

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

Maria Cinta Pujol Baiges

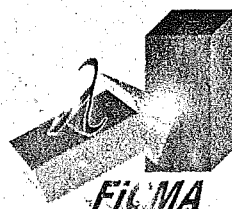
ISBN:978-84-691-1898-6 /DL: T-354-2008



UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI

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

Maria Cinta Pujol Baiges



*Física i  
Cristal·lografia de  
Materials*

**DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA I INORGÀNICA**

# Obtenció i caracterització de cristalls monoclíncics de KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> substituïts amb lantànids.

Tesis 544 Pujol Baiges (MP)  
Referència

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

Tarragona, Novembre de 2000

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

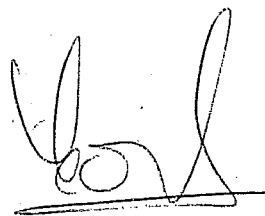
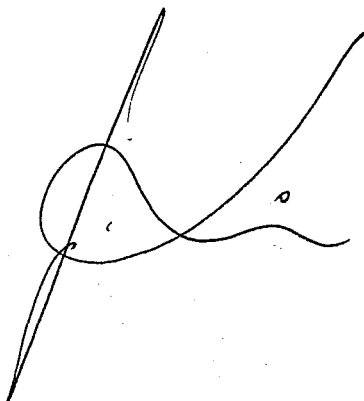
**CERTIFIQUEN:**

que el present treball, amb títol

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

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

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



C. ZALDO

Tarragona , 3 de Novembre de 2000

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS MONOCLÍNICS DE K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> SUBSTITUÏTS  
AMB LANTÀNIDS

Maria Cinta Pujol Baiges

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

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

**A la meva família i amics.**

## Agraïments

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Maria Cinta Pujol Baiges

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

***Suport econòmic:***

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

## ÍNDEX

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

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

### Capítol 2 . TÈCNiques I METODOLOGIES EXPERIMENTALS.

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

### Capítol 3. CRISTAL·LITZACIÓ, ESTRUCTURA I MORFOLOGIA DEL KGW. EFECTES DELS DOPATGES AMB Ln<sup>3+</sup>.

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

### Capítol 4. CREIXEMENT DE MONOCRISTALLS KGW I KGW:Ln<sup>3+</sup> 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 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	92
4.3- Creixement de monocristalls de KGd <sub>1-x</sub> Ln <sub>x</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb).....	93
<i>Bibliografia</i> .....	98

### Capítol 5. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA I FÍSICA DEL KGW I KGW:Ln<sup>3+</sup>.

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



## Capítol 6. ESPECTROSCÒPIA DELS LANTÀNIDS EN EL KGW.

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

## ÍNDIX DE FIGURES

<i>Figura 1.1- Diagrama de Dieke (1968).</i> .....	14
<i>Figura 2.1- Aspecte extern del sistema de creixement i esquema d'una secció transversal de l'interior del forn de creixement.</i> .....	22
<i>Figura 2.2- Perfil axial de temperatures a l'interior del forn.</i> .....	23
<i>Figura 2.3- Perfil axial de temperatures en l'interior de la solució.</i> .....	24
<i>Figura 2.4- Fotografia d'un gresol del tipus cilíndric utilitzat.</i> .....	26
<i>Figura 2.5- Fotografia d'un germen lligat amb fil de Pt a la barra d'alúmina.</i> .....	26
<i>Figura 2.6- Goniòmetre portamostres.</i> .....	28
<i>Figura 2.7- Suport de polit de precisió.</i> .....	28
<i>Figura 2.8- Polidora de braç oscil·lant (JIG).</i> .....	28
<i>Figura 2.9- Fotografia de l'aspecte extern de la cambra d'alta temperatura.</i> .....	33
<i>Figura 2.10- Fotografia del microscopi Olympus BH-2.</i> .....	37
<i>Figura 2.11- Esquema transversal d'un equipament experimental d'EPMA.</i> .....	40
<i>Figura 2.12- Fotografia del aparell CARY-5E-UV-VIS-NIR spectrophotometer.</i> .....	44
<i>Figura 2.13- Esquema de l'espectrofotòmetre Varian Cary 500 utilitzat per realitzar els estudis d'absorció òptica.</i> .....	44
<i>Figura 3.1- Binari treballat per Caillet i Guerin, 1970.</i> .....	54
<i>Figura 3.2- Corba de solubilitat del KGW en el solvent escollit K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.</i> .....	56
<i>Figura 3.3. Projectió d'una cel·la de l'estructura KGW paral·lela a la direcció c cristal·logràfica.</i> .....	63
<i>Figura 3.4- Coordinació octaèdrica del catió wolframi. Visió de la doble cadena de octaedres.</i> .....	66
<i>Figura 3.5- Doble cadena dels políedres de coordinació del wolframi. Projectió paral·lela a la direcció c cristal·logràfica.</i> .....	67
<i>Figura 3.6- Figura de coordinació del gadolini.</i> .....	68
<i>Figura 3.7- Cadenes de políedres de coordinació del gadolini al llarg de la direcció c cristal·logràfica [101].</i> .....	69
<i>Figura 3.8- Políedre de coordinació del catió potassi.</i> .....	69
<i>Figura 3.9- Projectió paral·lela a la direcció c cristal·logràfica on es veu el entramat format per les figures de coordinació del catió potassi.</i> .....	70
<i>Figura 3.10- Projectió paral·lela a la direcció b cristal·logràfica on es veu la cadena formada pels políedres de coordinació dels ions potassi i gadolini al llarg de la direcció c cristal·logràfica.</i> .....	71

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

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

---

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

---

## ÍNDIX DE TAULES

<i>Taula 1.1- Matrius més significatives en làsers d'estat sòlid.</i> .....	10
<i>Taula 1.2- Propietats físico-químiques del KGW i YAG.</i> .....	12
<i>Taula 2.1- Paràmetres ajustables en el mètode Rietveld.</i> .....	34
<i>Taula 2.2- Condicions d'anàlisi utilitzades per EPMA.</i> .....	41
<i>Taula 3.1- Estudi del binari K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> per Gelsing (1965).</i> .....	53
<i>Taula 3.2- Relació molar dels òxids del sistema binari K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - KGW en el punt 85% mol solvent -15% mol solut.</i> .....	56
<i>Taula 3.3- Estructures cristal·lines associades a l'estequiometria de M'M''(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.</i> .....	58
<i>Taula 3.4- Dades del cristall, de la col·lecció de dades i refinament del KGW.</i> .....	62
<i>Taula 3.5- Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçament equivalents.</i> .....	64
<i>Taula 3.6- Principals distàncies interatòmiques (Å).</i> .....	64
<i>Taula 3.7- Sistemes cristal·logràfics equivalents del KGW.</i> .....	65
<i>Taula 3.8- Relació de les formes {hkl} ordenades segons el corresponent d<sub>hkl</sub> (Å).</i> .....	72
<i>Taula 3.9- Els PBCs més curts del KGW monoclínic i el seu període.</i> .....	74
<i>Taula 3.10- Les cares {hkl} observades amb el seu espaiat interplanar d<sub>hkl</sub> i els seus PBCs.</i> .....	74
<i>Taula 3.11- Resultats numèrics dels EPMA dels monocristalls KGW:Ln<sup>3+</sup>.</i> .....	80
<i>Taula 3.12- Límit de detecció dels diferents dopatges en el KGW amb les condicions de mesura de EPMA utilitzades en el present treball.</i> .....	81
<i>Taula 3.13- Paràmetres de les mostres KGd<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.</i> .....	83
<i>Taula 3.14- Paràmetres de les mostres KGd<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> amb Ln= Pr, Nd, Ho, Er, Tm i Yb.</i> .....	84
<i>Taula 4.1- Dades del creixement cristal·lí dels monocristalls de KGW i KGW: Ln<sup>3+</sup>.</i> .....	94
<i>Taula 5.1- Metodologia de l'afinament realitzat amb el programa fullprof.</i> .....	103
<i>Taula 5.2- Evolució dels paràmetres cristal·logràfics de KGW en relació a la temperatura.</i> .....	103
<i>Taula 5.3- Valors numèrics de l'energia lliandar en funció de la temperatura.</i> .....	110
<i>Taula 5.4- Paràmetres de Sellmeier per temperatura ambient del cristall KGW.</i> .....	118
<i>Taula 5.5- Valors dels índexs de refracció del KGW del present treball i en la bibliografia.</i> .....	119
<i>Taula 6.1- Representacions irreductibles associada a la simetria C<sub>2</sub>.</i> .....	128
<i>Taula 6.2- Transicions magnètiques dipolars en els espectres d'absorció dels ions trivalents. Els valors són corresponents a transicions en solució aquosa HClO<sub>4</sub>.</i> .....	131

<i>Taula 6.3- Transicions hipersensitives o pseuso-quadripolars d'alguns dels ions lantànids.....</i>	<i>132</i>
<i>Taula 6.4- Regles de selecció del grup puntual C<sub>2</sub>.....</i>	<i>133</i>
<i>Taula 6.5- Descripció de les mostres de KGW:Pr<sup>3+</sup> que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>143</i>
<i>Taula 6.6- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) del Pr<sup>3+</sup> observats a 7 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les lletres <b>G</b>, <b>M</b> i <b>P</b> indiquen la polarització experimental de l'absorció.....</i>	<i>148</i>
<i>Taula 6.7- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr<sup>3+</sup> dins la matriu KGW. a) Model Standard sense considerar la força d'oscil·lador del multiplet <sup>3</sup>P<sub>2</sub>. b) Model Standard incloent la força d'oscil·lador del <sup>3</sup>P<sub>2</sub>. c) Model modificat sense considerar la força d'oscil·lador del <sup>3</sup>P<sub>2</sub>.....</i>	<i>152</i>
<i>Taula 6.8- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Pr<sup>3+</sup> en diferents matrius LES.....</i>	<i>153</i>
<i>Taula 6.9- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Pr<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>153</i>
<i>Taula 6.10- Propietats radiatives teòriques del Pr<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>154</i>
<i>Taula 6.11- Distància Pr<sup>3+</sup> - Pr<sup>3+</sup> promig, <math>\bar{r}</math>, al augmentar la concentració de Pr<sup>3+</sup> i R<sub>0</sub> distància crítica pel fenomen de relaxació creuada.....</i>	<i>159</i>
<i>Taula 6.12- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Pr<sup>3+</sup> en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>160</i>
<i>Taula 6.13- Concentració mitjana de Gd<sup>3+</sup> present a les mostres estudiades.....</i>	<i>161</i>
<i>Taula 6.14- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) del Gd<sup>3+</sup> en el KGW.....</i>	<i>161</i>
<i>Taula 6.15- Descripció de les mostres de KGW:Ho<sup>3+</sup> que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>163</i>
<i>Taula 6.16- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) de l'Ho<sup>3+</sup> observats a 7 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les lletres <b>G</b>, <b>M</b> i <b>P</b> indiquen la polarització experimental de l'absorció.....</i>	<i>169</i>
<i>Taula 6.17- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho<sup>3+</sup> dins la matriu KGW.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.18- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Ho<sup>3+</sup> en diferents matrius LES.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.19- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Ho<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>173</i>
<i>Taula 6.20- Propietats radiatives teòriques de l'Ho<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>174</i>
<i>Taula 6.21- Descripció de les mostres de KGW:Er<sup>3+</sup> que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>178</i>
<i>Taula 6.22- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) de l'Er<sup>3+</sup> observats a 5 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	<i>180</i>
<i>Taula 6.23- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er<sup>3+</sup> dins la matriu KGW.....</i>	<i>184</i>
<i>Taula 6.24- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt de l'Er<sup>3+</sup> en diferents matrius LES.....</i>	<i>184</i>
<i>Taula 6.25- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques per l'Er<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>185</i>
<i>Taula 6.26- Propietats radiatives teòriques de l'Er<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>185</i>
<i>Taula 6.27- Vides mitjanes dels principals estats radiatius de l'Er<sup>3+</sup> en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>191</i>
<i>Taula 6.28- Descripció de les mostres de KGW:Tm<sup>3+</sup> que s'han estudiat espectroscòpicament....</i>	<i>192</i>
<i>Taula 6.29- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) del Tm<sup>3+</sup> observats a 6 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	<i>195</i>
<i>Taula 6.30- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm<sup>3+</sup> dins la matriu KGW.....</i>	<i>197</i>
<i>Taula 6.31- Paràmetres fenomenològics de Judd-Ofelt del Tm<sup>3+</sup> en diferents matrius LES.....</i>	<i>198</i>

<i>Taula 6.32- Forces d'oscil·lador experimentals i teòriques pel Tm<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>198</i>
<i>Taula 6.33- Propietats radiatives teòriques del Tm<sup>3+</sup> dins el KGW.....</i>	<i>199</i>
<i>Taula 6.34- Vides mitjanes dels principals estats radiatius del Tm<sup>3+</sup> en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>200</i>
<i>Taula 6.35- Descripció de les mostres de KGW:Yb<sup>3+</sup> que s'han estudiat espectroscòpicament.....</i>	<i>202</i>
<i>Taula 6.36- Subnivells energètics (en cm<sup>-1</sup>) del Yb<sup>3+</sup> observats a 6 K en la matriu KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	<i>203</i>
<i>Taula 6.37- Vides mitjanes del Yb<sup>3+</sup> en la matriu KGW i en altres matrius LES.....</i>	<i>204</i>

---



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

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

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

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

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

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

El camp de la fotònica tracta diferents aspectes:

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

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

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

### 1.1.1- Desenvolupament històric dels làsers.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.1.2- Fonament del làser d'estat sòlid.

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

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

### 1.1.3- Mode d'operació d'un LES.

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

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

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

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

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

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

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

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

on  $\alpha$  és el coeficient de guany del medi làser, i  $\alpha_s$ ,  $\alpha_l$  són els coeficients deguts a la dispersió i l'absorció de les impureses. El coeficient net de guany del medi làser vindrà donat per

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.2- Matrius de làsers d'estat sòlid.

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

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

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

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



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

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

D'entre les matrius sòlides d'òxids destaquen:

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

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

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

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

substrat de guia d'ona, com a amplificador i com a oscil·lador paramètric. No obstant, té un baix llindar de dany fotorefractiu, que es pot millorar afegint-hi MgO. El compost LiTaO<sub>3</sub>, isoestructural i amb igual propietats, tot i que té un coeficient de generació de segon harmònic menor (SHG), presenta un llindar de dany fotorefractiu més elevat que el niobat.

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

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

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

### 1.2.1- KGW com a matriu LES.

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

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

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

Els grups moleculars  $\text{WO}_4^{2-}$  del KGW i d'altres tungstats, presenten una simetria estructural associada amb la simetria total dels modes de vibració d'aquest grup molecular. A més a més, els enllaços de caràcter covalent entre els oxígens i el tungstè el transformen en matriu activa des del punt de vista Raman. La seva activitat Raman li permet així d'aconseguir, mitjançant l'efecte SRS, multiplicitat de canals d'emissió per desdoblament Raman. La utilització d'aquests medis fa possible la generació de làsers no convencionals que multipliquen les seves possibilitats.

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

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

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

\* Valors determinats en el present treball.

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

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

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

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

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

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

### **1.3.1- Desenvolupament històric de l'espectroscòpia dels lantànids.**

En els lantànids els electrons actius són electrons f, aquests electrons tenen una gran monocromaticitat en les seves transicions a causa del seu apantallament del camp cristal·lí de la matriu pels electrons de les capes més externes s i p. Per aquest apantallament, les seves transicions òptiques no varien molt d'una matriu a una altra; l'any 1968, Dieke va publicar la posició energètica de tots els diferents nivells dels lantànids en la matriu  $\text{LaCl}_3$ , i aquest estudi s'utilitza com una primera eina per identificar els multiplets dels lantànids en qualsevol matriu. Es veu el treball de Dieke a la figura 1.1.

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

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

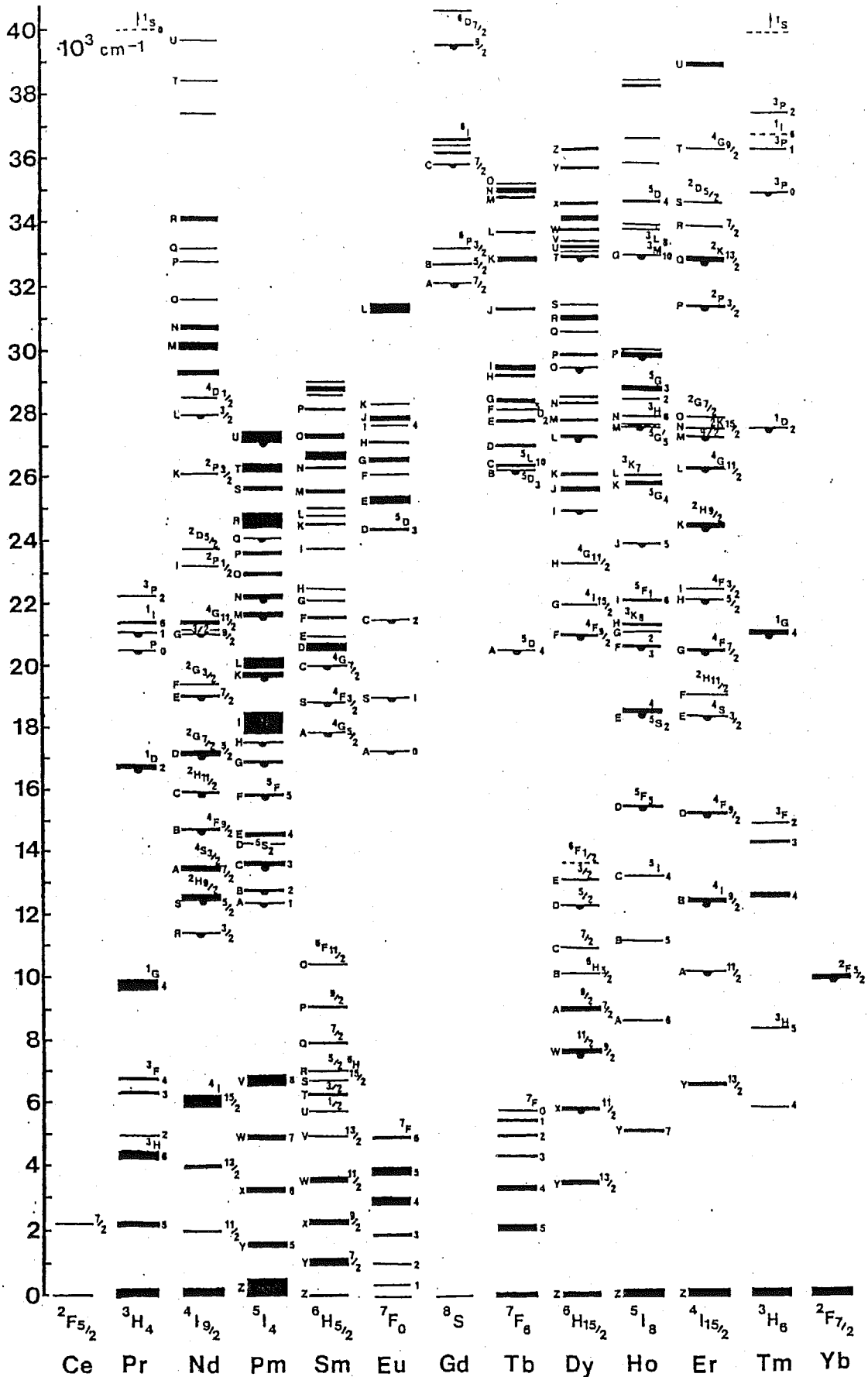


Figura 1.1- Diagrama de Dieke (1968).

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

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

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

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

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

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

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

#### 1.4 - KGW DOPAT: APLICACIONS I PERSPECTIVES.

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

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

L'acció làser del KGW:Nd<sup>3+</sup> bombejat amb làmpada va ser aconseguida per primer cop l'any 1980 per Kaminskii i col. <sup>[19]</sup> aconseguint una emissió a 1.067  $\mu\text{m}$  a temperatura ambient. Amb aquest tipus de bombeig, l'eficiència del KGW:Nd<sup>3+</sup> és aproximadament 2.5 vegades més gran que el YAG:Nd<sup>3+</sup> <sup>[1]</sup>.

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

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

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

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

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



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

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

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

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

## 1.5 - OBJECTIUS I ESTRUCTURA DEL PRESENT TREBALL.

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

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

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

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

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

## BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

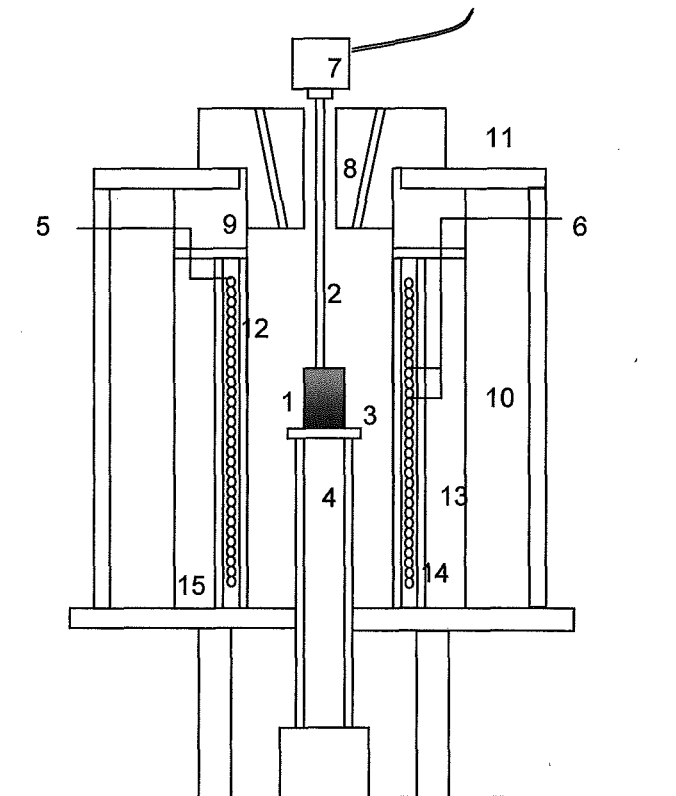
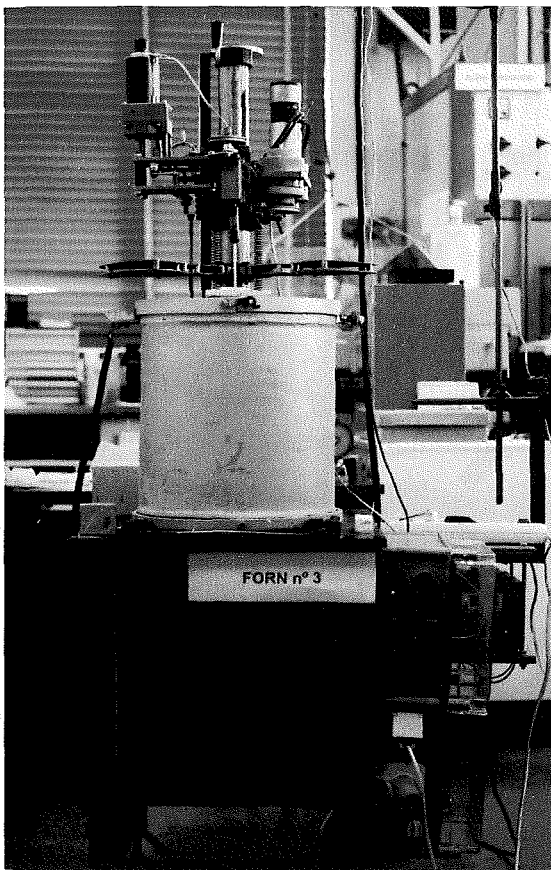
## Capítol 2 . TÈCNiques I METODOLOGIES EXPERIMENTALS.

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

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

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

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



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

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

### 2.1.1- Configuració tèrmica.

#### Forn

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

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

#### Control i programació de temperatura

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

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

#### Perfil tèrmic

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

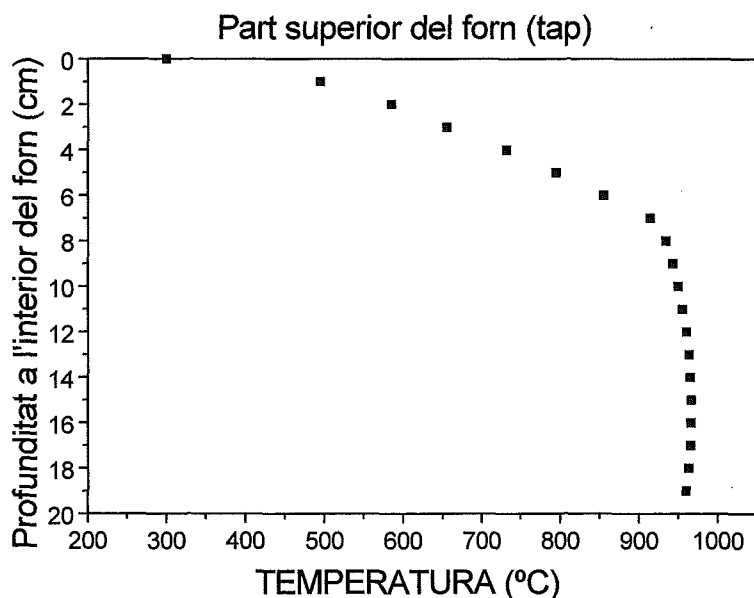


Figura 2.2- Perfil axial de temperatures a l'interior del forn.

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

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

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

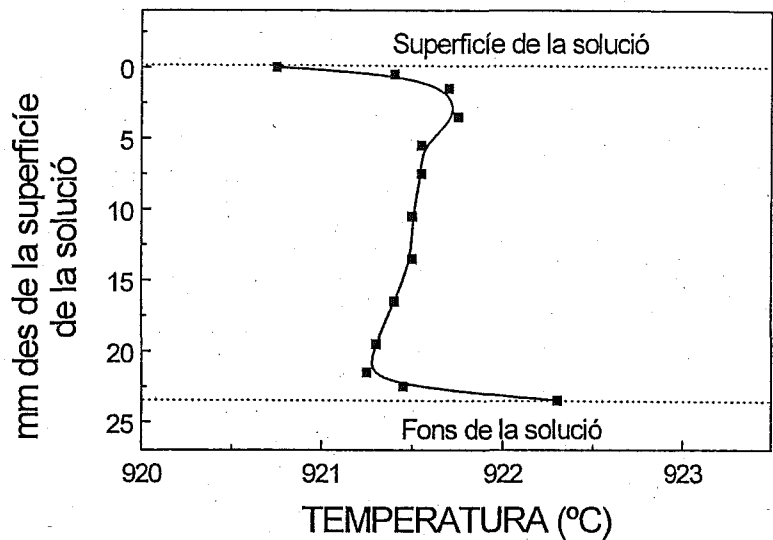


Figura 2.3- Perfil axial de temperatures en l'interior de la solució.

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

### Hidrodinàmica de la solució

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



### Temperatura de creixement i sobresaturació.

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

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

El rang de temperatures on s'ha crescut ve determinat per la temperatura de fusió del KGW i KGW:Ln<sup>3+</sup> en el solvent escollit, que es mou en el rang de 920-950 °C.

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

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

#### **2.1.2- Configuració mecànica.**

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

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

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

### Gresols

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

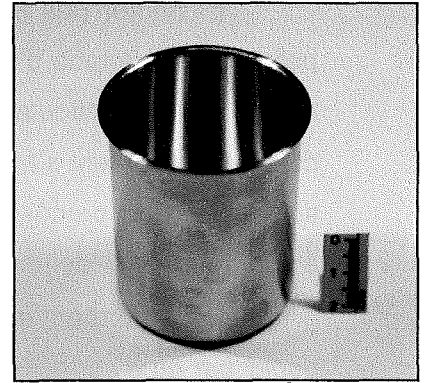


Figura 2.4- Fotografia d'un gresol del tipus cilíndric utilitzat.

### Agitació

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

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



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

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

### Preparació de mostres per microscòpia electrònica

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

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

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

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

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

### Preparació de mostres per caracterització òptica

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

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

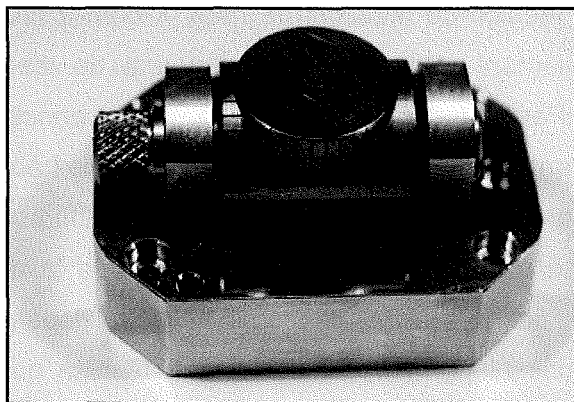


Figura 2.6- Goniòmetre portamostres.

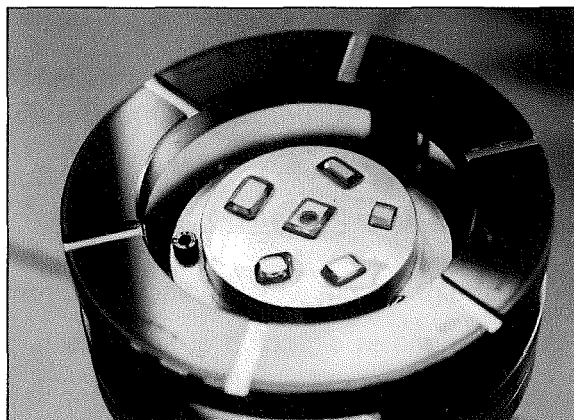
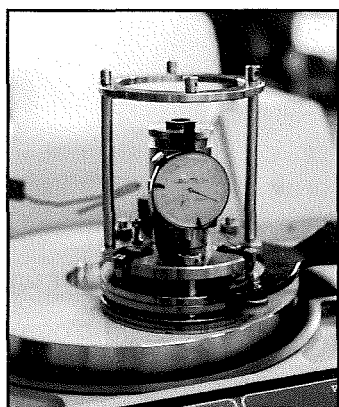


Figura 2.7- Suport de polit de precisió.

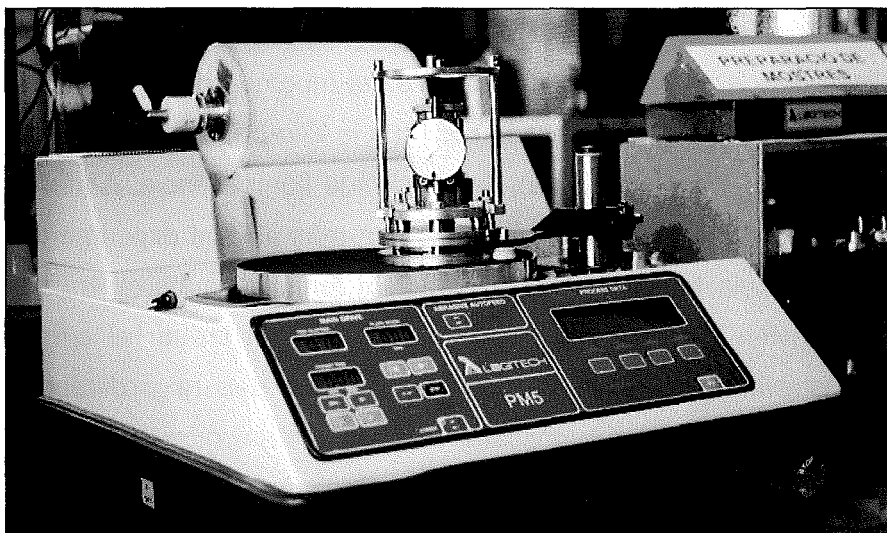


Figura 2.8- Polidora de braç oscil·lant (JIG).

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

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

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

### 2.3.1- Tècniques estructurals: Difracció de raigs X.

#### Fonament teòric de la difracció de raigs X

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.3.1.1- Difracció de raigs X de monocristall.

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

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

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

#### Equipament experimental

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

### **2.3.1.2- Difracció de raigs X de pols.**

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

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

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

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

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

#### Equipament experimental

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



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

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

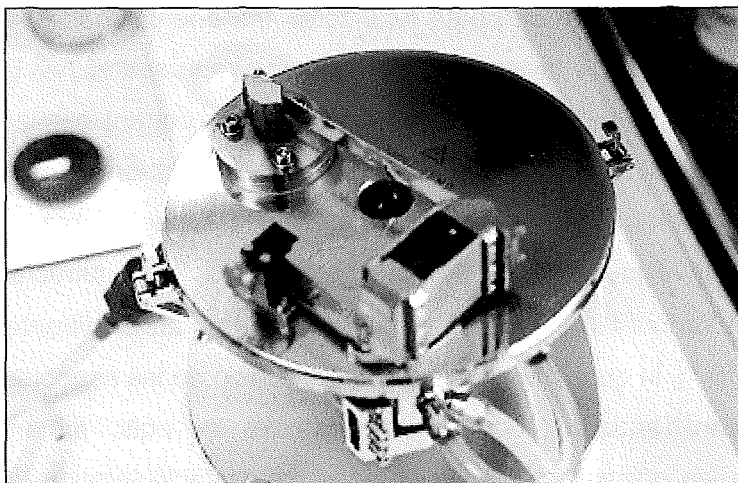


Figura 2.9- Fotografia de l'aspecte extern de la cambra d'alta temperatura.

### Metodologia de càlcul de paràmetres. Mètode de Rietveld

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Taula 2.1- Paràmetres afinables en el mètode Rietveld.

**Per cada fase present**

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

$S$ , Factor d'escala

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

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

$B$  (Factor de temperatura total)

Paràmetres Individuals tèrmics anisòtrops

Orientació preferent

Mida cristal·lina i microtensió

Extinció

**Globals**

Zero

Perfil instrumental

Asimetria del perfil

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

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

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

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

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

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

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

### Criteri de bon ajust

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.3.2- Tècniques morfològiques.

### 2.3.2.1- Microscòpia òptica de reflexió.

#### Fonament teòric

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

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

### Equipament experimental

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

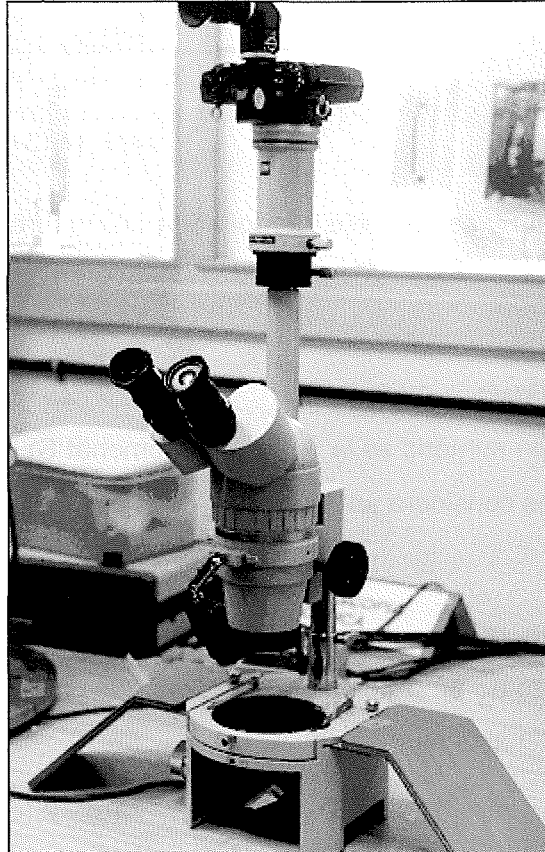


Figura 2.10- Fotografia del microscopi Olympus BH-2 .

### **2.3.2.2- Microscòpia electrònica de rastreig.**

#### Fonament teòric

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

d'electrons secundaris segons quina sigui la topografia de la mostra, modularà la intensitat del feix del tub de raigs catòdics. El senyal que proporciona, després d'un tractament, es reproduïx en una pantalla, de tal manera que els detalls topogràfics seran diferències de intensitat en els punts corresponents a la pantalla. Mitjançant aquesta metodologia es poden obtenir imatges amb 20 a 3 x 10<sup>4</sup> augments. Aquesta tècnica es coneix també com a tècnica SEM (Scanning Electron Microscopy).

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

### Equipament experimental

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

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

### **2.3.3- Tècniques d'anàlisis quantitatiu per microscòpia electrònica.**

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

## Fonament teòric

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

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

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

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

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

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

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

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

### Equipament experimental

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

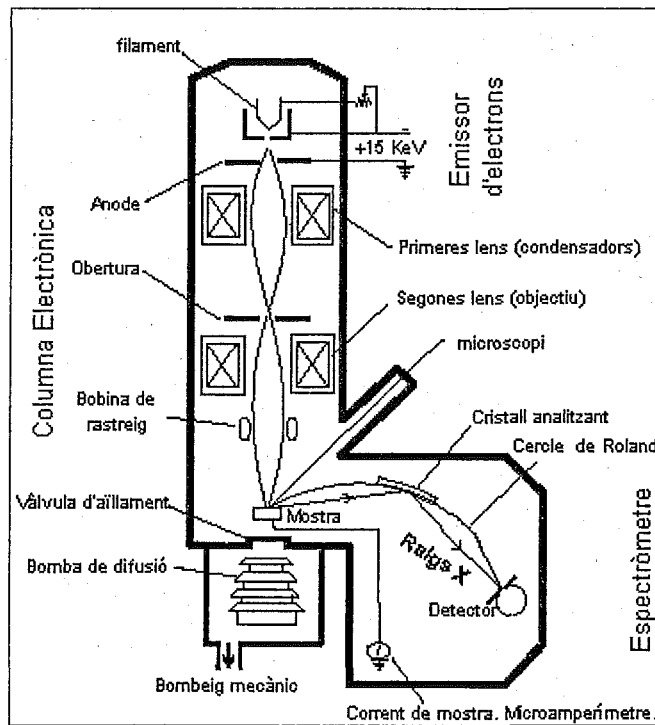


Figura 2.11- Esquema transversal d'un equipament experimental d'EPMA <sup>[12]</sup>.

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



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

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

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

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

L'error relatiu,  $\varepsilon$ , s'expressa com un percentatge del valor promig.

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

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

on  $K$  és

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

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

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

### 2.3.4- Tècniques espectroscòpiques.

#### 2.3.4.1- Absorció òptica.

##### Fonament teòric

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$N$  = densitat de centres absorbents (àtoms / $\text{cm}^3$ ).

### Equipament experimental

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

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

### Metodologia experimental

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

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

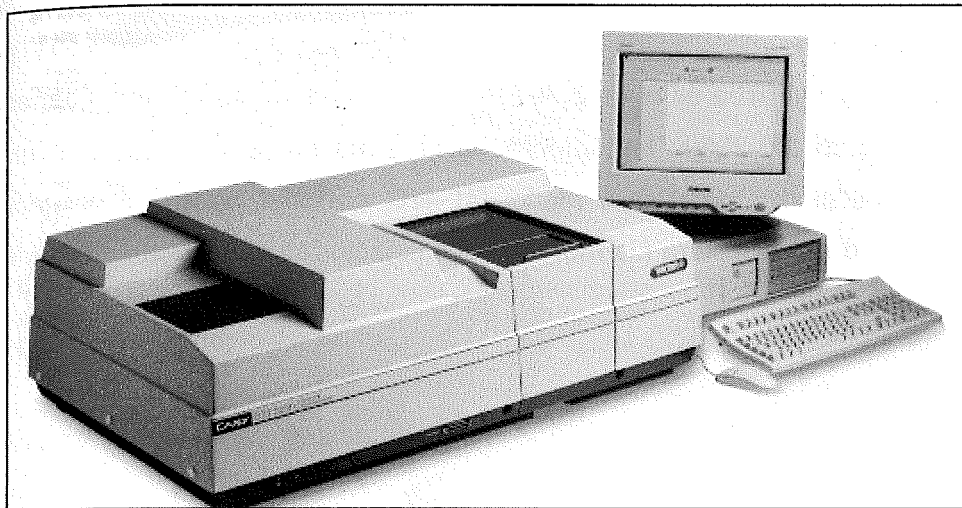
Treballant amb WDS, els valors de fons es mesuren usualment a ambdós costats del pic. El valor del pic s'estableix per interpolació lineal. Aquest procés és efectiu per relacions de pic/fons  $>100$ . Una acurada resta o substracció de la senyal del fons en la longitud d'ona analítica és crítica en la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

Taula 2.2- Condicions d'anàlisis utilitzades per EPMA.

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

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

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



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

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

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

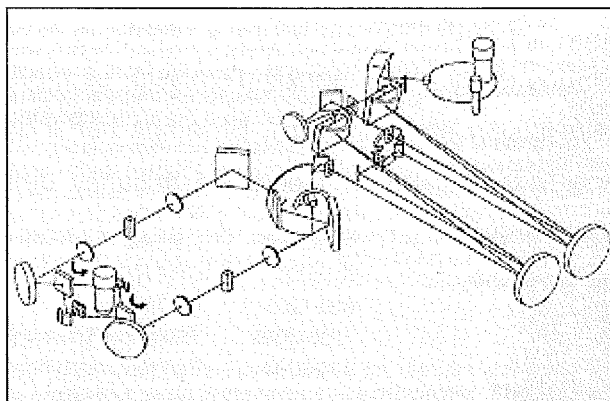


Figura 2.13- Esquema de l'espectrofotòmetre Varian Cary 500 utilitzat per realitzar els estudis d'absorció òptica.

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

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

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

### **2.3.4.2- Emissió òptica.**

#### Fonament teòric

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

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

#### Equipament experimental

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

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

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

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

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

L'equipament experimental utilitzat en el departament de materials de UAM, consta d'un oscil·lador òptic paràmetric (MOPO) de la marca Quanta-Ray model MOPO-730, com a font d'excitació sintonitzable. Aquest sistema utilitza un cristall de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) per generar fins a un tercer harmònic de l'emissió del  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  de la marca Quanta-Ray model GCR-200, obtenint així una longitud d'ona de 355 nm. Utilitzant processos no lineals de suma de freqüències s'obtenen emissions sintonitzables a 440 nm a 690 nm i una 735 nm a 1800 nm. Resta una zona fosca entre 690 i 735 nm. S'obtenen polsos amb 50 mJ d'intensitat en verd i una amplada temporal de 10 nanosegons i amplada en energies de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

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

## BIBLIOGRAFIA

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

### Capítol 3. CRISTAL·LITZACIÓ, ESTRUCTURA I MORFOLOGIA DEL KGW. EFECTES DELS DOPATGES AMB Ln<sup>3+</sup>.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3.1- SOLVENT I CORBA DE SOLUBILITAT.

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

El KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> presenta una transició polimòrfica amb la temperatura. La fase α [1\*], d'alta temperatura d'estructura tetragonal, no ha estat extensament estudiada i actualment es pensa que no presenta interès tecnològic. Tecnològicament és d'interès la fase β, fase de baixa temperatura, la qual és l'objecte d'aquesta tesis. A la bibliografia, s'ha observat que la temperatura d'aquesta transició polimòrfica se situa al rang de temperatures 1005-1014 (°C) [10,11,7,12], que es troba per sota del punt de fusió (1075 °C [6]). Tenint en compte aquesta transició polimòrfica, les metodologies més adequades de creixement per obtenir cristalls voluminosos de KGW a pressió atmosfèrica es basen en una solució a altes temperatures.

El primer pas en la investigació és la tria del solvent. El solvent s'escull entre els compostos estables presents en el binari K<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>. Es realitza una recerca bibliogràfica de l'estudi del binari K<sub>2</sub>O- WO<sub>3</sub>. Els primers estudis d'aquest binari daten de 1929 de la mà de Hoermann, però aquest estudis inicials són imprecisos per culpa de les altes concentracions de WO<sub>3</sub> que emmascaren i dificulten la obtenció de resultats. A la bibliografia més recent es troben diferents treballs de l'estudi del binari [13,14,15], els quals es centren en la zona o fragment del binari K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>. Seguidament s'enumeren les seves principals conclusions:

Gelsing (1965)<sup>[13]</sup> mitjançant la difracció de raigs X, situa l'existència de quatre compostos estables: K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>10</sub> i K<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> i assegura que el ditungstat de potassi, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, no es pot obtenir del refredament a partir del fos, és a dir, que no té una fusió congruent. El resum dels seus resultats es troben a la taula 3.1.

Caillet (1967)<sup>[14]</sup> realitza un estudi del binari K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> i del seu equivalent amb sodi. Del seu treball se'n conclou que:

- El K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> presenta dues temperatures de transició, a 370 °C i 455 °C.
- En el binari estudiat K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> -WO<sub>3</sub>, hi troba dos eutèctics: E1 al 47% mol a 619 °C i a E2 52% mol a 626 °C i un màxim que es correspondria amb el K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (634 °C). A més a més, també situa dos peritèctics P1: K<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (60%, 730 °C) i el K<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (74%, 934 °C).
- Caillet assegura que el ditungstat de potassi té una fusió congruent a T=634 °C.

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

Taula 3.1- Estudi del binari  $K_2WO_4$ - $WO_3$  per Gelsing (1965) <sup>[13]</sup>

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

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

- El  $K_2W_2O_7$  és difícil d'obtenir a partir del  $K_2CO_3$  i del  $WO_3$ . Es prepara escalfant el  $K_2WO_4$  + el  $K_2W_3O_{10}$ . Aquest compost fon no congruentment a 690 °C en el punt peripèptic anomenat  $P_1$ .

- El  $K_2W_3O_{10}$  fon no congruentment en el punt peripèptic  $P_2$  a  $710\text{ }^\circ\text{C}$ .
- El  $K_2W_4O_{13}$ , està preparat per reacció sòlida entre  $700\text{ }^\circ\text{C}$  i  $812\text{ }^\circ\text{C}$ , per sota de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  es forma la barreja  $K_2W_3O_{10}$  i  $K_2W_6O_{19}$ . Aquest compost fon no congruentment a  $812\text{ }^\circ\text{C}$  en el punt peripèptic, anomenat  $P_3$ .
- Líquids en la regió de 43 a 70% de  $WO_3$ , se solidifiquen com a vidres.
- El peripèptic  $P_4$ , a  $938\text{ }^\circ\text{C}$ , dóna lloc a la solució sòlida  $K_2W_6O_{19}$ - $K_2W_8O_{25}$ .
- L'acció del vapor K sobre la solució sòlida  $K_2W_6O_{19}$ - $K_2W_8O_{25}$  dóna lloc a una nova solució sòlida.
- Existeixen dos equilibris metaestables:

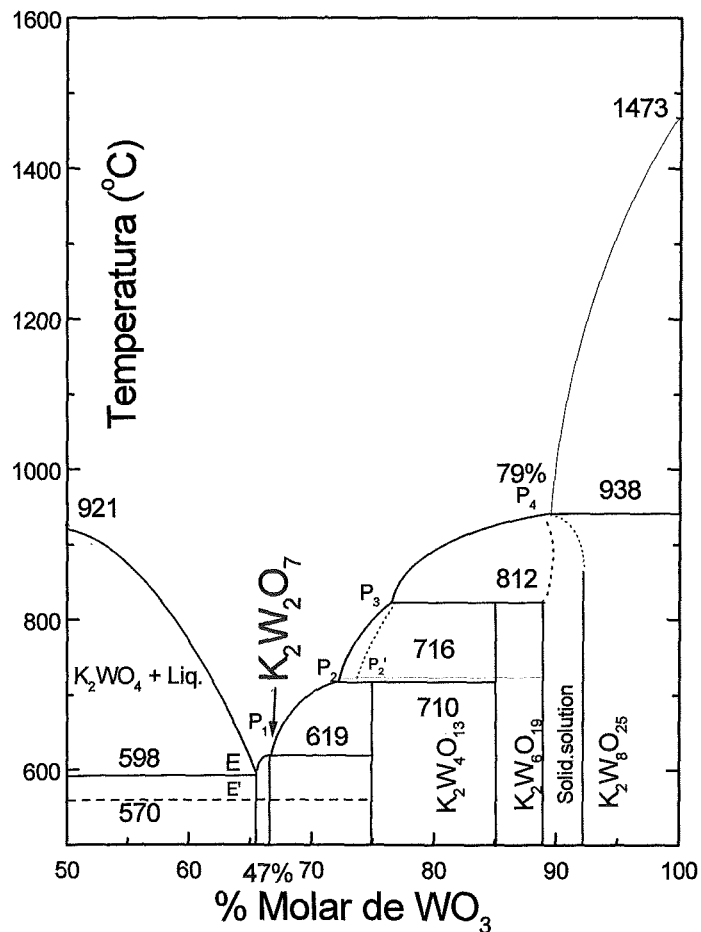


Figura 3.1- Binari treballat per Caillet i Guerin, 1970.

Interessa un solvent amb les característiques ja descrites en la introducció d'aquest capítol. Dels compostos estables del binari descrit anteriorment, s'escull el pirotungstat de potassi  $K_2W_2O_7$  que és el compost que presenta la temperatura de fusió més baixa en relació amb els altres compostos presents al diagrama de fases i és el que pot proporcionar una quantitat adequada de tungstè a la solució, i assegurar així una, relativa, baixa viscositat durant el procés de creixement.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

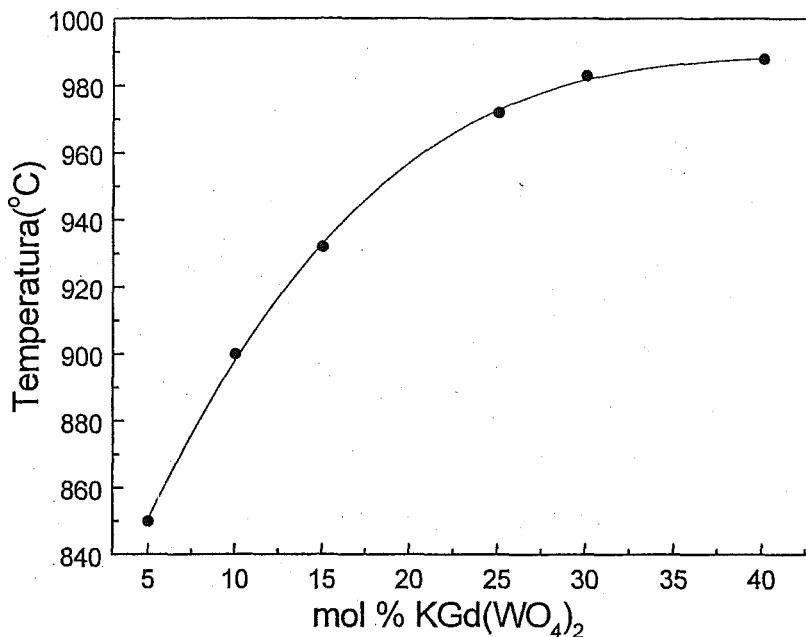


Figura 3.2- Corba de solubilitat del KGW en el solvent escollit K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

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

Taula 3.2- Relació molar dels òxids del sistema binari K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - KGW en el punt 85% mol solvent -15% mol solut

Relació molar d'òxids en el punt de creixement: 30.85 % K<sub>2</sub>O - 2.5 % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 66.67 % WO<sub>3</sub>

Relació molar d'òxids en el solvent: 33.3 % K<sub>2</sub>O - 66.67 % WO<sub>3</sub>.

Relació molar d'òxids en el solut: 16.6 % K<sub>2</sub>O -16.6 % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 66.67 % WO<sub>3</sub>.

Solvent: ( K<sub>2</sub>O + 2 WO<sub>3</sub> ) · 0.85

Solut: ( 0.5 K<sub>2</sub>O + 0.5 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 WO<sub>3</sub> ) · 0.15

Total : 0.925 K<sub>2</sub>O + 0.075 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 WO<sub>3</sub> = 30.85 % K<sub>2</sub>O -2.5 % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -66.67 % WO<sub>3</sub>



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

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

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

### 3.2- ESTRUCTURA DEL KGW.

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

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

de compostos és també pertanyent al sistema tetragonal. És important remarcar que, tot i que les fases de baixa temperatura d'aquesta sèrie de compostos pertanyen totes al sistema monoclínic, els compostos del primer grup de terres rares, pertanyen al grup puntual C<sub>2/m</sub> i els del segon grup de terres rares són isoestructurals al KYW, com ja s'ha dit.

Taula 3.3- Estructures cristal·lines associades a l'estequiometria de M'M''(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Compost	Grup espacial	Paràmetres	Descripció	Referència
LiLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Tetragonal (I4 <sub>1</sub> /a, C <sub>4h</sub> <sup>6</sup> )		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[20,21]
LiLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[22]
LiCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Tetragonal (I4 <sub>1</sub> /a, C <sub>4h</sub> <sup>6</sup> )		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[21]
LiCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
LiCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[20]
LiPr(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Tetragonal (I4 <sub>1</sub> /a, C <sub>4h</sub> <sup>6</sup> )		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[20]
LiPr(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
LiPr(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Triclínic		Fase de baixa temperatura.	[20]
LiNd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Tetragonal (I4 <sub>1</sub> /a, C <sub>4h</sub> <sup>6</sup> )		Estructura tipus <i>scheelita</i>	[21]
LiNd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			Modificacions de baixa temperatura i baixa simetria	[20]
LiNd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Triclínic		Fase de baixa temperatura	[20]
LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclínic (P2/n, C <sub>2h</sub> <sup>4</sup> )	a=9.89 Å b=5.77 Å c=4.98 Å β=93.5°	Fase β-LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[23]
LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclínic (P2/n, C <sub>2h</sub> <sup>4</sup> )			[24]
LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P2/n (C <sub>2h</sub> <sup>4</sup> ) o (C <sub>2s</sub> <sup>2</sup> ) Pn	a=9.89 Å b=5.77 Å c=4.98 Å β=93°		[25]
LiSc(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			Tipus wolframita	[24]
LiCr(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclínic (C2/c, C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> )			[28]
LiFe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclínic (C2/c, C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> )	a=9.26 Å b=11.38 Å c=4.91 Å β=90.3°		[26]

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

$\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$	Monoclínic ( $\text{C2/m}, \text{C}_{2h}^3$ )	$a=10.968 \text{ \AA}$ $b=12.115 \text{ \AA}$ $c=10.890 \text{ \AA}$ $\beta=90.612^\circ$		[32]
$\text{K}_{1-3x}\text{La}_{n+x}(\text{WO}_4)_2$			Modificació monoclínica	[21]
$\text{KCe}(\text{WO}_4)_2$	Tetragonal	$a=5.41 \text{ \AA}$ $c=12.05 \text{ \AA}$		[31]
$\text{K}_{1-3x}\text{Ce}_{n+x}(\text{WO}_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$\text{KPr}(\text{WO}_4)_2$	Tetragonal	$a=5.39 \text{ \AA}$ $c=12.01 \text{ \AA}$		[31]
$\text{KPr}(\text{WO}_4)_2$	Monoclínic ( $\text{C2/m}, \text{C}_{2h}^3$ )	$a=10.835 \text{ \AA}$ $b=12.088 \text{ \AA}$ $c=10.826 \text{ \AA}$ $\beta=89.991^\circ$		[32]
$\text{K}_{1-3x}\text{Pr}_{n+x}(\text{WO}_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$	Tetragonal	$a=5.38 \text{ \AA}$ $c=11.91 \text{ \AA}$		[31]
$\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$	Monoclínic ( $\text{C2/m}, \text{C}_{2h}^3$ )	$a=10.22 \text{ \AA}$ $b=10.78 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=126.5^\circ$		[31]
$\text{K}_{1-3x}\text{Nd}_{n+x}(\text{WO}_4)_2$			Modificació monoclínica	[31]
$(\text{K},\text{Nd})\text{Nd}(\text{WO}_4)_2$ $\text{K}_{0.49}\text{Nd}_{1.17}(\text{WO}_4)_2$	Monoclínic ( $\text{C2/m}, \text{C}_{2h}^3$ )	$a=10.07 \text{ \AA}$ $b=10.82 \text{ \AA}$ $c=7.60 \text{ \AA}$ $\beta=127^\circ$		[33]
$\text{KSm}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.10 \text{ \AA}$ $b=10.42 \text{ \AA}$ $c=7.58 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.08 \text{ \AA}$ $b=10.41 \text{ \AA}$ $c=7.57 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.07 \text{ \AA}$ $b=10.38 \text{ \AA}$ $c=7.54 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$		$a=8.05 \text{ \AA}$ $b=10.32 \text{ \AA}$ $c=7.52 \text{ \AA}$ $\beta=94^\circ$	Isoestructural al KYW	[12]
$\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$		$a=10.634 \text{ \AA}$ $b=10.364 \text{ \AA}$ $c=7.543 \text{ \AA}$		[12]

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

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

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

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

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

### 3.2.1- Resolució de l'estructura.

#### Difracció de monocristall

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

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

<b>Dades del cristall</b>	
KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Radiació Mo K $\alpha$
Pes molecular = 692.05	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
Monoclínic	Paràmetres de cel·la a partir de 25 reflexions
C2/c	$\theta = 12-21^\circ$
a=10.652(4) Å	$\mu = 47.181 \text{ mm}^{-1}$
b=10.374(6) Å	T = 293(2) K
c=7.582(2) Å	Esfera
$\beta = 130.80(2)^\circ$	Diàmetre 0.2 mm
V= 634.2(5) Å <sup>3</sup>	Incolor
Z=4	
Densitat calc. = 7.248 Mg m <sup>-3</sup>	
Densitat exp. = 7.15 Mg m <sup>-3</sup>	
<b>Obtenció de dades</b>	
Enraf-Nonius CAD4 difractòmetre	$R_{\text{int}} = 0.041$
Escombrat $\omega$ -2 $\theta$	$\theta_{\text{max}} = 29.94^\circ$
Correcció d'absorció: esfèrica	h=-14→11
1875 reflexions mesurades	k=0→14
926 reflexions independents	l=0→10
865 reflexions amb $I > 2\sigma(I)$	3 reflexions estàndard (freqüència 120 min)

Decaïment de la intensitat = cap

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

S=1.106

Correcció d'extinció: cap

876 reflexions

56 paràmetres

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

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

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

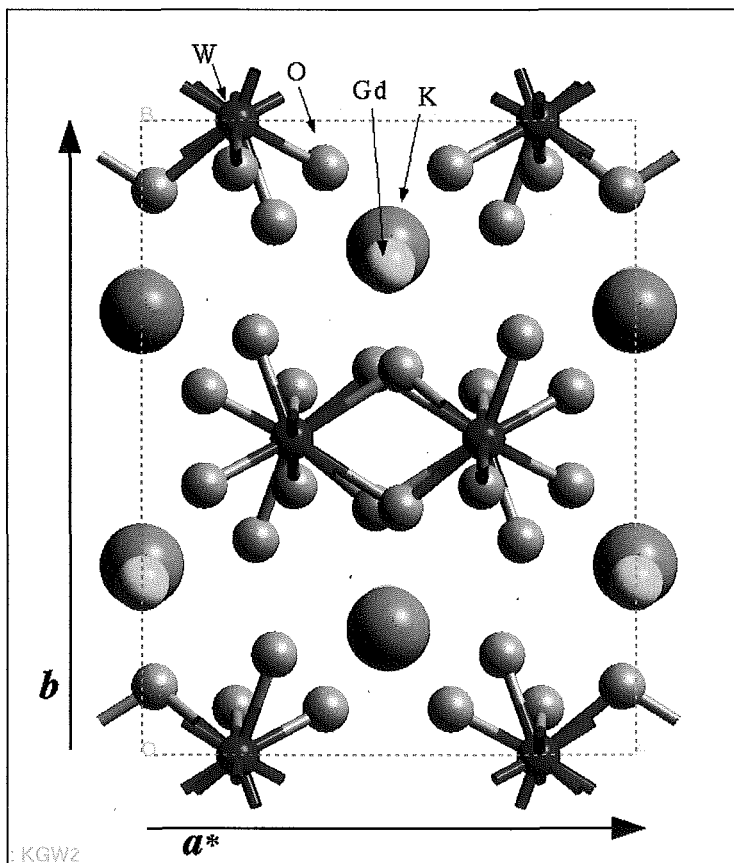


Figura 3.3. Projectió d'una cel·la de l'estructura KGW paral·lela a la direcció *c* cristal·logràfica.

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

Taula 3.5- Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçament equivalents.

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

Taula 3.6- Principals distàncies interatòmiques (Å).

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



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

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

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

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

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

Taula 3.7- Sistemes cristal·logràfics equivalents del KGW.

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

### 3.2.2- Descripció de l'estructura.

#### Entorn del wolframi

El catió wolframi presenta una primera esfera de coordinació de sis oxígens,  $\text{WO}_6$  (es mostra a la figura 3.4).

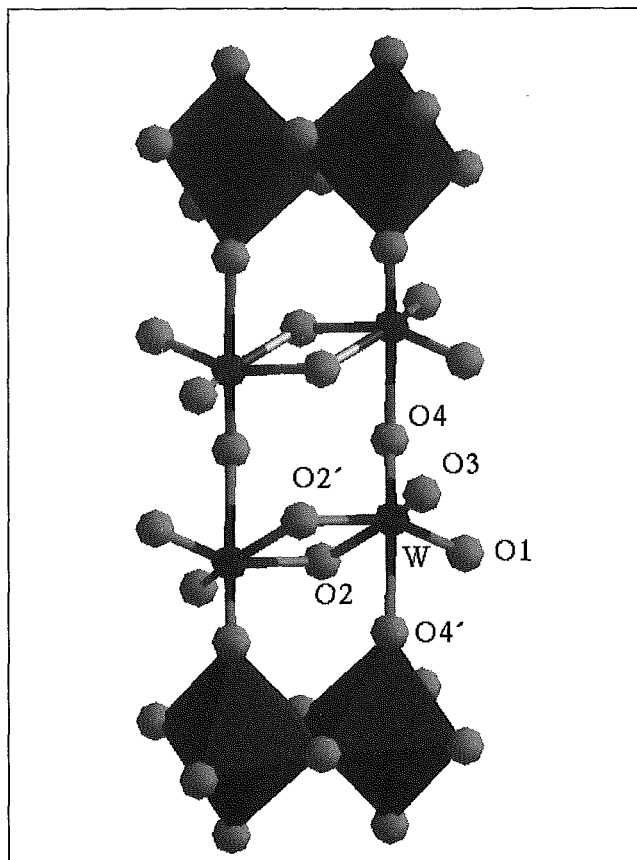


Figura 3.4- Coordinació octaèdrica del catió wolframi. Visió de la doble cadena de octaedres.

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

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

Els anions  $\text{WO}_4^{2-}$ , constitueixen una doble cadena d'octaedres que s'extèn al llarg de la direcció cristal·logràfica  $c$ . Les dues cadenes d'octaedres s'uneixen una amb l'altre mitjançant la compartició d'arestes ( $\text{O}(2)-\text{O}(2')$ ) [2.43(2)Å; codi de simetria: (i)  $-x, -y, 1-z$ ] entre dos políedres de coordinació de W-W, mentre que la cadena d'aquests políedres avança al llarg de  $c$  ja que comparteixen un vèrtex, oxigen (O(4)). En la figura 3.5, es mostra una projecció paral·lela a la direcció  $c$  cristal·logràfica on es veuen les dobles cadenes d'octaedres.

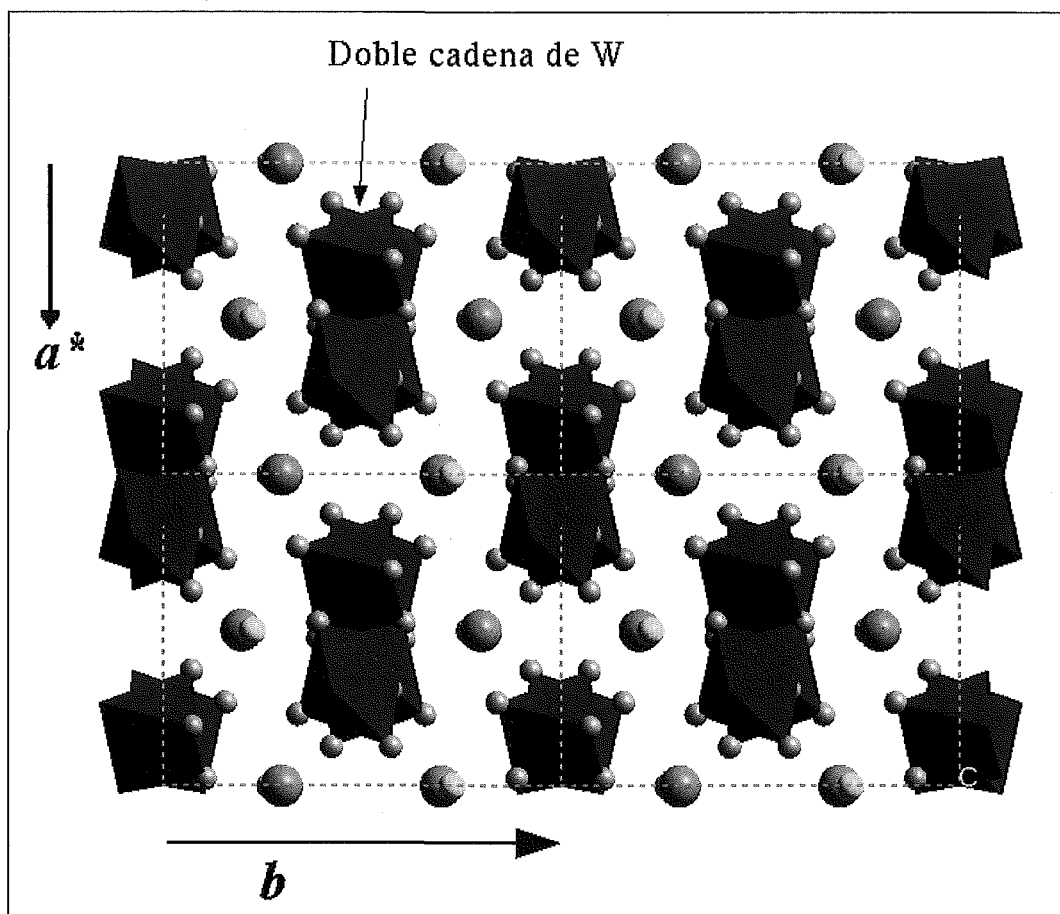


Figura 3.5- Doble cadena dels políedres de coordinació del wolframí. Projecció paral·lela a la direcció  $c$  cristal·logràfica.

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

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

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

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