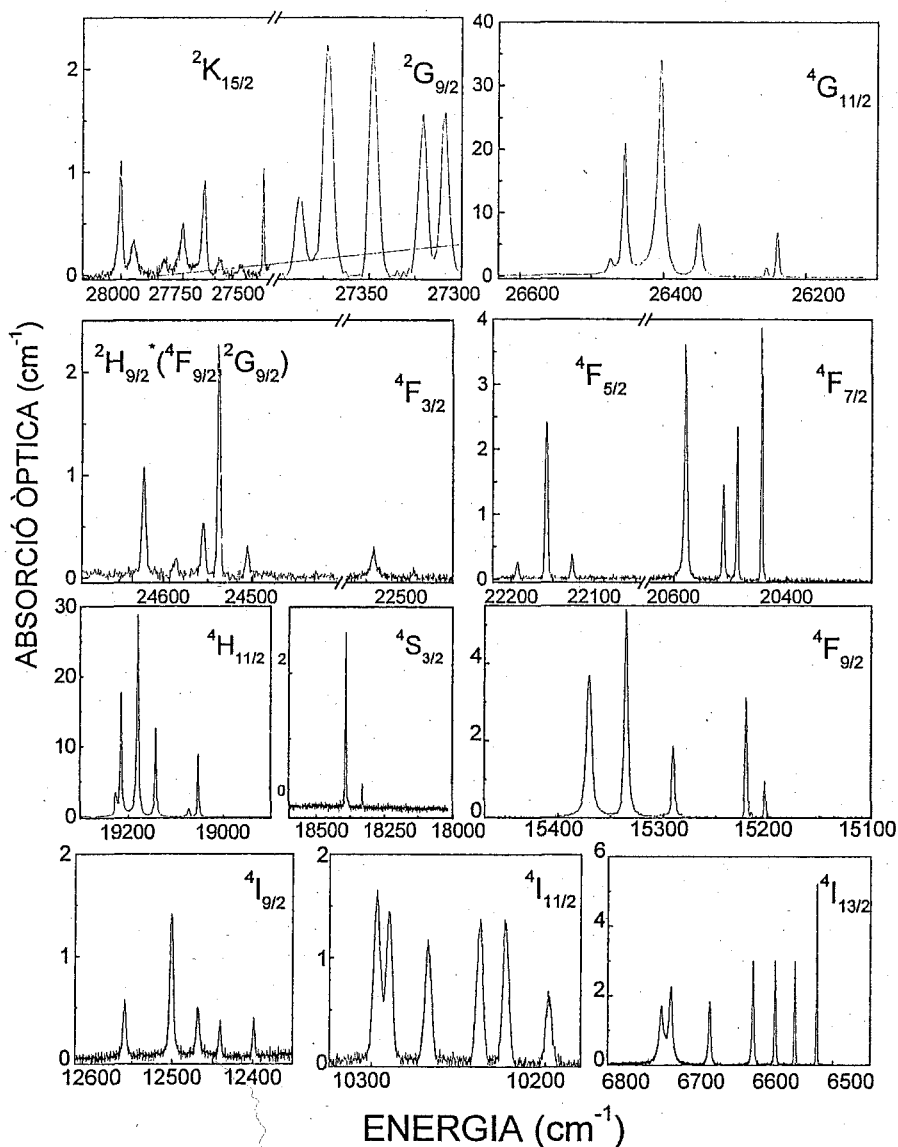


Figura 6.22- Absorció òptica sense polaritzar de la mostra ErA a baixa temperatura (7 K).

Les posicions energètiques de l'erbi trobades es resumeixen a la taula 6.22.

Taula 6.22- Subnivells energètics (en cm^{-1}) de l' Er^{3+} observats a 5 K en la matriu $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$.

| $2S+1L_J$ | Energia (cm^{-1}) | $2S+1L_J$ | Energia (cm^{-1}) | $2S+1L_J$ | Energia (cm^{-1}) |
|-------------|------------------------------|------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| $4I_{15/2}$ | 0 | $4F_{9/2}$ | 15202 | $2H_{9/2}^*(4F_{9/2}, 2G_{9/2})$ | 24504 |
| | 35 | | 15220 | | 24539 |
| | 77 | | 15291 | | 24555 |
| | 127 | | 15335 | | 24586 |

| | | | | | |
|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|
| | 169 | | 15370 | | 24623 |
| | 275 | | | | |
| | 343 | $^4S_{3/2}$ | 18329 | $^4G_{11/2}$ | 26240 |
| | 361 | | 18390 | | 26256 |
| | | | | | 26351 |
| | 6521 | $^2H_{11/2}$ | 19053 | | 26405 |
| $^4I_{13/2}$ | 6551 | | 19074 | | 26454 |
| | 6577 | | 19143 | | 26474 |
| | 6607 | | 19181 | | |
| | 6665 | | 19215 | $^4G_{9/2}$ | 27309 |
| | 6716 | | 19226 | | 27322 |
| | 6729 | | | | 27348 |
| | | $^2F_{7/2}$ | 20445 | | 27373 |
| | 10198 | | 20487 | | 27388 |
| $^4I_{11/2}$ | 10224 | | 20512 | | |
| | 10237 | | 20580 | $^2K_{15/2}$ | 27431 |
| | 10267 | | | | 27524 |
| | 10289 | $^4F_{5/2}$ | 22127 | | 27608 |
| | 10297 | | 22158 | | 27660 |
| | | | 22193 | | 27750 |
| | 12399 | | | | 27823 |
| $^4I_{9/2}$ | 12440 | $^4F_{3/2}$ | 22473 | | 27948 |
| | 12469 | | 22559 | | -- |
| | 12501 | | | | |
| | 12559 | | | $^4G_{7/2}$ | 28006 |
| | | | | | -- |
| | | | | | -- |
| | | | | | -- |
| | | | | | -- |

6.5.2- Emissió òptica de l' Er^{3+} en el KGW.

S'ha caracteritzat la luminiscència de l'erbi amb llum no polaritzada en el rang de temperatures de 5-300 K. Com es veu a la figura 6.23, s'han observat sis canals d'emissió de l'erbi en el rang espectral mesurat ($18450-6060\text{ cm}^{-1}$), a baixa temperatura, bombejant ressonantment al multiplet $^4F_{7/2}$ a 20580 cm^{-1} (486 nm). A temperatura ambient tan sols s'observen els dos primers canals, representats en línia discontinua a la figura.

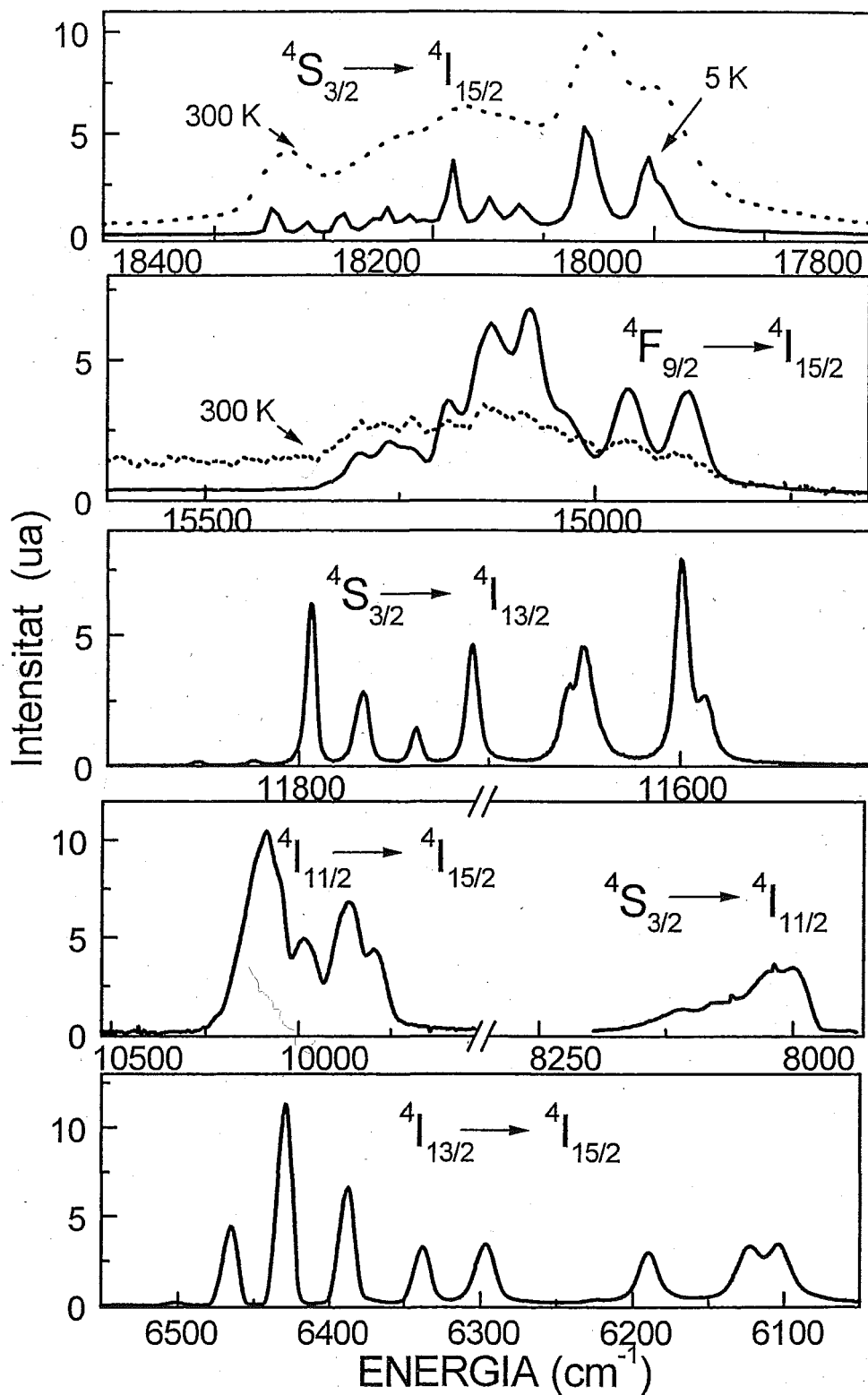


Figura 6.23- Emissió a baixa temperatura (línia contínua) i a temperatura ambient (línia discontinua) en la mostra ErA sota el bombeig ressonant a l'estat $4F_{7/2}$.

Per les posicions energètiques dels nivells determinades per absorció es poden etiquetar aquestes transicions com es veu a la figura 6.24 (Se suposa que també té lloc l'emissió la transició ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, però no entra dins el rang espectral mesurat). El bombeig excita els electrons al ${}^4F_{7/2}$, des d'aquest té lloc un decaïment no radiatiu fins al ${}^4S_{3/2}$ a causa dels *gaps* energètics petits entre els nivells superiors. A partir d'aquest nivell té lloc una transició no radiativa a l'immediatament inferior, ${}^4F_{9/2}$ i també es tenen les emissions radiatives, també hi hauria la ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ la qual queda fora del rang estudiat.

Les sis emissions radiatives observades són: ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, on li correspon una energia de 18400-17850 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=543\text{-}560$ nm situat a l'espectre en la zona visible verda, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 15400-14700 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=649\text{-}680$ nm situada a l'espectre en la zona visible vermella, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ amb una energia de 11900-11500 cm^{-1} amb $\lambda=840\text{-}870$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 10260-9710 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=0.974\text{-}1.03$ μm , ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ amb una energia 8300-8000 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=1.20\text{-}1.25$ μm i ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ amb una energia 6500-6060 cm^{-1} amb una longitud d'ona $\lambda=1.54\text{-}1.65$ μm .

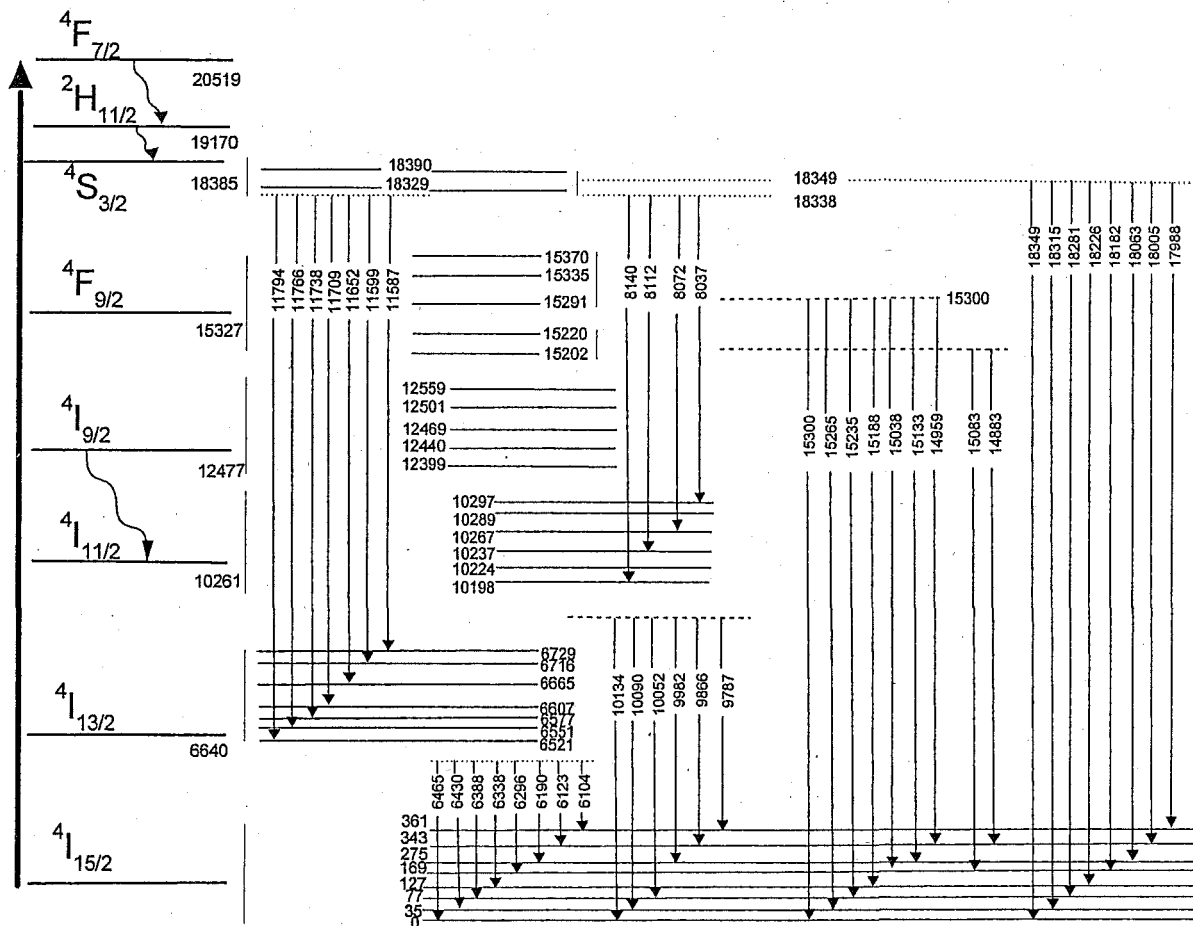


Figura 6.24- Esquema de les emissions de l'Er³⁺ dins la matriu KGW.

El desdoblament Stark de l'estat fonamental es determina gràcies a l'emissió $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Existeix una bona concordància de les dades de absorció i les dades d'emissió, tot i que en les bandes d'emissió d'elevada energia s'hi observa un desplaçament energètic, que pot ser atribuït al calibratge dels aparells o bé a un calentament de la mostra durant els experiments.

6.5.3- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Er³⁺.

Amb els resultats dels espectres d'absorció amb llum no polaritzada i a temperatura ambient, s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt a la mostra ErA. Per realitzar aquest càlcul s'assumeix l'existència d'un sol centre, i es prescindeix del caràcter anisòtrop de l'absorció òptica en el KGW, ja que l'erbi no presenta un caràcter dicroic en les seves transicions òptiques. Els valors obtinguts es mostren a la taula 6.23.

Taula 6.23- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ dins la matriu KGW.

| | $\Omega_2 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | $\Omega_4 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | $\Omega_6 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | $\text{RMS} \times 10^7 (\Delta f)$ |
|---------------|---|---|---|-------------------------------------|
| No polaritzat | 8.90 | 0.96 | 0.82 | 3.3 |

Aquest valors dels paràmetres de Judd-Ofelt són semblants o de l'ordre dels obtinguts per l'erbi en la matriu isoestructural KYW^[59] i estan en el rang de valors esperats per quan es tenen en compte les dues transicions hipersensitives de l'erbi ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ i $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) en el procés de càlcul. A la taula 6.24 es resumeixen els paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen l'erbi en d'altres matrius LES.

Taula 6.24- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er³⁺ en diferents matrius LES.

| Matriu | $\Omega_2 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | $\Omega_4 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | $\Omega_6 \times 10^{20} (\text{cm}^2)$ | Ref. |
|--|---|---|---|---------|
| LaF ₃ | 1.07 | 0.28 | 0.83/0.63 | [60,26] |
| LiYF ₄ (YLF) | 1.48 | 0.92 | 1.00 | [61] |
| BaYF ₈ | 1.03 | 1.13 | 0.906 | [62] |
| Y ₂ O ₃ | 4.6 | 1.2 | 0.5 | [27] |
| YAIO ₃ (YAP) | 1.06 | 2.63 | 0.78 | [63] |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG) | 0.66 | 0.81 | 0.71 | [27] |
| | 0.454 | 0.971 | 0.625 | [64] |
| LiNbO ₃ | 2.51 | 1.47 | 0.46 | [65] |
| KGW | 8.90 | 0.96 | 0.82 | * |
| KY(WO ₄) ₂ (KYW) | 7.079 | 2.300 | 1.001 | [59] |

A partir dels paràmetres Judd-Ofelt determinats és possible calcular les forces d'oscil·lador teòriques i comparar-les amb les experimentals igual com s'ha fet amb els anteriors lantànids. Es mostren a la taula 6.25 aquests valors per l'erbi en la matriu KGW.

Taula 6.25- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l' Er^{3+} dins el KGW.

| $2S+1 L_J$ | $f_{ed,exp} \times 10^6$ | $f_{ed,teo} \times 10^6$ |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $4I_{13/2}$ | 1.38 | 1.24 |
| $4I_{11/2}$ | 0.24 | 0.83 |
| $4I_{9/2}$ | - | 0.24 |
| $4F_{9/2}$ | 1.97 | 1.94 |
| $4S_{3/2}$ | 0.48 | 0.48 |
| $2H_{11/2}$ | 19.20 | 19.04 |
| $4F_{7/2}$ | 1.72 | 1.98 |
| $4F_{5/2}$ | - | 0.76 |
| $4F_{3/2}$ | - | 0.44 |
| $2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$ | 0.54 | 0.77 |
| $4G_{11/2}$ | 36.12 | 36.26 |

A partir d'aquest paràmetres s'han pogut calcular altres propietats teòriques de la luminiscència com són la probabilitat de transició radiativa i d'aquesta es deriven el temps de vida mitjana radiativa i els coeficients de distribució de la luminiscència. Els resultats es troben a la taula 6.26.

Taula 6.26- Propietats radiatives teòriques de l' Er^{3+} dins el KGW.

| | λ (nm) | ENERGIA (cm^{-1}) | A_{JJ} (s^{-1}) | β_{JJ} (%) | τ_{rad} (μs) |
|---|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------------|
| $2G_{9/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ | 10582 | 945,0 | 0 | 0 | 27 |
| $2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$ | 3593 | 2783,2 | 1 | 0 | |
| $4F_{3/2}$ | 2070 | 4830,9 | 8 | 0 | |
| $4F_{5/2}$ | 1927 | 5189,4 | 64 | 0.2 | |
| $4F_{7/2}$ | 1464 | 6830,6 | 539 | 1.5 | |
| $2H_{11/2}$ | 1223 | 8176,6 | 110 | 0.3 | |
| $4S_{3/2}$ | 1116 | 8960,6 | 36 | 0.1 | |
| $4F_{9/2}$ | 832 | 12019,2 | 1353 | 3.7 | |
| $4I_{9/2}$ | 672 | 14880,9 | 48 | 0.1 | |
| $4I_{11/2}$ | 585 | 17094,0 | 1600 | 4.4 | |
| $4I_{13/2}$ | 483 | 20703,9 | 30227 | 82.8 | |
| $4I_{15/2}$ | 368 | 27173,9 | 2507 | 6.9 | |
| $2G_{11/2} \rightarrow 2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2})$ | 5441 | 1837,9 | 4 | 0.0 | 19 |
| $4F_{3/2}$ | 2574 | 3885,0 | 1 | 0.0 | |
| $4F_{5/2}$ | 2356 | 4244,5 | 2 | 0.0 | |
| $4F_{7/2}$ | 1700 | 5882,3 | 46 | 0.1 | |
| $2H_{11/2}$ | 1383 | 7230,7 | 18 | 0.0 | |
| $4S_{3/2}$ | 1247 | 8019,2 | 16 | 0.0 | |
| $4F_{9/2}$ | 903 | 11074,2 | 1334 | 2.6 | |

| | | | | | |
|--|-------|---------|-------|------|-----|
| $^4I_{9/2}$ | 718 | 13927,6 | 415 | 0.8 | |
| $^4I_{11/2}$ | 620 | 16129,0 | 66 | 0.1 | |
| $^4I_{13/2}$ | 506 | 19762,8 | 2881 | 5.5 | |
| $^4I_{15/2}$ | 381 | 26246,7 | 48018 | 90.9 | |
| $^2H_{9/2} * (^4F_{9/2}, ^2G_{9/2}) \rightarrow ^4F_{3/2}$ | 4885 | 2047,1 | 0 | 0.0 | 298 |
| $^4F_{5/2}$ | 4155 | 2406,7 | 0 | 0.0 | |
| $^4F_{7/2}$ | 2472 | 4045,3 | 17 | 0.5 | |
| $^2H_{11/2}$ | 1854 | 5393,7 | 21 | 0.7 | |
| $^4S_{3/2}$ | 1618 | 6180,5 | 0 | 0.0 | |
| $^4F_{9/2}$ | 1082 | 9242,1 | 31 | 0.9 | |
| $^4I_{9/2}$ | 827 | 12091,9 | 71 | 2.1 | |
| $^4I_{11/2}$ | 699 | 14306,1 | 455 | 13.6 | |
| $^4I_{13/2}$ | 558 | 17921,1 | 1704 | 50.9 | |
| $^4I_{15/2}$ | 407 | 24570,0 | 1048 | 31.3 | |
| $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ | 27778 | 360.0 | 0 | 0.0 | 502 |
| $^4F_{7/2}$ | 5003 | 1998,8 | 0 | 0.0 | |
| $^2H_{11/2}$ | 2987 | 3347,8 | 0 | 0.0 | |
| $^4S_{3/2}$ | 2420 | 4132,2 | 12 | 0.6 | |
| $^4F_{9/2}$ | 1391 | 7189,1 | 15 | 0.7 | |
| $^4I_{9/2}$ | 996 | 10040,2 | 207 | 10.4 | |
| $^4I_{11/2}$ | 816 | 12254,9 | 688 | 34.5 | |
| $^4I_{13/2}$ | 630 | 15873,0 | 90 | 4.5 | |
| $^4I_{15/2}$ | 448 | 22321,4 | 979 | 49.2 | |
| $^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ | 6101 | 1639,1 | 1 | 0.1 | 440 |
| $^2H_{11/2}$ | 3347 | 2987,7 | 3 | 0.1 | |
| $^4S_{3/2}$ | 2650 | 3773,6 | 2 | 0.1 | |
| $^4F_{9/2}$ | 1464 | 6830,6 | 82 | 3.6 | |
| $^4I_{9/2}$ | 1033 | 9680,5 | 111 | 4.9 | |
| $^4I_{11/2}$ | 841 | 11890,6 | 83 | 3.6 | |
| $^4I_{13/2}$ | 644 | 15527,9 | 892 | 39.3 | |
| $^4I_{15/2}$ | 455 | 21978,0 | 1097 | 48.3 | |
| $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ | 7413 | 1349.0 | 1 | 0.1 | 343 |
| $^4S_{3/2}$ | 4686 | 2134,0 | 0 | 0.0 | |
| $^4F_{9/2}$ | 1926 | 5192,1 | 8 | 0.2 | |
| $^4I_{9/2}$ | 1243 | 8045,0 | 114 | 4.0 | |
| $^4I_{11/2}$ | 975 | 10256,4 | 168 | 5.7 | |
| $^4I_{13/2}$ | 721 | 13869,6 | 337 | 11.6 | |
| $^4I_{15/2}$ | 492 | 20325,2 | 2287 | 78.4 | |
| $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ | 12739 | 785.0 | 0 | 0.0 | 76 |
| $^4F_{9/2}$ | 2602 | 3843,2 | 47 | 0.4 | |
| $^4I_{9/2}$ | 1494 | 6693,4 | 152 | 1.2 | |
| $^4I_{11/2}$ | 1122 | 8912,7 | 85 | 0.6 | |
| $^4I_{13/2}$ | 798 | 12531,3 | 157 | 1.2 | |
| $^4I_{15/2}$ | 527 | 18975,3 | 12717 | 96.6 | |
| $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ | 3270 | 3058,1 | 0 | 0.0 | 758 |
| $^4I_{9/2}$ | 1693 | 5906,7 | 44 | 3.3 | |
| $^4I_{11/2}$ | 1231 | 8123,5 | 27 | 2.1 | |
| $^4I_{13/2}$ | 851 | 11750,9 | 350 | 26.6 | |
| $^4I_{15/2}$ | 549 | 18214,9 | 896 | 68.0 | |

| | | | | | |
|-------------------------------------|------|---------|-------|------|------|
| $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | 3509 | 2849,8 | 7 | 0.7 | 886 |
| $^4I_{11/2}$ | 1974 | 5065,8 | 65 | 5.7 | |
| $^4I_{13/2}$ | 1151 | 8688,1 | 62 | 5.5 | |
| $^4I_{15/2}$ | 660 | 15151,5 | 994 | 88.1 | |
| $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | 4513 | 2215,8 | 1 | 0.5 | 7900 |
| $^4I_{13/2}$ | 1713 | 5837,7 | 35 | 27.9 | |
| $^4I_{15/2}$ | 813 | 12300,1 | 90 | 71.6 | |
| $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | 2762 | 3620,6 | 16,22 | 20.4 | 5376 |
| $^4I_{15/2}$ | 992 | 10080,6 | 148 | 79.6 | |
| $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 1548 | 6460.0 | 84,83 | 100 | 5988 |

6.5.4- Mesures de les vides mitjanes de l' Er^{3+} dins la matriu KGW.

S'han estudiat les vides mitjanes experimentals dels estats metaestables $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ i $^4I_{11/2}$, la seva dependència amb la temperatura i la concentració per tal d'estudiar els fenòmens associats a processos de relaxació multifonònica i transferència d'energia entre ions erbi.

Dependència de τ amb la temperatura

Per estudiar la dependència de les vides mitjanes amb la temperatura, s'estudia en la mostra de menor concentració, ErA, ja que així es pot fer l'aproximació que la diferència entre la vida mitjana radiativa i l'experimental ve donada solament per l'existència de relaxacions multifonònics no radiatius.

El multiplet $^4S_{3/2}$ s'excita a 543.8 nm (18389 cm^{-1}) i es recull l'emissió a 558 nm (17921 cm^{-1}) en el cas de la transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ i a 862 nm (11601 cm^{-1}) en la transició $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Els decaïments fotoluminiscent del $^4F_{9/2}$ s'han excitat ressonantment amb $\lambda = 652.1$ nm (15335 cm^{-1}). En el cas del multiplet $^4I_{11/2}$, la longitud d'ona d'excitació és també 543.8 nm (això és possible, ja que sabem que teòricament els temps de vida mitjana del $^4I_{11/2}$ és d'ordre més gran que el $^4S_{3/2}$) i es recull l'emissió a 980 (10204 cm^{-1}) corresponent a la transició $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A la figura 6.25 es representa la dependència amb la temperatura dels diferents estats metaestables ja enumerats. Utilitzant les equacions 6.51 i 6.52, s'han realitzat els ajustos per descriure els processos multifonònics que tenen lloc a partir d'aquest estats. El despoblament electrònic dels estats $^4S_{3/2}$ i $^4F_{9/2}$ sembla que tingui lloc amb dos tipus de fonons, els fonons de màxima energia pel KGW de 901 cm^{-1} i a l'augmentar la temperatura, entren també en joc els fonons menys energètics de 528 cm^{-1} . Les línies contínues indiquen els ajustos realitzats suposant un fonó de 901 cm^{-1} i les línies discontinues indiquen els ajustos assumint una contribució simultània de fonons amb energia 901 cm^{-1} ($p=1$) i 528 cm^{-1} ($p=4$).

En el cas del multiplet $^4I_{11/2}$, existeix una incertesa en la seva mesura experimental, tot i això l'ajust descriu correctament el seu comportament utilitzant sol fonons de 901 cm^{-1} al llarg del rang de temperatures utilitzat.

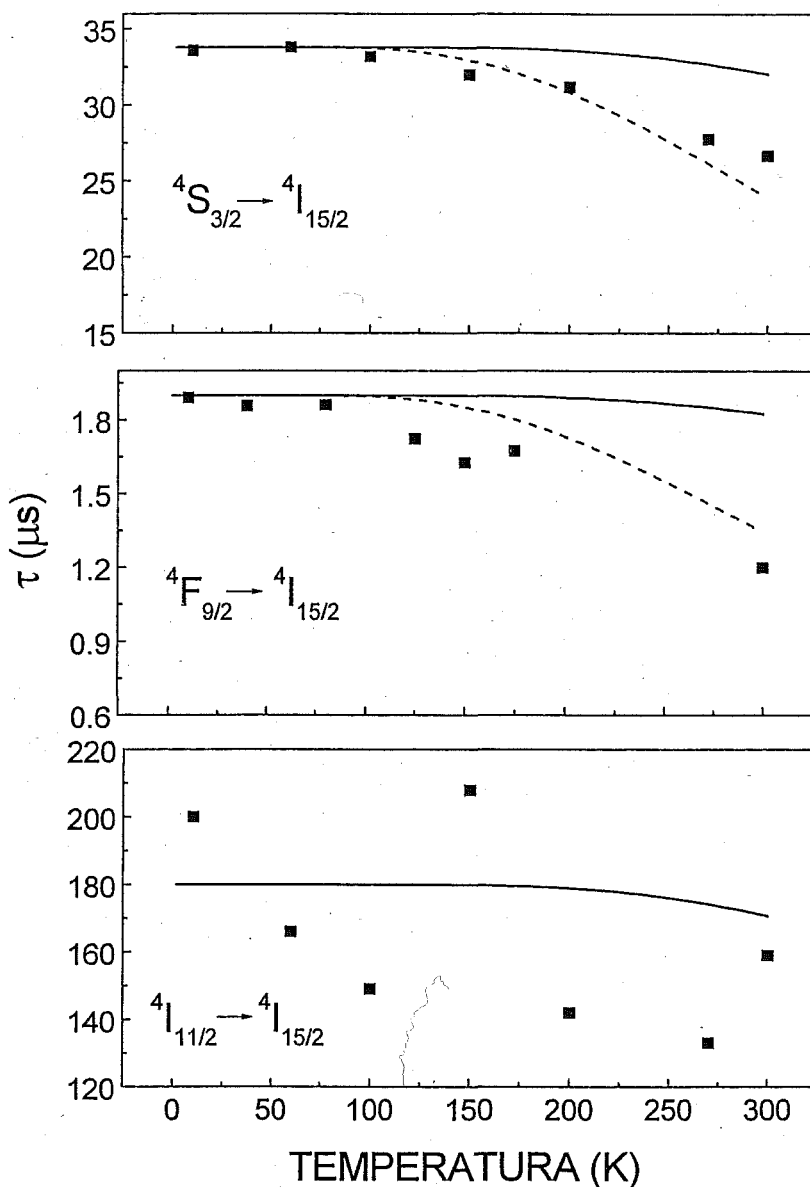


Figura 6.25 –Evolució de les vides mitjanes de l' Er^{3+} en el KGW en relació amb la temperatura.

Amb les dades obtingudes fins ara, es pot també determinar l'eficiència quàntica dels multiplets estudiats a 5 K utilitzant l'expressió 6.46, això proporciona uns valors de $^4S_{3/2}$, $\eta = 4.5\%$, $^4F_{9/2}$, $\eta = 0.1\%$ i $^4I_{11/2}$, $\eta = 2.9\%$.

Dependència de τ amb el gap energètic

A baixa temperatura es pot simplificar el tractament anterior de Riseberg-Moos, i simplificar-ho utilitzant l'expressió 6.53, obtenint els dos paràmetres que caracteritzen la matriu de KGW.

A partir de la relació del gap energètic amb la probabilitat de transició multifonònica, representat a la figura 6.26 i mitjançant l'ajust lineal s'extreuen els valors de $\alpha = 5.8 \times 10^{-3} \text{ cm}$ i $C = 7.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

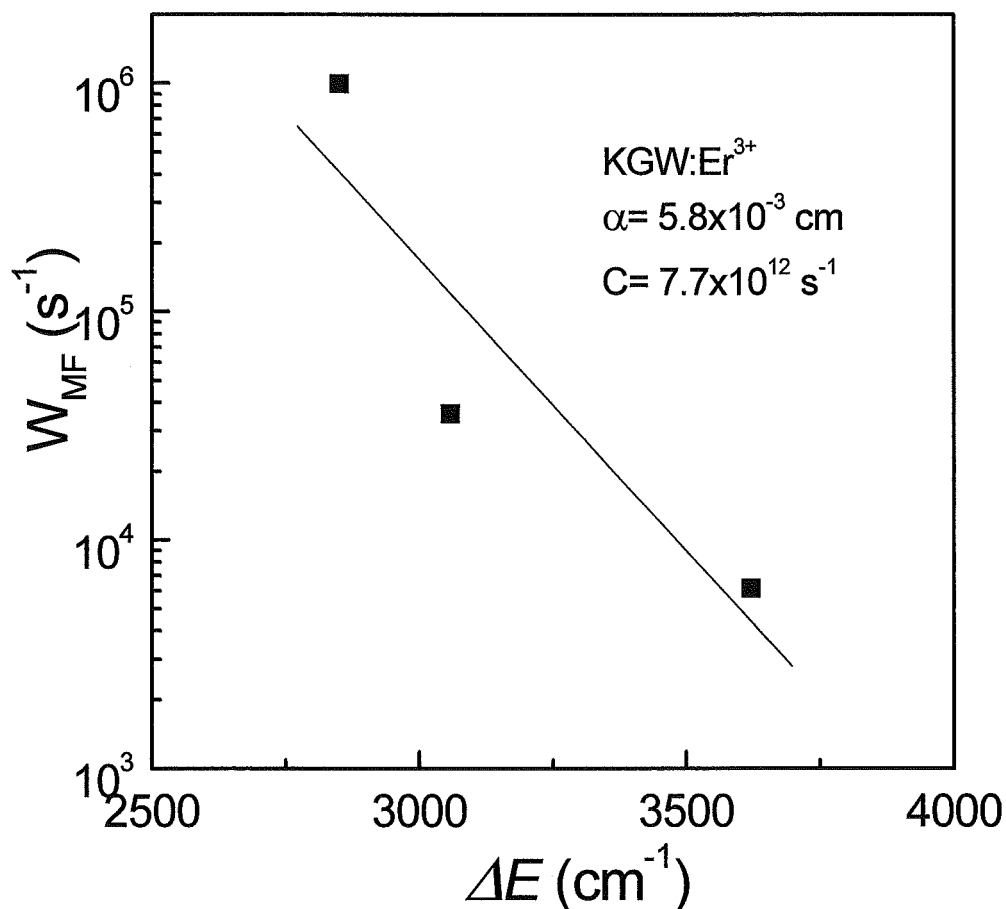


Figura 6.26- Probabilitats de transició multifonònica a 5K de l' Er^{3+} dins la matriu KGW en funció del gap energètic entre multiplets successius energèticament. La línia representa el millor ajust aconseguit.

Dependència amb la concentració

L'excitació i mesura de la luminiscència en regim polsat dels estats $^4\text{S}_{3/2}$ i $^4\text{I}_{9/2}$ es realitza en les mateixes condicions descrites en la secció anterior. S'observa una dependència exponencial simple amb la concentració d'erbi. A l'augmentar la concentració d' Er^{3+} s'observa una reducció de la vida mitjana. Això és degut a la presència de mecanismes de transferència d'energia entre ions erbi. De l'ajust de la figura 6.27 s'extreuen els valors de les vides mitjanes experimentals a temperatura ambient, valen pel $^4\text{S}_{3/2}$ $\tau = 28 \mu\text{s}$ i pel $^4\text{I}_{11/2}$ $\tau = 158 \mu\text{s}$. Aquests valors són de l'ordre d'altres valors observats en diferents matrius cristal·lines.

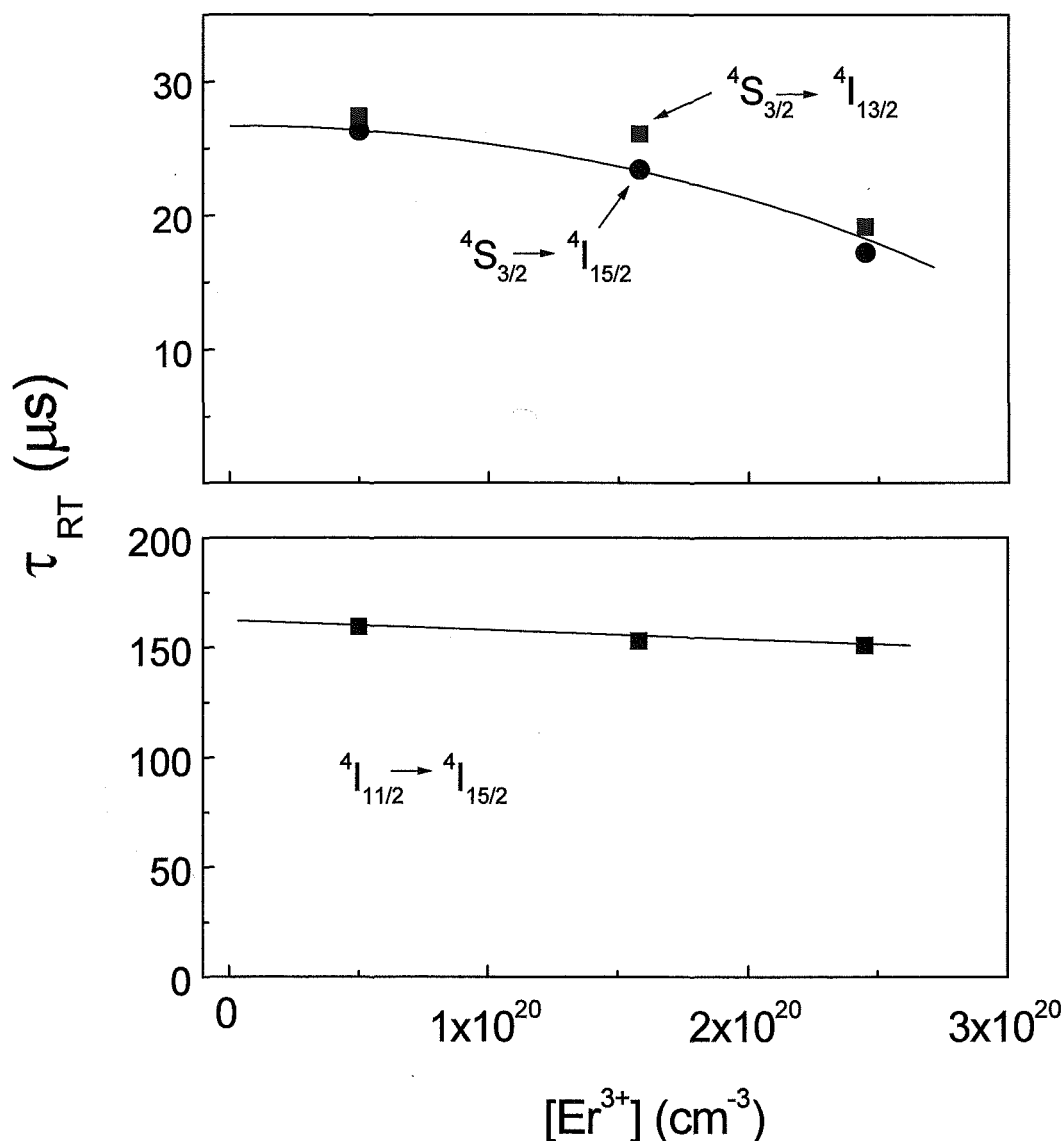


Figura 6.27- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient de l' Er^{3+} per les diferents concentracions. Les línies són els ajustos empírics als valors experimentals.

En el cas del ${}^4\text{F}_{9/2}$, en la mostra de menor concentració d'erbi, ens mostra una exponencial simple, amb un temps de vida mitjana de $1.2 \mu\text{s}$, mentre que en les mostres de més concentració d' Er^{3+} , el seu decaïment no és exponencial, mostra el decaïment de dos exponencials simples competitives, que portarien a uns valors de 1.8 i $19 \mu\text{s}$. Això podria ser explicat per un fenomen de repoblació d'aquest estat quan tenim alta concentració d'erbi, mitjançant l'ESA. L'excitació del 652.1 nm (15335 cm^{-1}) pobla ${}^4\text{I}_{11/2}$ per una relaxació no radiativa. A partir d'aquest nivell un segon fotó, pot ser absorbit al ${}^2\text{H}_{9/2}$. Llavors en concentracions altes d'erbi, una transferència d'energia ressonant pot poblar el nivell ${}^4\text{F}_{9/2}$ i els multiplets més alts d'energia possibiliten el mecanisme de recargament del ${}^4\text{F}_{9/2}$, això podria ser una possible explicació per l'allargament de la vida mitjana d'aquest estat.

Es resumeixen a la taula 6.27 els valors de les vides mitjanes estudiades en la matriu KGW i en d'altres matrius LES.

Taula 6.27- Vides mitjanes dels principals estats radiatius de l'Er³⁺ en la matriu KGW i en altres matrius LES.

| Matriu | | $\tau (^4F_{9/2}) (\mu s)$ | $\tau (^4S_{3/2}) (\mu s)$ | $\tau (^4I_{11/2}) (\mu s)$ | $\tau (^4I_{13/2}) (\mu s)$ | Ref. |
|--|------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| LaF ₃ | 77 K | 750 | 1000 | 11000 | 13000 | [60] |
| | 2% | | | 7 | 20 | [66] |
| LiYF ₄ (YLF) | | | | 4500 | | [67] |
| | 4.2 K | 650 | 650 | 7000 | 14600 | [68] |
| BaYF ₈ | | | | 5400 | | [69] |
| Gd ₂ O ₃ | 1 % | | | 1.86 ms | 6.97 ms | [70] |
| YAlO ₃ (YAP) | 2 % | | | 0.9 | 5 | [71] |
| | | | | 95 | | [58] |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG) | | 258 | 400 | 4110 | 6450 | [72] |
| CaWO ₄ (CWO) | | | 50 | | | [34] |
| KGW | ErA, 300K | 1.2 | 28 | 158 | -- | * |
| KY(WO ₄) ₂ (KYW) | | 22.5 | 22 | 120 | 4600 | [59] |
| REVO ₄ (RE=Y i Gd) | | | | 28 | | [73] |

6.6- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL Tm³⁺ DINS LA MATRIU KGW.

L'ió tuli presenta 3 estats metaestables: ³P₀, ¹D₂ i el ¹G₄. Se li coneix actualment la possibilitat de generació de 11 canals radiatius. Les transicions més laserades del tuli són a 1.9 μm i a 450 nm, tot i que la seva eficiència és pobre [74]. La naturalesa d'aquest ió permet la creació d'esquemes làsers no convencionals: làsers de cascada, cascada creuada i relaxació creuada.

Les emissions radiatives més importants que presenta el tuli són:

- Transició ¹D₂→³F₄ Energia ≅ 22727-21740 cm⁻¹ λ≅ 440-460 nm visible blava
- Transició ¹G₄→³H₆ Energia ≅ 20746-20576 cm⁻¹ λ≅ 482- 486 nm visible blava

Aquestes dues transicions visibles blaves es poden aconseguir amb un esquema de *photon-avalanche upconversion* sota el bombeig a la zona vermella.

- Transició ¹G₄→³F₄ Energia ≅ 16000-14925 cm⁻¹ λ≅ 625 - 670 nm
- Transició ¹G₄→³H₅ Energia ≅ 13333-12422 cm⁻¹ λ≅ 750 - 805 nm
- Transició ³H₄→³H₆ Energia ≅ 12903-12180 cm⁻¹ λ≅ 775 - 821 nm
- Transició ³H₄→³F₄ Energia ≅ 6849-6667 cm⁻¹ λ≅ 1.46 -1.5 μm

Com ja s'ha dit altres vegades, aquesta transició és important per aplicacions com detecció de llum (LIDAR) i comunicacions.

- Transició ¹G₄→³F₃ Energia ≅ 6345-6320 cm⁻¹ λ= 1.58-1.57 μm

• Transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ Energia $\cong 5404-4630 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 1.85-2.16 \mu\text{m}$

En l'àmbit dels làsers basats en la sensitivització, l'any 1997, amb el monocristall $\text{KGW:Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, s'aconsegueix l'emissió a $1.92 \mu\text{m}$ i $1.93 \mu\text{m}$ amb transicions radiatives del Tm^{3+} [75, 76].

• Transició $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ Energia $\cong 4608-4065 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda \cong 2.17 - 246 \mu\text{m}$

Aquesta emissió és útil per detectar espectroscòpicament gasos d'hidrocarburs que absorbeixen al voltant d'aquesta longitud d'ona.

6.6.1- Absorció òptica del Tm^{3+} en el KGW.

La taula 6.28 resumeix les característiques de les mostres KGW:Tm^{3+} estudiades.

Taula 6.28- Descripció de les mostres de KGW:Tm^{3+} que s'han estudiat espectroscòpicament.

| <i>Etiqueta</i> | <i>% en solució</i> | <i>$[\text{Tm}^{3+}]$</i> | <i>Fòrmula estequiomètrica</i> |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------|--|
| TmA | 0.1% | -- | -- |
| TmB | 1% | 6.90×10^{19} | $\text{KGd}_{0.989}\text{Tm}_{0.011}(\text{WO}_4)_2$ |
| TmC | 3% | 16.1×10^{19} | $\text{KGd}_{0.974}\text{Tm}_{0.026}(\text{WO}_4)_2$ |
| TmD | 5% | 25.7×10^{19} | $\text{KGd}_{0.959}\text{Tm}_{0.041}(\text{WO}_4)_2$ |

S'ha caracteritzat l'absorció a temperatura ambient i sense polaritzar de la mostra TmB i es mostra a la figura 6. 27.

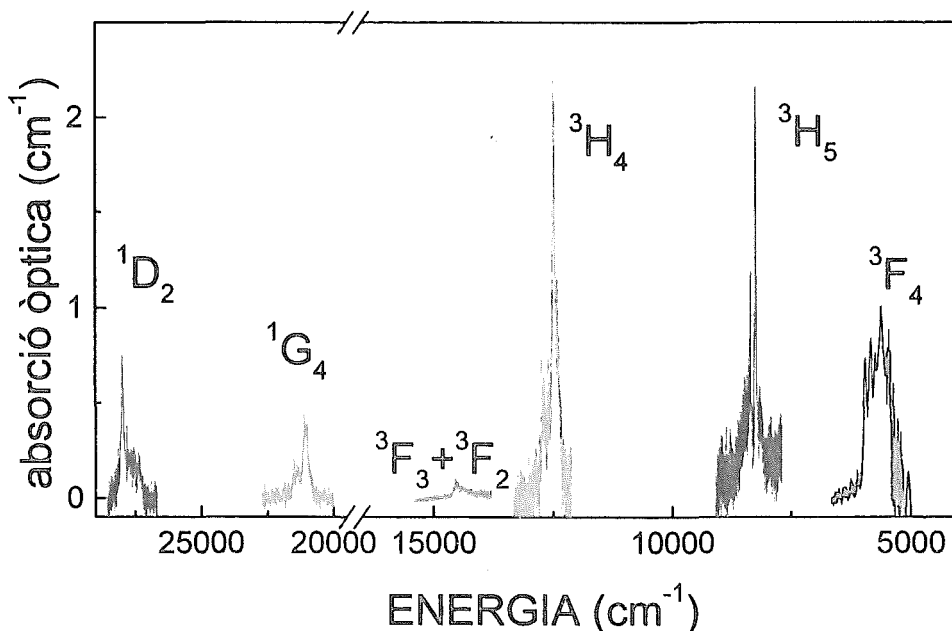


Figura 6.27- Absorció òptica no polaritzada de la mostra TmB a temperatura ambient.