

Com es pot observar a la figura anterior, la banda hipersensitiva del tuli ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ ) no destaca per tenir una gran secció eficaç d'absorció en relació a les absorcions òptiques pròpies dels altres lantànids. L'absorció més important la tenim en els multiplets  ${}^3H_J$ .

En aquest dopatge, a temperatura ambient tan sols existeix un solapament de multiplets ( ${}^3F_3 + {}^3F_2$ ), però en general les absorcions estan molt separades energèticament, i es detecten gairebé tots els multiplets del tuli en el rang estudiat.

Les mostres de tuli són incolores ja que no predomina cap de les diferents absorcions òptiques.

Per tal de definir les posicions energètiques dels subnivells del tuli, s'ha realitzat l'estudi de l'absorció a baixa temperatura per tal d'evitar la població tèrmica dels subnivells de l'estat fonamental i eliminar part de les vibracions tèrmiques degudes a la temperatura i amb la llum polaritzada, ja que aquest lantànid té un nombre parell d'electrons desaparellats,  $4f^{12}$ , i per tant les seves transicions òptiques presenten un comportament dicroïc.

En la figura 6.29 es mostra, l'absorció òptica polaritzada a baixa temperatura (6 K).

Les posicions energètiques dels diferents multiplets està d'acord amb el ja trobat amb altres matrius i la seva multiplicitat concorda bastant bé amb l'esperada, suposant un sol entorn pel tuli amb simetria puntual  $C_2$ . No obstant, ja es troba en la bibliografia, que aquest ió pot presentar pics d'origen vibrònic <sup>[77]</sup>, per tant, en alguns dels multiplets s'observen més pics dels esperats.

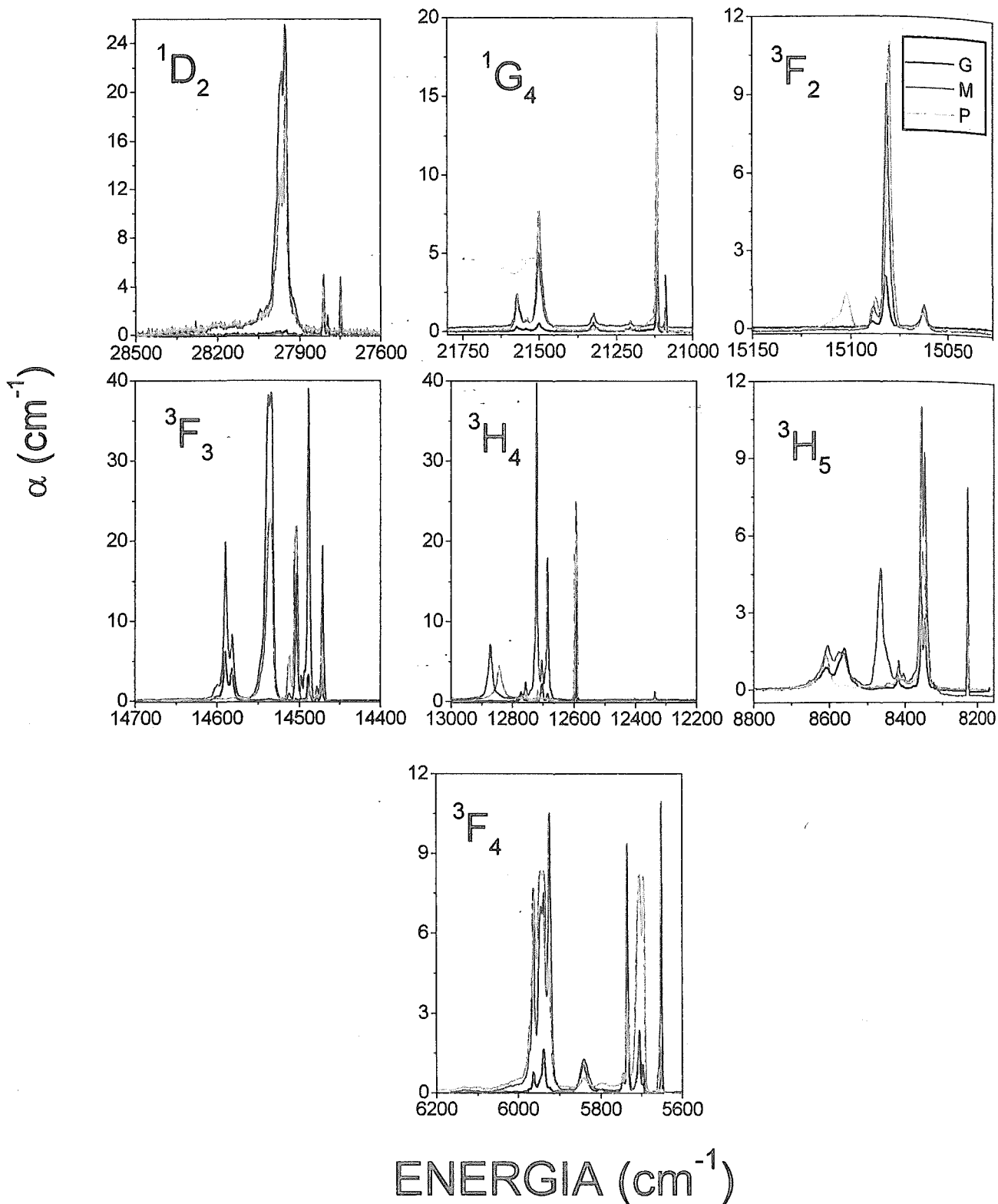


Figura 6.29- Absorció polaritzada de la mostra  $\text{TmC}$  a 6 K.

S'ha pogut determinar la posició energètica de 62 subnivells del Tm<sup>3+</sup> en el rang estudiat, que es resumeixen a la taula 6.29.

Taula 6.29- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) del Tm<sup>3+</sup> observats a 6 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

| $2S+1L_J$                   | Pol | Energia (cm <sup>-1</sup> ) | $2S+1L_J$                   | Pol | Energia (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----|-----------------------------|
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub> |     |                             |                             |     |                             |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub> | GM  | 5651.0                      | <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | GMP | 15063                       |
|                             | P   | 5695.0                      |                             | GMP | 15082                       |
|                             | P   | 5705.0                      |                             | GMP | 15089                       |
|                             | GMP | 5734.7                      |                             |     |                             |
|                             | GM  | 5742.0                      | <sup>1</sup> G <sub>4</sub> | GM  | 21088                       |
|                             | GM  | 5746.2                      |                             | GMP | 21116                       |
|                             | P   | 5795.0                      |                             | GM  | 21205                       |
|                             | GM  | 5839.9                      |                             | G   | 21219                       |
|                             | MP  | 5923.5                      |                             | GMP | 21324                       |
|                             | MP  | 5938.1                      |                             | GMP | 21498                       |
|                             | GM  | 5946.1                      |                             | GMP | 21542                       |
|                             | GMP | 5963.2                      |                             | GMP | 21569                       |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | GMP | 8228.5                      | <sup>1</sup> D <sub>2</sub> | GMP | 27749                       |
|                             | GMP | 8346.6                      |                             | GM  | 27796                       |
|                             | GMP | 8356.4                      |                             | GMP | 27811                       |
|                             | M   | 8403.6                      |                             | GMP | 27949                       |
|                             | GMP | 8417.5                      |                             | MP  | 27968                       |
|                             | GM  | 8465.4                      |                             | G   | 27975                       |
|                             | P   | 8550.2                      |                             | M   | 28092                       |
|                             | M   | 8567.6                      |                             |     |                             |
|                             | GM  | 8606.3                      |                             |     |                             |
|                             | P   | 8610.1                      |                             |     |                             |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | GMP | 12592                       |                             |     |                             |
|                             | P   | 12597                       |                             |     |                             |
|                             | GM  | 12685                       |                             |     |                             |
|                             | GM  | 12703                       |                             |     |                             |
|                             | P   | 12709                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 12720                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 12754                       |                             |     |                             |
|                             | G   | 12771                       |                             |     |                             |
|                             | P   | 12842                       |                             |     |                             |
|                             | MP  | 12871                       |                             |     |                             |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | GMP | 14471                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 14478                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 14488                       |                             |     |                             |
|                             | GM  | 14497                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 14503                       |                             |     |                             |
|                             | MP  | 14512                       |                             |     |                             |
|                             | MP  | 14533                       |                             |     |                             |
|                             | GMP | 14538                       |                             |     |                             |
|                             | GM  | 14581                       |                             |     |                             |

|    |       |
|----|-------|
| GM | 14590 |
| GM | 14601 |

En la bibliografia actual no s'ha trobat cap dada sobre les posicions energètiques del tuli en les matrius KREW.

Alguns dels multiplets mostren menys pics del que s'hauria d'esperar i d'altres presenten més pics. Aquest últims pics addicionals se'ls atribueix o bé un caràcter fotònic o bé un caràcter vibrònic.

El caràcter de la polarització dels diferents pics d'absorció òptica s'ha determinat mitjançant l'observació dels espectres experimentals; en aquest cas els càlculs de simulació del camp cristal·lí igual no s'han realitzat, i per aquest fet en alguns dels subnivells encara no se'ls hi pot concretar a quina representació irreductible se li associa.

Per tal d'estudiar aquesta posicions energètiques s'ha realitzat l'estudi de l'evolució tèrmica de l'absorció òptica de dos diferents multiplets,  $^3F_3$  i  $^3H_4$ ; es mostra a la figura 6.30 i 6.31. Per la polarització *M* i *G* s'han determinat a  $51\text{ cm}^{-1}$ ,  $81\text{ cm}^{-1}$  i  $123\text{ cm}^{-1}$  pics de possible origen fotònic; mentre que per la polarització *P* es troba el primer pic monofotònic a  $118\text{ cm}^{-1}$ .

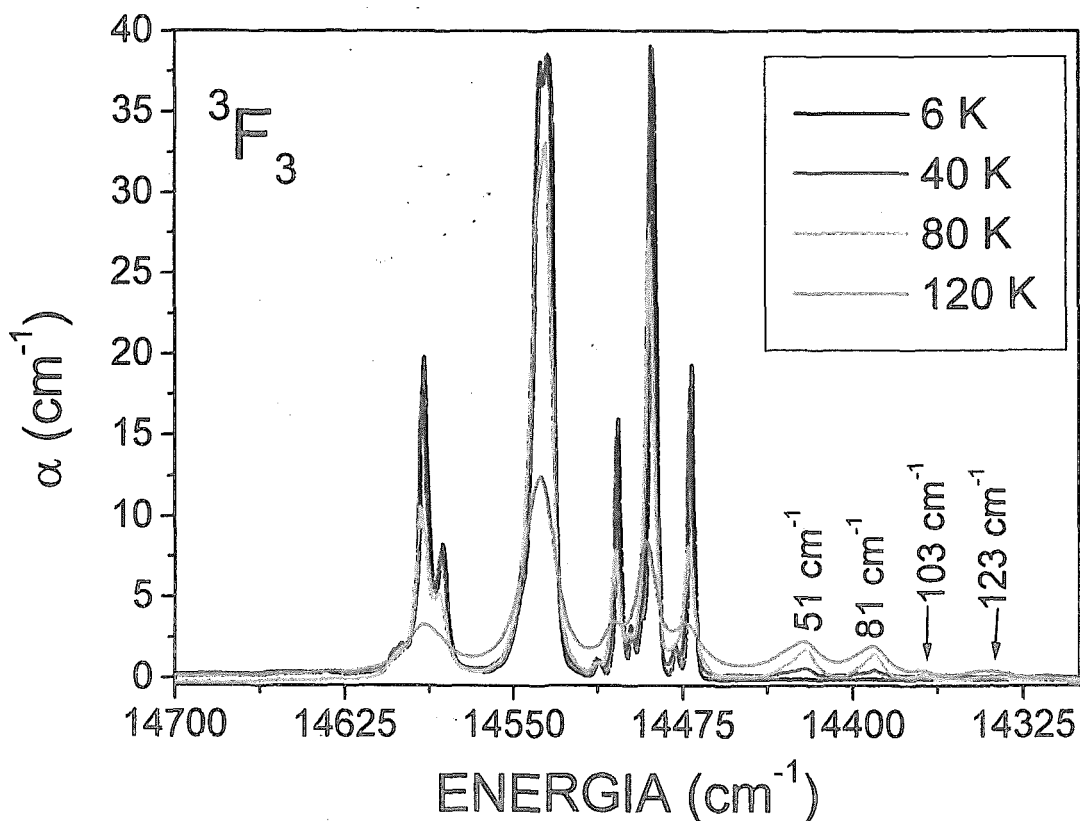


Figura 6.30- Evolució tèrmica de la transició  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$  amb la temperatura per la polarització *M* en la mostra TmC.

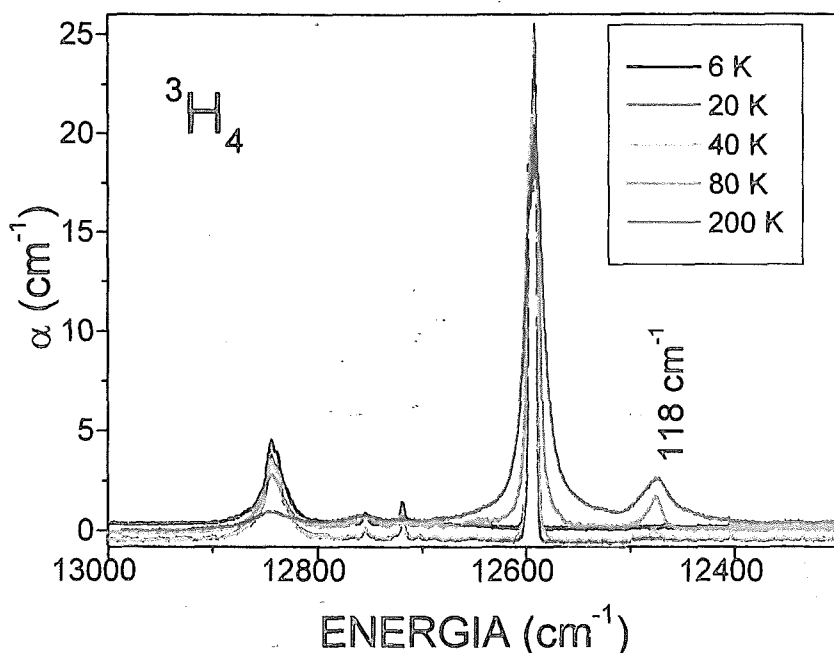


Figura 6.31- Evolució tèrmica de la transició  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  amb la temperatura per la polarització P en la mostra TmC.

### 6.6.2- Paràmetres fenomenològics de JO del KGW:Tm<sup>3+</sup>.

Amb els resultats dels espectres d'absorció amb llum no polaritzada i a temperatura ambient, s'ha aplicat la teoria Judd-Ofelt a la mostra TmC, amb  $[Tm^{3+}] = 16.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Per realitzar aquest càlcul s'assumeix l'existència d'un sol centre. La transició  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ , no entra dins el càlcul, ja que presenta una forta contribució magnètica dipolar, a més a més els multiplets  ${}^3F_3$  i  ${}^3F_2$ , s'han tractat com si sol fossin un multiplet perquè a temperatura ambient es troben solapats.

Els valors obtinguts es mostren a la taula 6.30.

Taula 6.30- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm<sup>3+</sup> dins la matriu KGW.

|               | $\Omega_2 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_4 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | $\Omega_6 \times 10^{20} \text{ (cm}^2\text{)}$ | RMS( $\Delta f$ ) |
|---------------|---|---|---|-------------------|
| G             | 0.04  | 0.07  | 0.09  | 3.2 %             |
| M             | 0.27  | 0.25  | 0.11  | 11.7 %            |
| P             | 0.12  | 0.32  | 0.09  | 16.4 %            |
| No polaritzat | 0.14  | 0.21  | 0.10  | 10.4 %            |

A la taula 6.31 es resumeixen els paràmetres Judd-Ofelt que caracteritzen el tulí en d'altres matrius LES.

Taula 6.31- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm<sup>3+</sup> en diferents matrius LES.

| Matriu   | $\Omega_2 \times 10^{20} (cm^2)$ | $\Omega_4 \times 10^{20} (cm^2)$ | $\Omega_6 \times 10^{20} (cm^2)$ | Ref. |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|
| LaF <sub>3</sub>                                     | 0.52                             | 0.59                             | 0.22                             | [27] |
| LiYF <sub>4</sub> (YLF)                              | 2.43                             | 1.08                             | 0.67                             | [78] |
| BaYbF <sub>8</sub>                                   | 1.2                              | 0.94                             | 1.2                              | [26] |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 4.0                              | 1.5                              | 0.6                              | [27] |
| YAlO <sub>3</sub> (YAP)                              | 0.67                             | 2.30                             | 0.74                             | [60] |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) | 0.89                             | 1.08                             | 0.68                             | [27] |
|  | 0.90                             | 0.70                             | 0.85                             | [27] |
| <b>KGW</b>   | <b>0.14</b>                      | <b>0.21</b>                      | <b>0.10</b>                      | *    |
| REVO <sub>4</sub> (RE=Y i Gd)                        | 13.0                             | 6.0                              | 0.082                            | [79] |

Com es pot observar, aquest paràmetres d'intensitat, JO del tuli són molt més menors que els propis dels altres lantànids, aquest efecte s'observa en el KGW, com en la majoria de les altres matrius LES. A partir dels paràmetres Judd-Ofelt determinats és possible fer calcular les forces d'oscil·lador teòriques i comparar-les amb les experimentals igual com s'ha fet amb els anteriors lantànids, aquestes forces d'oscil·lador en el tuli són d'un ordre de magnitud menor que en els altres lantànids. Es mostren a la taula 6.32 aquests valors pel tuli en la matriu KGW.

Taula 6.32- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Tm<sup>3+</sup> dins el KGW.

| $2S+1 L_J$  | $f_{ed,exp} \times 10^7$ | $f_{ed,teo} \times 10^7$ |
|---|--------------------------|--------------------------|
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                               | 1.77                     | 2.00                     |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub>                               | 5.38                     | 5.23                     |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub> + <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | 4.19                     | 3.92                     |
| <sup>1</sup> G <sub>4</sub>                               | 0.91                     | 2.12                     |
| <sup>1</sup> D <sub>2</sub>                               | 4.00                     | 4.26                     |

A partir d'aquest paràmetres s'han pogut calcular altres propietats teòriques de la luminiscència com són el temps de vida mitjana radiativa, els coeficients de distribució de la luminiscència i la probabilitat de transició radiativa dels diferents multiplets. Els resultats es troben a la taula 6.33.

Taula 6.33- Propietats radiatives teòriques del Tm<sup>3+</sup> dins el KGW.

| $\lambda$ (nm)  | ENERGIA (cm <sup>-1</sup> ) | A <sub>JJ'</sub> (s <sup>-1</sup> ) | $\beta_{JJ'}$ (%) | $\tau_{rad}$ ( $\mu$ s) |     |
|---|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----|
| <sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub> | 1453                        | 6880                                | 24.37             | 0.64                    | 265 |
| <sup>3</sup> F <sub>2</sub>                               | 756                         | 13227                               | 210.78            | 5.59                    |     |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub>                               | 744                         | 13440                               | 111.78            | 2.96                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub>                               | 651                         | 15370                               | 467.57            | 12.42                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                               | 507                         | 19703                               | 42.24             | 1.12                    |     |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                               | 448                         | 22334                               | 658.76            | 17.5                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 358                         | 27933                               | 2248.52           | 59.74                   |     |
| <sup>1</sup> G <sub>4</sub> → <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | 1575                        | 6347                                | 3.35              | 0.76                    | 229 |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub>                               | 1524                        | 6560                                | 8.64              | 1.98                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub>                               | 1178                        | 8490                                | 4.70              | 1.07                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                               | 780                         | 12823                               | 93.48             | 21.44                   |     |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                               | 647                         | 15454                               | 156.59            | 35.92                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 475                         | 21053                               | 169.09            | 38.79                   |     |
| <sup>3</sup> F <sub>2</sub> → <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | 46948                       | 213                                 | 0                 | 0                       | 467 |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub>                               | 4666                        | 2143                                | 0.69              | 0.32                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                               | 1544                        | 6476                                | 37.75             | 17.63                   |     |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                               | 1098                        | 9107                                | 74.47             | 34.79                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 680                         | 14706                               | 101.12            | 47.24                   |     |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 5181                        | 1930                                | 0.10              | 0.01                    | 198 |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                               | 1597                        | 6263                                | 33.49             | 6.63                    |     |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                               | 1124                        | 8894                                | 65.97             | 13.06                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 690                         | 14493                               | 405.20            | 80.27                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 2308                        | 4333                                | 6.70              | 1.87                    | 279 |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                               | 1436                        | 6964                                | 14.88             | 4.15                    |     |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 796                         | 12563                               | 336.45            | 93.97                   |     |
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub> | 3801                        | 2631                                | 0.99              | 2.53                    | 255 |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub>                               | 1215                        | 8230                                | 38.08             | 97.46                   |     |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | 1786                        | 5599                                | 13.64             | 100                     | 732 |

### 6.6.3- Mesures de les vides mitjanes del Tm<sup>3+</sup> dins la matriu KGW.

S'han estudiat les vides mitjanes experimentals a temperatura ambient de l'estat metaestable <sup>1</sup>G<sub>4</sub> enfront la concentració de Tm<sup>3+</sup>.

#### Dependència amb la concentració

El multiplet <sup>1</sup>G<sub>4</sub> s'excita a 475 nm i es recull l'emissió a 647 nm en el cas de la transició <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> i a 475 nm en la transició <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>. En l'estat <sup>1</sup>G<sub>4</sub> s'observa un decaïment exponencial simple en totes les mostres de diferents concentracions de Tm<sup>3+</sup> estudiades. S'observa una

reducció de la vida mitjana amb l'increment de concentració. Això és degut a la presència de mecanismes de transferència d'energia entre ions tuli. Els valors observats són de l'ordre dels observats en d'altres matrius cristal·lines. A la figura 6.32 es mostra gràficament la dependència de la vida mitjana experimental en relació amb la concentració i a la taula 6.34 es resumeixen els valors d'aquesta vida mitjana en altres matrius LES, valors trobats a la bibliografia.

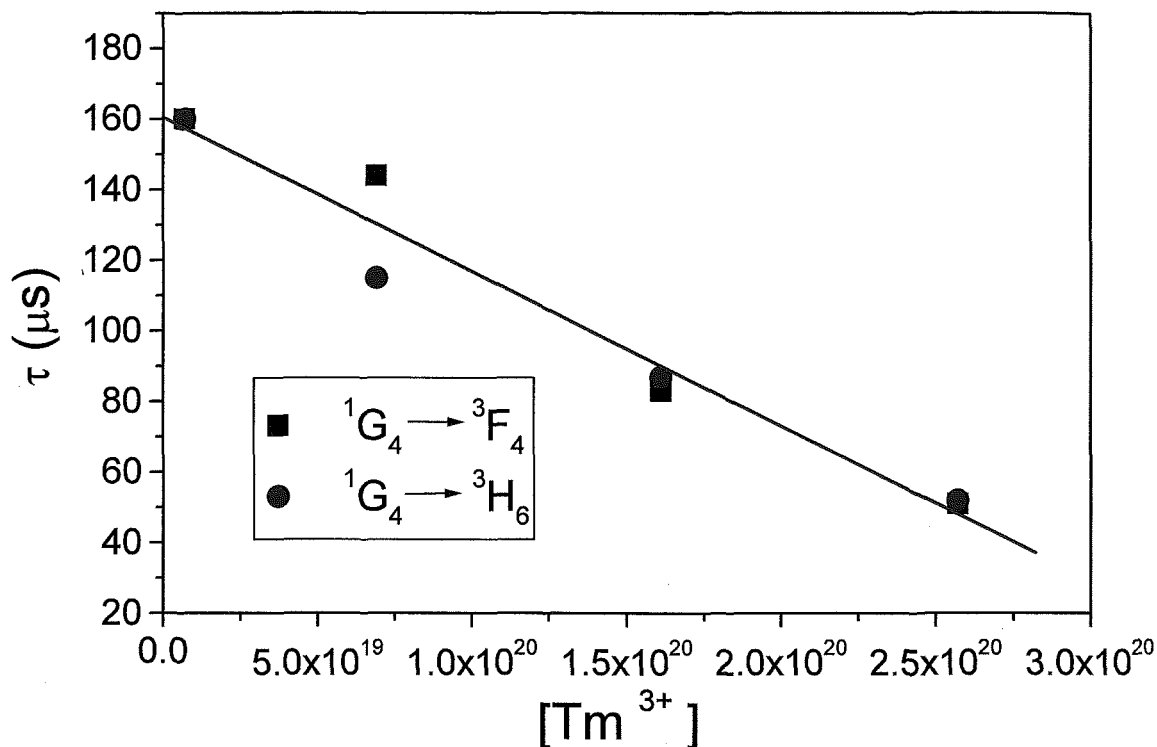


Figura 6.32- Dependència de les vides mitjanes a temperatura ambient del tuli per les diferents concentracions. Les línies són els ajustos empírics als valors experimentals.

Taula 6.34- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del  $\text{Tm}^{3+}$  en la matriu KGW i en altres matrius LES.\*  
 valors determinats en el present treball.

| Matriu   |           | $\tau(^1G_4)$ (μs) | Ref. |
|--|-----------|--------------------|------|
| LiYF <sub>4</sub> (YLF)                              | 1%        | 150                | [80] |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 0.5%      | 258                | [81] |
| YAlO <sub>3</sub> (YAP)                              | 5%        | 23                 | [82] |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) | 1%        | 70                 | [82] |
| LiNbO <sub>3</sub>                                   | 0.55%, RT | 103                | [83] |
| CaWO <sub>4</sub> (CWO)                              |           | 125                | [34] |
| <b>KGW</b>   | TmA, RT   | 160                | *    |



## 6.7- ESTUDI DE L'ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DEL $\text{Yb}^{3+}$ DINS LA MATRIU KGW.

El ió iterbi sol presenta un estat metaestable  $^2F_{5/2}$ . El ió  $\text{Yb}^{3+}$ , des del punt de vista de les seves aplicacions làser és un ió prometedor en làsers d'estat sòlid a la zona espectral IR ( $\cong 1 \mu\text{m}$ ).

El desenvolupament dels làsers basats en  $\text{Yb}^{3+}$  està limitat per les seves característiques d'absorció, la seva zona de bombeig es situa al voltant de 900-1000 nm (IR pròxim); en aquesta zona poden ser utilitzats els làsers de diode InGaAs, però són necessàries altes intensitats de saturació per obtenir condicions de bombeig òptimes dificultoses d'aconseguir amb aquest tipus de bombeig.

Gràcies a la seva estructura bi-nivell electrònica, no existeixen estats excitats superiors al  $^2F_{5/2}$ , aquest fet elimina la possibilitat de processos competitiu com serien l'ESA i els processos de *upconversion*, per tant s'eliminen possibles fonts de pèrdues d'energia en els processos làsers basats en l'ió  $\text{Yb}^{3+}$ . A causa del seu bombeig directe dins l'estat excitat i per les seves negligibles pèrdues no-radiatives, la generació de calor al material dopat amb iterbi és molt petita.

Les mostres d'iterbi són incolores perquè no tenim cap transició òptica en la zona del visible.

A més a més té altres avantatges en front els demés lantànids susceptibles de laserar en la zona la voltant de 1 micra, com que el temps de vida mitjana és bastant més llarg en l'iterbi que en els altres lantànids en cristalls matrius similars i presenta a més a més un reduït defecte quàntic entre absorció i emissió.

L'emissió radiativa de l'iterbi és la transició  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  amb una energia al voltant de 10000-11111  $\text{cm}^{-1}$  i amb una longitud d'ona de  $\lambda=900-1000$  nm. L'efecte làser de l'ió  $\text{Yb}^{3+}$  s'aconsegueix amb un esquema de quasi quatre nivells, gràcies al desdoblament dels estats múltiples  $^5F_{5/2}$  i el  $^2F_{7/2}$ . Són òptims, doncs, com a matriu del  $\text{Yb}^{3+}$ , aquells materials que garanteixen un desdoblament ampli degut al camp cristal·lí a l'estat  $^2F_{7/2}$  i un elevats coeficients de distribució de la luminiscència als components més elevats d'aquest multiplet.

Es troba en moltes matrius, l'iterbi  $\text{Yb}^{3+}$  com a ió sensitivitzador de l' $\text{Er}^{3+}$ . Això es deu a que l'erbi té absorcions dèbils a les zones possibles de ser bombejades per làser de diode, mentre que l'iterbi té una gran absorció en el rang de 900-1000 nm.

En les matrius tungstats estudiades en aquest treball, ja s'ha aconseguit l'acció làser a mode continu (CW) del KGW: $\text{Yb}^{3+}$ . L'any 1997 s'aconsegueix l'acció làser a temperatura ambient en mode continu del KGW: $\text{Yb}^{3+}$  a 1.025  $\mu\text{m}$ , 9756  $\text{cm}^{-1}$  amb el bombeig del làser de Ti:Zàfir i també del làser de diode <sup>[84]</sup>.

### 6.7.1- Absorció òptica de l' $\text{Yb}^{3+}$ en el KGW.

S'ha estudiat l'espectroscòpia del KGW dopat amb iterbi en les mostra amb un rang de concentració de l'ió iterbi,  $[\text{Yb}^{3+}] = 4.73 \times 10^{19} - 24.9 \times 10^{19}$  àtoms/cm<sup>3</sup>. Es resumeix i s'etiqueten les mostres a la taula 6.35.

Taula 6.35- Descripció de les mostres de  $\text{KGW}:\text{Yb}^{3+}$  que s'han estudiat espectroscòpicament.

| Etiqueta | % en solució | $[\text{Yb}^{3+}]$    | Fòrmula estequiomètrica                              |
|----------|--------------|-----------------------|--|
| YbA      | 1%           | $4.53 \times 10^{19}$ | $\text{KGd}_{0.993}\text{Yb}_{0.007}(\text{WO}_4)_2$ |
| YbB      | 3%           | $14.4 \times 10^{20}$ | $\text{KGd}_{0.977}\text{Yb}_{0.023}(\text{WO}_4)_2$ |
| YbC      | 5%           | $24.9 \times 10^{20}$ | $\text{KGd}_{0.961}\text{Yb}_{0.039}(\text{WO}_4)_2$ |

L'espectre realitzat a temperatura ambient i sense polaritzar en la mostra YbA, que es mostra a figura 6.33, mostra l'absorció característica de l'únic multiplet excitat de l'iterbi.

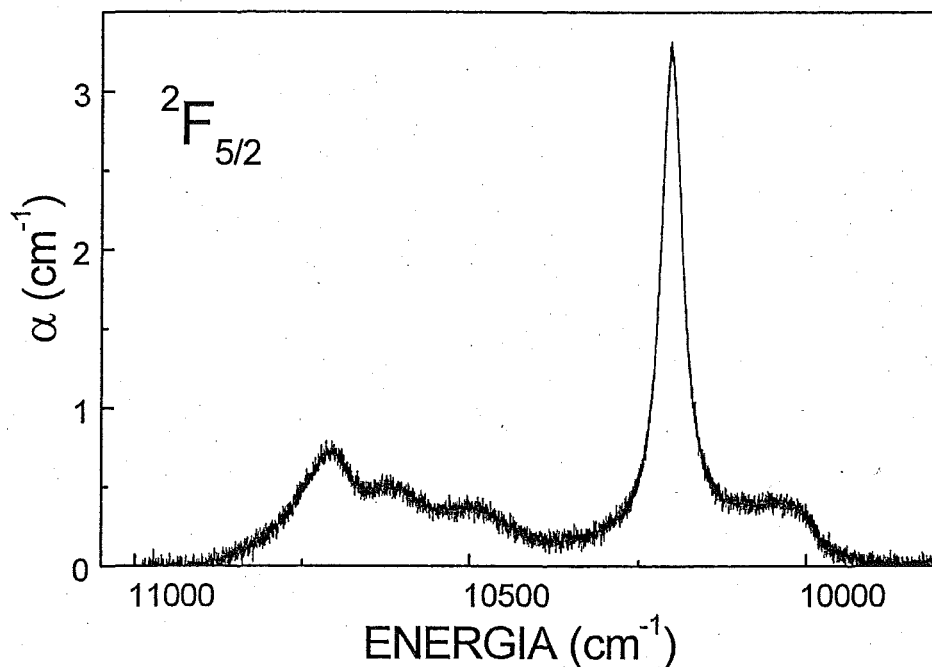


Figura 6.33- Absorció no polaritzada de la mostra YbA a temperatura ambient.

Com ja s'ha dit anteriorment, l'iterbi té un sol estat excitat, el  ${}^2F_{5/2}$ ; degut al simetria puntual del lloc de l'iterbi ( $C_2$ , com tots els anteriors dopatges) i el nombre imparell d'electrons de la capa mig plena,  $4f^{13}$ , el desdoblament esperat del terme és de tres doblets de Kramer.

Igual que en els anteriors dopatges, per tal de datar energèticament els subnivells Stark, s'han realitzat les mesures d'absorció òptica a baixa temperatura per tal de no provocar efectes

tèrmics que emmascarin aquesta posició. Es mostren els espectres polaritzats i a la temperatura de 5 K a la figura 6.34.

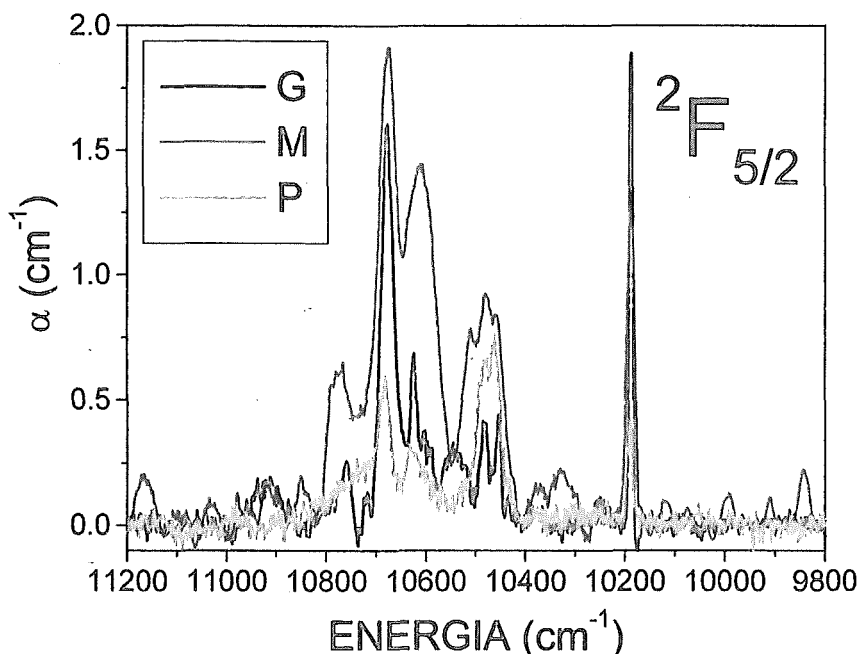


Figura 6.34- Absorció polaritzada de la mostra YbA a baixa temperatura (6 K).

Tot i que s'ha publicat, a partir dels resultats d'aquest treball, que la raó d'aquest pics extrems podria ser la presència de diferents llocs d'iterbi; actualment es creu que la raó més probable és que són pics deguts a la interacció electrò-fonó de la xarxa, interaccions molt habituals en aquest ió ja reportades en d'altres matrius [85,86,87,88]. I a més a més, degut a que el llarg d'aquest treball s'ha demostrat que totes els altres lantànids estudiats praseodimi, holmi, erbi i tuli, no presenten multiplicitat de llocs dins l'estructura.

A la taula 6.36 es mostra l'*splitting* de l'iterbi en la matriu KGW. Com en el cas de l'erbi que també es tenen nombre imparell d'electrons desaparellats, el nombre i la posició dels pics no varia amb la direcció de la polarització amb la qual es realitza la mesura, sinó que l'anisotropia queda reflectida per la diferent àrea d'absorció i diferent *FWHM* del pic. Per tant les tres transicions als tres diferents dobles de Kramer es donen en les tres polaritzacions, tot i que tindran diferents característiques, és a dir, diferent secció eficaç d'absorció.

Taula 6.36- Subnivells energètics (en  $cm^{-1}$ ) del  $Yb^{3+}$  observats a 6 K en la matriu  $KGd(WO_4)_2$ .

| $2S+1L_J$   | ENERGIA ( $cm^{-1}$ ) |
|-------------|-----------------------|
| $^2F_{7/2}$ | ---                   |
| $^2F_{5/2}$ | 10196                 |
|             | 10491                 |
|             | 10688                 |

### 6.7.2- Paràmetres radiatius del KGW:Yb<sup>3+</sup>.

A causa de la impossibilitat de calcular els paràmetres Judd-Ofelt de l'iterbi de la manera com s'ha fet en els altres lantànids, s'han intentat calcular els paràmetres radiatius de l'iterbi: probabilitat de transició radiativa i vida mitjana radiativa, a partir de l'expressió proporcionada per Weber l'any 1971 <sup>[89]</sup>,

$$A_{JJ'} = \frac{g_f 8\pi n^2 c}{g_i N \lambda^4} \Gamma \quad (\text{eq. 6.58})$$

On  $g_f$  i  $g_i$  són les degeneracions dels diferents multiplets, en aquest cas 4 i 3 respectivament,  $N$  és la concentració de l'ió actiu,  $n$  és l'índex de refracció i  $\Gamma$  és l'absorció òptica integrada. Per tant sabent les absorcions integrades per cada polarització, calculades a partir de l'absorció òptica a temperatura ambient de la mostra YbA, es pot calcular que  $A_{JJ'}$  és de 3911 s<sup>-1</sup> pel l'iterbi en el KGW, i això li proporciona una vida mitjana de 355 μs.

A la taula següent, veiem alguns dels valors de vides mitjanes de l'iterbi en diferents matrius significatives.

Taula 6.37- Vides mitjanes del Yb<sup>3+</sup> en la matriu KGW i en altres matrius LES.

| Matriu   |         | $\tau$ ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> ) (μs) | ref. |
|--|---------|---|------|
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) |         | 1080  | [90] |
| LiNbO <sub>3</sub>                                   | 1%      | 340   | [91] |
| CaWO <sub>4</sub> (CWO)                              |         | 3000  | [34] |
| <b>KGW</b>   | YbA, RT | 355   | *    |
| KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                    | 0.5 %   | 320   | [92] |
|  |         | 850   | [84] |
|  |         | 600   | [93] |

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Van Vleck J.H., *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 67.
- [2] Broer L.J.F., Gorter C.J. i Hoogschangen J., *Physica* **11** (1945) 231.
- [3] Görrler-Walrand i Binnemans, K. "Spectral intensities of f-f transitions" Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol 25.
- [4] Judd, B.R. *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- [5] Judd, B.R. *J. Chem Phys* **70** (1979) 4830.
- [6] Weber M.J., Matsinger B.H., Donlan V.L. i Surratt G.T. *Journal of Chemical Physics.* **57** (1972) 562.
- [7] Walsh B.M., Barnes N.P. i Dibartolo B. *Journal of Applied Physics.* **83** (1998) 2772.
- [8] Kaminskii, A.A. "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes" (1996) CRC Press Inc.
- [9] Inokuti M. i Hirayama F. *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1978.
- [10] Simons D.R., Faber A.J. i de Waal H. *Opt. Lett.* **20** (1995) 3203.
- [11] Takebe H., Yoshino K., Murata T., Morinaga K., Hector J., Brocklesby W.S., Hewak D.W., Wang J. i Payne D.N. *Applied Optics.* **36** (1997) 5839.
- [12] Nishida, Y. *IEEE Journal Of Quantum Electronics.* **34**, (1998) 1332.
- [13] Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Li L., Kutnetsov F.A. i Pavlyuk A.A. *Quantum Electronics* **26** (1996) 1.
- [14] Kaminskii A.A., Bagaev S.N. i Pavlyuk A.A. *Physica.Status.Solidi.A Applied.Research.* **151** (1995) K53.
- [15] Kuleshov N. V., Shinkevich A. S., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Danger T., Sandrock T. i Huber G. *Opt. Mater.* **5** (1996) 111.
- [16] Mironov, V.S. i Li, L.E. *Journal Of Alloys.And.Compounds.* **279** (1998) 83.
- [17] Zaldo C., Rico M., Cascales C., Pujol M. C., Massons J., Aguiló M, Díaz F. i Porcher P. *J. Phys. Condens Matter.* **12** (2000) 8531.
- [18] Savoini B, Muñoz Santiuste J.E i Gonzalez, R. *Physical.Review.B* **56** (1997) 5826.
- [19] De Mello-Donagá C., Meijerink A. i Blasse G., *J.Phys.Chem Sol.* **56** (1995) 673.
- [20] Weber M.J. *J.Chem. Phys.* **48** (1968) 4774.
- [21] Aumüller G.C., Kostler W., Grabmaier B.C. i Frey R. *J. Phys. Chem Solids* **55** (1994) 767.
- [22] Goldner P. i Auzel F. *J. Appl. Phys.* **89** (1996) 7972.
- [23] Kornienko A.A., Kaminskii A.A. i Dunina E.B. *Phys. Status Solidi b* **157** (1990) 267.
- [24] Leavitt R.P. i Morrison C.A. *J. Chem Phys.* **73** (1986) 749.
- [25] Adam J.A., Silbey W.A. i Gabbe D.R., *J. Lumin.* **33** (1985) 391.
- [26] Antipenko B.M. *Opt. Spektrosk.* **56** (1984) 72.
- [27] Morrison C.A. i Leavitt R.P. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Editat per K.A. Gschneidner. Jr. i L. Eyring. North Holland Publishing Company, (1982).
- [28] Reisfeld R. *Colloq. Int. CNRS* **255** (1976) 149.

- [29] Malta O.L., Gouveia E.A. i DeSa G.F. *J. Lumin.* **31/32** (1984) 225.
- [30] Dornauf H. i Heber J. *J. Lumin.* **22** (1980) 1.
- [31] Laroche M., Braud A., Girard S., Doualan J.L., Moncorge R., Thuan M., Merkle L.D. *J. Opt. Soc. Am. B* **16** (1999) 2269.
- [32] Lorenzo A., Bausà L.E., Voda M. i Garcia Sole J. *J. Phys. (France) IV* **4** (1994) C4-381.
- [33] Lorenzo A., Bausà L.E. i Garcia Sole J. *Physical.Review.B* **51** (1995) 16643.
- [34] Gaft M., Panczer G., Uspenky E. i Reisfeld R. *Mineralogical Magazine.* **63** (1999) 199.
- [35] Wegh R.T., Donker H., Meijerink A., Lamminmäki R.J. i Hölsä J. *Physical Review B.* **56** (1997) 13841.
- [36] Brixner L.H., Blasse G. *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 283.
- [37] Zhang X., Liu X.G., Jouart J.P. i Mary G. *Journal Of Luminescence.* **78** (1998) 289.
- [38] Zhang X., Liu X., Jouart J.P. i Mary G. *Chemical.Physics.Letters.* **287** (1998) 659.
- [39] Patel D.N., Reddy B.R. i Nashstevenson S.K. *Optical. Materials.* **10** (1998) 225.
- [40] Malinowski M., Piramidowicz R., Frukacz Z., Chadeyron G., Mahiou R. i Joubert M.F. *Optical Materials* **12** (1999) 409.
- [41] Martin I.R., Rodriguez V.D., Lavin V. i Rodriguez Mendoza U.R. *Journal of Alloys.and.Compounds.* **277** (1998) 345.
- [42] Reddy B.R.,Stevenson S.N., Venkateswasru P., *J. Opt. Soc. Am. B* **11** (1994) 923.
- [43] Kaminskii A.A. i Pavlyuk A.A. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* (1977) 482.
- [44] Kaminskii A.A., Butaeva T.I., Kevorkov A.M., Fedorov A.V., Petrosyan A.G., Gritsenko M.M. *Inorg.Mater. (USSR)* **12** (1976) 1238.
- [45] Kaminskii A.A., Butaeva T.I., Ivanov A.O.,Mochalov I.V., Petrosyan A.G., Rogov G.I,Fedorov V.A.. *Zh. Tekh. Fiz. Pis'ma* **2** (1976) 787.
- [46] Kaminskii A.A.,Shultze D., Hermoneit B., Sarkisov S.E., Li L., Bohm J., Reiche P., Ehlert R., Mayer A.A., Lomonov V.A, Balashov V.A. *Phys. Status Solidi (a)* **33** (1976) 737.
- [47] Sousa J.M., Salcedo J.R. i Kuzmin V.V. *Applied.Physics.B Lasers.and.Optics.* **64** (1997) 25.
- [48] Johnson L.F.i Guggenheim H.J. *IEEE. J.Quantum Electron.* **10** (1974) 442.
- [49] Kaminskii A.A., Pavlyuk A.A., Butaeva T.I., Fedorov K.N., Balashov I.F., Berenberg V.A. i Lyubchenko V.V. *Izv.Akad.Nauk.Sssr Neorgan Mat.* (1977) 1541.
- [50] Kaminskii A.A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15** (1979) 1028.
- [51] Moine B., Brenier A. i Pedrini C. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **25** (1989) 88.
- [52] Tkachuk A.M., Khilko A.V. i Petrov M.V. *Opt. Spektrosk.* **58** (1985) 91.
- [53] Tkachuk A.M. "Spectroscopy of Crystals". Ed. By A.A. Kaplayanskii (Nauka, Leningrad, 1985).
- [54] Antipenko B.M. i Yu. V. Tomachevich. *Opt. Spektrosk.* **44** (1978) 272.
- [55] Lorenzo A., Bausa L.E., Garcia J.A.S. i Sole, J.G. *Journal of Physics. Condensed. Matter.* **8** (1996) 5781.
- [56] Stevens S.B., Morrison C.A., Allik T.H., Rheingold A.L. i Haggerty B.S. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7386.
- [57] Heuman E., Ledig M., Ehrh D., Seeber W., Duczynski E.W., Heide H. J.V.D. i Huber, G. *Applied.Physics.Letters.* **52** (1988) 255.

- [58] Payne S.A., Smith L.K. i Krupke W.F. *Journal of Applied Physics*. **77** (1995) 4274.
- [59] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V., Mikhailov V.P., Kornienko A.A., Dunina E.B., Hartung S., Huber G. J. *Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 1205.
- [60] Weber M.J. *Phys. Rev.* **157** (1968) 262.
- [61] Hubert S., Meichenin D., Zhou B.W., i Auzel F. *J. Lumin.* **50** (1991) 7.
- [62] Macfarlane R.A. "Advanced Solid-State lasers" Ed. by L.L.Chase i A.A. Pinto (OSA, Washington, D.C. 1992).
- [63] Weber M.J., Varitimos T.E., Matsinger B.H. *Phys. Rev. B* **8** (1973) 47.
- [64] Kaminskii A.A., Kornienko A.A. i Chernatov M.I. *Phys. Status Solidi (b)* **134** (1986) 717.
- [65] Dominiak-Dzik G., Golab S., Pracka I. i Ryba-Romanowski W. *Appl. Phys.* **A58** (1994) 551.
- [66] Tkachuk A.M., Petrov M.V. *Opt. Spektrosk.* **45** (1978) 147.
- [67] Li C., Guyot Y., Linares C., Moncorge R. i Joubert M.F. OSA. Proceedings on Advanced Solid State Lasers, edited by A.A. Pinto i T.Y. Fan (Optical Society of American. Washington DC 1993).
- [68] Renfro G.M., Windscheif J.C., Sibley W.A. i Belt R. *J. Lumin.* **22** (1980) 51.
- [69] Kaminskii A.A., Sobolev B.P., S.E. Sarkisov, G.A. Denisenko, V.V. Ryabchenkov, V.A. Fedorov i T.V. Uranova. *Inorg. Mater.* **18** (1982) 402.
- [70] Brenier A. *Chemical Physics Letters*. **290** (1998) 329.
- [71] Kaminskii A.A., Ivanov A.I., Sarkisov S.E. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **71** (1976) 984.
- [72] Luo L.G., Tee T.J. i Chu P.L. *Journal of the optical society of America B Optical Physics*. **15** (1998) 972.
- [73] Lupei A., Lupei V., Georgescu S., Ursu I. Zhekov V.I., Murina T.M. i Prokhorov A.M. *Phys. Rev B*. **16** (1990) 10923.
- [74] Ryba Romanowski, W., Golab, S., Sokolska, I., Dominiak Dzik, G., Zawadzka, J., Berkowski, M., Fink Finowicki, J. i Baba, M. *Applied Physics B Lasers and Optics*. **68** (1999) 199.
- [75] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev S.N. i Ueda K. *Optical Review*. **4** (1997) 309.
- [76] Kaminskii A.A., Li L., Butashin A.V., Mironov V.S., Pavlyuk A.A., Bagayev Sn i Ueda, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters*. **36** (1997) L107.
- [77] Ellens A., Schenker S., Meijerink A. i Blasse G. *Journal of luminescence* **69** (1996) 1.
- [78] Dulick M., Faulkner G.E., Cockroft N.J. i Nguyen D.C. *J. Lumin.* **48-49** (1991) 517.
- [79] Ohta K., Saito H., Obara M i Djeu N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1651.
- [80] Manaa H., Wiedemann V, Moncorgé R., Koselja M., Souriau J.C., *J. Phys. IV, Colloque C 4* (1994) 501.
- [81] Martin I.R., Goutaudier C., Guy S., Guyot Y., Boulon G. i Cohen-Adad M.T. *Physical Review B-Condensed Matter* **60** (1999) 7252.
- [82] Heine F., Ostroumov V., Heumann E., Jensen T., Huber G., Chai B.T.H., OSA *Proc. Adv. Solid-State Lasers* **24** (1995) 77.
- [83] Tesis doctoral M.L. Nuñez U.A.M. (1995)

- [84] Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Shcherbitsky V.G., Mikhailov V.P., Heumann E., Jensen T., Dening A. i Huber, G. *Applied Physics B Lasers And Optics*. **64** (1997) 409.
- [85] Hehlen M.P., Kuditcher A., Rand S.C. i Tischler M.A. *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4886.
- [86] Lupei A., Enaki V., Lupei V., Presura C. i Petraru A. *Journal of Alloys and Compounds*. **275-277** (1998) 196.
- [87] Lupei A., Lupei V., Enaki V., Presura C. i Petraru A. *Spectrochimica Acta Part A* **55** (1999) 773.
- [88] Acevedo R., Tanner P.A., Meruane T. i Poblete V. *Physical Review B*, **54** (1996) 3976.
- [89] Weber M.J. *Phys. Rev. B*. **4** (1971) 9
- [90] DeLoach L. D., Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L. i Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.* **29** (1993) 1179.
- [91] Cantelar E., Cussó F. *Appl. Phys. B* **69** (1999) 29.
- [92] Métrat G., Boudelle M., Muhlstein N., Brenier A. i Boulon G. *Journal of Crystal Growth* **197** (1999) 883.
- [93] Kulezhov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V., Mikhailov V.P. i Huber G. *Opt. Lett.* **22** (1997) 1319.



Les conclusions més rellevants que extraiem del present treball són les següents:

- El  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$  és un solvent adequat per el creixement del material  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  i també per les seves substitucions amb ions lantànids. S'ha delimitat la composició del binari solut-solvent que permet obtenir monocristalls de les característiques i de la fase desitjades. La relació solut/solvent idònia per dur a terme els corresponents creixements és de 10-15% molar solut /90-85 % molar solvent.
- Amb les caracteritzacions dels coeficients de distribució dels diferents dopatges a través de les anàlisis per EPMA, s'ha pogut constatar la facilitat de dopar aquest material amb lantànids, assolint amb tots els dopatges estudiats uns coeficients de distribució alts.
- S'ha assolit realitzat un coneixement exhaustiu de l'estructura del KGW. S'ha resolt l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X de monocristall, determinant en detall les distàncies interatòmiques i els diferents entorns dels cations de l'estructura. Aquest estudi ha servit de base, per un posterior estudi qualitatiu que ens relaciona les cares presents de la morfologia dels monocristalls obtinguts amb la seva estructura, ajudant-nos de la teoria dels PBCs.
- Els monocristalls obtinguts amb la metodologia de creixement aplicada, TSSG-slow cooling amb els paràmetres de creixement descrits en el present treball, presenten un grau de perfecció i qualitat cristal·lina òptimes per les possibles aplicacions tècniques i tecnològiques posteriors. En resum, la metodologia de creixement descrita i estudiada en el present treball, descriu una forma òptima i econòmica d'obtenir aquests materials amb la qualitat desitjada.
- S'ha caracteritzat tèrmicament la matriu, descrivint el tensor tèrmic de dilatació lineal. Aquests valors són importants en el moment d'inserir el KGW en un dispositiu làser, on estarà sotmès a un procés de calentament sota el procés de bombeig. El fet de tenir una marcada anisotropia, donada per la seva naturalesa monoclínica, fa molt útil i necessari aquest tipus d'anàlisis.
- Al igual que la seva caracterització tèrmica, s'ha fet un estudi exhaustiu de les seves característiques òptiques. S'ha delimitat la seva banda de transparències, la que ens assegura una transparència a les zones espectrals utilitzades per bombeig i emissió posterior.

- La caracterització del tensor òptic, situant els seus eixos òptics principals respecte els eixos cristal·logràfics a temperatura ambient, ens ha permès realitzar estudis posteriors de absorció òptica polaritzada amb la llum polaritzada paral·lela en aquestes direccions característiques del cristall. A més a més, donada la seva naturalesa monoclínic, s'ha caracteritzat com aquest tensor òptic rotar al llarg de l'espectre.

- La caracterització espectroscòpica dels diferents lantànids introduïts com a dopatge, permet estudiar la seva absorció òptica, delimitar quines poden ser les seves possibles fonts de bombeig i en quines condicions. El estudi de les emissions, ens dóna la base per saber quines són les possibles emissions làsers que podem esperar del KGW:Ln<sup>3+</sup>. I els diferents estudis de Judd-Ofelt, vides mitjanes i processos no radiatius, ens permeten preveure les característiques d'aquestes emissions làser, coneixent les seves vides mitjanes ens permet saber quins són els estats més susceptibles de bombejar i la possible eficiència quàntica en el procés de bombeig.

Es conclou d'aquest estudi, que el KGW:Ln<sup>3+</sup>, presenta gran potencialitat de ser laserat en un ampli rang espectral des d'emissions visibles i infraroges, i un rang ampli de bombeig cobert per els sistemes de bombeig existents i utilitzats en l'actualitat.

- Per tant, en resum, el KGW és una matriu làser d'estat sòlid que presenta unes bones característiques fisico-químiques com matriu per làser d'estat sòlid i el seu dopatge amb Ln<sup>3+</sup>, dóna a priori un ampli rang d'obtenció de radiació làser.