

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

Entorn del gadolini

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

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

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

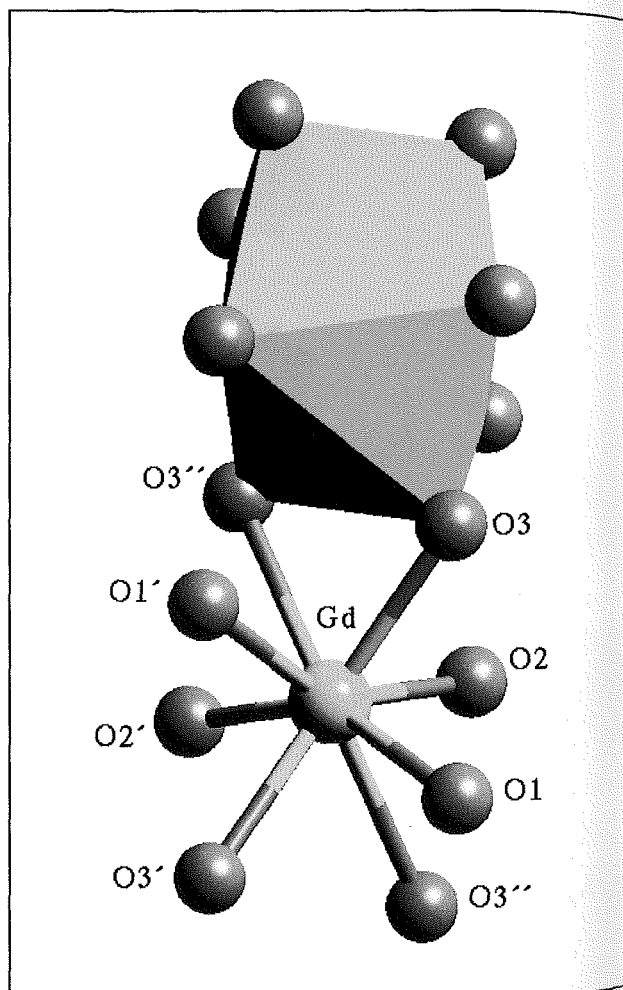


Figura 3.6- Figura de coordinació del gadolini.

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

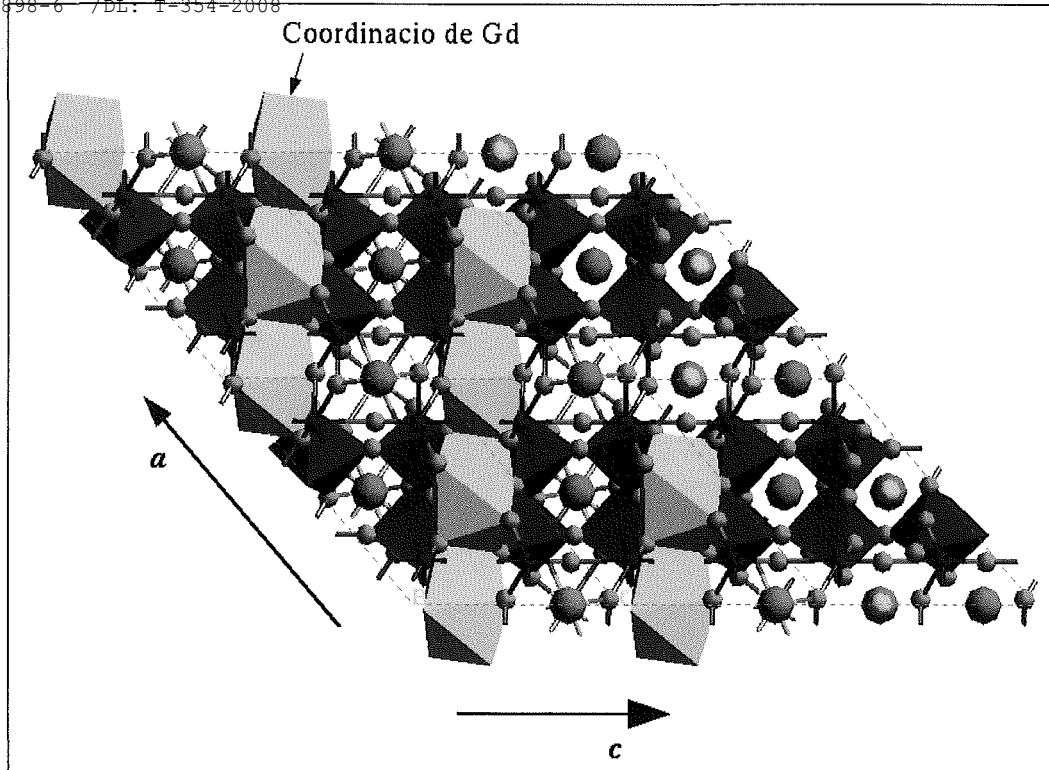


Figura 3.7- Cadenes de políedres de coordinació del gadolini al llarg de la direcció cristal·logràfica [101].

Entorn del potassi

El catió K^+ també ocupa les posicions $2(C_2)$ igual que el Gd^{3+} . Presenta una coordinació de dotze oxígens al voltant, a les distàncies $d(K-O)$: 2.796 (13)-3.309 (12) Å. Aquest políedre de coordinació té forma d'icosàedre distorsionat (es mostra a la figura 3.8).

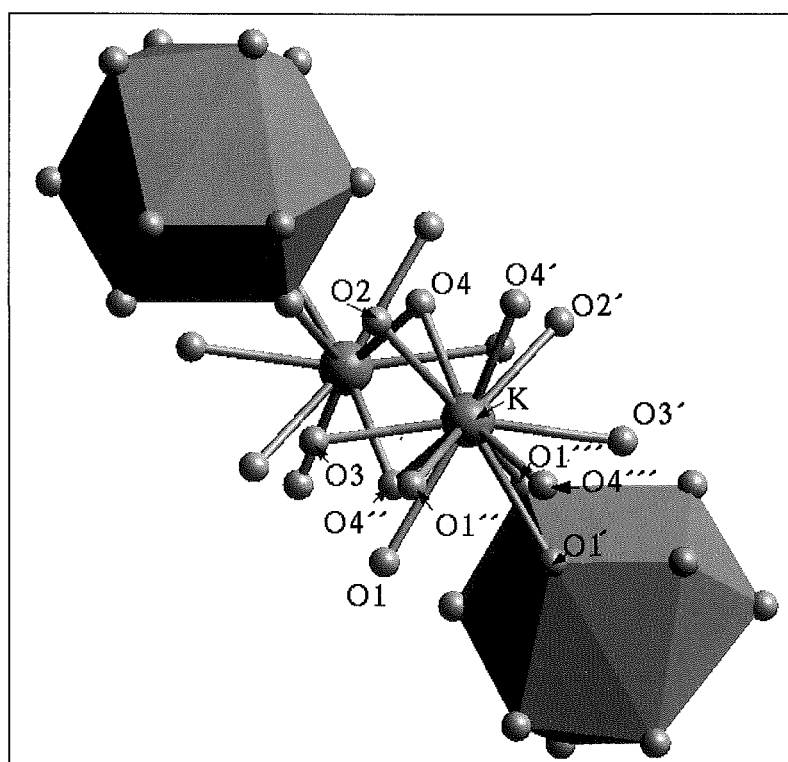


Figura 3.8- Políedre de coordinació del catió potassi.

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

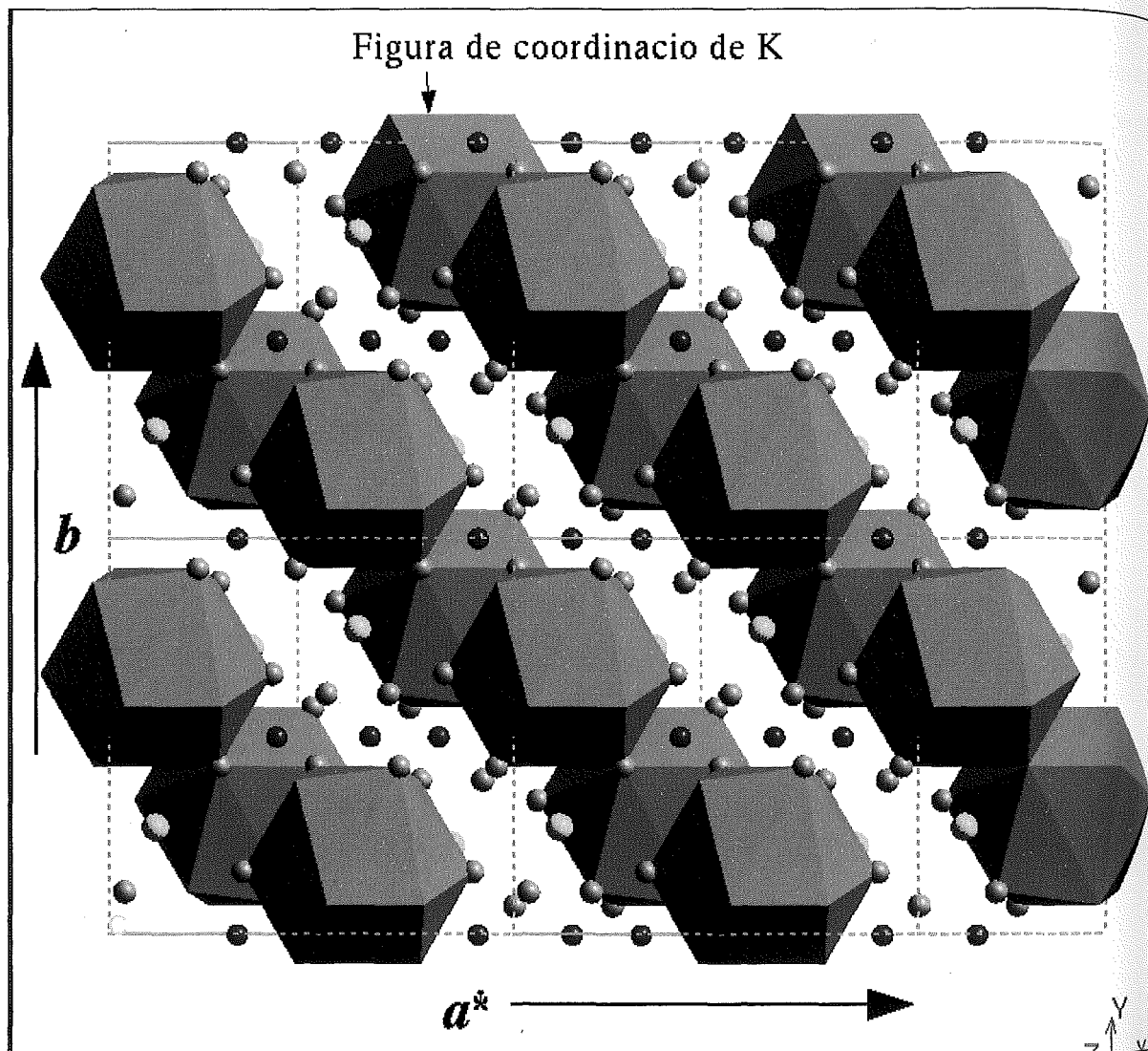


Figura 3.9- Projecció paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica on es veu l'entramat format per les figures de coordinació del catió potassi.

Relació entre les figures de coordinació

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

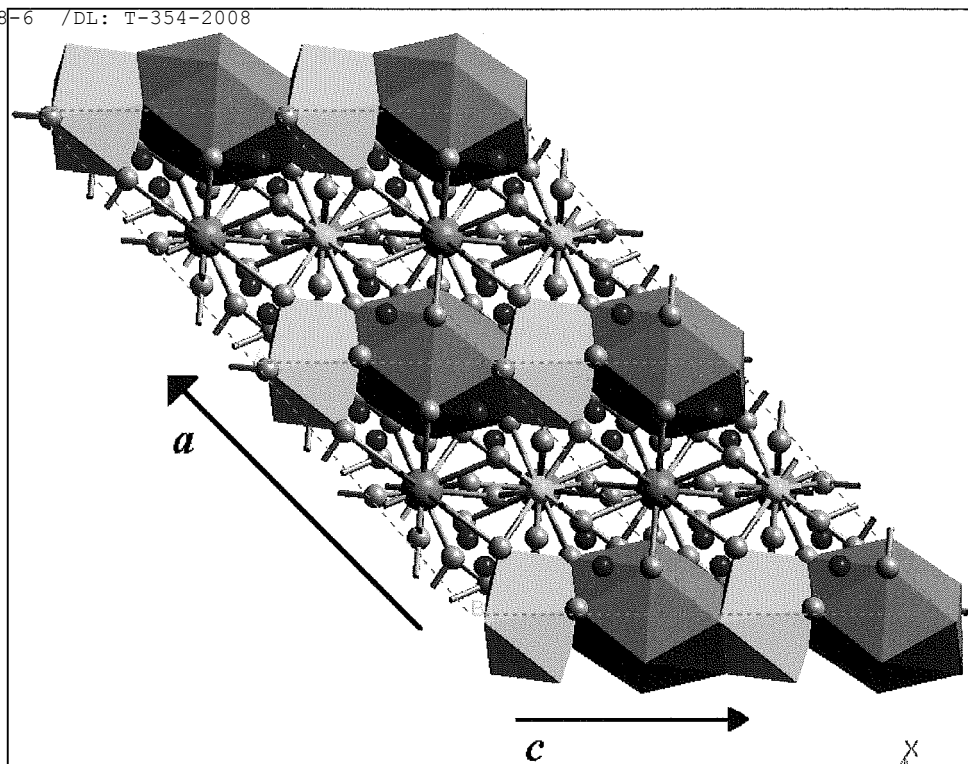
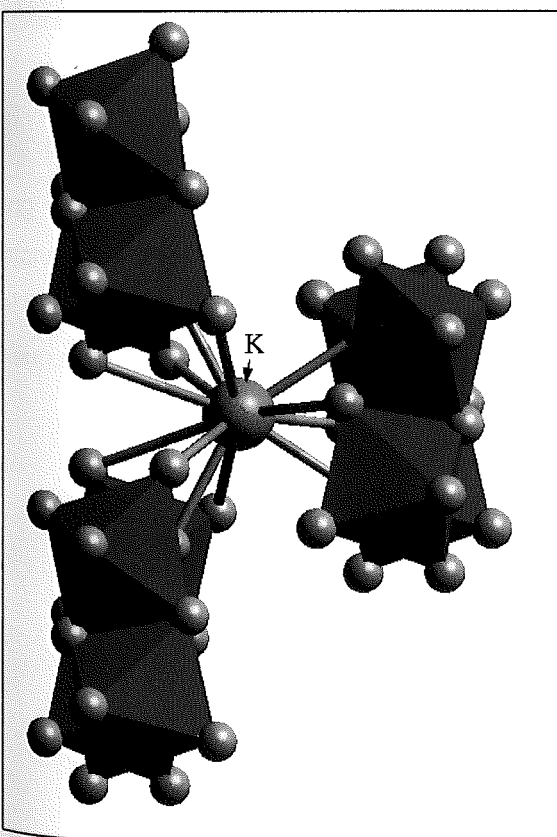


Figura 3.10- Projecció paral·lela a la direcció **b** cristal·logràfica on es veu la cadena formada pels polèdres de coordinació dels ions potassi i gadolini al llarg de la direcció **c** cristal·logràfica.



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

Figura 3.11- Projecció paral·lela a la direcció **c** cristal·logràfica on es veu la disposició de l'entorn del catió potassi en relació amb els octàedres de coordinació del W^{6+} .

3.3- MORFOLOGIA DEL KGW.

Hàbit cristal·lí

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

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

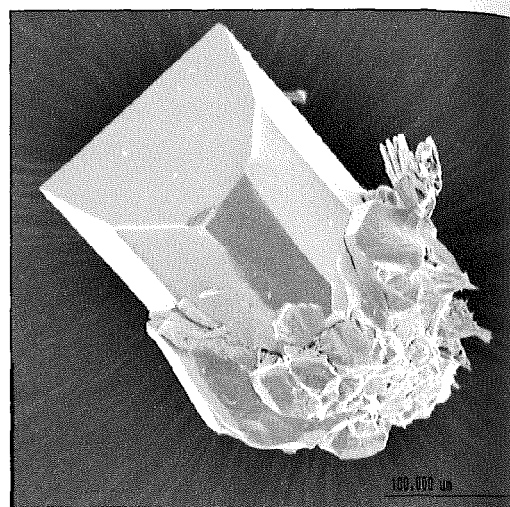
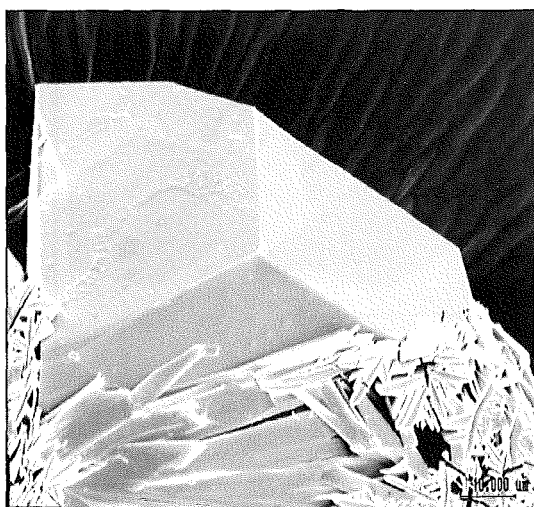


Figura 3.12- Hàbit cristal·lí del KGW sense dopar.

Morfologia de creixement

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

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

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

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

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

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

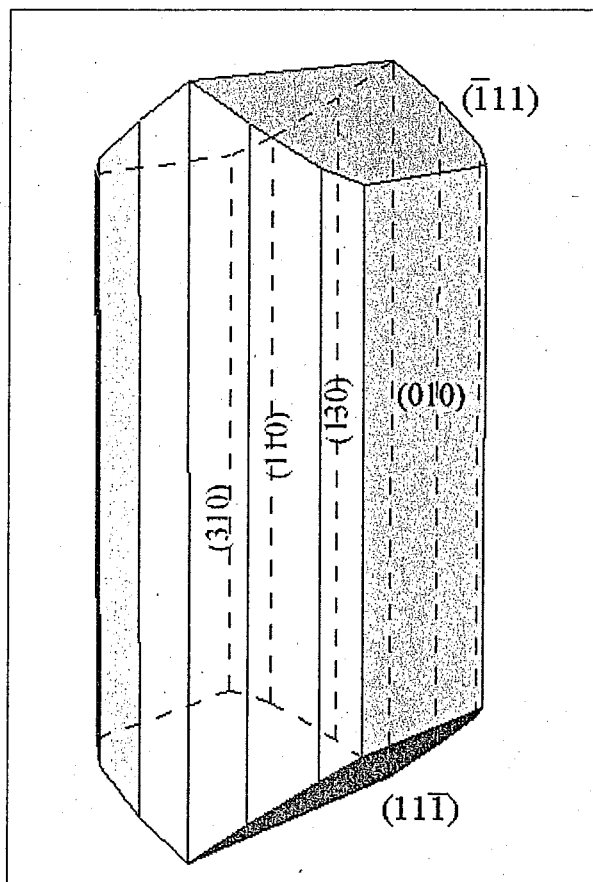


Figura 3.13- Esquema de la morfologia de creixement del KGW sense dopar.

Relació d'estructura atòmica amb la morfologia: PBCs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISBN: 978-84-691-1898-7 / PL: T-354-2008

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

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

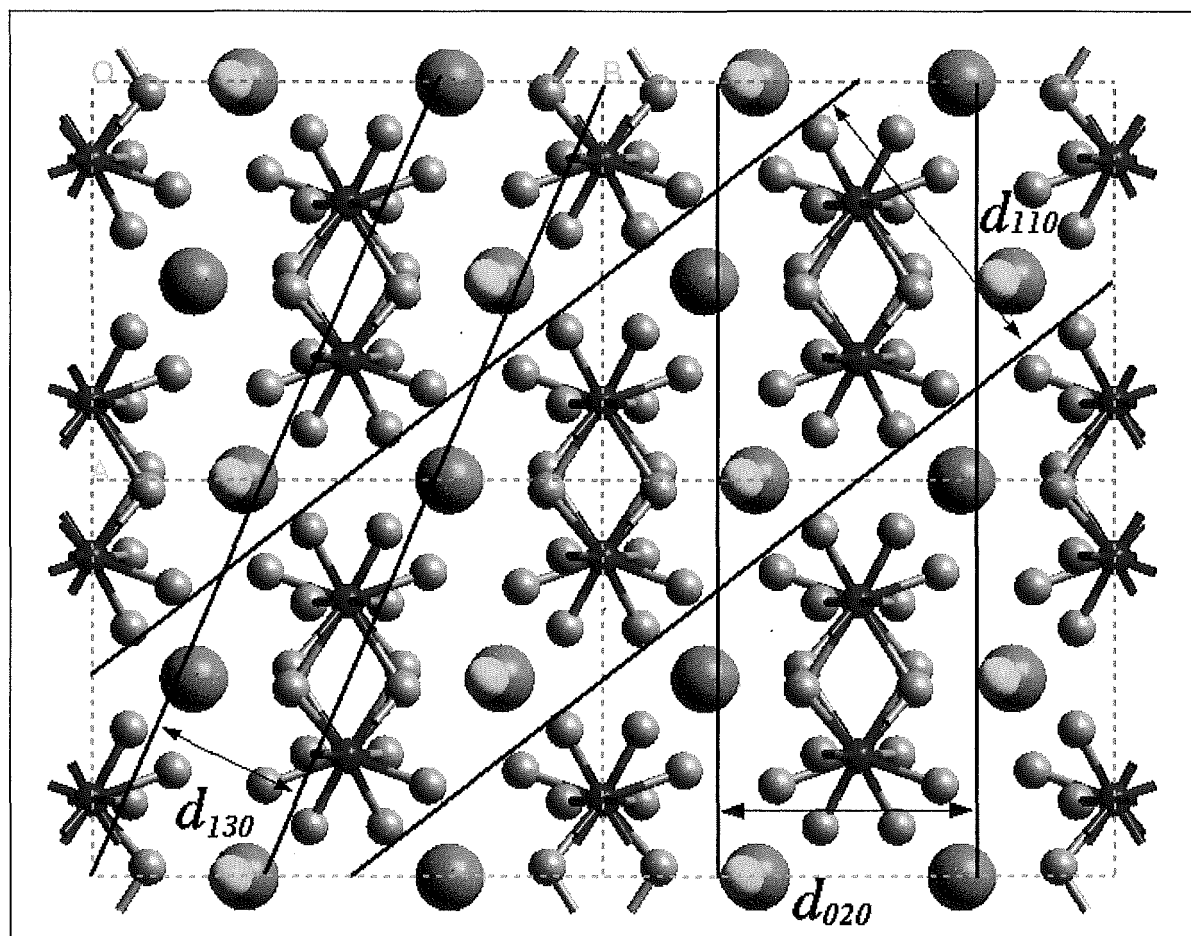


Figura 3.14- Projecció paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica.

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

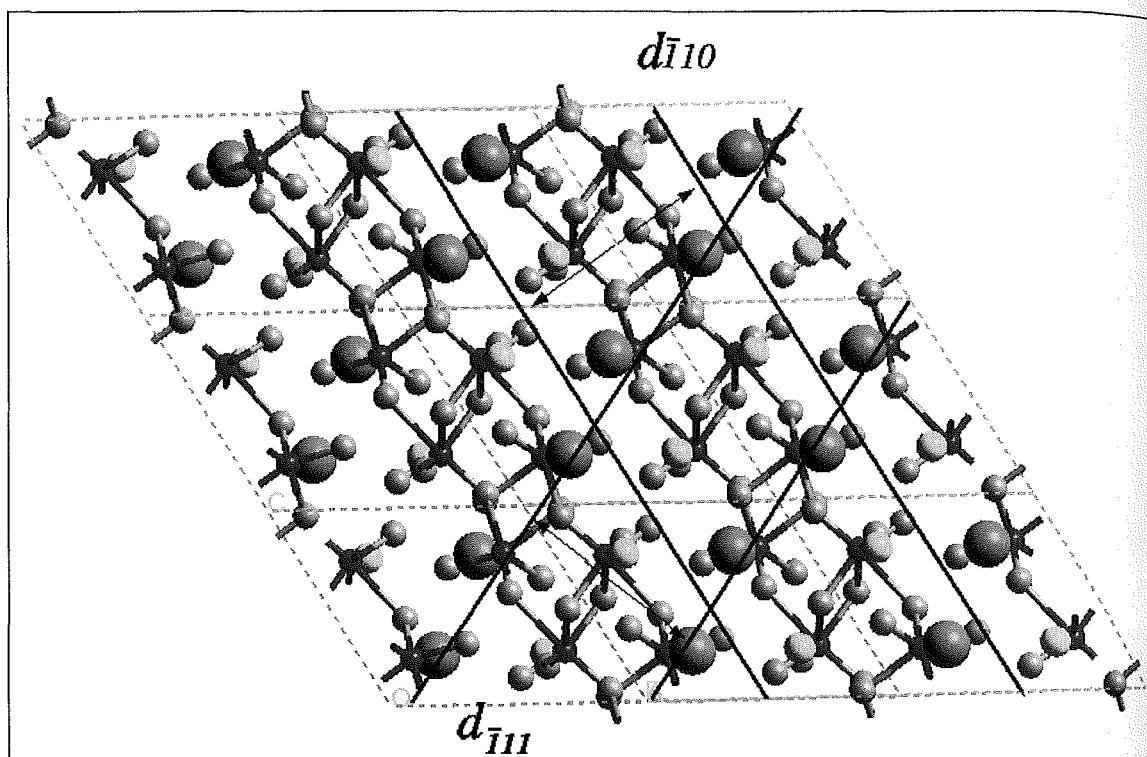


Figura 3.15- Projecció de l'estructura del KGW perpendicular a la cara $[\bar{1}\bar{1}0]$.

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

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

Resum i conclusions de l'estudi morfològic

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

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

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

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

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

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

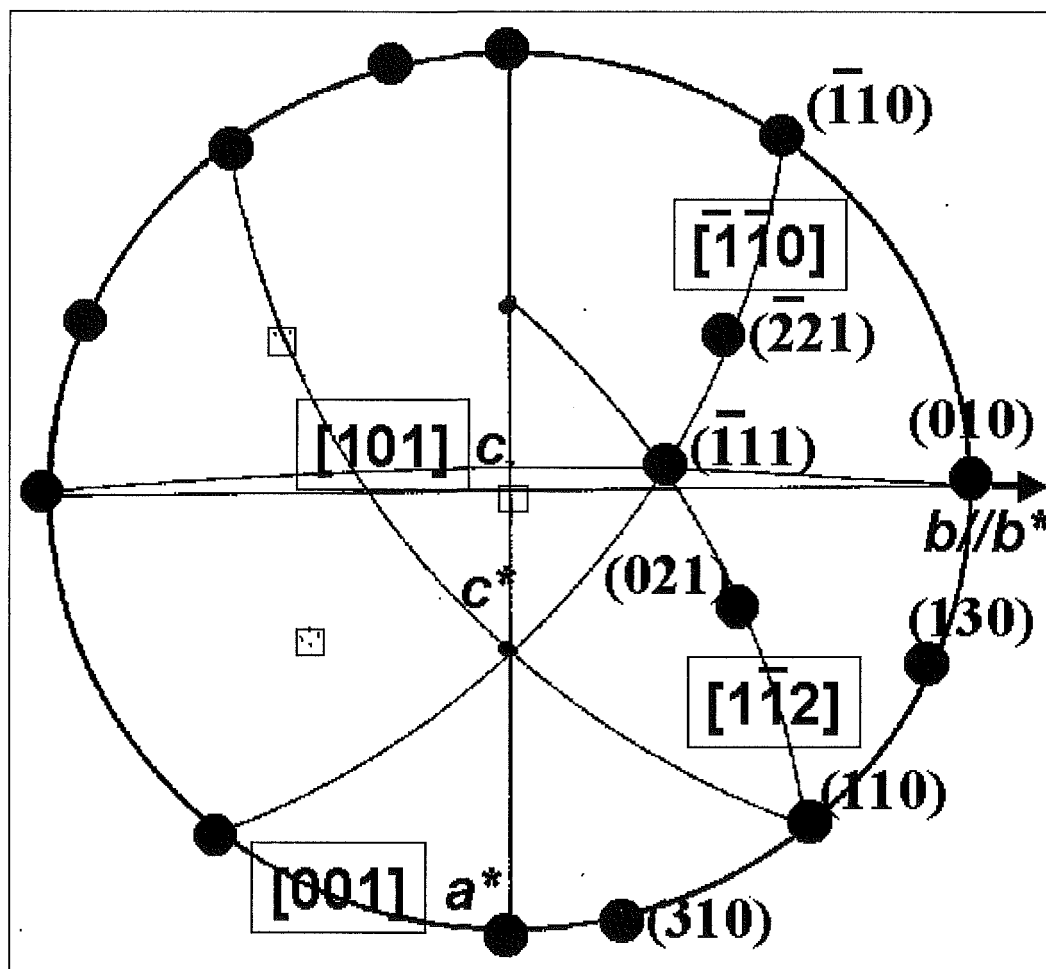


Figura 3.16- Projecció estereogràfica on es representen els PBCs i les principals direccions del KGW.

3.4- EFECTES DEL DOPATGE AMB LANTÀNIDS.

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

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

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

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

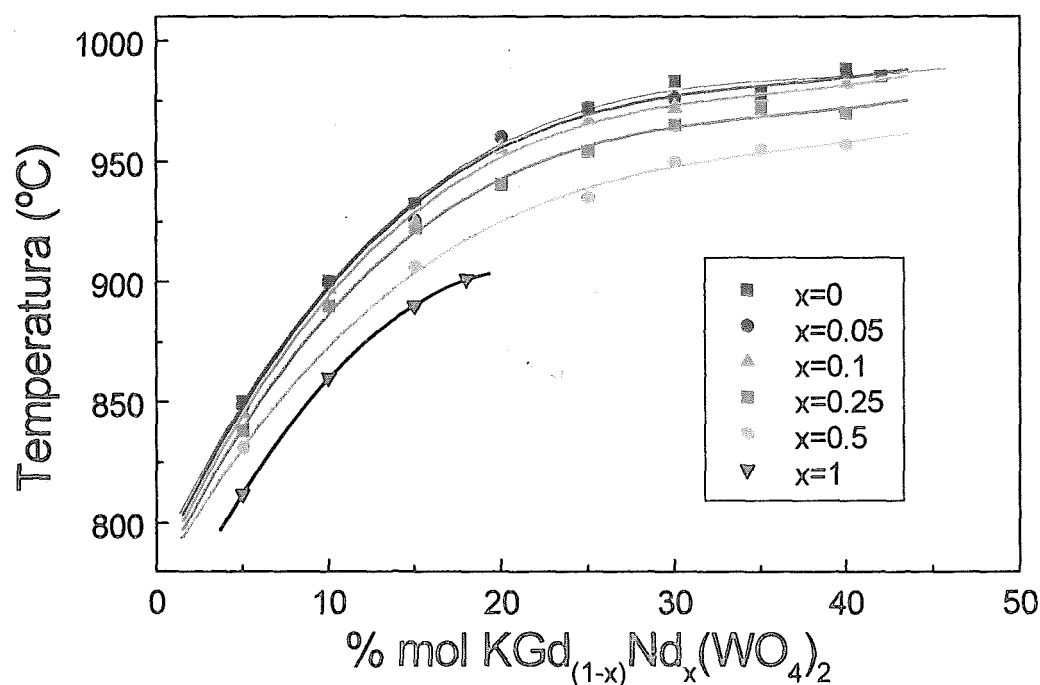


Figura 3.17- Corbes de solubilitat dels sistemes binaris K₂W₂O₇- KGd_{1-x}Nd_x(WO₄)₂ amb x= 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 i 1.

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

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

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

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

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

3.4.2- Anàlisis quantitativa dels Ln³⁺ en el KGW.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

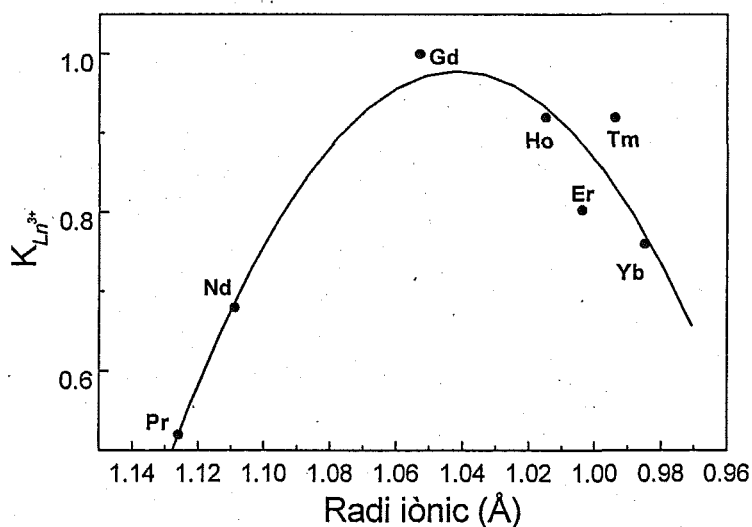


Figura 3.18- Coeficient de distribució dels Ln³⁺ en el sistema binari KGW:Ln³⁺-K₂W₂O₇ respecte el seu radi iònic.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

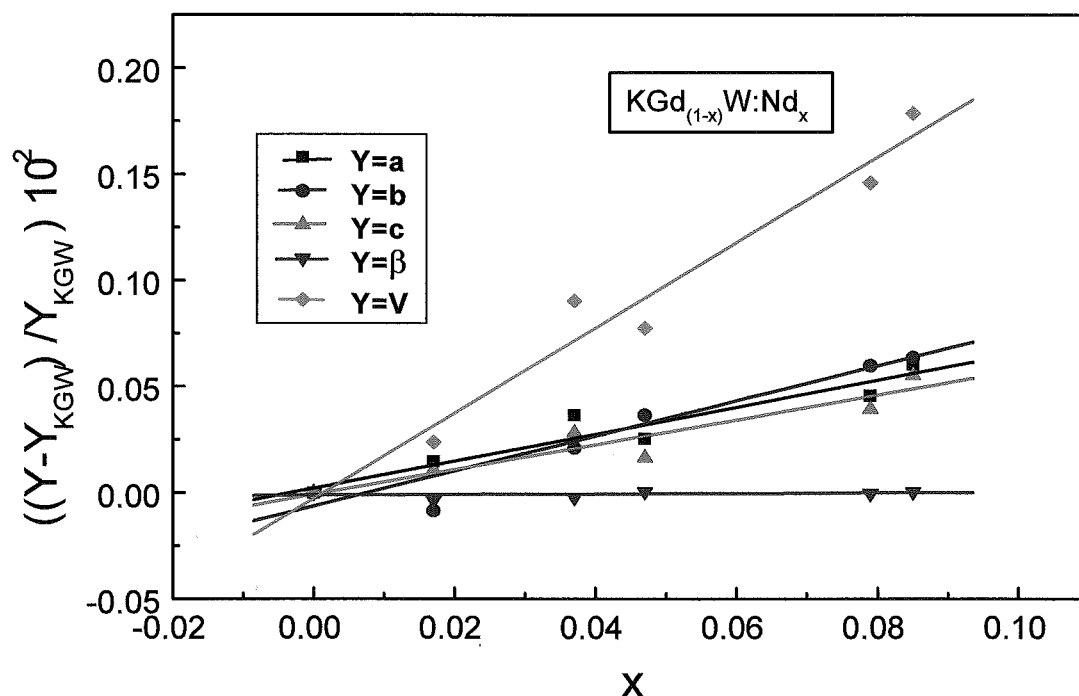


Figura 3.19- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics en relació a l'augment de substitució del gadolini pel neodimi en el KGW.

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

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

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

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

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

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

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

Hàbit cristal·lí

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

Morfologia de creixement

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

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

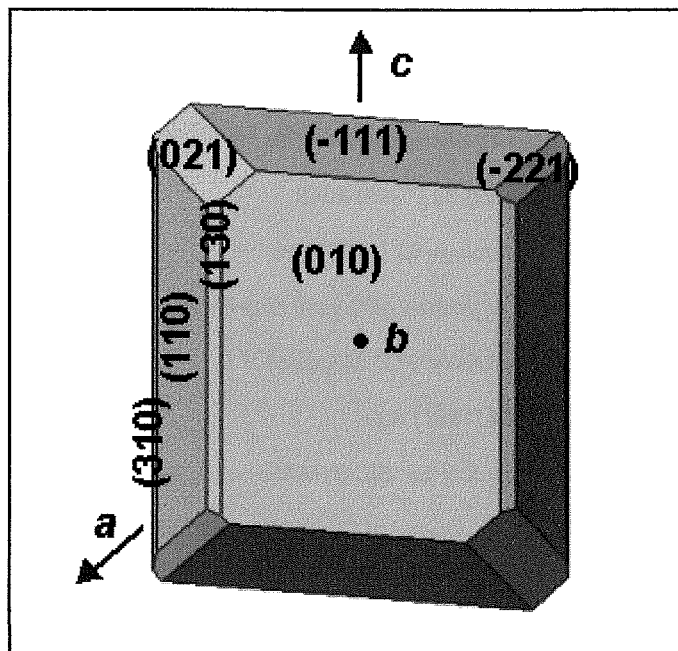


Figura 3.20- Morfologia de creixement dels monocristalls $\text{KGW}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$ i Yb).

BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

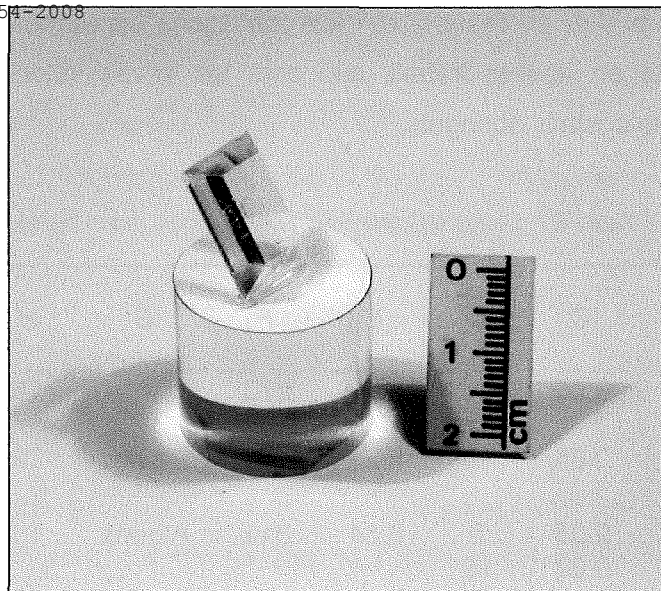


Figura 4.1- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

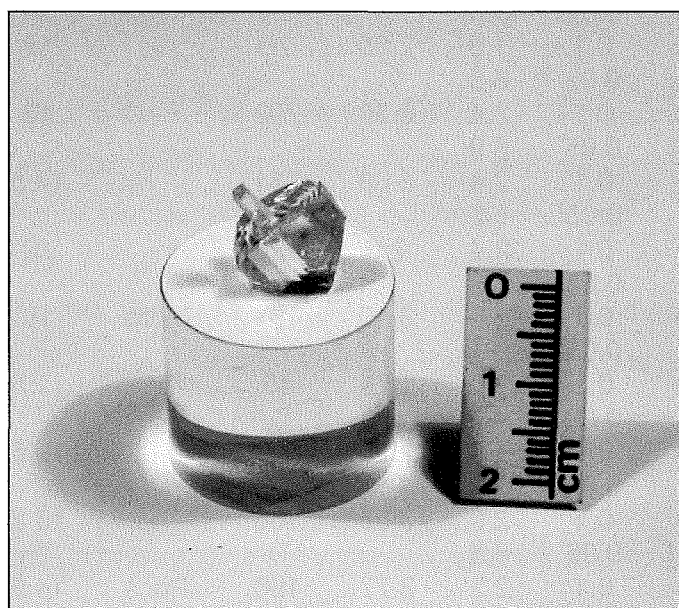


Figura 4.2- Fotografia de monocristall de KGW sense dopar crescut amb la direcció **c** cristal·logràfica.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

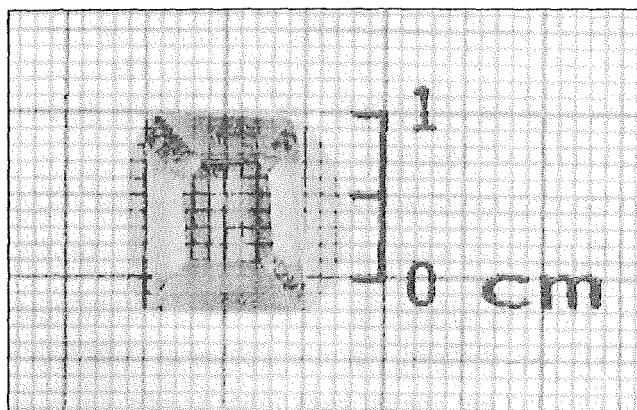


Figura 4.3- Fotografia de monocristall de KGW:Pr³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

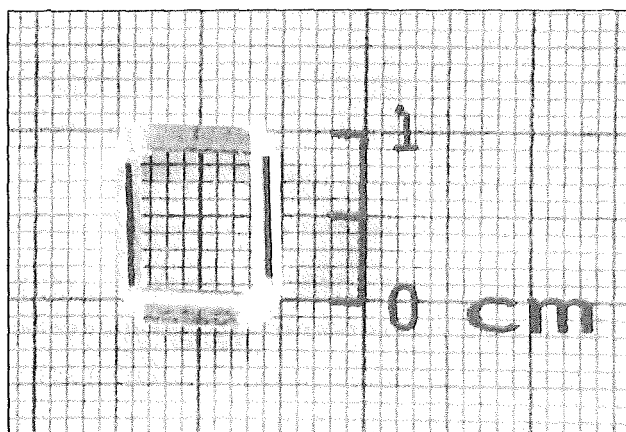


Figura 4.4- Fotografia de monocristall de KGW:Nd³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

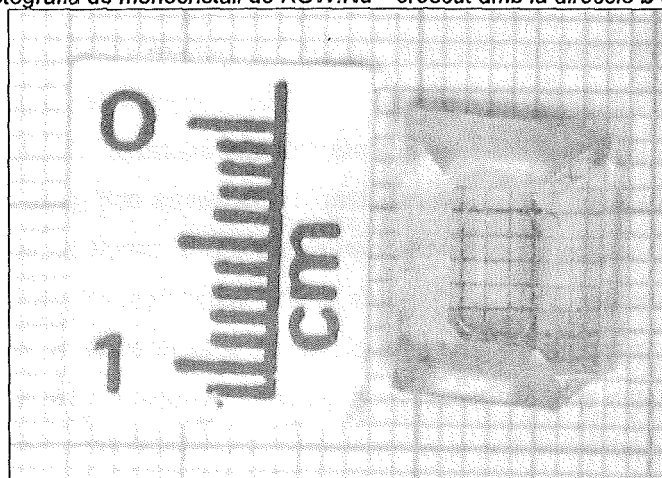


Figura 4.5- Fotografia de monocristall de KGW:Ho³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

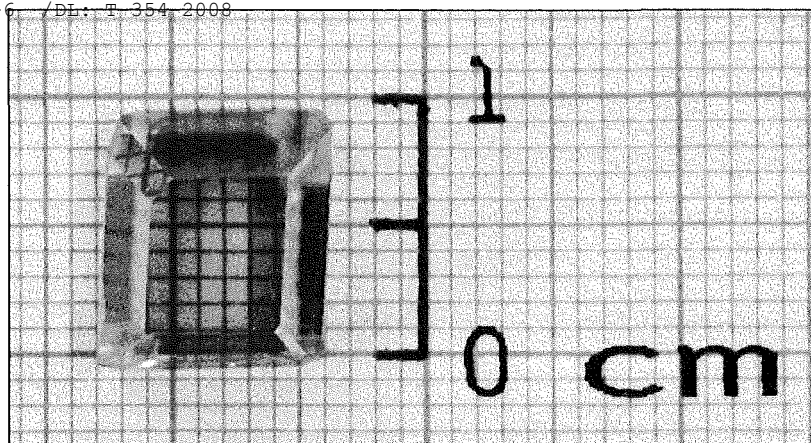


Figura 4.6- Fotografia de monocristall de KGW:Er³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

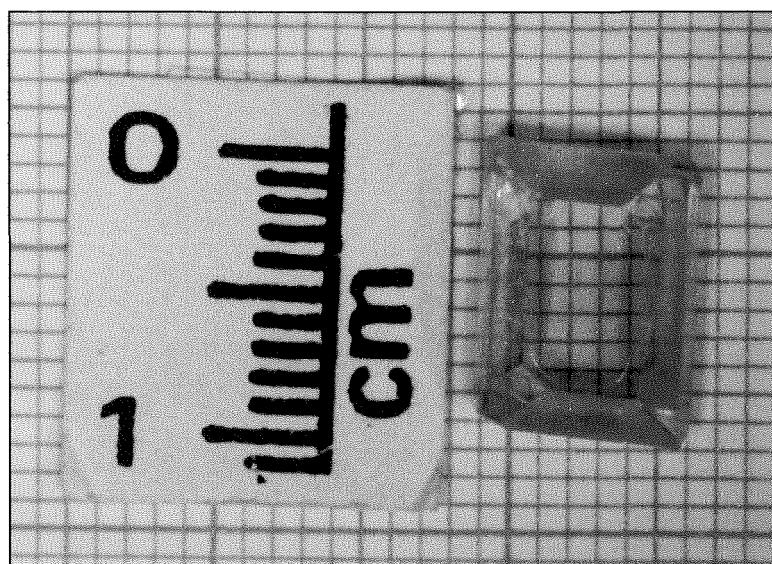


Figura 4.7- Fotografia de monocristall de KGW:Tm³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

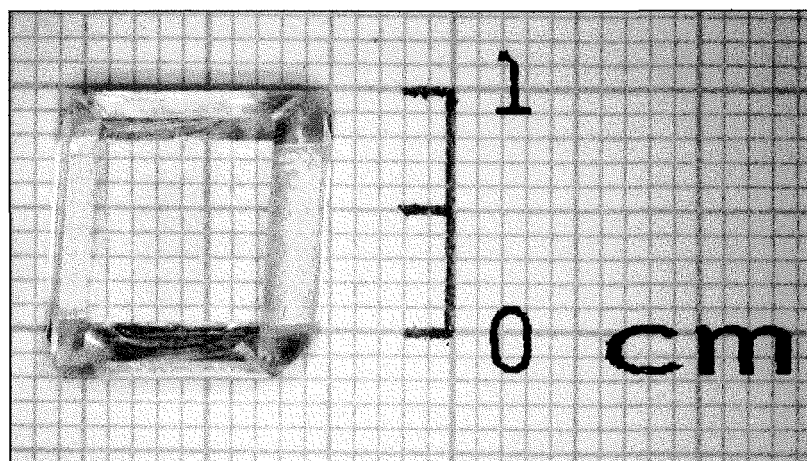


Figura 4.8- Fotografia de monocristall de KGW:Yb³⁺ crescut amb la direcció **b** cristal·logràfica.

BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

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

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

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

5.1- CARACTERITZACIÓ DE L'ESTABILITAT QUÍMICA.

Una mostra volúmica de KGW : 5% Nd ($\text{KGd}_{0.971}\text{Nd}_{0.029}\text{W}_2\text{O}_8$) s'ha sotmès a diferents atacs químics, per tal d'observar els danys produïts al monocristall en sotmetre'l a un entorn àcid o bàsic. S'ha sotmès un fragment del monocristall, amb superfície total 38 mm² i pes 0.192 g, a la submersió total en dues solucions de diferents pH. Els períodes de temps han estat progressivament més llargs (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h i 96 h), sense agitació i a temperatura ambient.

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

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

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

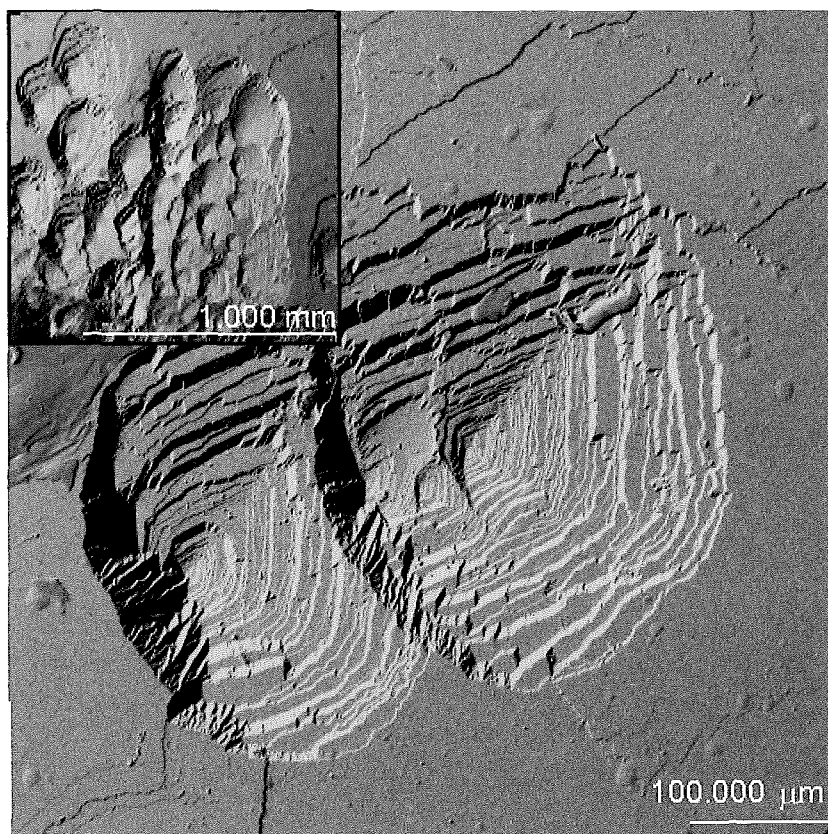


Figura 5.1- Fotografia de la cara (010) del monocristall sotmès a l'atac químic amb medi àcid fort.

5.2- CARACTERITZACIÓ DEL TENSOR D'EXPANSIÓ TÈRMICA LINEAL.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aquesta diagonalització s'obté resolent una equació de valors propis

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

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

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

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

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

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

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

Resolució dels paràmetres en funció de la temperatura

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

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

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

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

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

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

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

Temperatura (°C)	a (Å)	b(Å)	c (Å)	β (°)	Volum (Å³)
25	10.6890(6)	10.4438(5)	7.6036(4)	130.771(3)	642.834
50	10.6947(12)	10.4432(11)	7.6092(7)	130.764(5)	643.678
100	10.7057(15)	10.4476(14)	7.6169(9)	130.755(6)	645.353
200	10.7196(15)	10.4491(14)	7.6340(9)	130.774(5)	647.545
300	10.7305(15)	10.4509(14)	7.6515(9)	130.803(6)	649.518
400	10.7455(15)	10.4552(14)	7.6696(9)	130.823(3)	652.050

Càlcul del tensor de dilatació tèrmica lineal.

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

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

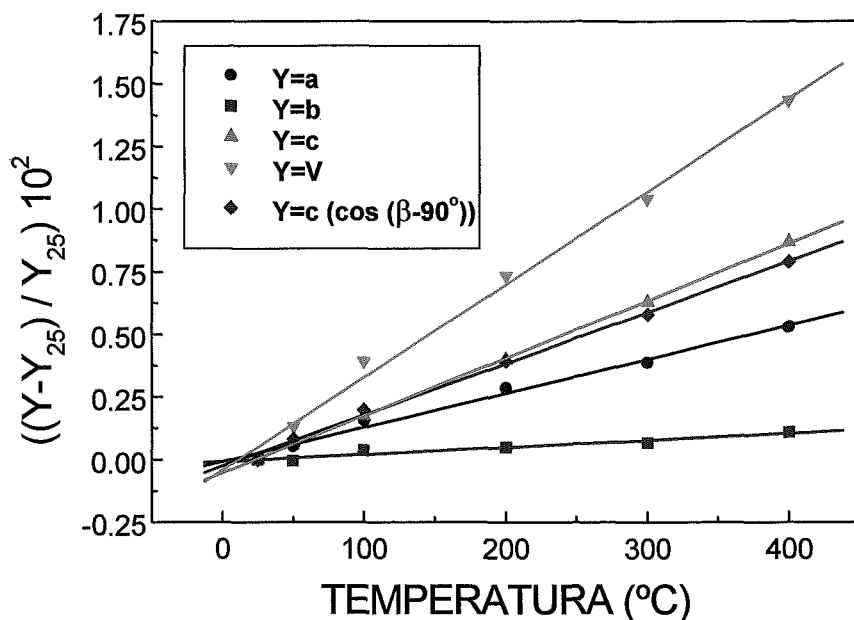


Figura 5.2- Gràfic de l'evolució lineal dels paràmetres cristal·logràfics estudiats en relació amb la temperatura.

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

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

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

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

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

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

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

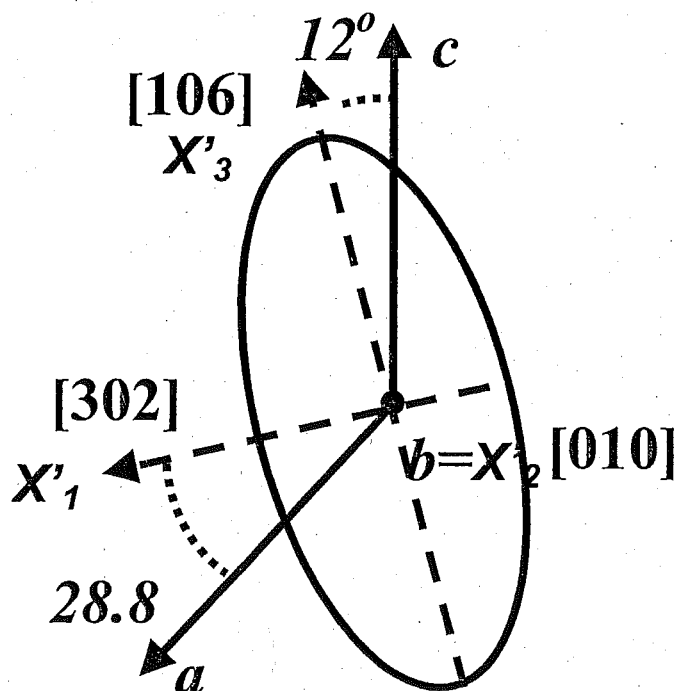


Figura 5.3- Situació de l'el·lipsoide tèrmic en relació amb el sistema cristal·logràfic.

5.3.- CARACTERITZACIÓ ÒPTICA DE LA MATRIU.

5.3.1- Banda de transparència de la matriu.

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

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

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

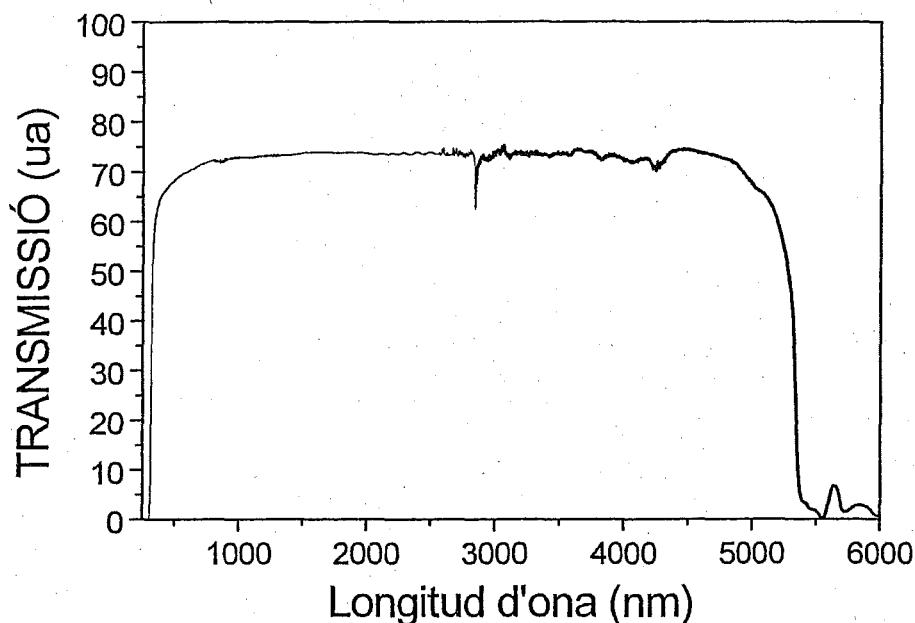


Figura 5.4- Banda de transparència del KGW a temperatura ambient.

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

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

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

Teoria del Gap

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

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

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

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

Transicions directes

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

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

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

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

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

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

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

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

Transicions directes prohibides

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

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

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

Transicions indirectes

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

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

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

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

La llei d'Urbach

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

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

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

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

Resultats experimentals

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

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

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

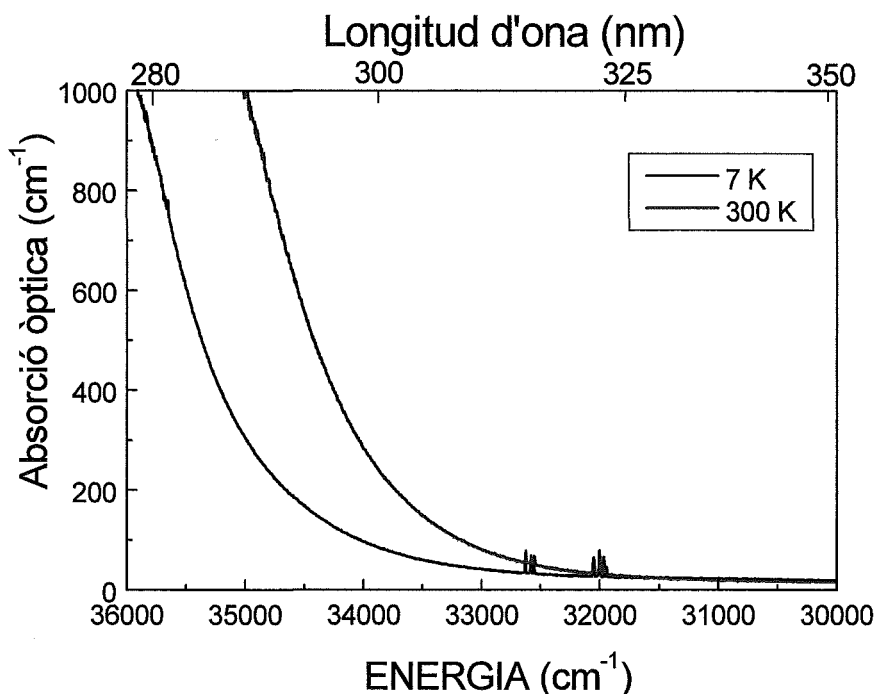


Figura 5.5- Absorció òptica del KGW en la zona espectral pròxima al gap a la temperatura de 7 K i 300 K.

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

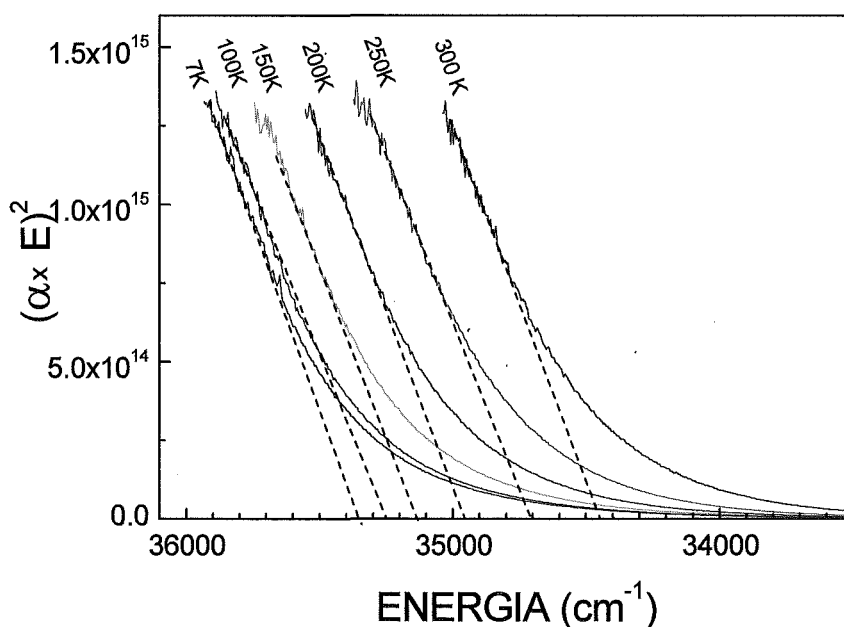


Figura 5.6- $(\alpha \times E)^2$ en front l'energia lliandar per la matriu KGW a diferents temperatures.

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

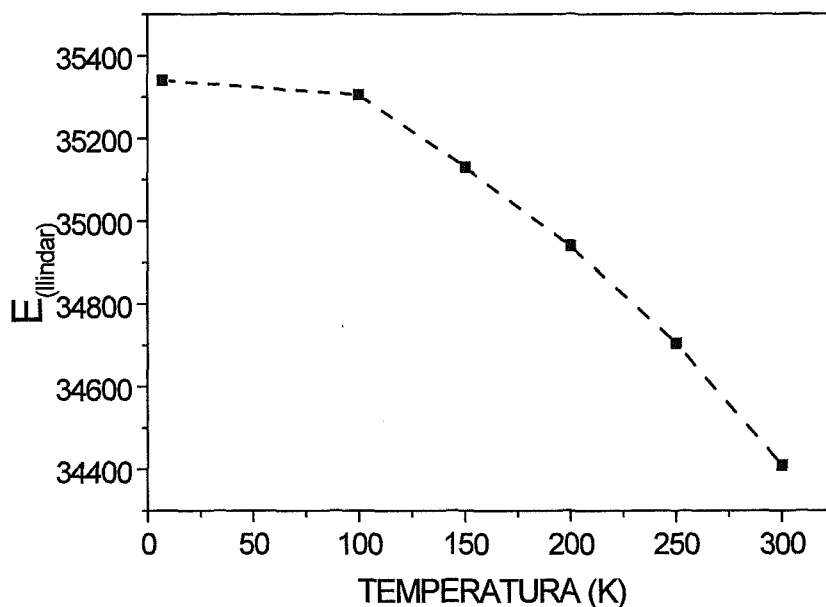


Figura 5.7- Variació de l'energia llindar en relació amb la temperatura.

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

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

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

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

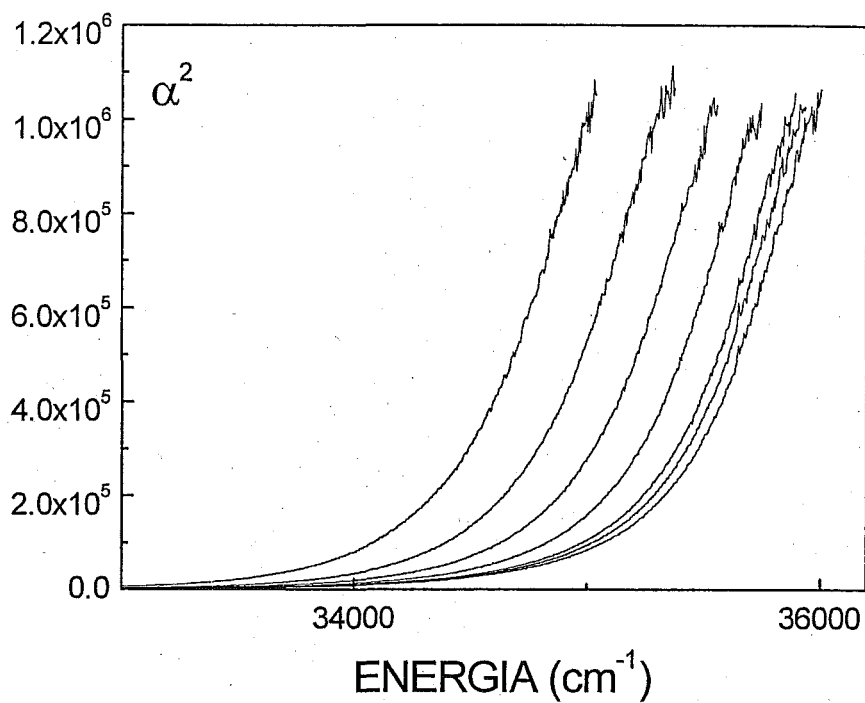


Figura 5.8- $(\alpha)^2$ en front l'energia pel KGW.

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

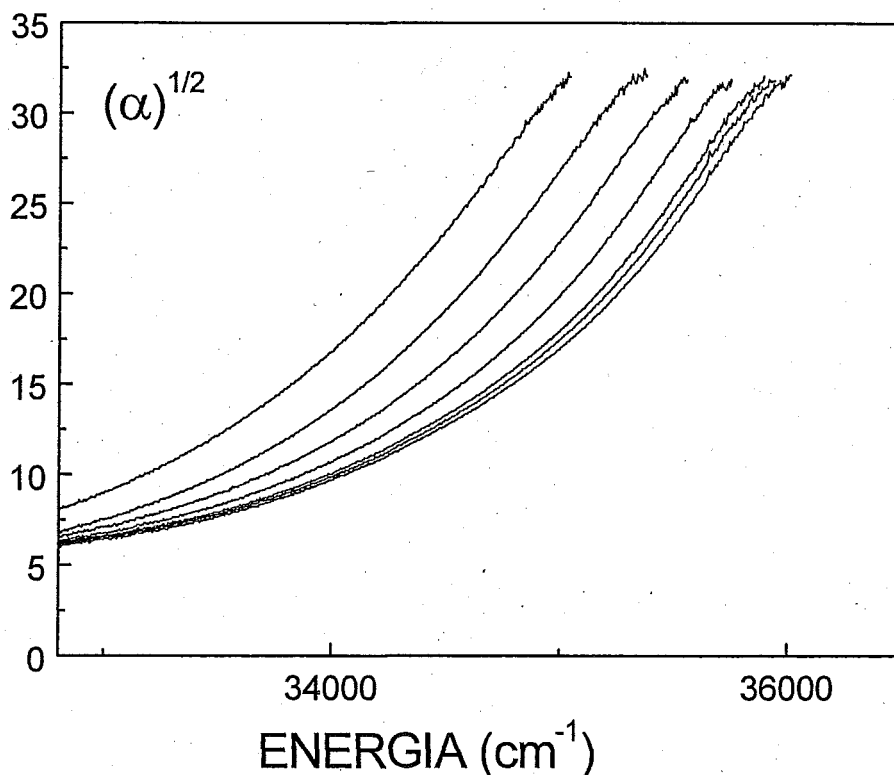


Figura 5.9- $(\alpha)^{1/2}$ en front l'energia pel KGW.

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

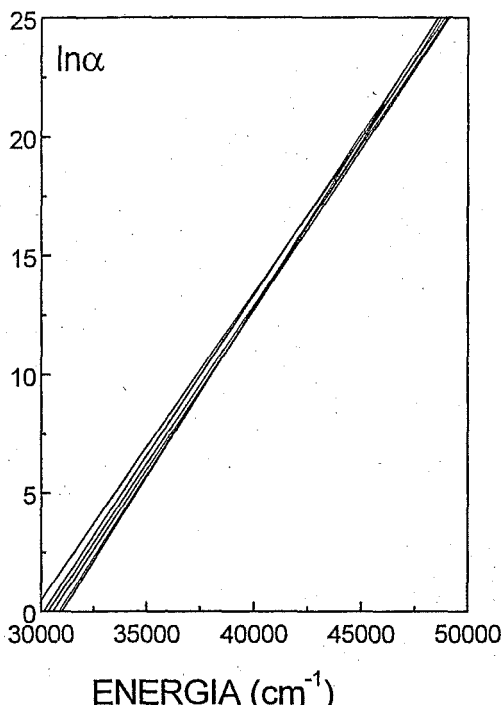


Figura 5.10- Representació de la llei d'Urbach en el KGW.

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

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

Aspectes teòrics

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

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

o alternativament

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

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

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

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

Definint el concepte d'índex de refracció

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

Es pot escriure

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Orientació de l'indicatriu òptica

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

es pot expressar l'índex de refracció com

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Resultats experimentals

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

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

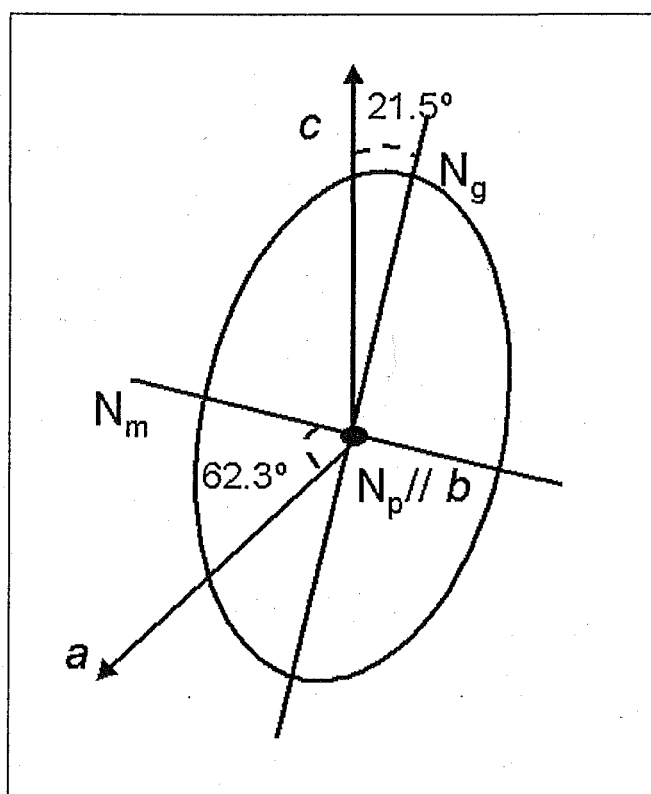


Figura 5.11- Disposició dels eixos principals òptics en relació als eixos cristal·logràfics.

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

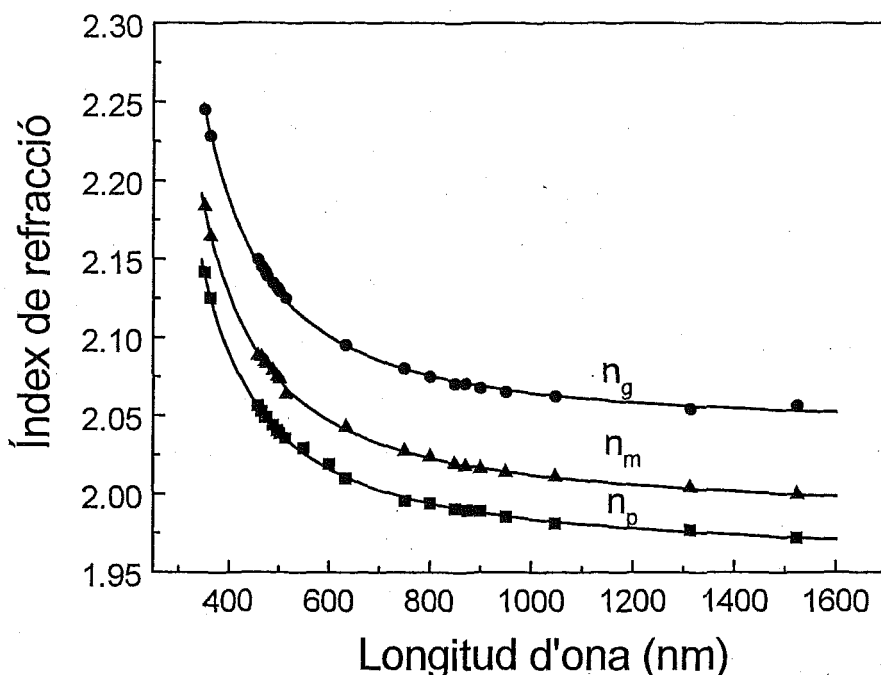


Figura 5.12- Variació dels índexs de refracció amb la longitud d'ona.

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

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

	A	B	C (nm)	D (nm ⁻²)
n_g	2.366	1.823	198.82	2.322×10^{-9}
n_m	2.352	1.638	198.82	8.646×10^{-9}
n_p	2.329	1.553	195.82	8.338×10^{-9}

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

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

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