

**ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DELS IONS
Tm³⁺ i Yb³⁺ EN TUNGSTATS
DOBLES MONOCLÍNICS.
UN NOU LÀSER D'ESTAT SÒLID**

Frank Güell Vilà

Tesi presentada per optar al grau de
Doctor en Física per la Universitat de Barcelona
Programa de doctorat d'Enginyeria i Tecnologia Electròniques
Bienni 1998/2000

Tutora Dra. Francesca Peiró Martínez
Departament d'Electrònica
UNIVERSITAT DE BARCELONA

Tesi dirigida pels Drs.

Josefina Gavaldà Martínez

Jaume Massons Bosch

Grup de Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA)
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Juny 2005

**ESPECTROSCÒPIA ÒPTICA DELS IONS Tm^{3+} i Yb^{3+} EN
TUNGSTATS DOBLES MONOCLÍNICS. UN NOU LÀSER
D'ESTAT SÒLID**

Frank Güell Vilà

© Frank Güell Vilà, 2005

Física i Cristal·lografia de Materials (FICMA)
Departament de Química Física i Inorgànica
Universitat Rovira i Virgili (URV)
C/. Marcel·lí Domingo, s/n
43007 Tarragona. Catalunya
Tel: 977558153
Fax: 977559563
E-mail: frank.guell@urv.net

Pròleg

L'espectroscòpia òptica dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en tungstats dobles monoclínic té una gran importància per desenvolupar dispositius làser d'estat sòlid. Els tungstats dobles monoclínic són molt interessants pels avantatges que presenten com a matrius làser. Aquests materials poden créixer i dopar-se amb ions òpticament actius de forma relativament fàcil, i la seva estructura cristal·lina monoclínic provoca una marcada anisotropia òptica, la qual possibilita obtenir radiació làser de forma polaritzada. Els ions Tm^{3+} i Yb^{3+} presenten bandes amples i elevades seccions eficaces d'absorció i emissió en els tungstats que faciliten assolir emissions estimulades en un rang ampli de longituds d'ona. A més, els ions Yb^{3+} sensibilitzen els Tm^{3+} , als quals transfereixen eficientment la seva energia. Els ions Tm^{3+} i Yb^{3+} es poden excitar amb certa facilitat amb díodes làser de GaAlAs i InGaAs al voltant de 800 i 980 nm, respectivament. La radiació làser més estudiada dels ions Tm^{3+} és la que generen al voltant de 2 μm , i té aplicacions en els camps de la medicina i dels sensors remots o sistemes radar de l'atmosfera.

Aquest treball de recerca s'exposa en cinc capítols. En el primer s'introdueixen els làsers d'estat sòlid i les propietats dels tungstats dobles monoclíncics de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ i $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ i dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} ; a continuació es detallen les possibles transferències d'energia entre ions, algunes de les quals donen lloc a mecanismes d'*upconversion* i es presenten els objectius que es pretenen assolir. En el capítol 2 s'introdueixen les tècniques espectroscòpiques i es descriu l'equipament experimental utilitzat en la caracterització òptica d'aquests materials.

Els resultats experimentals s'exposen als capítols 3, 4 i 5. En el capítol 3 s'estudia l'absorció òptica per obtenir l'estructura de nivells energètics i dissenyar les possibles estratègies d'excitació dels ions. Les mesures d'absorció es realitzen sota condicions de llum polaritzada i en funció de la temperatura, a baixa temperatura (6 K) es determina el desdoblament Stark dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} . En el capítol 4 s'analitza la luminescència dels ions Tm^{3+} , primer en cristalls de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ dopats amb ions Tm^{3+} i codopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , i a continuació en cristalls de $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ dopats amb ions Tm^{3+} . La luminescència s'estudia en funció de la concentració d'ions i de la temperatura, a baixa temperatura (6 K) es determina el desdoblament Stark de l'estat fonamental dels ions Tm^{3+} . En el capítol 5 es fa un breu recull bibliogràfic de l'acció làser al voltant de $2 \mu\text{m}$ dels ions Tm^{3+} i es presenten els resultats aconseguits en els cristalls de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, en els quals es comparen les orientacions amb $E//N_m$ i $E//N_p$, i es posa especial èmfasi en el rang de sintonització assolible. A continuació dels resultats es presenten les conclusions i les referències bibliogràfiques, i finalment s'adjunten les publicacions dels resultats de la tesi doctoral.

Tarragona, gener 2005

Frank Güell Vilà

*A l'amor de sa meua vida na Bego,
a la meva mare, la iaia i la padrina.*

CONTINGUTS

I. Introducció.....	1
1.1 Làsers d'estat sòlid	3
1.2 Tungstats dobles monocínics.....	9
1.3 Nivells d'energia dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+}	19
1.4 Transferències d'energia entre ions. <i>Upconversion</i>	26
1.5 Objectius del present treball.....	35
II. Tècniques experimentals	37
2.1 Espectroscòpia d'absorció	38
2.2 Espectroscòpia d'emissió.....	43
2.2.1 Bombatge òptic.....	46
2.2.2 Espectròmetre òptic.....	52
2.3 Espectroscòpia làser.....	57

III. Espectroscòpia d'absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+}	61
3.1 Absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en $KGd(WO_4)_2$	62
3.2 Absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en $KYb(WO_4)_2$	74
IV. Espectroscòpia d'emissió dels ions Tm^{3+}	81
4.1 Luminescència dels ions Tm^{3+} en $KGd(WO_4)_2$	82
4.1.1 Excitació a 688 nm	86
4.1.2 Excitació a 788 nm	94
4.1.3 Temps de vida mitjana dels nivells excitats	103
4.2 Sensibilització dels ions Tm^{3+} pels Yb^{3+} en $KGd(WO_4)_2$	109
4.3 Luminescència dels ions Tm^{3+} en $KYb(WO_4)_2$	115
V. Espectroscòpia làser dels ions Tm^{3+}	123
5.1 Estat de l'art	124
5.2 Acció làser dels ions Tm^{3+} en $KGd(WO_4)_2$	126
Conclusions	139
Referències	143
Agraïments	159
Publicacions	161

La imaginació és més important que el coneixement



Albert Einstein

CAPÍTOL 1

Introducció

La invenció dels làsers ha comportat un fort canvi en la qualitat de les nostres vides. Els làsers s'utilitzen en moltes aplicacions d'ús quotidià: des d'un ratolí d'ordinador personal fins a diferents procediments en cirurgia mèdica. Els làsers han estat els catalitzadors per al desenvolupament de noves tecnologies i han revolucionat indústries de gran importància. Un exemple és la fibra òptica, la qual ha esdevingut la base de la indústria de les comunicacions. Un altre, els discs compactes, que han repercutit fortament en la indústria informàtica i d'oci, en convertir-se en una tècnica important per a l'enregistrament de dades. Com més i més aplicacions dels làsers s'identifiquen, més n'augmenta la demanda amb unes característiques específiques de treball. D'aquesta manera, el camp de la recerca i el desenvolupament de nous làsers continua sent una àrea molt activa i important en la ciència i l'enginyeria actuals.

La paraula “làser” prové de l’acrònim *light amplification by stimulated emission of radiation*. Un làser és un dispositiu amplificador de radiació en la regió òptica de l’espectre electromagnètic de manera coherent, monocromàtica i direccional. La regió òptica de l’espectre electromagnètic està constituïda per l’ultraviolat (UV), el visible (VIS) i l’infraroig (IR), de manera que cobreix un ampli interval de freqüències, 10^{13} - 10^{15} Hz o, expressat en longituds d’ona, 0.1-30 μm .

L’emissió de radiació làser s’inicia amb l’excitació d’àtoms, ions o molècules, procés conegut com *bombatge*. Aquesta aportació d’energia pot tenir un origen òptic, tèrmic o electrònic. Si aquesta excitació es realitza amb radiació lluminosa, s’anomena *bombatge òptic*. Qualsevol àtom, ió o molècula que es trobi en un estat excitat té una tendència natural a relaxar-se a l’estat fonamental mitjançant l’emissió d’un fotó o produint vibracions a la xarxa cristal·lina mitjançant fonons. Aquest fotó es pot emetre mitjançant dos mecanismes clarament diferenciats: l’emissió espontània i l’emissió estimulada.

L’emissió espontània, anomenada també *luminescència* o *fluorescència*, correspon a l’emissió del fotó amb una determinada freqüència en qualsevol direcció i amb una fase arbitrària. La dispersió, tant en la direcció d’emissió com en la fase dels fotons emesos en una emissió espontània, fa que la radiació resultant sigui poc útil per generar una radiació coherent com l’associada a la radiació làser. En canvi, l’emissió estimulada és capaç de generar un fotó idèntic a l’incident (en freqüència, direcció i fase) i produir una reacció en cadena que, a partir d’un fotó incident, provoqui una allau de fotons idèntics que es desplacen en la mateixa direcció, amb idèntica fase, i constitueixin la radiació làser. En condicions normals, l’emissió espontània és molt més probable que l’estimulada. En el seu desenvolupament teòric inicial, Einstein va demostrar que l’emissió estimulada únicament seria possible a elevades densitats d’energia i, especialment, en condicions d’inversió de població, és a dir, quan la població de l’estat excitat supera la de l’estat d’arribada.

La inversió de població està prohibida per l'estadística de Boltzmann en condicions normals i, per tant, requereix un bombardeig òptic intens cap a l'estat excitat perquè sigui generada i mantinguda. Els estats excitats a què accedeixen els electrons han de ser, a més, estats metastables, és a dir, que el temps de permanència dels electrons en aquests nivells sigui gran ($>10^{-8}$ s) en comparació del nivell d'arribada, i afavorir, així, la inversió de població. Els primers a descriure les condicions necessàries per tenir operació làser foren Schawlow i Townes, l'any 1958 [1]. I la primera demostració experimental làser la va realitzar Mainman, l'any 1960, en un làser de robí sintètic ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), amb una emissió en la regió roja de l'espectre visible a 694 nm [2].

1.1 Làsers d'estat sòlid

Els avenços realitzats en el desenvolupament dels díodes làser, els quals són fonts d'excitació molt eficients per als làsers d'estat sòlid [3], han fet que l'interès per aquest tipus de dispositius hagi crescut enormement. Els làsers d'estat sòlid excitats amb díodes làser ofereixen més avantatges que l'ús directe d'un díode làser. Avantatges que inclouen amplades de línia d'excitació més fines, millor qualitat del feix, elevats pics de potència i la possibilitat de sintonització. Gràcies a l'excitació amb díodes làser és possible desenvolupar dispositius làsers d'estat sòlid compactes, robusts, de fàcil operació, de baix manteniment i amb eficiències més elevades. L'únic problema que presenten és que, normalment, no són compatibles amb els paràmetres d'operació requerits en algunes aplicacions, en les quals és necessària una longitud d'ona concreta. Per tant, el desenvolupament de nous i millors materials làser d'estat sòlid excitats per díodes làser amb unes característiques d'operació específiques, actualment té una gran rellevància en la ciència de materials.

Els principals components d'un làser d'estat sòlid són el material làser, el mecanisme de bombatge òptic i la configuració de la cavitat làser ressonant. Les característiques d'operació d'un sistema làser específic estan determinades per les propietats de cadascun d'aquests elements individuals i per com estan integrats en el disseny del sistema, en conjunt. El material làser és un cristall o vidre que fa de matriu dels ions òpticament actius (vegeu la figura 1.1), que són els que absorbeixen l'energia d'una font d'excitació i l'emeten com a llum a una longitud d'ona determinada. Aquesta llum circula dins la cavitat làser, limitada per dos miralls, i experimenta un guany cada vegada que travessa el material làser. Un dels miralls és totalment reflectant i l'altre ho és parcialment a la longitud d'ona làser, de manera que per aquest darrer mirall surt una fracció de l'energia que circula dins la cavitat i que constitueix la radiació làser. Aquest darrer mirall s'anomena *acoblador de sortida*.

Per entendre les propietats d'aquest sistema, és necessari tenir un ampli coneixement de les propietats físiques dels ions òpticament actius, de la matriu i dels mecanismes d'interacció que els afecten [4]. Aquest problema passa per determinar els estats electrònics dels ions i, després, per considerar que estan sota la influència d'un camp cristal·lí i d'una sèrie d'interaccions amb els fotons, els fonons, i entre els mateixos ions. Les interaccions entre els electrons dels ions i la xarxa cristal·lina de la matriu determinen les posicions dels nivells d'energia electrònics. Les interaccions entre els electrons dels ions i els fotons de l'excitació estan relacionades amb les intensitats d'absorció i emissió de fotons. Les interaccions entre els electrons dels ions i els fonons de la xarxa cristal·lina expliquen les possibles transicions no radiants i la dependència amb la temperatura de les amplades de les línies espectrals. I, finalment, les interaccions electròniques entre els mateixos ions poden donar lloc a desdoblaments dels nivells energètics dels ions i a mecanismes de transferència d'energia entre ions [5]. Totes aquestes interaccions determinen els paràmetres bàsics d'operació d'un làser d'estat sòlid, com són l'eficiència, el guany, el llindar o l'energia necessària perquè

s'iniciï l'acció làser, la potència de sortida làser, la distribució espectral de radiació emesa, definida per una longitud d'ona central i una amplada de línia d'emissió, i la distribució espacial d'energia en el feix làser, tant en la posició com en la direcció [6].

Un material d'estat sòlid és útil en aplicacions làser si té unes propietats òptiques, tèrmiques, mecàniques i químiques adients, determinades per les propietats inherents de la matriu, els ions i la interacció mútua. La taula 1.1 recull les propietats més importants per escollir un material làser.

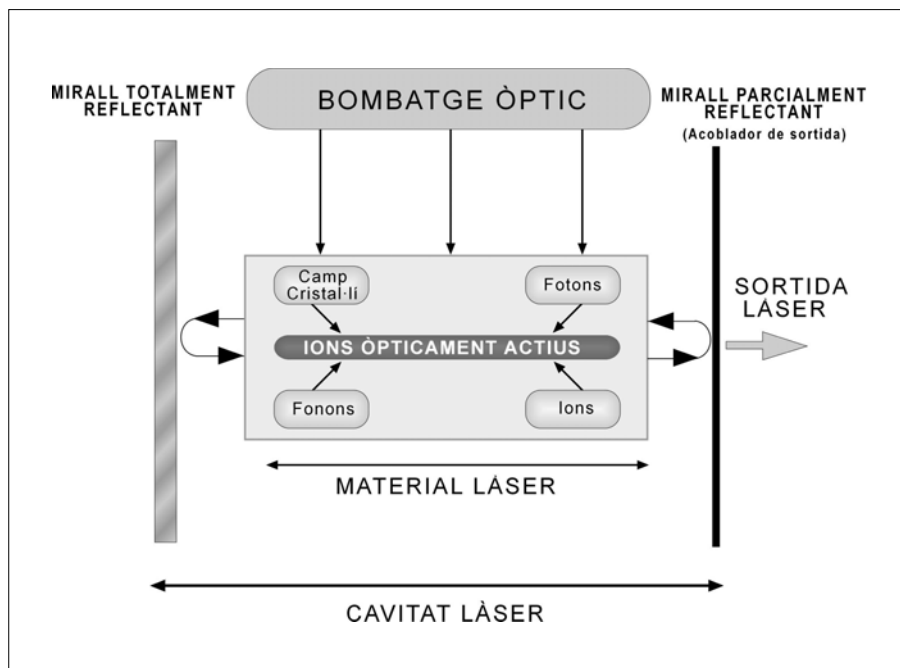


Figura 1.1 Sistema físic d'un làser d'estat sòlid

Material làser

- Compatibilitat de l'ió i la matriu, és a dir, la valència i el radi dels ions òpticament actius han de ser similars als dels ions que substitueixen dins la matriu, i a més s'han de poder distribuir uniformement per tota la matriu.
- Fabricació i producció econòmica en grans quantitats.

Matriu	Ions
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Robusta i estable respecte al medi d'operació làser. ▪ Gran estabilitat envers canvis tèrmics, mecànics i fotoquímics. ▪ Elevat límit de la relació esforç-fractura. ▪ Petits coeficients de dilatació tèrmica. ▪ Alt llindar de dany òptic. ▪ Duresa suficient per realitzar un poliment amb qualitat òptica. ▪ Mínim nombre de centres dispersors. ▪ Mínima absorció paràsita a les longituds d'ona d'excitació i làser. ▪ Baix índex de refracció per maximitzar la secció eficaç d'emissió estimulada. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Absorció eficient del bombatge òptic, i emissió eficient a la longitud d'ona làser. ▪ Conversió interna eficient de la població a un estat excitat amb el mínim defecte quàntic. ▪ Emmagatzemament d'energia amb el temps apropiat en l'estat excitat per utilitzar tota l'energia del bombatge òptic. ▪ Sense absorció a la longitud d'ona làser. ▪ Amplada de línia d'emissió compatible amb la sintonització desitjada i la probabilitat d'emissió estimulada. ▪ Interacció entre els ions compatible amb la màxima potència del bombatge òptic i la mínima desactivació.

Taula 1.1 Criteris per escollir un material làser d'estat sòlid

D'entre les propietats del material làser presentades a la taula 1.1 destaquen la producció fàcil i econòmica en grans quantitats i dimensions, prou duresa per realitzar un poliment amb qualitat òptica, un llindar per a dany òptic alt i una concentració idònia d'ions. Perquè el material làser escollit absorbeixi eficientment el bombatge òptic, ha de presentar una absorció intensa a la longitud d'ona d'excitació. Si la font d'excitació és un emissor espectral de banda ampla, la banda d'absorció de l'ió haurà de ser ampla per absorbir el nombre màxim de fotons. Si s'utilitzen fonts d'excitació de línia estreta, com ara díodes làser, en el cas que la banda d'absorció de l'ió sigui estreta haurà de coincidir exactament amb la longitud d'ona d'excitació, i si és ampla facilitarà l'excitació tenint en compte que la longitud d'ona làser dels díodes varia amb la temperatura. El bombatge òptic amb un díode làser permet una excitació selectiva molt més eficient que la que s'aconsegueix amb una font que té una amplada de banda més gran.

Generalment, l'estat final d'absorció no és el nivell generador de l'emissió làser. Per tant, un altre aspecte important en l'eficiència del bombatge òptic del material làser és que la transició electrònica que absorbeix l'energia d'excitació poblí, eficientment, el nivell superior de la transició làser mitjançant transicions radiants o no radiants, i sense pèrdues d'energia d'excitació per altres mecanismes. També és important que no s'absorbeixin fotons del bombatge òptic des de l'estat excitat que genera l'emissió làser per no desafavorir la inversió de població.

D'altra banda, per obtenir radiació làser eficientment cal que el material escollit presenti una emissió molt intensa a la longitud d'ona làser desitjada, i que l'eficiència quàntica d'emissió sigui elevada, per exemple, amb una baixa probabilitat de processos de relaxació no radiants. El temps que els electrons es troben en l'estat excitat ha de ser suficientment llarg per poder emmagatzemar tot el bombatge òptic, i l'amplada de línia d'emissió ha de ser suficientment estreta si es vol tenir una elevada probabilitat d'emissió estimulada. Per a algunes aplicacions és convenient una banda ampla d'emissió per poder sintonitzar diferents longituds d'ona làser.

La matriu ha de ser transparent, tant a la longitud d'ona d'excitació com a la d'emissió làser. La interacció entre els ions ha de ser prou petita per minimitzar possibles processos de desactivació de la fluorescència provocats per una elevada concentració d'ions. Cal evitar també possibles reabsorpcions de l'emissió làser tant des de l'estat fonamental com de l'excitat dels mateixos ions. La màxima eficiència d'operació làser s'assoleix quan la diferència entre l'energia d'absorció i emissió, coneguda com *defecte quàntic*, és el més petita possible.

Hi ha una gran varietat de materials que s'utilitzen com a matrius làser d'estat sòlid, tant cristal·lins com vitris. D'entre les matrius cristal·lins destaquen alguns òxids Y_2SiO_5 , Y_2O_3 , $Lu_3Al_5O_{12}$, $LiNbO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) i Al_2O_3 (safir), fluorats CaF_2 , SrF_2 , $YLiF_4$ (YLF) i BaY_2F_8 , vanadats $GdVO_4$ i YVO_4 , molibdats $KLa(MoO_4)_2$ i $NaLa(MoO_4)_2$, i tungstats $CaWO_4$, $KGd(WO_4)_2$, $KY(WO_4)_2$, $KLu(WO_4)_2$, $KYb(WO_4)_2$ i $NaGd(WO_4)_2$. D'entre les matrius vítries destaquen l'aluminosilicat i aluminat de calci, el $Ga_2S_3:La_2O_3$, els fluorurs, els fosfats, el $LaLiP_4O_{12}$, el $CsCdBr_3$, etc.

Els ions més idonis per produir radiació làser són aquells que presenten nivells electrònics excitats metastables, amb vides mitjanes molt elevades, que possibiliten assolir una inversió de població i incrementen l'emissió de radiació estimulada, base de l'emissió làser. D'entre els ions òpticament actius destaquen alguns metalls de transició com Cr^{3+} i Ti^{3+} , i les terres rares Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} i Yb^{3+} . Actualment un dels làsers d'estat sòlid més utilitzat per eficiència, potència mitjana, divergència del feix i elevada conductivitat tèrmica és el YAG: Nd^{3+} , format per la matriu granat d'itri i alumini $Y_3Al_5O_{12}$ dopada amb ions de neodimi.

1.2 Tungstats dobles monoclínic

Els tungstats dobles monoclínic de potassi i terra rara dopats amb ions de terres rares són molt interessants com a làsers d'estat sòlid pels avantatges que presenten respecte d'altres materials làser, d'entre els quals destaquen les amples bandes i elevades seccions eficaces d'absorció i emissió que presenten els ions de terres rares [7, 8]. Aquests materials experimenten transformacions polimòrfiques amb la temperatura [9], i la fase interessant per a aplicacions làser és la monoclínic. Les estructures cristal·lines monoclínic presenten una marcada anisotropia, és a dir, tenen unes propietats òptiques, mecàniques, elèctriques i tèrmiques diferents segons quina sigui la direcció de mesura. L'anisotropia òptica juntament amb l'elevada birefringència [10] i els diferents valors dels índexs de refracció fan que els tungstats dobles monoclínic tinguin unes propietats òptiques adients per obtenir radiació làser polaritzada. El fet que aquests materials presentin una baixa simetria estructural i una elevada susceptibilitat òptica no lineal donada pel tensor $\chi^{(3)}$ ofereix també algunes propietats inusuals, com la capacitat de generar dispersió Raman estimulada [11-13], la qual augmenta considerablement el rang d'aplicacions com a làsers d'estat sòlid.

De la família dels tungstats dobles monoclínic destaquen les matrius de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ i $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$. En la matriu de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, el fet de tenir com a element constitutiu els ions Gd^{3+} en facilita la seva substitució per d'altres que tenen radis iònics similars com els Tm^{3+} i Yb^{3+} . Aquesta substitució està limitada a percentatges del 10%, a partir dels quals apareixen esquerdes en els cristalls. En la matriu làser estequiomètrica de $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, el fet de tenir com a element constitutiu els ions Yb^{3+} en facilita l'excitació amb díodes làser i la possibilitat de construir dispositius làsers en discs primers o guies d'ona. Les matrius de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ i $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ tenen la mateixa estructura cristal·lina i, en endavant, s'anomenaran KGW i KYbW.

A la bibliografia hi ha una gran varietat de mètodes per obtenir materials cristal·lins, d'entre els quals destaquen el mètode de *Bridgman*, el de *Czochralski*, l'hidrotermal i els mètodes de creixement en solució a baixa o alta temperatura [14]. Els mètodes de creixement a partir de solució a alta temperatura [15] són de gran aplicació en el creixement de materials que són difícils d'obtenir amb altres tècniques, i s'apliquen per preparar compostos de fusió incongruent, materials amb alts punts de fusió, o bé compostos en què la fase d'interès està per sota del seu punt de fusió, com és el cas de la fase monoclínic dels tungstats. D'entre tots els mètodes de creixement en solució a alta temperatura, s'ha utilitzat el *top-seeded-solution-growth* (TSSG) per obtenir els cristalls de KGW i KYbW [16].

El mètode TSSG es basa a fer créixer el cristall sobre un germen cristal·lí en contacte amb la superfície de la solució i en rotació, i permet que els ions de terres rares s'incloguin en el cristall sota condicions controlades de forma més fàcil que per altres mètodes de creixement. El solvent utilitzat és el $K_2W_2O_7$, i una relació òptima entre solut i solvent en tant per cent molar és 11.5% solut / 88.5% solvent. El germen cristal·lí, amb la mateixa estructura del material que es vol créixer, està tallat i orientat en la direcció cristal·logràfica en què es desitja que creixi el nou cristall. La cristal·lització comença quan la solució està críticament sobresaturada, fenomen que s'obté amb un refredament lent de la solució a partir de la temperatura de saturació mesurada prèviament. Una vegada finalitzat el procés de creixement, se separa el cristall de la solució i es refreda lentament fins a temperatura ambient. Finalment se separa del germen amb un tall mecànic. Les experiències de creixement demostren que els cristalls creixen millor quan la direcció cristal·logràfica *b* és perpendicular a la superfície de la solució. Els cristalls obtinguts per aquest mètode són generalment de bona qualitat i mida acceptable per a les caracteritzacions òptiques posteriors.

L'estructura cristal·logràfica dels cristalls de KGW [17] i KYbW [18] és monoclínic amb grup espacial $C2/c$ i grup puntual $2/m$. Són estructures centrosimètriques amb el mateix nombre d'àtoms a la cel·la unitat $Z = 4$, i

com es pot veure a la taula 1.2 tenen paràmetres de xarxa similars, on β és l'angle entre els eixos cristal·logràfics a i c . Aquests paràmetres de cel·la es veuran modificats, de forma lleu, en funció del radi i la concentració dels ions dopants.

Paràmetre	KGW	KYbW
Paràmetres de la cel·la unitat	$a = 10.652(4) \text{ \AA}$ $b = 10.374(6) \text{ \AA}$ $c = 7.582(2) \text{ \AA}$ $\beta = 130.80(2)^\circ$	$a = 10.590(4) \text{ \AA}$ $b = 10.290(6) \text{ \AA}$ $c = 7.478(2) \text{ \AA}$ $\beta = 130.70(2)^\circ$
Volum de la cel·la (\AA^3)	634.2(5)	617.8(5)
Pes molecular (g)	692.04	707.83
Densitat (g/cm^3)	7.25	7.61
Temperatura de fusió ($^\circ\text{C}$)	≈ 1075	≈ 1045
Temperatura de transformació polimòrfica ($^\circ\text{C}$)	≈ 1005	≈ 1030
Conductivitat tèrmica [19] ($\text{W/cm}\cdot^\circ\text{C}$)	0.028 _[100] 0.025 _[010] 0.035 _[001]	- - -
Coeficients de dilatació tèrmica [20] ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	13.6 _[100] 2.8 _[010] 22.8 _[001]	10.5 _[100] 2.6 _[010] 16.3 _[001]
Modes de vibració actius (cm^{-1})	$\omega_{R1}=901$ $\omega_{R2}=768$ $\omega_{R3}=84$	$\omega_{R1}=911$ $\omega_{R2}=763$ $\omega_{R3}=90$

Taula 1.2 Algunes propietats físiques dels cristalls de KGW i KYbW

El tungstè (W^{6+}) té una figura de coordinació amb sis oxígens en forma d'octàedre distorsionat (WO_6), amb tres distàncies curtes W-O. Els anions WO_4^{-2} constitueixen una doble cadena d'octàedres units que comparteix les arestes $O2 \cdots O2^i$ [codi de simetria $i=(-x,-y,1-z)$] i s'estén al llarg de la direcció cristal·logràfica c en compartir el vèrtex O4 (vegeu la figura 1.2). L'aresta compartida entre els octàedres $O2 \cdots O2^i$ és l'enllaç més curt dins aquesta figura de coordinació i, així mateix, la segona aresta més curta és la $O2 \cdots O3^i$ compartida entre els políedres de coordinació del W^{6+} i el Gd^{3+} .

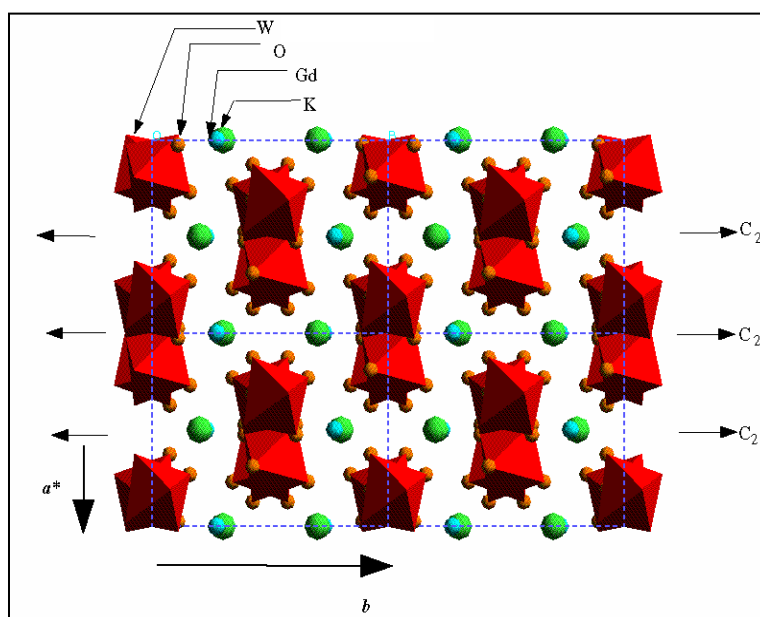


Figura 1.2 Doble cadena dels octàedres de coordinació del W^{6+} . Projecció paral·lela a la direcció cristal·logràfica c

De fet, els anions d'oxigen O^{2-} , que formen l'entorn W^{6+} , es troben polaritzats a causa de l'elevada càrrega positiva del W^{6+} . El Gd^{3+} presenta una figura de coordinació de vuit oxígens i configura un políedre de coordinació en forma d'antiprisma quadrat (vegeu la figura 1.3). Aquest políedre forma una cadena única al llarg de la direcció $[101]$ en compartir les arestes $O3 \cdots O3^{xvi}$ [codi de simetria $xvi=(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 2-z)$] de dos políedres consecutius.

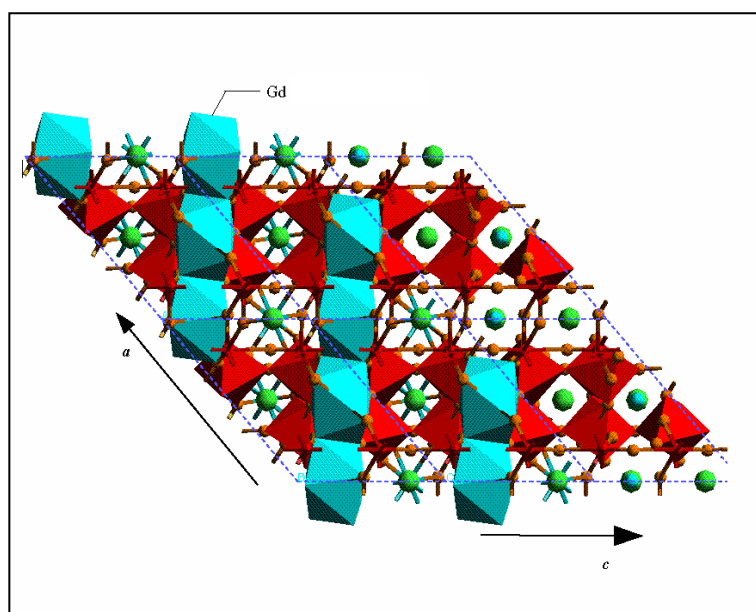


Figura 1.3 Cadenes de políedres de coordinació del Gd^{3+} al llarg de la direcció cristalogràfica $[101]$

Els cristalls monoclíncics són biaxials. Els eixos principals òptics N_g , N_m i N_p tenen assignats els valors dels índexs de refracció més grans, mitjans i petits, respectivament. Com que la direcció de màxima simetria es troba en l'eix cristal·logràfic b , coincideix amb l'eix principal òptic N_p . Els altres dos eixos principals òptics N_g i N_m estan desplaçats respecte als eixos cristal·logràfics i es troben en el pla cristal·lí a - c [21]. La figura 1.4 mostra la morfologia d'un cristall de KGW i la disposició dels eixos principals òptics en relació als eixos cristal·logràfics. En els cristalls de KGW, la direcció de l'eix òptic principal N_g està a 20° en sentit horari respecte a l'eix cristal·logràfic c i, per tant, l'eix òptic principal N_m està a 60.8° en sentit horari respecte a l'eix cristal·logràfic a . En els cristalls de KYbW [22], N_g i N_m estan a 19° i 59.7° , respectivament.

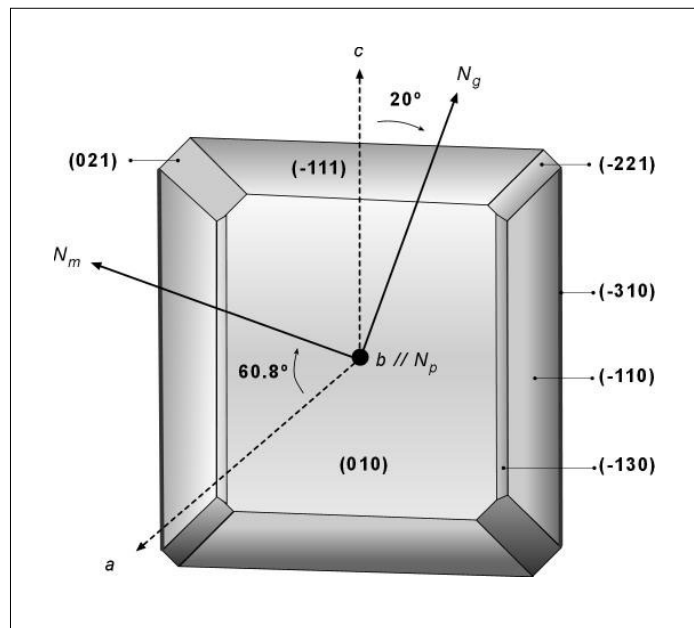


Figura 1.4 Morfologia d'un cristall de KGW i disposició dels eixos principals òptics amb relació als eixos cristal·logràfics

Una propietat molt important és la finestra de transparència òptica que presenten aquests cristalls, la qual permet l'excitació de manera eficient i l'obtenció de les possibles emissions dels ions òpticament actius en el rang espectral de transparència. La figura 1.5 mostra les finestres de transparència òptica dels cristalls de KGW [23] i KYbW [22].

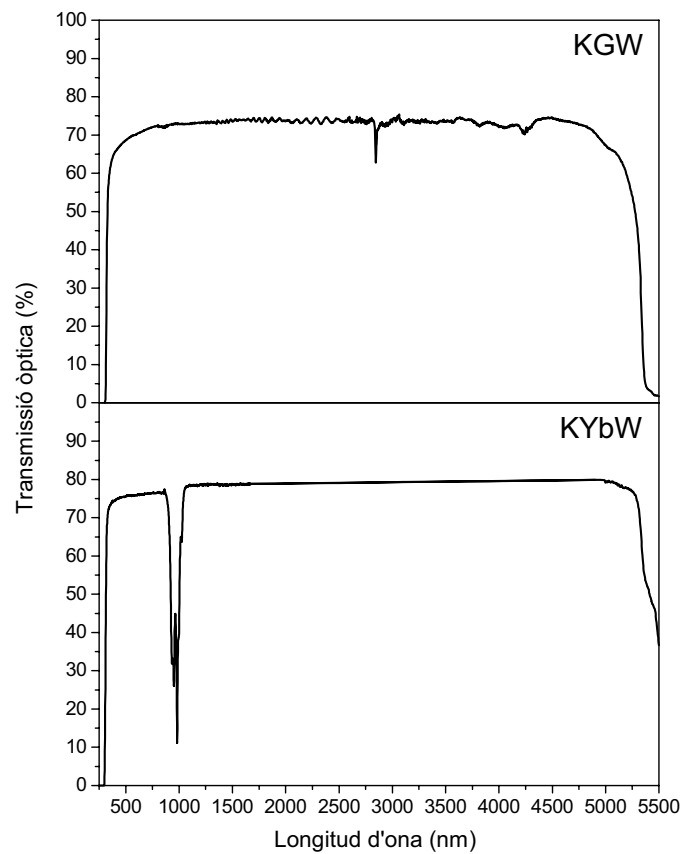


Figura 1.5 Finestres de transparència òptica dels cristalls de KGW i KYbW

Com es pot veure a la figura 1.5, les finestres de transparència òptica dels cristalls de KGW i KYbW cobreixen un ampli interval de longituds d'ona en l'ultraviolat, visible i infraroig proper. La longitud d'ona de tall en l'ultraviolat es troba al voltant de 300 nm i en l'infraroig proper, al voltant de 5.3 μm . L'única diferència destacada entre ambdues matrius és que, mentre en la de KGW la finestra és pràcticament plana en el rang espectral de transparència, en la matriu de KYbW hi ha una zona no transparent al voltant de 900-1000 nm, perquè els ions Yb^{3+} són òpticament actius en aquesta zona.

L'elecció dels ions que s'han d'incloure dins les matrius de KGW i KYbW està condicionada tant per les emissions esperades com per la seva capacitat d'absorbir llum allà on els díodes làser semiconductors n'emeten. En aquest cas, els ions Tm^{3+} i Yb^{3+} són molt interessants per les potencials característiques de ser excitats al voltant de 800 i 980 nm, respectivament, longituds d'ona fàcilment assolibles amb els díodes làser semiconductors de GaAlAs i InGaAs, respectivament. Per determinar de forma quantitativa la concentració real d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en les matrius de KGW i KYbW, s'utilitza la tècnica de la fluorescència de raigs-X, excitada per un feix d'electrons d'alta energia en un microscopi electrònic dotat amb un monocromador de cristalls. Aquesta tècnica es coneix com *electron probe microanalysis* (EPMA), i el model utilitzat és el Cameca SX50 Microprobe Analyzer dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

La taula 1.3 presenta els resultats obtinguts per EPMA, on els tants per cent de concentració d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} corresponen als percentatges molars d'òxid de tulí (Tm_2O_3) i òxid d'iterbi (Yb_2O_3), respectivament, que substitueixen l'òxid de gadolini (Gd_2O_3) en la solució en la matriu de KGW, i d'òxid de tulí (Tm_2O_3) que substitueix l'òxid d'iterbi (Yb_2O_3) en la solució en la matriu de KYbW. També es disposa de cristalls de KGW dopats amb un 0.1% d'ions Tm^{3+} . Però el límit de detecció per EPMA es troba per sobre d'aquesta concentració i, per tant, no se n'ha pogut mesurar la concentració per mitjà d'aquesta tècnica.

[Tm³⁺]			[Yb³⁺]			Fórmula Estequiomètrica
(% en solució)	($\times 10^{20}$ at/cm ³)	K_{Tm}	(% en solució)	($\times 10^{20}$ at/cm ³)	K_{Yb}	
KGW						
1.0	0.69	1.09				KGd _{0.989} Tm _{0.011} (WO ₄) ₂
3.0	1.61	0.85				KGd _{0.974} Tm _{0.026} (WO ₄) ₂
5.0	2.57	0.81				KGd _{0.959} Tm _{0.041} (WO ₄) ₂
7.5	3.78	0.81				KGd _{0.939} Tm _{0.061} (WO ₄) ₂
10.0	5.50	0.88				KGd _{0.912} Tm _{0.088} (WO ₄) ₂
0.5	0.44	1.35	0.5	0.57	1.85	KGd _{0.984} Tm _{0.007} Yb _{0.009} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	1.25	1.5	0.82	0.80	KGd _{0.982} Tm _{0.006} Yb _{0.012} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	1.27	2.5	1.39	0.88	KGd _{0.972} Tm _{0.006} Yb _{0.022} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	1.25	5.0	2.33	0.73	KGd _{0.957} Tm _{0.006} Yb _{0.037} (WO ₄) ₂
1.5	0.88	0.90	2.5	1.32	0.85	KGd _{0.965} Tm _{0.014} Yb _{0.021} (WO ₄) ₂
1.5	0.88	0.94	5.0	2.21	0.69	KGd _{0.951} Tm _{0.014} Yb _{0.035} (WO ₄) ₂
2.5	1.26	0.81	5.0	2.33	0.73	KGd _{0.943} Tm _{0.020} Yb _{0.037} (WO ₄) ₂
2.5	1.32	0.84	7.5	3.41	0.73	KGd _{0.925} Tm _{0.021} Yb _{0.054} (WO ₄) ₂
2.5	1.58	1.00	10.0	5.55	0.88	KGd _{0.887} Tm _{0.025} Yb _{0.088} (WO ₄) ₂
KYbW						
0.5	0.45	1.47	99.5	64.3	0.998	KYb _{0.993} Tm _{0.007} (WO ₄) ₂
1.0	0.78	1.23	99.0	64.0	0.998	KYb _{0.988} Tm _{0.012} (WO ₄) ₂
3.0	2.19	1.13	97.0	62.6	0.996	KYb _{0.966} Tm _{0.034} (WO ₄) ₂
5.0	3.47	1.07	95.0	61.3	0.996	KYb _{0.946} Tm _{0.054} (WO ₄) ₂

Taula 1.3 Composició dels cristalls i coeficients de distribució

La incorporació d'ions en els cristalls es caracteritza pel coeficient de distribució [14]

$$K_{\text{RE}^{3+}} = \frac{(\text{mols RE}^{3+}/(\text{mols Tm}^{3+} + \text{mols Yb}^{3+} + \text{mols Gd}^{3+}))_{\text{cristall}}}{(\text{mols RE}^{3+}/(\text{mols Tm}^{3+} + \text{mols Yb}^{3+} + \text{mols Gd}^{3+}))_{\text{solució}}}$$

on $\text{RE}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Aquest coeficient expressa la relació entre la concentració d'ions en el cristall i la solució, com més proper sigui a la unitat més s'afavoreix una gran homogeneïtat en la distribució d'ions dins els cristalls, que és molt important en les futures aplicacions làser. Tots els cristalls dopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} són incolors i presenten una bona qualitat òptica, sense inclusions ni defectes. Les dimensions típiques són 5.5-11.5 mm x 3.5-6.5 mm x 11.0-15.0 mm en les direccions cristal·logràfiques a^* , b i c , respectivament, i pesen entre 0.8-4.5 g, aproximadament. La figura 1.6 mostra la fotografia d'un cristall de KGW dopat amb ions Tm^{3+} .

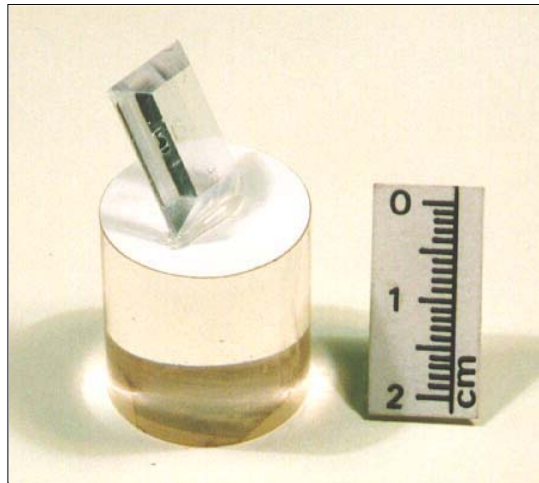


Figura 1.6 Fotografia d'un cristall de KGW dopat amb ions Tm^{3+}

Les propietats làser dels tungstats les va descobrir Kaminskii et al. l'any 1971 [24]. Però no va ser fins a mitjan anys 90 que es van reprendre els estudis en aquests tipus de materials, i es va demostrar que els ions Nd^{3+} en la matriu de KGW presenten eficiències d'emissió làser a $1.067 \mu m$ [25, 26] i $1.3 \mu m$ [27] més elevades que en la matriu d' $Y_3Al_5O_{12}$. A la matriu de KGW també s'han assolit emissions estimulades a diferents longituds d'ona mitjançant el dopatge d'altres ions, com Dy^{3+} a $570 nm$ [28], Yb^{3+} a $1.026 \mu m$ [29] i Pr^{3+} a $1.07 \mu m$ [30]. D'altra banda, recentment s'ha assolit acció làser dels ions Yb^{3+} en la matriu de KYbW, a $1.068 \mu m$ [31] en mode continu i a $1.074 \mu m$ [32] en mode polsat.

1.3 Nivells d'energia dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+}

El mecanisme físic fonamental i més rellevant d'un làser d'estat sòlid és l'absorció i emissió de llum pel conjunt d'ions òpticament actius. Aquest procés involucra l'excitació dels electrons des del nivell fonamental a estats excitats dels ions i la consegüent relaxació cap al nivell fonamental. El primer pas per conèixer aquests processos és poder descriure els nivells d'energia dels ions en l'entorn de la matriu. Els nivells d'energia excitats E_1, E_2, \dots relatius a un nivell fonamental E_0 d'un ió es poden classificar en termes caracteritzats pels nombres quàntics J, L , i S , on $J = L+S$. Si el nombre total d'electrons és parell $J = 0, 1, 2, \dots$ ($S = 0, 1, 2, \dots$), i si és senar $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ($S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). El nombre quàntic L és:

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ \dots$$

S P D F G H I K L M N O Q (en notació espectroscòpica)

De tal manera que els nivells d'energia d'un ió es poden denotar de forma espectroscòpica per $^{2S+1}L_J$, on el superíndex de l'esquerra indica la multiplicitat d'espín ($2S+1$) i el subíndex de la dreta, el nombre quàntic J .

La pertorbació més important que afecta els ions és la del camp cristal·lí electrostàtic provocada per la matriu sòlida [33]. La interacció electrònica entre els ions òpticament actius i els mateixos ions de la matriu provoca un desdoblament dels nivells d'energia per l'efecte Stark. Aquest desdoblament dels estats J està relacionat amb la simetria del camp cristal·lí, que és igual o més elevada que la simetria de la xarxa cristal·lina, i dóna lloc a uns subnivells, anomenats nivells Stark. La taula 1.4 resumeix el nombre de nivells Stark que s'esperen a partir d'un J donat per diferents simetries. El nombre màxim de nivells Stark resultants d'un estat J és $2J+1$ si J és sencer i $(2J+1)/2$ si J és semisencer. Com es pot veure a la taula 1.4, la simetria del camp cristal·lí trenca la degeneració associada als estats J . El màxim desdoblament es dóna quan la simetria del camp elèctric és baixa. El nombre de nivells Stark disminueix en augmentar la simetria.

Simetria local	$J =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbica		1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortoròmbica		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica		1	3	5	7	9	11	13	15	17
	$J =$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Cúbica		1	2	3	3	4	5	5	6	6
Simetries restants		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Taula 1.4 Desdoblament Stark associat a un estat J a causa del camp cristal·lí

Els nivells Stark es caracteritzen per les representacions irreductibles Γ del grup de simetria corresponent [34] i estan típicament separats en energia de l'ordre de 100 cm^{-1} . La taula 1.5 mostra les representacions irreductibles per un J donat associades a la simetria local C_2 , que és la que presenten els entorns dels ions en les matrius de KGW i KYbW. El caràcter dicroic de les transicions òptiques dels ions ve determinat per les regles de selecció entre els nivells amb igual o diferent representació irreductible. Com que la representació irreductible és única si J és semisencer totes les transicions entre nivells Stark són permeses. En canvi, si J és sencer s'han de tenir en compte les regles de selecció presentades a la taula 1.6 per les transicions dipolars elèctriques i magnètiques.

Els lantànids en estat neutre tenen la configuració electrònica del xenó ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), amb la capa $4f$ omplint-se d'electrons progressivament des del ceri ($4f^1$) fins al luteci ($4f^{14}$) i dos o tres electrons externs ($6s^2$ o $5d^1 6s^2$). L'estat d'oxidació més estable és el trivalent ($3+$). En ionitzar-se perden els electrons dels orbitals més externs, $5d$ i $6s$ i algun del $4f$. Els electrons $4f$ es troben més a prop del nucli que els $5s$, $5p$, $5d$ i $6s$, de manera que estan apantallats [35]. Això provoca que les transicions electròniques presentin una amplada espectral inferior o igual a 10 cm^{-1} comparable a l'obtinguda en els espectres atòmics.

$J =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Gamma =$	Γ_1	$\Gamma_1 +$ $2\Gamma_2$	$3\Gamma_1 +$ $2\Gamma_2$	$3\Gamma_1 +$ $4\Gamma_2$	$5\Gamma_1 +$ $4\Gamma_2$	$5\Gamma_1 +$ $6\Gamma_2$	$7\Gamma_1 +$ $6\Gamma_2$	$7\Gamma_1 +$ $8\Gamma_2$	$9\Gamma_1 +$ $8\Gamma_2$
$J =$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
$\Gamma =$	$\Gamma_{3,4}$	$2\Gamma_{3,4}$	$3\Gamma_{3,4}$	$4\Gamma_{3,4}$	$5\Gamma_{3,4}$	$6\Gamma_{3,4}$	$7\Gamma_{3,4}$	$8\Gamma_{3,4}$	$9\Gamma_{3,4}$

Taula 1.5 Representacions irreductibles associades a la simetria local C_2

Les transicions electròniques dels ions es deuen a transicions intraconfiguracionals $4f-4f$, de les quals les transicions dipolars elèctriques normalment són prohibides per paritat mentre que no ho són les transicions dipolars magnètiques i les interaccions quadripolars elèctriques. Però la interacció amb les vibracions de la xarxa cristal·lina barreja els estats de diferent paritat i permet les transicions dipolars elèctriques parcialment [36]. Aquestes transicions no varien massa d'una matriu a una altra, ja que els electrons de la capa $4f$, com que estan apantallats, no noten la influència dels ions veïns de la matriu. L'any 1968 Dieke [37] va publicar la posició dels nivells d'energia de les terres rares trivalents en la matriu de LaCl_3 en el diagrama presentat a la figura 1.7. El diagrama de Dieke s'utilitza per fer una primera identificació dels nivells d'energia dels ions en qualsevol matriu.

La configuració electrònica dels ions Tm^{3+} és $[\text{Xe}] 4f^{12}$, el seu radi iònic en coordinació VIII és 0.994 \AA i el nombre i el pes atòmic són 69 i 168.93 g (referit al ^{12}C), respectivament. Com que J és sencer, els ions Tm^{3+} assoleixen representacions irreductibles no equivalents i, per tant, les transicions electròniques presenten un caràcter dicroic amb la polarització. Tenint en compte que la simetria local en els tungstats és monoclínic, el nombre de nivells Stark és 13 per al nivell fonamental $^3\text{H}_6$, 9 per al primer nivell excitat $^3\text{H}_4$, 11 per al segon nivell excitat $^3\text{H}_5$, 9 per al nivell excitat $^3\text{F}_4$, 7 i 5 per als nivells excitats $^3\text{F}_3$ i $^3\text{F}_2$, respectivament, 9 per al nivell excitat $^1\text{G}_4$, 5 per al nivell excitat $^1\text{D}_2$, i així successivament.

	Γ_1	Γ_2
Γ_1	$E//N_p$	$E//N_g, E//N_m$
Γ_2	$E//N_g, E//N_m$	$E//N_p$

Taula 1.6 Regles de selecció per a les transicions dipolars elèctriques i magnètiques en la simetria local C_2

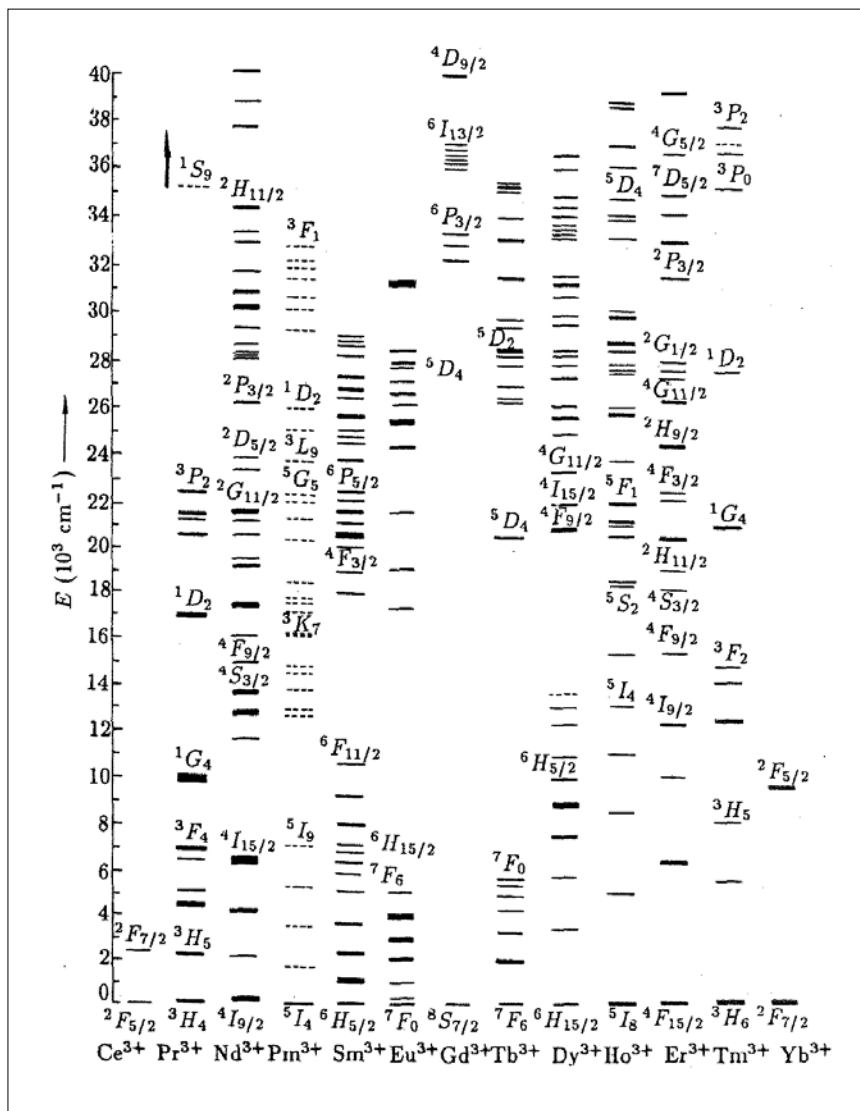


Figura 1.7 Diagrama de Dieke. Nivells d'energia de les terres rares trivalents ($4f^n$) en la matriu de $LaCl_3$

L'estructura de nivells d'energia dels ions Tm^{3+} permet generar l'àmplia gamma d'emissions presentades a la figura 1.8, que possibiliten obtenir radiació làser a unes longituds d'ona en el visible i l'infraroig proper molt interessants per a diferents aplicacions. Les transicions $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ i $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ generen emissions a la zona blava de l'espectre visible al voltant de 450 i 480 nm, respectivament, molt útils en la tecnologia d'enregistrament òptic de dades i particularment, en la densitat d'informació emmagatzemada que depèn, en gran mesura, de la longitud d'ona utilitzada. Les transicions $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ i $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ dels ions Tm^{3+} generen emissions en la zona de l'infraroig proper al voltant d'1.5, 2 i 2.4 μm , respectivament, les quals es troben en una zona de l'espectre de radiació no perillosa per a l'ull humà, i són de gran utilitat en el camp de les telecomunicacions, la medicina i la detecció de gasos, respectivament.

La configuració electrònica dels ions Yb^{3+} és $[\text{Xe}] 4f^{13}$, el seu radi iònic en coordinació VIII és 0.985 Å i el nombre i el pes atòmic són 70 i 173.04 g (referit al ^{12}C), respectivament. L'estructura de nivells electrònics dels ions Yb^{3+} és molt simple, ja que només presenten dos estats: l'estat fonamental $^2\text{F}_{7/2}$ i el primer i únic estat excitat $^2\text{F}_{5/2}$. Els ions Yb^{3+} tenen J semisencer i, per tant, les regles de selecció segons la polarització de la llum no distingiran les representacions irreductibles, és a dir, les transicions òptiques no tindran un caràcter dicroic segons la polarització de la llum. Els nivells $^2\text{F}_{7/2}$ i $^2\text{F}_{5/2}$ tenen 4 i 3 nivells Stark, respectivament. El fet exclusiu dels ions Yb^{3+} de tenir només dos nivells electrònics fa que tinguin avantatges únics respecte d'altres ions. D'una banda, presenten el defecte quàntic làser més petit [38], ja que l'absorció i emissió tenen lloc entre els mateixos nivells electrònics, de manera que augmenta l'eficiència total i disminueix la generació de calor en la matriu; i, de l'altra, no generen pèrdues d'energia cap a un altre nivell que no sigui el nivell generador de la transició làser. La gran separació energètica dels nivells $^2\text{F}_{7/2}$ i $^2\text{F}_{5/2}$ ($\approx 10200 \text{ cm}^{-1}$) minimitza també les pèrdues d'energia no radiants per emissió multifonònica.

Altres avantatges dels ions Yb^{3+} són les bandes amples i les elevades seccions eficaces d'absorció i emissió que presenten [39], la possibilitat de generar radiació làser amb polsos ultracurts [40] i la facilitat per incorporar-se dins una matriu, ja que el seu radi iònic és un dels més petits de totes les terres rares. L'esquema làser de quasi tres nivells [41] que presenten és un inconvenient per a l'eventual població tèrmica dels nivells Stark de l'estat final $^2F_{7/2}$. Per aquest darrer motiu cal utilitzar matrius que puguin donar el màxim desdoblament Stark. Com es pot veure a la figura 1.8, els ions Yb^{3+} generen radiació làser en la zona de l'infraroig proper al voltant d' $1 \mu m$, igual que els làsers basats en ions Nd^{3+} , però tenen certs avantatges respecte d'aquests ions, com un temps de vida mitjana superior, entre 3 i 4 vegades més gran, depenent de la matriu, amb la qual cosa es facilita la inversió de població.

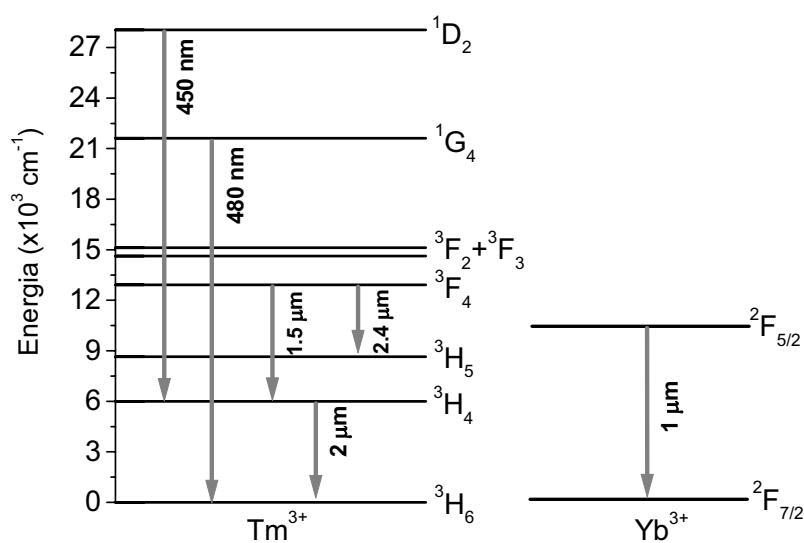


Figura 1.8 Transicions radiants més importants dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+}

A més a més, les transferències d'energia eficients dels ions Yb^{3+} cap a altres ions, per exemple els Tm^{3+} , els fa idonis com a ions sensibilitzadors en el cas de codopar una matriu [42]. Actualment, s'ha assolit radiació làser dels ions Yb^{3+} en moltes matrius, però considerant la potència obtinguda i el pendent de l'eficiència làser, la matriu de KGW és una de les més eficients [43].

1.4 Transferències d'energia entre ions. *Upconversion*

L'estructura de nivells d'energia dels ions òpticament actius determina les transicions electròniques, que poden ser radiants o no radiants depenent dels mecanismes de relaxació electrònica. Les transicions radiants es generen en processos d'absorció i emissió òptica per les interaccions entre fotons i electrons, i les transicions no radiants en processos de transferència d'energia per les interaccions entre els ions i la matriu, i entre els mateixos ions. Les relaxacions no radiants competeixen amb les radiants i poden arribar a despoblar dràsticament els nivells excitats.

En primer lloc, es presenten els principals mecanismes que tenen lloc mitjançant relaxacions no radiants. Els processos de transferència d'energia entre els ions i la matriu sempre es consideren com a relaxacions que transfereixen l'energia a la xarxa mitjançant fonons. En un cristall hi ha dos tipus de fonons: acústics i òptics. Els fonons òptics són molt més energètics que els acústics i són els que intervenen en les transicions no radiants. Els fonons acústics connecten entre si els nivells Stark i són els responsables del poblament tèrmic a temperatura ambient dels nivells superiors Stark a partir del nivell fonamental Stark. En el cas dels lantànids, la contracció d'aquests i la disminució de l'apantallament dels electrons $4f$ cap al final de la sèrie influencien de forma oposada l'acoblament electrófonó, provocant que sigui feble en el centre de la sèrie (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) i fort en els extrems (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) i (Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) [44].

Les transferències d'energia degudes a les interaccions entre ions són molt importants en matrius que presenten elevades concentracions d'ions, ja que depenen en gran mesura de la distància entre ions, i també per intensitats d'excitació elevades. Les transferències d'energia entre ions es poden donar ressonantment, o no ressonantment mitjançant l'assistència d'un fonó [45, 46].

Tenint en compte que els ions han de ser capaços d'absorbir l'excitació i emetre radiació a una longitud d'ona làser desitjada de manera eficient, és convenient distingir entre dos tipus d'ions que poden ser iguals o diferents: els ions que absorbeixen l'energia d'excitació, anomenats *ions sensibilitzadors*, i els que generen l'emissió làser, anomenats *ions activadors*. El punt clau perquè funcioni aquest esquema és que tinguin lloc transferències d'energia no radiants eficientment des dels ions sensibilitzadors cap als ions activadors. Això s'assoleix tenint un fort encavalcament de l'espectre d'emissió dels ions sensibilitzadors i l'espectre d'absorció dels ions activadors. Alguns ions tenen propietats d'absorció excel·lents, però no emeten eficientment, i a l'inrevés. És per això que, de vegades, és necessari incloure dues classes d'ions diferents en una mateixa matriu.

La figura 1.9 esquematitza les tres maneres diferents en què tenen lloc les transferències d'energia entre ions: la sensibilització o transferència d'energia directa (DET), la migració energètica (MI) i la desactivació o transferència d'energia de retrocés (BET). Les transferències d'energia directa i de retrocés són mecanismes de relaxació creuada [47], en què l'energia de la relaxació d'un ió s'utilitza per excitar un altre ió veí. Es diferencien l'una de l'altra per la manera en què es transfereix l'energia entre els ions. La sensibilització es dona dels ions sensibilitzadors cap als activadors, és a dir, l'ió que rep l'energia és l'ió làser; la desactivació té lloc dels ions activadors cap als sensibilitzadors, l'ió làser és el que transfereix l'energia.

La migració energètica es dona només entre ions sensibilitzadors. Consisteix en el fet que un ió en relaxar-se transfereix la seva energia cap a un altre ió veí, de manera que així permet que l'energia es transfereixi per tota la xarxa cristal·lina, passant d'un ió a un altre i, en propagar-se per tot el volum, afavoreix altres mecanismes de transferència d'energia. Tenint en compte la ressonància entre transicions, la transferència d'energia entre ions sensibilitzadors és més ràpida que entre sensibilitzadors i activadors quan la concentració dels dos tipus d'ions és comparable. Això provoca que l'energia d'excitació migri entre els ions sensibilitzadors en un procés difusiu.

Les transferències d'energia no radiants despoblen els estats excitats, disminueixen el temps de vida mitjana i afebleixen o fins i tot fan desaparèixer la luminescència dels ions en què s'inicien. Només són significatives i mesurables si el balanç energètic és del mateix ordre de magnitud o més alt que el de les transicions radiants.

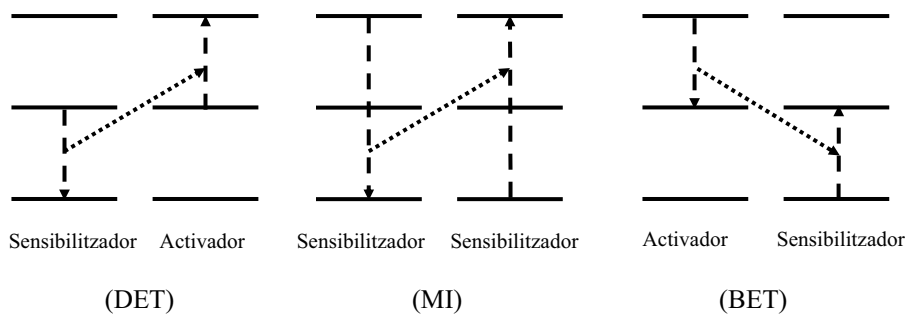


Figura 1.9 Esquemes dels processos de transferència d'energia entre ions: (DET) transferència d'energia directa, (MI) migració energètica i (BET) transferència d'energia de retrocés

A continuació es presenten les transferències d'energia radiants, les quals involucren mecanismes d'*upconversion*. Sota l'excitació d'un material dopat amb ions òpticament actius es poden donar mecanismes que permetin poblar estats excitats amb una energia superior a la d'excitació i que possibiliten transicions radiants que s'inicien en un nivell d'energia més alt que aquell al qual es pot accedir directament amb l'excitació d'un únic fotó. Aquests mecanismes s'anomenen processos d'*upconversion* o de conversió a major freqüència, i permeten obtenir radiació més energètica a partir de radiació poc energètica, la qual normalment és més fàcil d'assolir, per exemple, mitjançant díodes làser.

Els mecanismes d'*upconversion* són fenòmens d'òptica no lineal que consisteixen bàsicament en la conversió de fotons poc energètics, normalment amb una longitud d'ona associada a l'infraroig proper, a fotons d'elevada energia, amb longituds d'ona associades al visible i l'ultraviolat. L'avantatge que presenten respecte a altres mecanismes d'òptica no lineal, com la generació de segon harmònic, suma i resta de freqüències, etc., és que no necessiten ni la restricció rigorosa de l'acoblament de fase, ni l'elevada estabilitat en la longitud d'ona d'excitació. A més a més, la longitud d'ona obtinguda no està tan restringida com la donada per un harmònic. Aquests processos també tenen certs avantatges respecte a excitacions directes en l'ultraviolat, ja que redueixen la degradació induïda per la fotoionització en les matrius.

D'entre els mecanismes d'*upconversion* destaquen l'absorció de fotons ja sigui per excitació seqüencial de dos fotons (STEP) o per absorció des d'estats excitats (ESA), les transferències d'energia per *upconversion* (ETU) i els fenòmens de luminescència cooperativa (CL) i allau de fotons (PA). La figura 1.10 presenta els processos d'*upconversion* a partir de l'absorció de fotons. En el mecanisme de l'esquerra, l'absorció de fotons des del nivell fonamental excita els electrons cap a un nivell d'energia intermèdia, des del qual s'absorbeixen novament fotons que exciten els electrons cap a un nivell d'energia superior. Aquest mecanisme és conegut

per *excitació seqüencial de dos fotons* (STEP). La relaxació dels electrons des del nivell d'energia superior dóna lloc a l'emissió de fotons amb una energia que pot ser doble que la dels fotons incidents. També hi ha la possibilitat que des del nivell d'energia superior es donin relaxacions no radiants assistides per fonons cap a un nivell d'energia immediatament inferior, des del qual també s'emeten fotons amb una energia superior a la dels fotons incidents. D'altra banda, si el nivell d'energia intermèdia des del qual s'absorbeixen fotons no existeix, pot tenir lloc un procés d'excitació virtual de dos fotons (VTEP), en què l'única diferència respecte a l'STEP és que el nivell d'energia intermèdia és virtual. En canvi, en el mecanisme de la dreta de la figura 1.10 es dóna un procés lleugerament diferent als anteriors anomenat *absorció des d'estats excitats* (ESA).

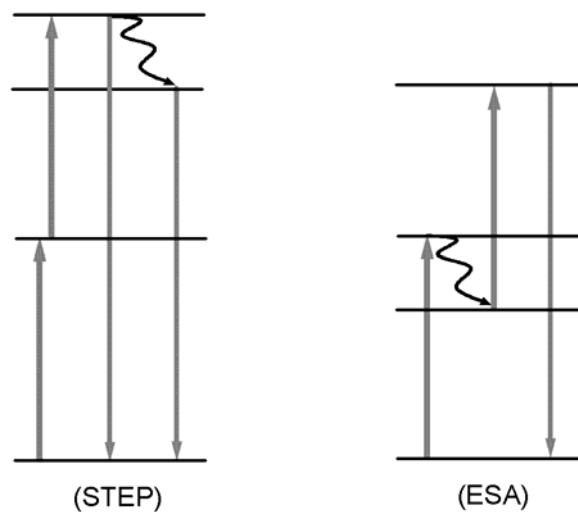


Figura 1.10 Esquemes dels processos d'absorció de dos fotons: (STEP) excitació seqüencial de dos fotons i (ESA) absorció des d'estats excitats

L'absorció des d'estats excitats consisteix que un cop es té l'ió excitat després d'absorbir fotons des de l'estat fonamental, pot succeir que hi hagi una relaxació no radiant dels electrons cap a un nivell d'energia immediatament inferior, des del qual s'absorbeixen novament fotons que exciten els electrons cap a un nivell d'energia superior. La relaxació dels electrons des del nivell d'energia superior genera l'emissió de fotons amb una energia superior a la dels fotons incidents. El fet que distingeix els mecanismes STEP i ESA és que en el primer cas el nivell d'energia excitat pels fotons absorbits coincideix amb el nivell d'energia des del qual s'absorbeixen novament fotons, mentre que els processos d'ESA involucren diferents nivells.

Altres mecanismes que involucren processos d'*upconversion* són els deguts a les transferències d'energia entre parelles d'ions, en les quals un ió sensibilitzador transfereix l'energia acumulada cap a un ió activador. El primer procés presentat a la figura 1.11 s'anomena *transferència d'energia entre ions idèntics per relaxacions creuades* (ETU). Es produeix quan hi ha una relaxació creuada entre l'ió sensibilitzador i l'ió activador que es troben en un mateix nivell excitat, en el qual l'ió sensibilitzador, en relaxar-se cap al nivell fonamental excita l'ió activador cap a un nivell de més energia. En el segon procés de la figura 1.11 és dona una transferència d'energia entre ions diferents per relaxacions creuades, seguida d'una absorció des d'estats excitats (ETU+ESA), en què la relaxació de l'ió sensibilitzador cap al nivell fonamental permet poblar un nivell excitat de l'ió activador mitjançant una relaxació creuada i l'emissió d'un fonó. D'aquesta manera, l'ió activador des del nivell excitat pot absorbir un fotó del bombatge òptic si la diferència energètica entre aquest nivell i un segon nivell excitat coincideix amb la del bombatge. Aquest segon procés també es podria donar en el cas que només els ions sensibilitzadors absorbissin els fotons del bombatge òptic, ja que les relaxacions d'aquests cap al nivell fonamental permetrien relaxacions creuades successives per poblar el primer i segon nivells excitats de l'ió activador (ETU).

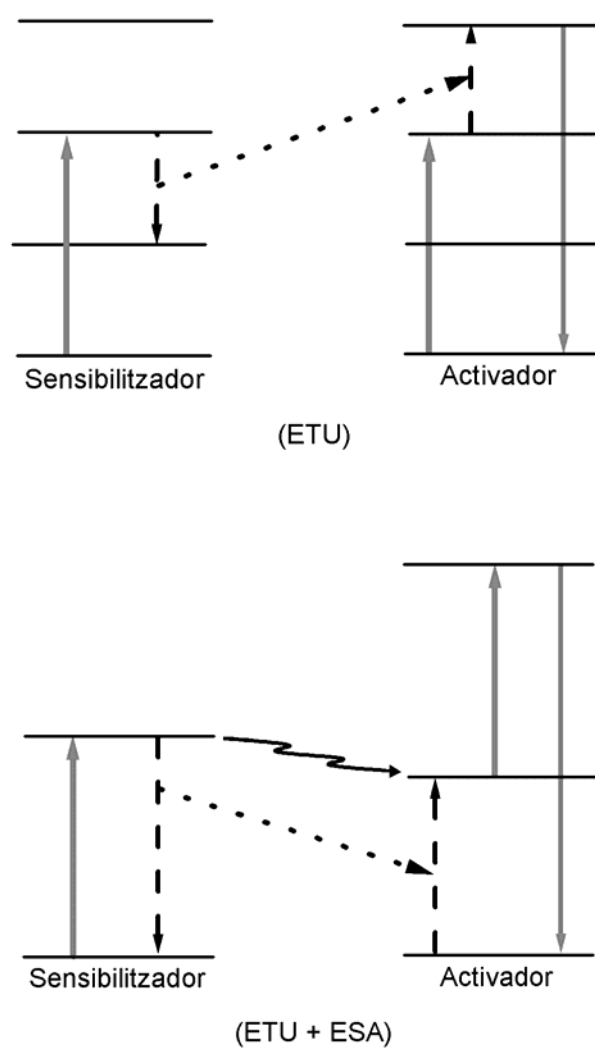


Figura 1.11 Esquemes dels processos de transferència d'energia per *upconversion*: (ETU) per relaxació creuada i (ETU+ESA) per relaxació creuada més absorció des d'estats excitats

El procés presentat a la figura 1.12 es basa en els fenòmens de luminescència cooperativa [48], que es produeixen quan l'energia acumulada per dos ions sensibilitzadors excitats és transferida de cop a un altre ió activador que assoleix un estat excitat de més energia [49]. En el cas que només hi hagi ions sensibilitzadors, pot succeir que aquests facin també la funció d'activadors i generin luminescència cooperativa des d'un nivell virtual més energètic. La luminescència cooperativa consisteix en un procés únic amb l'emissió d'un fotó a partir de la interacció de dos ions excitats.

Finalment, el darrer mecanisme d'*upconversion* entre parelles d'ions és el fenomen de l'allau de fotons [50], presentat a la figura 1.13. El fet diferencial respecte a tots els processos anteriors és que només té lloc a partir d'una potència d'excitació crítica, que provoca un augment sobtat en uns quants ordres de magnitud de la fluorescència. Abans de superar aquest llindar d'excitació, la fluorescència és dèbil i el material es comporta de manera transparent per a l'excitació. Un cop superat l'esmentat llindar, es produeix una forta absorció de fotons i es desencadena l'allau de fotons [51].

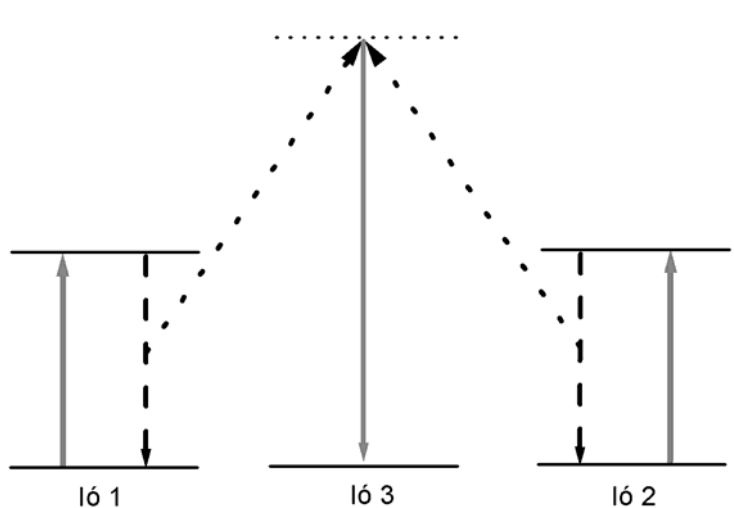


Figura 1.12 Esquema del procés d'*upconversion* per luminescència cooperativa

El mecanisme d'excitació de la figura 1.13 no és gens convencional, perquè l'energia d'excitació no és ressonant amb la diferència d'energies entre el nivell fonamental i un estat excitat, però sí entre dos estats excitats. Per tant, només es produeix una absorció des d'estats excitats gràcies a les eficients transferències d'energia per relaxacions creuades que permeten poblar els nivells excitats. L'avantatge d'aquest darrer procés és que l'energia dels fotons de l'excitació només cal que sigui ressonant amb una transició electrònica entre dos estats excitats dels ions òpticament actius; per tant, és necessari un sol bombatge òptic. També cal que la concentració d'ions òpticament actius sigui prou alta per garantir interaccions entre els ions que donin relaxacions creuades de manera eficient, les quals poblaran nivells excitats que possibilitaran l'absorció de fotons des d'estats excitats. Com a resultat de tots aquests mecanismes, s'han construït làsers basats en fenòmens d'*upconversion* [52, 53].

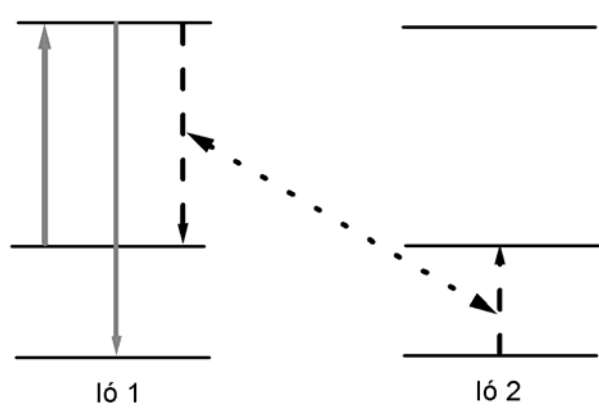


Figura 1.13 Esquema del procés d'*upconversion* per allau de fotons

1.5 Objectius del present treball

L'objectiu principal que es pretén assolir en aquest treball és investigar l'espectroscòpia òptica dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en els tungstats dobles de potassi i terra rara per desenvolupar un làser d'estat sòlid. Per fer-ho, s'estudien els cristalls de KGW dopats amb ions Tm^{3+} i codopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} i de KYbW dopats amb ions Tm^{3+} per les interessants propietats que tenen. Els ions Yb^{3+} transfereixen eficientment la seva energia als Tm^{3+} i per aquest motiu s'utilitzen com a sensibilitzadors dels ions Tm^{3+} , l'acció làser dels quals és la fita principal que es vol assolir.

En primer lloc, s'ha de realitzar l'espectroscòpia d'absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} per determinar l'estructura de nivells energètics i dissenyar l'estratègia d'excitació. Aquestes mesures s'han de fer amb llum polaritzada a causa de l'anisotropia òptica induïda per les matrius sobre els ions, i en funció de la temperatura per determinar a baixa temperatura el desdoblament Stark dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} .

En segon lloc, cal fer l'espectroscòpia d'emissió dels ions Tm^{3+} . Les mesures de luminescència mostren amb quina intensitat es generen les emissions i donen els temps de vida mitjana dels nivells excitats dels ions. Aquestes mesures s'han de realitzar en funció de la concentració d'ions per determinar amb quina es generen les emissions amb la màxima intensitat, i de la temperatura per obtenir a baixa temperatura el desdoblament Stark de l'estat fonamental dels ions Tm^{3+} .

Dels resultats obtinguts en l'espectroscòpia d'absorció i emissió s'escull quina és l'emissió dels ions Tm^{3+} més interessant d'assolir de manera estimulada. Aquesta emissió làser s'ha d'estudiar segons la concentració d'ions i en diferents orientacions per obtenir radiació làser polaritzada en el rang de sintonització més ampli possible.

CAPÍTOL 2

Tècniques experimentals

En aquest capítol es descriuen les tècniques experimentals utilitzades en la caracterització òptica dels tungstats dobles de potassi i terra rara dopats amb ions de terres rares. En particular, s'introdueixen les tècniques espectroscòpiques d'absorció, emissió i làser, i es detalla l'equipament experimental utilitzat. Les mesures d'absorció i emissió s'han realitzat al nostre laboratori, en el qual l'autor ha realitzat el muntatge de l'equipament utilitzat en les mesures de luminescència i, per aquest motiu, l'apartat d'espectroscòpia d'emissió es comenta més extensament. A partir d'aquestes mesures s'han determinat els paràmetres més idonis per realitzar l'espectroscòpia làser en col·laboració amb el Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy de Berlín (Alemanya).

2.1 Espectroscòpia d'absorció

L'espectroscòpia estudia la matèria mitjançant la radiació electromagnètica. Quan la radiació passa a través d'una capa sòlida, líquida o gasosa, certes freqüències són absorbides en un procés en el qual l'energia electromagnètica es transfereix als àtoms, ions o molècules constituents del material. L'absorció promou aquestes partícules des del seu estat fonamental fins als estats excitats més energètics.

En un procés d'absorció hi ha dos nivells energètics diferents involucrats, la diferència d'energia (ΔE) dels quals està relacionada amb la freqüència (ν) de la llum absorbida pel material mitjançant la condició de ressonància de Bohr expressada a continuació:

$$\Delta E = h \nu \quad (2.1)$$

on h és la constant de Planck. Aquesta condició només permet les transicions amb una freqüència igual a aquesta diferència d'energia.

L'absorció de la radiació es pot registrar en forma d'espectre. Les línies espectrals obtingudes permeten determinar els nivells d'energia i la intensitat és proporcional a la probabilitat de transició entre els nivells electrònics. Aquestes línies no són mai estrictament monocromàtiques; el que s'hi observa és una distribució espectral de la intensitat absorbida en funció de la freqüència amb un eixamplament. Els espectres d'absorció es poden realitzar amb un espectrofotòmetre de doble feix, el qual compara les intensitats lluminoses transmeses per dos canals, un a través del material i l'altre que s'utilitza com a referència per determinar la intensitat lluminosa incident I_0 . La intensitat lluminosa, I , transmesa a través d'un material de gruix d (cm), està relacionada amb la intensitat incident I_0 , per la llei de Lambert-Beer expressada a continuació:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (2.2)$$

on α (cm^{-1}) és el coeficient d'absorció del material. Les mesures de l'espectrofotòmetre ignoren el gruix del material i determinen la densitat òptica (DO), definida per l'equació:

$$\text{DO} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.3)$$

De manera que la densitat òptica està relacionada amb el coeficient d'absorció mitjançant l'expressió:

$$\alpha = \frac{\text{DO}}{d \cdot \log e} = 2.303 \frac{\text{DO}}{d} \quad (2.4)$$

Una darrera magnitud important és la secció eficaç d'absorció, que representa la superfície efectiva del material capaç d'absorbir el flux de fotons incidents. El coeficient d'absorció està relacionat amb la secció eficaç d'absorció σ ($\text{cm}^2/\text{àtoms}$) mitjançant la relació:

$$\sigma = \frac{\alpha}{N} \quad (2.5)$$

on N ($\text{àtoms}/\text{cm}^3$) és la concentració d'ions òpticament actius. En la pràctica, el material reflecteix part de la llum incident i, per tant, el coeficient d'absorció s'hauria de corregir mitjançant l'expressió:

$$\alpha_{real} = \alpha + \frac{1}{d} \ln(1 - r) \quad (2.6)$$

on r és la reflectivitat, que per incidència normal des de l'aire sobre un medi amb índex de refracció n és $r = (n-1)^2/(n+1)^2$. Si prenem els valors típics en un cristall de $d = 0.1$ cm i $n \approx 2$, la correcció que s'hi ha d'aplicar és de -1.2 cm⁻¹. Generalment, doncs, és negligible la reflexió amb la superfície del cristall. D'altra banda, la seva influència en la distribució espectral de l'absorció és petita a causa de les petites variacions dels índexs de refracció amb la longitud d'ona, excepte a prop de les longituds d'ona de tall de la finestra de transparència òptica del cristall i, per tant, es considera que només contribueix com un valor constant en el fons d'absorció de l'espectre que no es tindrà en compte en aquest treball.

Per estudiar l'absorció de llum polaritzada, el cristall s'ha d'orientar i tallar seguint els plans paral·lels a la disposició dels eixos principals òptics. El cristall es pot orientar utilitzant un goniòmetre portamostres i, a causa de l'elevada duresa que presenta, s'ha de tallar amb discs de serra de diamant. D'altra banda, per evitar que els espectres d'absorció s'obtinguin saturats també s'ha d'aprimar prou per minimitzar els efectes deguts a la concentració d'ions. Finalment, la superfície del cristall s'ha de polir amb qualitat òptica, la qual s'aconsegueix amb la polidora de braç oscil·lant model PM5 de la casa Logitech. Aquesta polidora té un anell pla amb JIG que permet un bon control del plano paral·lelisme de les cares del cristall mitjançant un autocollimador, el qual mostra en una càmera CCD la separació angular de les reflexions d'un feix làser sobre les dues cares. Un cop preparat el cristall, es poden realitzar les mesures d'absorció òptica.

L'espectrofotòmetre de doble feix utilitzat és el model Cary 500 de la casa Varian, el qual és controlat per un ordinador mitjançant el programa Cary WinUV. Cobreix el rang espectral de 175 nm a 3.3 μm i és capaç de mesurar densitats òptiques de 0 a 5 amb una resposta lineal. La figura 2.1 mostra un esquema òptic de l'espectrofotòmetre. Les fonts d'excitació (1 a la figura 2.1) són una làmpada de deuteri per al rang espectral UV, i una làmpada halògena de quars per als rangs espectrals VIS-NIR.

El feix de les làmpades a la zona de mesures és allargat en la direcció vertical amb una alçada que depèn de la resolució espectral desitjada entre 9.08 i 13.35 mm, i una amplada fixa de 5.1 mm. El dispositiu òptic de l'espectrofotòmetre (2) consta de diferents filtres per estudiar les diverses regions espectrals i dues xarxes de difracció amb 1200 línies/mm per a la regió UV-VIS i 300 línies/mm per a la regió NIR. Aquestes xarxes de difracció es col·loquen de forma oposada entre elles, una és la imatge especular de l'altra, per assegurar que les aberracions introduïdes per la primera xarxa les anul·li la segona. La llum emesa per les làmpades arriba parcialment polaritzada en la direcció horitzontal al cristall (3). Per realitzar els espectres d'absorció polaritzada s'ha de col·locar un polaritzador de calcita tipus Glan-Taylor davant el cristall que només deixarà passar la llum polaritzada horitzontalment i orientar el cristall amb un dels eixos principals òptics en el pla horitzontal.

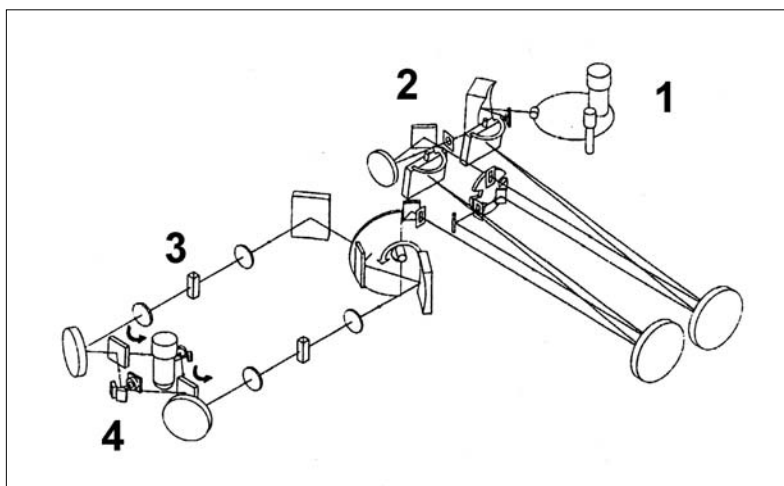


Figura 2.1 Esquema de l'espectrofotòmetre

Després de travessar el cristall, els feixos entren en el compartiment dels detectors (4), on mitjançant una sèrie de miralls se selecciona el tipus de detector. Per a la regió UV-VIS s'utilitza el tub fotomultiplicador model R928, i per a la regió NIR, la fotocel·la de sulfur de plom (PbS) model P2532-01, que és controlada electrotèrmicament i refredada a 0° C per efecte Peltier per incrementar l'estabilitat i reduir el soroll fotomètric de la regió NIR. Ambdós detectors són de la casa Hamamatsu i les característiques es recullen a la taula 2.1, que es troba al final de l'apartat d'espectroscòpia d'emissió.

Un dels aspectes més importants en la caracterització òptica és determinar els valors de les posicions energètiques del desdoblament Stark dels nivells electrònics dels ions. Els espectres d'absorció a temperatura ambient no ofereixen la resolució necessària per determinar exactament la posició d'aquests valors, ja que els nivells Stark de l'estat fonamental estan poblats d'electrons tèrmicament i, per tant, es produeix un gran nombre de transicions electròniques entre els nivells Stark de l'estat fonamental i l'excitat. Per aquest motiu es necessari realitzar els espectres d'absorció a baixa temperatura (6 K), en la qual la població electrònica de l'estat fonamental es concentra majoritàriament en el nivell Stark menys energètic, de tal manera que, la majoria de les transicions electròniques tenen lloc només entre aquest nivell i la resta de nivells Stark del nivell excitat. D'altra banda, a baixa temperatura també es minimitzen les vibracions tèrmiques de la xarxa cristal·lina.

Per assolir baixes temperatures s'ha utilitzat un criòstat de cicle tancat d'heli que refreda el cristall per contacte amb una peça refrigerada mitjançant l'expansió del gas comprimit d'heli en un circuit tancat. El criòstat utilitzat és el model RDK 6-320 i el controlador de temperatura és l'LTC 60, ambdós de la casa Leybold. Cal tenir en compte que la temperatura real a la qual es troba el cristall pot ser superior a la temperatura nominal del criòstat, especialment si és gruixut, ja que els tungstats presenten una baixa conductivitat tèrmica.

Els espectres d'absorció estan corregits per la línia base, correcció que inclou la resposta de l'equipament i l'absorció del polaritzador, i les finestres del criòstat en el cas que les mesures siguin realitzades a baixes temperatures.

2.2 Espectroscòpia d'emissió

La radiació electromagnètica s'origina quan les partícules excitées (àtoms, ions o molècules) es relaxen cap a nivells d'energia inferior emetent fotons. Aquesta luminescència ve caracteritzada per una intensitat lluminosa emesa i un temps de vida mitjana. El temps de vida mitjana dóna una estimació del temps de permanència dels electrons en un estat excitat i caracteritza els despoblaments dels diferents nivells emissors. Aquesta mesura és pròpia de cada estat, però pot ser modificada per mecanismes que transfereixen l'energia entre ions i entre ions i la xarxa cristal·lina, i també en variar la temperatura. En el model més senzill, el procés estadístic de relaxació dels electrons des d'un estat excitat es pot caracteritzar com un decaïment exponencial amb una constant de temps τ , donat per l'equació:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.7)$$

on τ és el temps de vida mitjana o temps necessari perquè la intensitat decaigui a 1/e del seu valor inicial.

Les mesures de luminescència s'han realitzat mitjançant el dispositiu experimental presentat a la figura 2.2. El sistema de bombatge òptic està constituït per un làser de YAG:Nd³⁺, el qual emet a la longitud d'ona de 355 nm i que s'utilitza com a font d'excitació d'un oscil·lador paramètric òptic (OPO), el qual permet sintonitzar el rang de longituds d'ona entre 450-1680 nm.

El làser és el model SAGA 120 S de la casa Thales Laser i l'OPO és el model VEGA 100 de la casa B. M. Industries. Aquest equipament es descriu més extensament en l'apartat del bombatge òptic. La sortida del làser de YAG:Nd³⁺ i l'entrada de l'OPO es troben a alçades diferents i, per tant, és necessari utilitzar un periscopi format per dos miralls dicroics, els quals reflecteixen només una longitud d'ona determinada. L'OPO genera simultàniament dos senyals a longituds d'ona diferents, un dels quals és eliminat mitjançant un filtre col·locat a la sortida. El rang de longituds d'ona generades per l'OPO es controla amb un ordinador personal (PC) i la selecció de l'energia d'excitació a la sortida de l'OPO es fa per mitjà de dos polaritzadors Glan-Taylor.

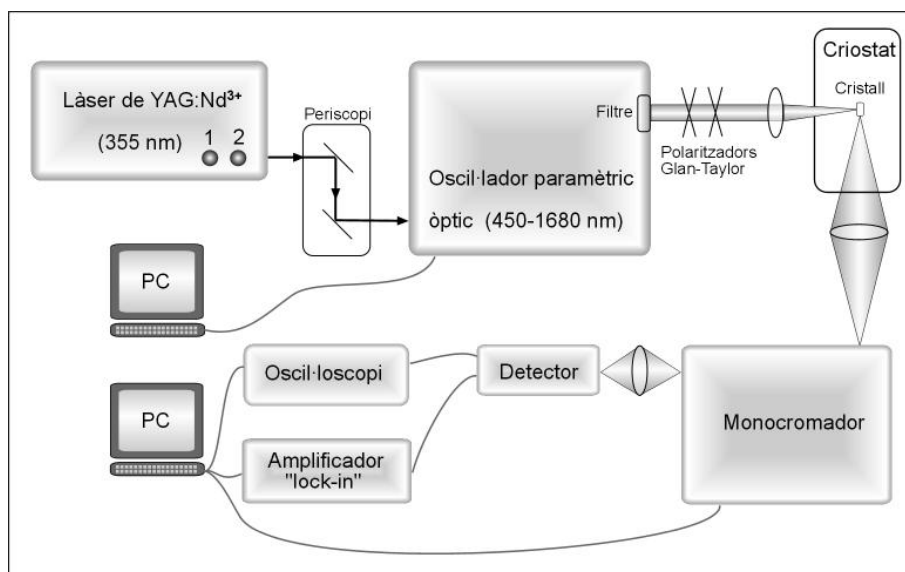


Figura 2.2 Esquema del dispositiu experimental de luminescència

El primer polaritzador és el que varia l'energia depenent del grau a què estigui creuat amb el segon polaritzador, que quedarà fix perquè el feix làser incideixi polaritzat sobre el cristall. La luminescència dels ions varia en funció de l'energia d'excitació, ja que si és massa elevada provoca que les interaccions entre ions siguin fortes i, en conseqüència, pot disminuir la intensitat d'emissió a causa de fenòmens de desactivació. Generalment es treballa amb una energia per pols de 2 mJ a la sortida dels polaritzadors. El feix làser és focalitzat sobre el cristall amb una lent. El cristall sempre es col·loca en el suport d'un criòstat, el qual permetrà realitzar mesures de luminescència a temperatura ambient i baixes temperatures. Per mesurar l'emissió, a més del criòstat utilitzat en les mesures d'absorció, se n'ha utilitzat un altre, que també és de cicle tancat d'heli, però que només permet assolir 10 K. Aquest segon criòstat és el model CCC 1104 i utilitza com a controlador de temperatura l'ITC 502, ambdós de la casa Oxford Instruments.

La llum emesa pels ions òpticament actius del cristall és focalitzada mitjançant una segona lent a l'entrada d'un monocromador, el qual analitza les diferents longituds d'ona que la componen i és controlat per un PC. A la sortida la llum torna a ser focalitzada amb una tercera lent al detector. El conjunt format pel monocromador i el detector s'explica detalladament en l'apartat de l'espectròmetre òptic. El senyal del detector es pot recollir en un oscil·loscopi digital model TDS-714 de la casa Tektronix, que permet mesurar els temps de vides mitjanes, o en un amplificador *lock-in* model DSP-7265 de la casa Perkin Elmer, el qual s'utilitza per realitzar els espectres d'emissió. L'amplificador *lock-in* permet recollir senyals en presència d'un fort soroll de fons o alternativament donar mesures d'alta resolució de senyals relativament nets, ja que compara el senyal del detector amb un senyal de referència. Aquesta detecció en modulació i sincronia, és a dir, en què l'excitació rebuda pel detector és modulada a una determinada freqüència, permet extreure el senyal modulat discriminant la llum ambiental o de fons. Finalment, els resultats obtinguts s'emmagatzemen en un PC.

2.2.1 Bombatge òptic

Làser de YAG:Nd³⁺. Utilitza com a medi actiu d'operació les transicions electròniques dels ions Nd³⁺. El làser utilitzat en el bombatge òptic de l'OPO és un làser polsat tipus Q-commutat de YAG:Nd³⁺. Les característiques del feix làser són: freqüència de repetició 10 Hz, duració del pols 8 ns, energia del pols 300 mJ a 355 nm, polarització vertical, amplada de línia espectral 0.004 cm⁻¹ (extremadament fina), divergència 0.5 mrd, diàmetre 9.5 mm, i es propaga en un únic mode longitudinal espacial amb un perfil gaussià. El sistema làser està format per tres components principals, el capçal làser, les fonts d'alimentació i els circuits de refrigeració.

Els elements més importants es troben en el capçal làser presentat en l'esquema de la figura 2.3 i són: el sistema guia làser d'injecció de monofreqüències model 101-1064-02 de la casa Lightwave Electronics (1 a la figura 2.3), els elements electroòptics (2), la configuració d'oscil·lador-amplificador (3-4) formada per dues cambres de bombatge òptic on es troben els cristalls de YAG:Nd³⁺ i els dos cristalls de fosfat de potassi diàcid KH₂PO₄ (KDP) (5 i 6) amb propietats òptiques no lineals que permeten doblar i triplicar la freqüència làser, respectivament.

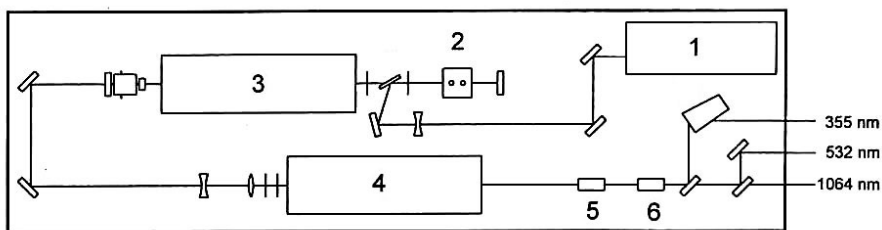


Figura 2.3 Esquema del capçal làser

Els elements electroòptics s'encarreguen del funcionament en mode Q-commutat. Aquests elements fan d'interruptor de la injecció, la tanquen a l'inici de les descàrregues de flaix de les làmpades situades a les cambres de bombatge òptic, emmagatzemant així l'energia en els cristalls de YAG:Nd³⁺, i l'obren ràpidament quan la inversió de població és màxima alliberant l'energia emmagatzemada en un pols de molt curta durada (6-10 ns) i elevada intensitat (10-2500 mJ). Les làmpades estan alimentades de manera independent mitjançant dues fonts d'alta tensió per donar la millor relació entre el nivell de bombatge òptic i la qualitat del feix. Una és la font principal que alimenta la cambra de l'oscil·lador (900 V) i l'altra és la font secundària que alimenta la cambra de l'amplificador (1.300 V). Per refredar els cristalls de YAG:Nd³⁺, s'utilitzen dos circuits de refrigeració amb aigua, un és el del laboratori, que es fa servir per refrigerar el segon circuit tancat amb l'aigua a una temperatura constant de 32°C, la qual està en contacte directe amb els cristalls gràcies al revestiment de samari que tenen. Al voltant d'aquest revestiment hi ha magnesi per permetre la transmissió homogènia de llum dels flaixos de les làmpades.

Els elevats nivells de potència assolits pel làser de YAG:Nd³⁺ fan que sigui idoni per generar harmònics en passar el feix làser a través de cristalls amb propietats òptiques no lineals, capaços de doblar la freqüència de la llum incident o, en el cas de dos feixos incidents, sumar o restar freqüències [54]. Doblar la freqüència genera el segon i el quart harmònics, 532 i 266 nm, respectivament, i si al segon harmònic (532 nm) s'hi afegeix la freqüència del fonamental (1.064 nm), s'obté la generació del tercer harmònic (355 nm). Tots els feixos làser generats per harmònics són linealment polaritzats i les longituds d'ona se seleccionen amb miralls dicròics. Els cristalls no lineals de KDP són uniaxials, i estan a una temperatura constant de 35°C per mantenir una distribució homogènia i estable de la intensitat del feix. La generació del segon harmònic s'assoleix orientant el primer cristall de KDP (5) amb l'eix òptic en el pla vertical, de manera que la llum que li arriba polaritzada circularment amb la freqüència

fonamental (1064 nm) es propagui en el feix ordinari polaritzada verticalment, i surt doblada a 532 nm en el feix extraordinari polaritzada horitzontalment. Per assolir la generació del tercer harmònic es col·loca el segon cristall de KDP (6) amb l'eix òptic en el pla horitzontal, de manera que la llum que li arriba polaritzada horitzontalment amb la freqüència doblada (532 nm) i la que li arriba polaritzada circularment amb la freqüència fonamental (1064 nm) es propaguin en el feix ordinari, i surtin sumades a 355 nm en el feix extraordinari i amb polarització vertical. Els cristalls no lineals de KDP (5 i 6 a la figura 2.3) es poden girar mitjançant dos posicionadors que es troben sobre el làser de YAG:Nd³⁺ (1 i 2 a la figura 2.2), respectivament, per optimitzar l'energia del feix làser resultant de la generació d'harmònics.

OPO. Té un paper molt important en la ciència i tecnologies làser actuals com a font òptica no lineal de llum coherent que es pot sintonitzar. El seu potencial espectroscòpic ha estat reconegut des de fa més de 30 anys, amb un notable progrés inicial utilitzant cristalls de niobats de liti (LN), seguit per la disponibilitat de nous materials òptics no lineals com són els cristalls de β -metaborat de bari (BBO), borats de liti (LBO) i fosfat de titani i potassi (KTP). Un OPO és un dispositiu que genera llum modulable a partir d'una font d'excitació a una longitud d'ona fixa. La modulació s'aconsegueix variant la temperatura a la qual es troba un cristall amb propietats d'òptica no lineal, o l'angle que forma l'eix òptic del cristall amb la direcció de propagació de la llum, fet que permet modular els índexs de refracció amb els que es troben cadascuna de les ones òptiques a un valor desitjat.

L'operació i el control de les longituds d'ona generades per un OPO involucren processos òptics no lineals de tres ones coherents en un cristall dins una cavitat òptica ressonant, en la qual ressonen una o les dues ones generades i ocasionalment, el feix del bombatge òptic. Un OPO bàsicament és un divisor de freqüències, desdobla un fotó làser molt energètic en dos

fotons làser menys energètics, convertint el feix del bombatge òptic en dos feixos, anomenats *signal* i *idler*. El feix *signal* correspon als fotons més energètics, normalment del visible, i el feix *idler*, als fotons menys energètics, normalment de l'infraroig proper. La suma de les energies dels fotons dels feixos *signal* i *idler* és igual a la de l'energia del fotó original del bombatge òptic. El feix del bombatge òptic (λ_b), i els dos feixos obtinguts, el *signal* (λ_s) i l'*idler* (λ_i), obeeixen les condicions de conservació de l'energia de l'equació:

$$\frac{1}{\lambda_b} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i} \quad (2.8)$$

I, la conservació de la quantitat de moviment implica una relació constant de fases entre els tres feixos expressada en l'equació:

$$k_b = k_s + k_i \quad (2.9)$$

on k és un vector d'ones, de magnitud $k = 2\pi[(n \cdot c)/\lambda]$, n és l'índex de refracció a una longitud d'ona λ i c és la velocitat de la llum en el buit.

La radiació que surt d'un OPO de funcionament lliure, és a dir, sense elements selectius de longitud d'ona, típicament té una major amplada de línia, de l'ordre de 5 cm^{-1} o més. L'amplada de línia depèn de diversos factors com la refractivitat, dispersió, i absorció del medi OPO; les longituds d'ona λ_s , λ_i i λ_p ; l'acoblament de fase; l'orientació i les dimensions del cristall no lineal; la reflectivitat de la cavitat i el nombre efectiu de passos de l'ona ressonantment, i l'amplada de línia, divergència, duració i energia del pols de la radiació incident. Per assolir un OPO amb una amplada de línia d'operació més estreta, de l'ordre de 0.3 cm^{-1} o menys, és necessària una configuració de dues cavitats *master/power oscillator*. La cavitat *master oscillator* utilitza una fracció del feix del bombatge òptic i, mitjançant un element selectiu de longituds d'ona com és una xarxa de difracció, produeix

una sortida fina espectralment que fa de guia de la segona cavitat *power oscillator*. Aquesta és la configuració de l'OPO utilitzat en aquest treball, i permet aconseguir una amplada de línia del feix làser molt estreta (0.2 cm^{-1}). El feix làser de l'OPO també està caracteritzat per unes energies per a pols elevades (30 mJ) i una sortida poc divergent. Els cristalls no lineals de l'OPO són de BBO i permeten cobrir el rang espectral de sintonització presentat a la figura 2.4 sense canviar cap component òptic del sistema. La figura 2.5 presenta un esquema de l'OPO, els elements més importants del qual són les dues cavitats *master oscillator* (1 a la figura 2.5) i *power oscillator* (2), i la xarxa de difracció (3). La cavitat *master oscillator* és de baixa potència i dóna una elevada puresa espectral, i la cavitat *power oscillator* és d'elevada potència i conserva les propietats espectrals de gran qualitat del feix guia. També es necessita una línia de retard per sincronitzar el senyal guia amb el pols que prové del bombatge òptic del làser de YAG:Nd³⁺.

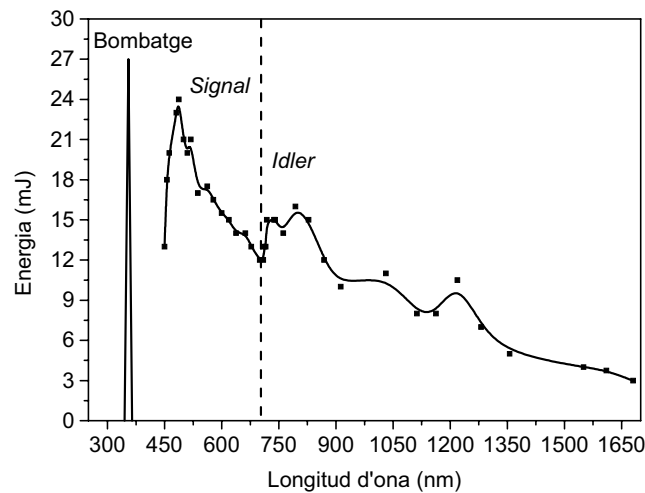


Figura 2.4 Rang de sintonització de l'OPO

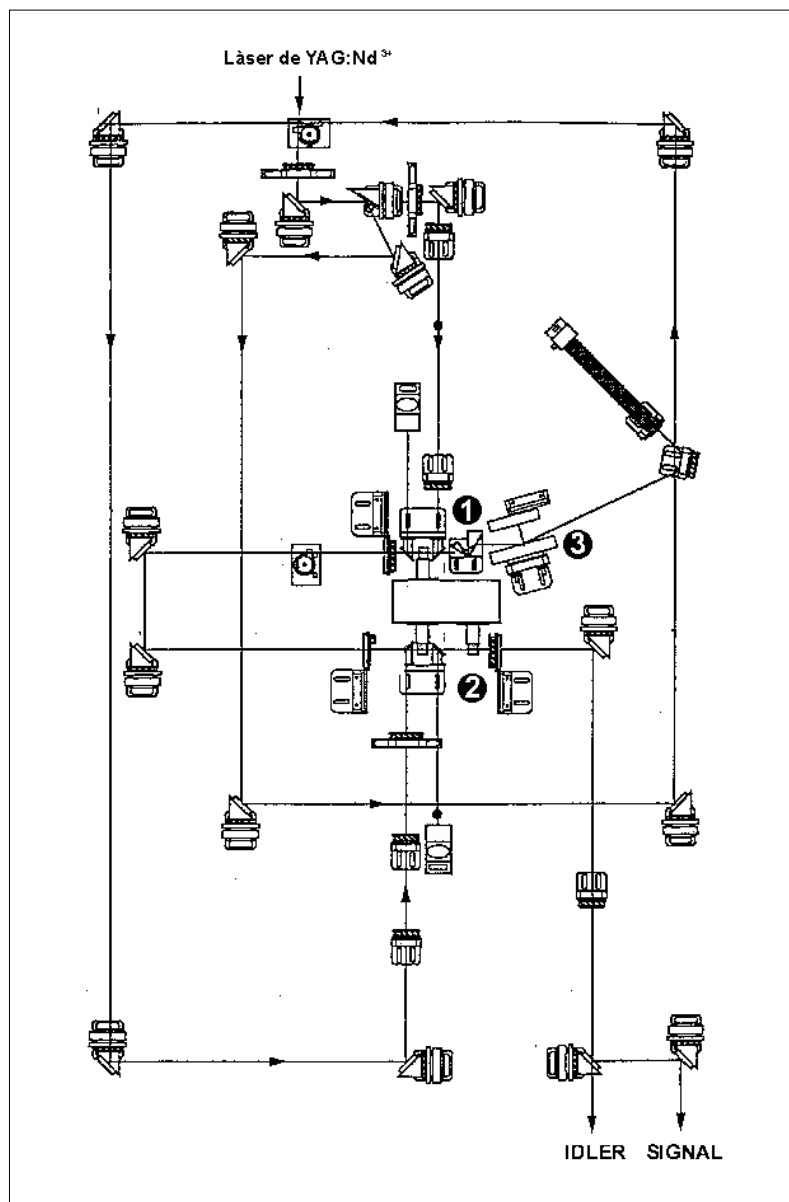


Figura 2.5 Esquema de l'OPO

2.2.2 Espectròmetre òptic

El conjunt format per un monocromador i un detector es coneix per espectròmetre òptic, i s'utilitza per mesurar la distribució de la intensitat de radiació lluminosa d'una font en una regió concreta de longituds d'ona. El monocromador utilitzat és el model HR 460 SHL de la casa Jobin Yvon, és un aparell d'alta resolució amb una distància focal de 460 mm i una obertura d'entrada $f/5.3$. Està dissenyat amb una única configuració òptica Czerny-Turner asimètrica, la qual permet una apropiada correcció òptica esfèrica. En aquesta configuració l'astigmatisme, inherent en els sistemes clàssics Czerny-Turner, és negligible. El disseny geomètric impedeix que la llum redifractada, que seria detectada com un senyal de fons, arribi al detector.

La figura 2.6 mostra un esquema del monocromador. La llum emesa per un objecte és focalitzada amb una lent a l'escletxa d'entrada S_1 del monocromador, que és el focus del mirall còncau M_1 . Des del mirall M_1 els raigs surten paral·lels cap a la xarxa de difracció G , la qual dispersa la llum de manera que la seva intensitat es distribueix espacialment en funció de la longitud d'ona cap al segon mirall còncau M_2 . El focus del mirall M_2 es troba situat a l'escletxa de sortida S_2 del monocromador, des de la qual la llum és focalitzada mitjançant una segona lent a la superfície del detector. Tots els elements del monocromador estan automatitzats: l'obertura de les escletxes d'entrada i sortida i el motor guia de rastreig situat a la torreta de la xarxa de difracció són controlats remotament per un PC mitjançant connexions RS232. La torreta és intercanviable i suporta dues xarxes de difracció amb una àrea de $76 \times 76 \text{ mm}^2$, una per cada cara de la torreta. El fet que sigui intercanviable permet utilitzar diferents xarxes de difracció de tal manera que el centre de la xarxa es troba just a l'eix de rastreig. El motor guia de rastreig de longituds d'ona mou la torreta en passos que corresponen a increments lineals de longitud d'ona a l'escletxa de sortida.

La resolució, el pas de banda i l'abast espectral de les mesures varien en funció de l'obertura de les escletxes d'entrada i sortida i de la densitat de línies de la xarxa de difracció. Com més alta sigui la densitat, més bona serà la resolució. Per a la regió del visible s'utilitza una xarxa de difracció hologràfica Standard, que cobreix el rang espectral de 300-850 nm i té una densitat de 1800 línies/mm, i per a la regió de l'infraroig proper s'utilitza una xarxa de difracció ratllada Standard, que cobreix el rang espectral de 700-2500 nm, té una densitat de 600 línies/mm i les ratlles estan separades per 1 μm .

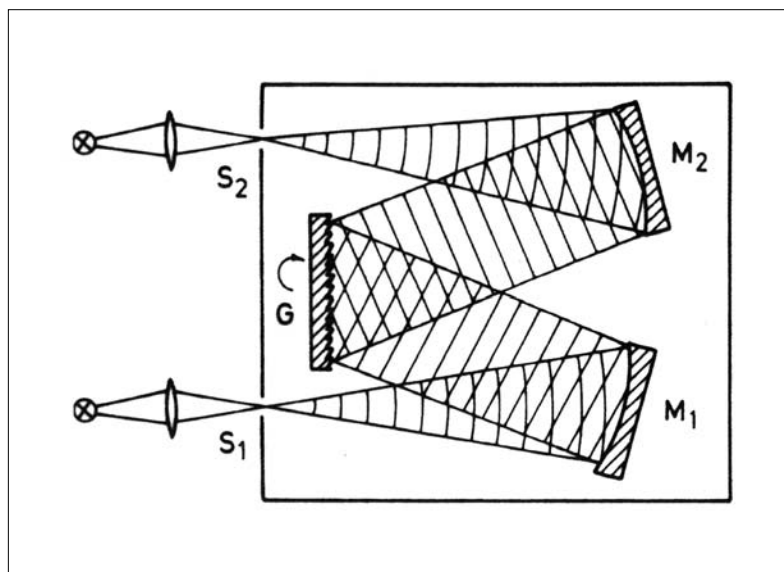


Figura 2.6 Esquema del monocromador

Els detectors són els elements encarregats de transformar l'energia lluminosa en un senyal elèctric que es pot tractar electrònicament. Les propietats més importants que caracteritzen un detector són les següents: la resposta espectral relativa o rang de longituds d'ona de treball; la sensibilitat absoluta, que és el quocient entre el senyal obtingut i la potència de radiació incident; la relació senyal/soroll; el rang d'intensitats màximes on la resposta del detector és lineal, és a dir, on el senyal de sortida és proporcional a la potència de radiació incident, i finalment el temps de resposta caracteritzat per la constant de temps (τ) del detector, que depèn de la resistència de càrrega. Els detectors es poden classificar en fotomultiplicadors i semiconductors en funció de si la resposta espectral depèn de la funció de treball de la superfície emissora o de la banda prohibida, respectivament.

Els tubs fotomultiplicadors (PMT) són dispositius versàtils que proporcionen una sensibilitat molt gran i una resposta molt ràpida especialment en el rang espectral UV-VIS. Un PMT típic consisteix en un fotocàtode seguit d'elèctrodes focalitzadors, dínodes i un col·lector d'electrons o ànode en un tub de buit. Quan la llum entra al fotocàtode, emet fotoelectrons al buit, els quals són conduïts per la diferència de potencial entre els elèctrodes cap als dínodes, on els electrons són multiplicats per processos d'emissió secundària. Finalment, els electrons són col·lectats per l'ànode com a senyal de sortida. L'eficient conversió de llum a electrons que té lloc al fotocàtode variarà amb la longitud d'ona de la llum incident, i donarà lloc a la resposta espectral característica del PMT. El desenvolupament de nous fotocàtodes com són els d'InP/InGaAs ha permès cobrir una resposta espectral més enllà de la convencional de tal manera que ha assolit fins a 1.7 μm amb una resposta espectral eficient. Les característiques bàsiques dels PMT utilitzats es presenten a la taula 2.1. La font d'alimentació utilitzada en els PMT és el model C3830 de la casa Hamamatsu. Els semiconductors es poden classificar en fotoconductors i fotovoltaics depenent de com canvia la conductivitat amb la radiació incident. En els primers, la radiació és absorbida per un material

fotoconductor, com pot ser una capa fina o un volum i, per tant, cada paquet d'energia incident crearà una parella electró-forat que provocarà un increment de la conductivitat elèctrica del material. Els segons es basen en l'efecte fotovoltaic, el qual genera un voltatge en incidir llum sobre el detector, i són unions p-n a través de les quals hi ha un fort camp elèctric intern. En aplicar paquets de radiació incident sobre la unió del material es produiran parelles electró-forat lliures, que seran separades pel camp elèctric intern i provocaran canvis de voltatge a través del circuit obert o un flux de corrent en el cas de tancar el circuit.

Model	Fabricant	Tipus	Rang espectral (μm)	Àrea (mm)	τ (ns)	Energia (mJ)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R928	Hamamatsu	PMT	0.185-0.9	$\phi 28$	2.2	-	25
R5509-72	Hamamatsu	PMT	0.300-1.7	3x8	3	-	-80
B1920-01	Hamamatsu	Ge	0.700-1.8	$\phi 10$	-	-	25
G8370-03	Hamamatsu	InGaAs	0.900-1.7	$\phi 3$	-	-	25
P2532-01	Hamamatsu	PbS	1.0-3.6	4x5	2×10^5	-	0
P7163	Hamamatsu	InAs	1.0-3.1	$\phi 1$	$\approx 10^3$	-	-196
P5968-100	Hamamatsu	InSb	1.0-5.5	$\phi 1$	$\approx 10^3$	-	-196
13PEM001 /J	Melles Griot	Tèrmic	0.200-20.0	$\phi 10$	-	0.01- 2×10^3	25
3A-P-SH	Ophir Optronics	Tèrmic	0.190-6.0	$\phi 12$	-	0.1- 2×10^3	25
30A-P	Ophir Optronics	Tèrmic	0.190-6.0	$\phi 18$	-	30- 3×10^4	25

Taula 2.1 Característiques bàsiques dels detectors utilitzats en aquest treball

La figura 2.7 presenta la resposta espectral dels semiconductors de la casa Hamamatsu. A més a més dels detectors utilitzats en les mesures de luminescència, se n'ha fet servir de tipus tèrmic, com els de termopila, els quals utilitzen la força termoelectromotriu generada per dos tipus de materials diferents, per exemple metalls i semiconductors, per mesurar les potències i energies de les fonts de bombatge òptic. Aquests detectors s'inclouen a la taula 2.1 i s'utilitzen per calibrar alguns aparells gràcies a la no-dependència de la seva sensibilitat amb la longitud d'ona. Els detectors tèrmics depenen de la temperatura, ja que l'energia absorbida de la radiació incident n'augmenta la temperatura i comporta canvis en les propietats del detector.

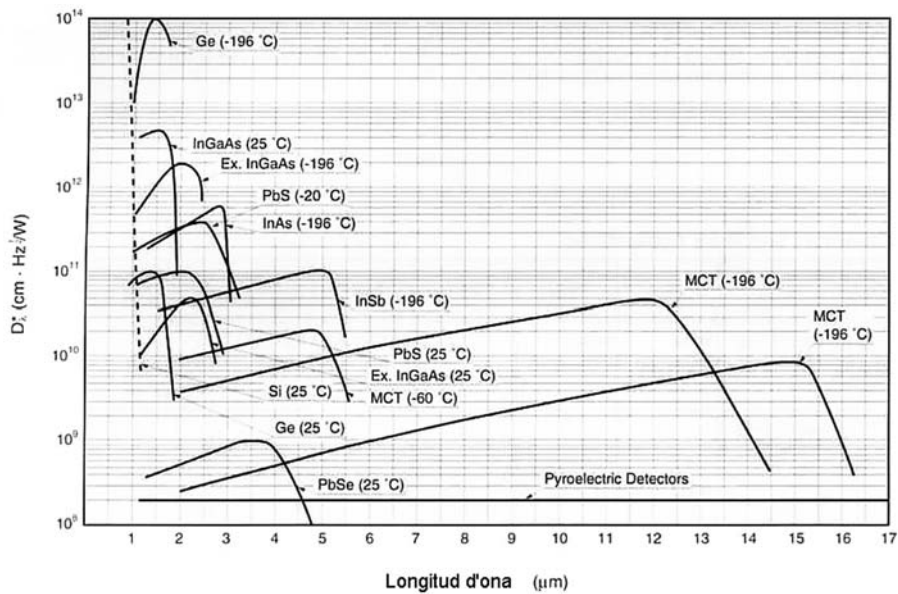


Figura 2.7 Resposta espectral dels semiconductors

2.3 Espectroscòpia làser

Com s'ha introduït al capítol 1, en certes condicions es poden emetre fotons de forma estimulada. El llindar d'acció làser s'assoleix quan s'igualen les pèrdues amb el guany que experimenten els fotons. En augmentar l'energia d'excitació, mentre que el nombre de fotons i la potència làser obtinguda s'incrementen, el guany queda fixat. En general, l'eficiència d'un làser es discuteix en termes del pendent d'eficiència, ja que el nombre de fotons i la potència làser obtinguda són funcions lineals del quocient d'excitació. El pendent d'eficiència es defineix com el quocient entre la potència làser obtinguda i la potència d'excitació absorbida a partir del moment que s'ha assolit el llindar d'acció làser.

Per realitzar les mesures d'espectroscòpia làser s'ha utilitzat el dispositiu experimental presentat a la figura 2.8. El sistema de bombatge òptic està constituït per un làser de gas d'ions argó (Ar^+) continu d'alta potència (20 W). Aquest aparell emet al voltant de la longitud d'ona de 500 nm i s'utilitza per excitar un làser de safir: Ti^{3+} continu amb una potència de sortida de 3 W, el qual, amb una configuració adient d'elements òptics, permet sintonitzar el rang de longituds d'ona de 720-1080 nm.

El làser d'argó és el model 2040E de la casa Spectra Physics i està format pels següents components principals: el capçal làser amb el tub de plasma model 024, la font d'alimentació model 2570 i el mòdul de control remot d'intensitat i potència model 2470. El feix làser presenta diferents línies espectrals en el rang de longituds d'ona de 454.5-528.7 nm. Les característiques del feix làser a 514.5 nm són: polarització vertical, divergència 0.5 mrad i diàmetre 1.65 mm. El làser de safir: Ti^{3+} és el model 3960 Tsunami de la casa Spectra Physics. Els ions Ti^{3+} (titani) són els responsables de l'acció làser en la matriu cristal·lina Al_2O_3 (safir). Aquests ions presenten una banda d'absorció ampla a les zones blava i verda de l'espectre visible, des de 400 nm fins a 600 nm, i una banda d'emissió ampla a la zona de l'infraroig proper, des de 600 nm fins a 1.1 μm .

La sintonització del làser de safir:Ti³⁺ s'assoleix amb una configuració de quatre prismes que s'utilitzen per dispersar la radiació i generen un feix col·limat a la posició d'una esclatxa. Les longituds d'ona se seleccionen mitjançant dos prismes centrals, un és el de control de compensació de la dispersió dels prismes i l'altre és el selector de longituds d'ona movent la posició de l'esclatxa. Aquests dos prismes es poden rotar mitjançant dos posicionadors (1 i 2 a la figura 2.8). Les característiques del feix làser de safir:Ti³⁺ són: polarització vertical, divergència <0.6 mrad i diàmetre <2 mm.

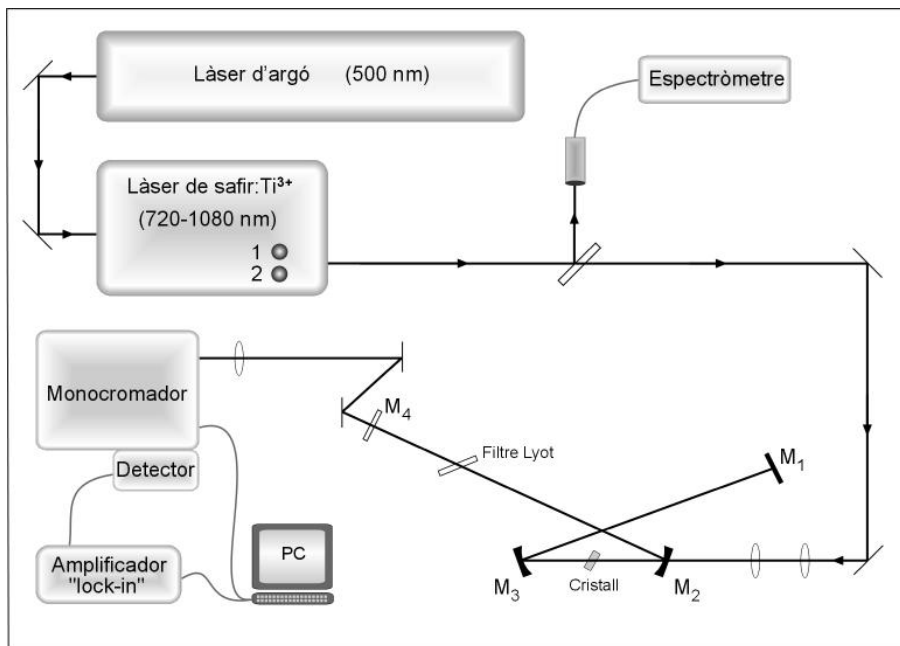


Figura 2.8 Esquema del dispositiu experimental utilitzat en les mesures d'espectroscòpia làser

La longitud d'ona del làser de safir:Ti³⁺ es determina mitjançant un espectròmetre que utilitza un detector semiconductor de Ge, model B1920-01 de la casa Hamamatsu (vegeu la taula 2.1), al qual arriba una reflexió si es col·loca un mirall enmig del feix làser. L'amplada de línia a la sortida del làser és de 0.3 nm, però sense una estabilització addicional es produeixen fluctuacions lentes de la longitud d'ona làser d'1 nm. La polarització del feix làser és rotada a horitzontal per un cristall de quars abans d'arribar al sistema de les dues lents que es troben a la part inferior de la figura 2.8. La primera lent serveix perquè els raigs siguin paral·lels, i la segona lent és per focalitzar-los sobre el cristall.

El cristall es col·loca en una cavitat ressonant en forma d'X compensada astigmàticament. La configuració de la cavitat làser permet col·locar fàcilment elements sintonitzadors i també estendre-la cap a dispositius *mode-locking*, que generen polsos ultracurts de l'ordre de femtosegons. La longitud total de la cavitat és de 85 cm. El cristall es col·loca en un suport de coure i orientat amb l'angle de *Brewster*, que és l'angle d'incidència pel qual la reflectivitat de la llum polaritzada paral·lela al pla d'incidència amb la superfície del cristall és nul·la exactament i, per tant, és totalment transmesa a dins el cristall. El pla d'incidència és el pla marcat pel camí dels feixos incident i reflectit, i és perpendicular a la superfície del cristall. Així doncs, orientant el cristall amb un eix principal òptic paral·lel al pla d'incidència, entrarà la màxima quantitat d'excitació a dins el cristall en la direcció de l'eix principal òptic.

Els miralls M₁, M₂ i M₃ són altament reflectants (HR>99.9%) en el rang de longituds d'ona entre 1800-2075 nm i estan recoberts amb un material antireflectant pel darrere per facilitar una elevada transmissió en el rang de longituds d'ona entre 780-1020 nm. El mirall M₄ és l'acoblador de sortida (*T_{OC}*), darrere el qual es col·loca un detector tèrmic per descobrir l'emissió de radiació làser. En els experiments s'han utilitzat quatre acobladors de sortida diferents amb transmissions de 9.7-10.8% (*T_{OC}*=10%), 4.8-5.6% (*T_{OC}*=5%), 2.75-3.5% (*T_{OC}*=3%), 1.45-1.7% (*T_{OC}*=1.5%).

Un cop detectada la radiació làser emesa pel cristall, per determinar la longitud d'ona làser s'ha utilitzat el monocromador model *1236 OMA* de la casa EG&G Princeton Applied Research i el detector de sulfur de plom (PbS) model P2532-01 de la casa Hamamatsu (vegeu la taula 2.1). La distància focal del monocromador és de 500 mm i la xarxa de difracció utilitzada és del tipus ratllada Standard amb una densitat de 600 línies/mm i les ratlles estan separades per 1.6 μm . La radiació làser després de ser reflectida per un parell de miralls és focalitzada davant l'esclatxa d'entrada del monocromador mitjançant una lent. El detector es col·loca just a l'esclatxa de sortida del monocromador, i el senyal s'enregistra en un amplificador *lock-in* model *SR530* de la casa Stanford Research Systems. Els resultats obtinguts s'emmagatzemen en un PC.

CAPÍTOL 3

Espectroscòpia d'absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+}

L'objectiu d'aquest capítol és presentar l'absorció òptica dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en les matrius de KGW i KYbW. Primer s'han realitzat les mesures d'absorció no polaritzada a temperatura ambient per identificar els nivells electrònics excitats dels ions. A continuació s'han fet mesures d'absorció sota condicions de llum polaritzada, amb el camp elèctric de la radiació incident paral·lel a la direcció de cadascun dels eixos principals òptics N_g , N_m i N_p de les matrius. Les mesures d'absorció polaritzada també s'han realitzat a baixa temperatura (6 K) i han permès determinar el desdoblament Stark dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW. Aquests estudis s'han realitzat per obtenir l'esquema de nivells energètics dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , i dissenyar les possibles estratègies d'excitació d'aquests ions.

Les mesures d'absorció s'han realitzat en el rang espectral de 300-2200 nm, inclòs dins les finestres de transparència òptica de les matrius. S'hi poden observar les bandes d'absorció, que s'han etiquetat segons les energies dels nivells del diagrama de Dieke, corresponents als nivells electrònics 1D_2 , 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 3H_5 i 3H_4 dels ions Tm^{3+} , i al nivell electrònic $^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} . La detecció de la resta de nivells electrònics dels ions Tm^{3+} (1I_6 , 3P_0 , 3P_1 i 3P_2) està limitada per la longitud d'ona de tall en l'ultraviolat de les finestres de transparència òptica de les matrius, que es troba al voltant de 300 nm.

3.1 Absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en $KGd(WO_4)_2$

Seleccionar els cristalls amb una concentració adient d'ions òpticament actius per realitzar els espectres d'absorció amb una bona relació senyal-soroll sense saturar el detector és molt important. Per aquest motiu, per estudiar l'absorció dels ions Tm^{3+} s'ha escollit un cristall de KGW dopat amb la concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} ; i per estudiar l'absorció dels ions Yb^{3+} , un cristall de KGW codopat amb les concentracions de 0.5% i 0.5% molar en solució d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , respectivament. Ambdós cristalls s'han aprimat fins a un gruix d'1.5 mm.

La figura 3.1 presenta els espectres d'absorció no polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW, on s'identifiquen clarament sis bandes d'absorció al voltant de 350-370, 450-490, 650-720, 760-820, 1140-1290, 1600-2000 nm que corresponen a les transicions electròniques des de l'estat fonamental 3H_6 fins als nivells excitats 1D_2 , 1G_4 , $^3F_2+^3F_3$, 3F_4 , 3H_5 i 3H_4 dels ions Tm^{3+} , respectivament. Els nivells 3F_2 i 3F_3 s'han denotat per $^3F_2+^3F_3$ perquè no és possible distingir-los per separat a temperatura ambient i, per tant, considerarem que es troben superposats. Aquestes bandes d'absorció són relativament amples i presenten una sèrie de pics alguns dels quals són molt intensos.

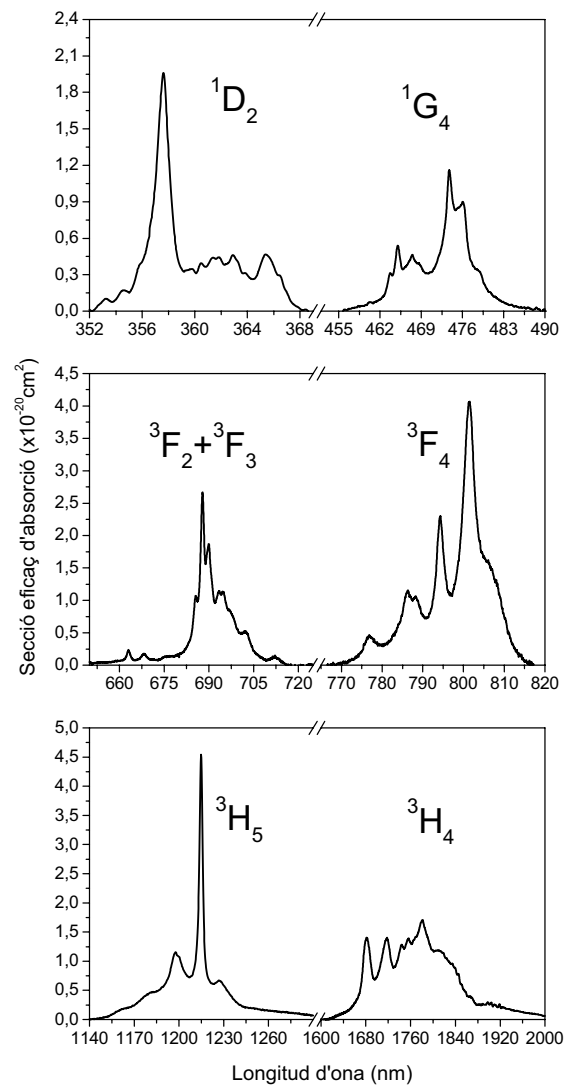


Figura 3.1 Espectres d'absorció no polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Les bandes d'absorció corresponents a les transicions electròniques ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ i ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ assolixen les màximes seccions eficaces d'absorció d' $1.96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 357.6 nm i $1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 473.7 nm, respectivament. Aquestes bandes estan superposades amb el límit en la zona ultraviolada de la finestra de transparència òptica de la matriu i, per tant, s'ha de tenir en compte que la incertesa en l'avaluació de les seccions eficaces d'absorció és superior a la de la resta de transicions. La transició electrònica ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2 + {}^3F_3$ presenta una màxima secció eficaç d'absorció de $2.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 688.0 nm. Les transicions electròniques ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ i ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ assolixen les seccions eficaces d'absorció més elevades. La transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ presenta una sèrie de pics el més intens dels quals té una màxima secció eficaç d'absorció de $4.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 801.5 nm; i la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ presenta un pic molt intens i estret a 1215 nm, la màxima secció eficaç d'absorció del qual és $4.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. La transició electrònica ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ assolix la banda d'absorció més ampla, amb una amplada d'uns 400 nm i una màxima secció eficaç d'absorció d' $1.73 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 1780 nm.

La figura 3.2 presenta l'espectre d'absorció no polaritzada a temperatura ambient de l'única banda d'absorció dels ions Yb^{3+} en la matriu de KGW, la qual s'observa al voltant de 900-1040 nm i correspon a la transició electrònica des de l'estat fonamental ${}^2F_{7/2}$ al nivell excitat ${}^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} . Com es pot veure a la figura 3.2, la banda d'absorció dels ions Yb^{3+} també és relativament ampla i intensa, la màxima secció eficaç d'absorció de la qual és $5.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 981 nm.

Cal destacar que les longituds d'ona on els nivells ${}^3F_2 + {}^3F_3$ i 3F_4 dels ions Tm^{3+} i ${}^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} presenten la màxima secció eficaç d'absorció són molt interessants perquè es poden assolir fàcilment mitjançant díodes làser semiconductors d'AlGaInP, GaAlAs i InGaAs, respectivament. Un cop identificades les bandes d'absorció d'aquests ions, es poden fer els espectres d'absorció amb llum polaritzada paral·lelament als eixos principals òptics N_g , N_m i N_p de la matriu. Aquests espectres permeten obtenir informació molt útil a l'hora de dissenyar l'estratègia d'excitació dels ions.

Les figures 3.3 i 3.4 presenten els espectres d'absorció polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW, respectivament. El primer que s'observa és que l'anisotropia òptica induïda per la matriu provoca que l'absorció dels ions sigui molt diferent segons en quina direcció incideix el camp elèctric de la radiació sobre la matriu. Els espectres d'absorció polaritzada amb $E//N_m$ són semblants als obtinguts sense llum polaritzada perquè l'espectrofotòmetre utilitzat emet llum parcialment polaritzada en la direcció horitzontal, la qual coincideix amb l'eix principal òptic N_m de la matriu en les mesures d'absorció no polaritzada. Com es pot veure a la figura 3.3, la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ dels ions Tm^{3+} assoleix les seccions eficaces d'absorció polaritzada més elevades. La línia d'absorció centrada a 794.2 nm mesurada amb $E//N_p$ és la més intensa i la centrada a 801.5 nm mesurada amb $E//N_m$ presenta un eixamplament molt adient per excitar-la amb un díode làser. La transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ té les bandes d'absorció polaritzada més amples, les quals ocupen el rang espectral de 1550-1950 nm mesurades amb $E//N_m$ i $E//N_p$.

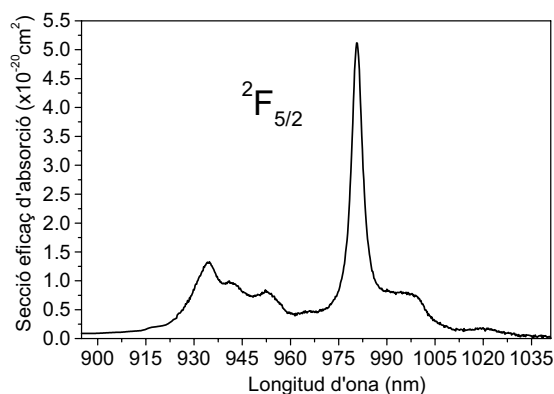


Figura 3.2 Espectre d'absorció no polaritzada a temperatura ambient dels ions Yb^{3+} en la matriu de KGW

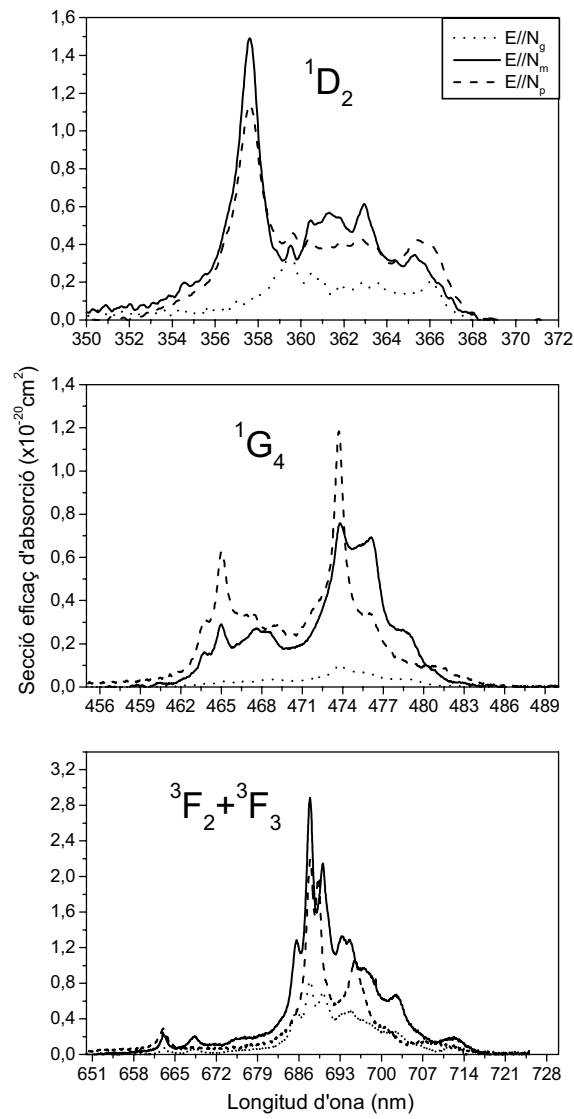


Figura 3.3 Espectres d'absorció polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

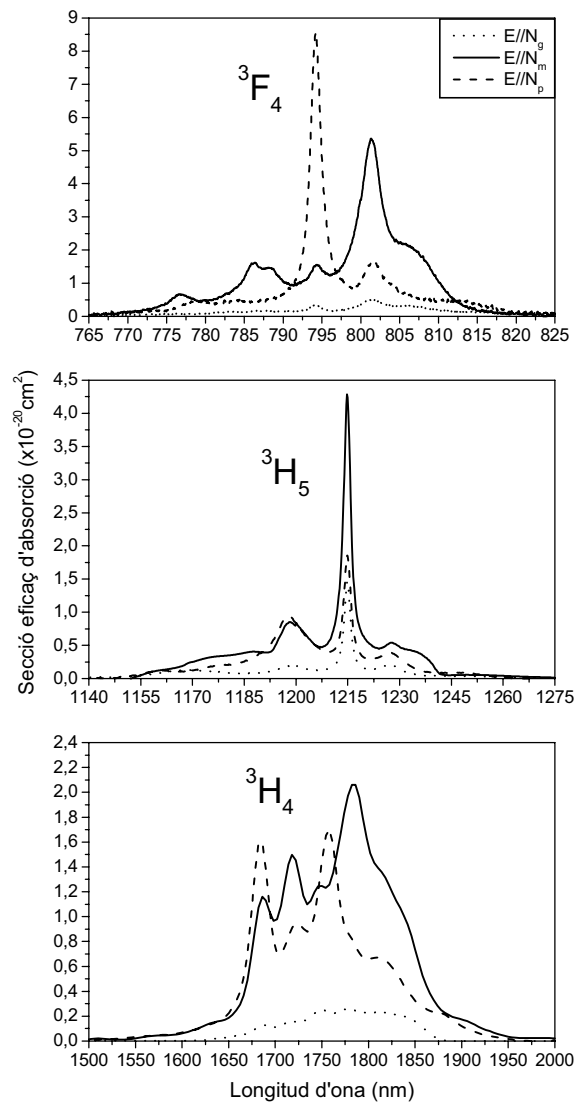


Figura 3.3 (continuació) Espectres d'absorció polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Com es pot veure a la figura 3.4, els ions Yb^{3+} presenten una intensa línia d'absorció centrada a 981 nm i una línia d'absorció amb un eixamplament centrada a 931 nm. Cal destacar que les màximes seccions eficaces d'absorció mesurades amb $E//N_g$, $E//N_m$ i $E//N_p$ es troben a la mateixa longitud d'ona de 981 nm.

La taula 3.1 recull els valors de la màxima secció eficaç d'absorció polaritzada i la longitud d'ona corresponent dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW. Generalment els valors més elevats de la secció eficaç d'absorció polaritzada dels ions Tm^{3+} s'obtenen en incidir en la direcció N_m i N_p , i els menys elevats en la direcció N_g . En els ions Yb^{3+} destaca el valor de la màxima secció eficaç d'absorció polaritzada mesurada amb $E//N_m$ davant de les mesures amb $E//N_p$ i $E//N_g$.

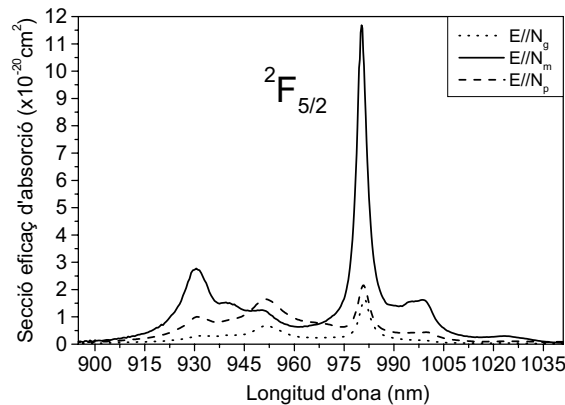


Figura 3.4 Espectres d'absorció polaritzada a temperatura ambient dels ions Yb^{3+} en la matriu de KGW

A la bibliografia, l'absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} també s'ha mesurat en altres matrius. En la matriu de $KY(WO_4)_2$ [55], que té la mateixa estructura que la de KGW , la posició, la forma i la intensitat de les bandes d'absorció coincideixen raonadament amb els resultats obtinguts en aquest treball. Per exemple, la màxima secció eficaç d'absorció polaritzada del nivell 3F_4 dels ions Tm^{3+} és $5.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 802 nm mesurada amb $E//N_m$ [56], i la del nivell $^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} és $13.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 981.2 nm mesurada amb $E//N_m$ [57]. En les matrius d' YVO_4 [58] i $GdVO_4$ [59] la màxima secció eficaç d'absorció polaritzada mesurada amb $E//N_p$ del nivell 3F_4 dels ions Tm^{3+} també és similar a l'obtinguda en la matriu de KGW ; només varia la seva posició, que es troba a 797.5 i 799 nm, respectivament.

$^{2S+1}L_J$	$\sigma_a (\times 10^{-20} \text{ cm}^2) [\lambda (\text{nm})]$		
	$E//N_g$	$E//N_m$	$E//N_p$
1D_2	0.32 [359.6]	1.49 [357.6]	1.14 [357.6]
1G_4	0.10 [473.6]	0.76 [473.6]	1.18 [473.6]
$^3F_2+^3F_3$	0.82 [688.0]	2.88 [688.0]	2.19 [688.0]
3F_4	0.53 [801.5]	5.37 [801.5]	8.59 [794.2]
3H_5	1.46 [1215]	4.29 [1215]	1.87 [1215]
3H_4	0.26 [1778]	2.06 [1784]	1.71 [1756]
$^2F_{5/2}$	1.65 [981]	11.7 [981]	2.17 [981]

Taula 3.1 Màxima secció eficaç d'absorció polaritzada mesurada amb $E//N_g$, $E//N_m$ i $E//N_p$, i longitud d'ona corresponent dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW

Cal destacar que els valors de la màxima secció eficaç d'absorció polaritzada dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW són deu vegades superiors als que presenten els ions Tm^{3+} en les matrius d' Y_2O_3 [60], $Y_3Al_5O_{12}$ [61], $YLiF_4$ [62], $CaYAlO_4$ [63] i $SrGdGa_3O_7$ [64], i els ions Yb^{3+} en les matrius d' $Y_3Al_5O_{12}$ [65] i $YLiF_4$ [66].

Un cop estudiades les bandes d'absorció polaritzada a temperatura ambient es poden fer les mesures d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) per determinar el desdoblament Stark dels nivells excitats dels ions Tm^{3+} . El desdoblament Stark del nivell excitat dels ions Yb^{3+} en la matriu de KGW ja està determinat a la bibliografia per Kuleshov et al. l'any 1997 [57]. La figura 3.5 presenta els espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW. Les bandes d'absorció a baixa temperatura apareixen en forma de pics estrets contràriament a les bandes amples que s'observen a temperatura ambient amb una intensitat relativament baixa si es compara amb la intensitat dels pics a baixa temperatura. És per això que, gràcies a les mesures a baixa temperatura, ha estat possible determinar les posicions energètiques dels nivells 3F_2 i 3F_3 per separat.

Tal com era d'esperar, l'anisotropia òptica induïda per la matriu de KGW continua present a baixa temperatura. S'observa que els pics d'absorció són més intensos en incidir amb $E//N_m$ i $E//N_p$, i menys intensos amb $E//N_g$. El fet d'haver realitzat els espectres d'absorció a baixa temperatura incidint amb llum polaritzada permet resoldre molt millor els pics, i observar pics en una polarització que no es veuen en una altra polarització, ja que, com hem vist al capítol 1, no totes les transicions electròniques entre nivells Stark dels ions Tm^{3+} són permeses per una polarització donada. En la simetria local C_2 , que és la que presenten els entorns dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW, les transicions dipolars elèctriques del tipus $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ i $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ només són observables en els espectres d'absorció polaritzada mesurada amb $E//N_p$, i les del tipus $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ i $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ en les mesures amb $E//N_g$, $E//N_m$ (vegeu la taula 1.6).

Com es pot veure a la figura 3.5, els nivells excitats 3F_3 i 3F_4 dels ions Tm^{3+} són els que presenten les seccions eficaces d'absorció més elevades a baixa temperatura. Una característica present en tots els espectres d'absorció a baixa temperatura és que, en cada banda d'absorció, els pics s'eixamplen a la zona d'energies més grans, és a dir, longituds d'ona més petites. Això és degut al fet que les interaccions amb els fonons de la xarxa cristal·lina [67] fan aparèixer pics que dificulten la identificació dels pics corresponents als nivells Stark. Aquest fenomen s'observa ampliat en els espectres d'absorció a temperatura ambient, en els quals les bandes d'absorció s'eixamplen encara més, fins i tot a la zona d'energies més petites, és a dir, longituds d'ona més grans, ja que les vibracions tèrmiques omplen d'electrons tots els nivells Stark i, per tant, com hem dit, possibiliten més transicions electròniques entre els nivells Stark. Els nivells excitats 3F_4 i 3H_4 dels ions Tm^{3+} són els més afectats per aquestes interaccions amb els fonons de la xarxa cristal·lina, ja que, si comparem les seves bandes d'absorció obtingudes a temperatura ambient i baixa temperatura (vegeu les figures 3.3 i 3.5), respectivament, són les que s'eixamplen més cap a longituds d'ona més grans a temperatura ambient.

Les posicions energètiques dels nivells Stark als nivells excitats 1D_2 , 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 3H_5 i 3H_4 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW es presenten a la taula 3.2 conjuntament amb les obtingudes en la matriu de KYbW per facilitar la comparació. Per aquest motiu els resultats s'analitzen després de presentar els espectres d'absorció a baixa temperatura dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW.

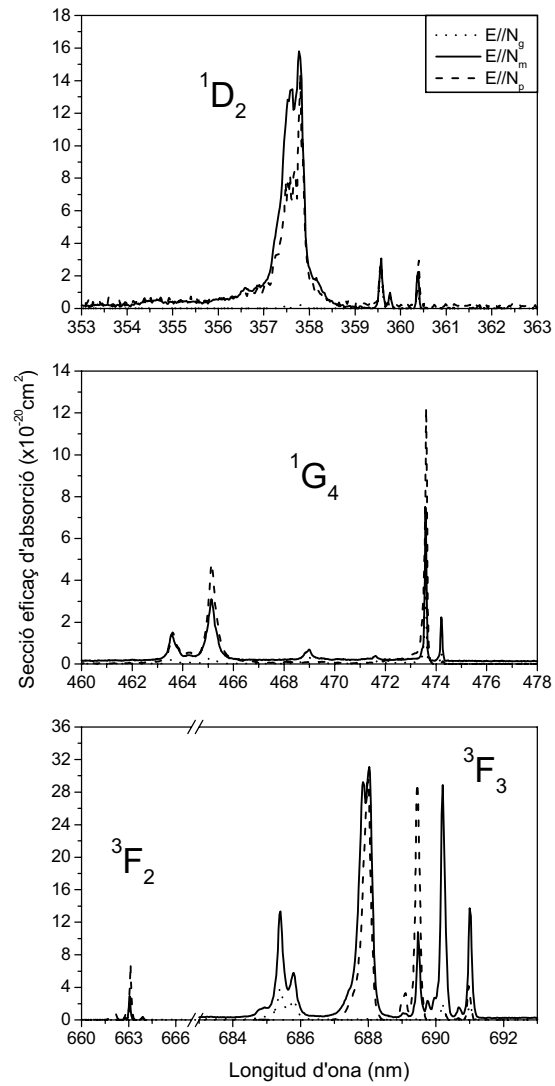


Figura 3.5 Espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

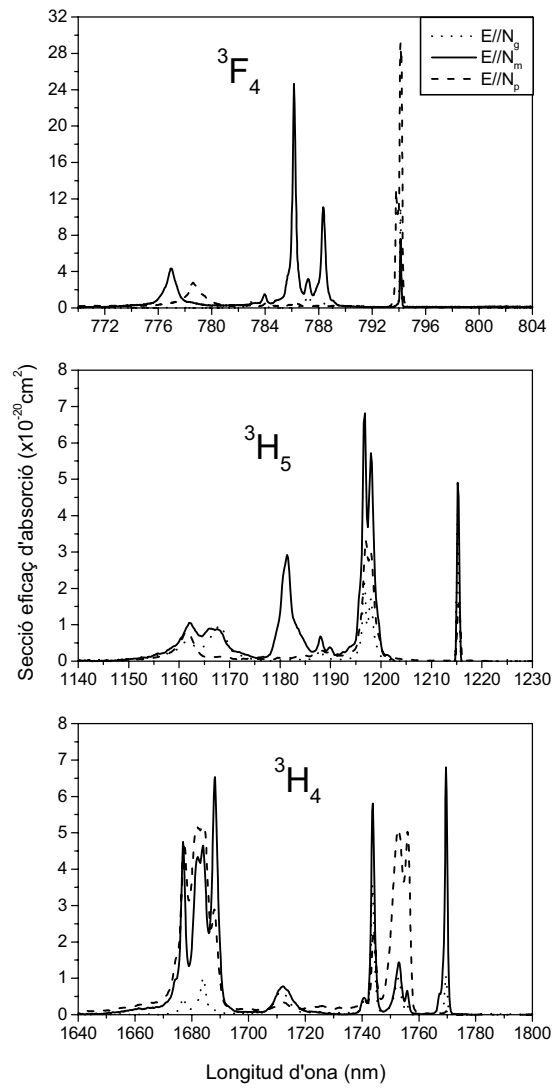


Figura 3.5 (continuació) Espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

3.2 Absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en $KYb(WO_4)_2$

A continuació es presenta un estudi de l'absorció polaritzada dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de $KYbW$. Per analitzar l'absorció dels ions Tm^{3+} s'ha escollit un cristall de $KYbW$ dopat amb la concentració d'1% molar en solució d'ions Tm^{3+} , el qual s'ha aprimat fins a un gruix de 2 mm. Per estudiar l'absorció dels ions Yb^{3+} s'ha utilitzat un cristall de $KYbW$ pur, el qual s'ha aprimat fins a un gruix de 0.1 mm per no saturar el detector a causa de l'elevada concentració d'ions Yb^{3+} .

El primer que s'observa és que els espectres d'absorció polaritzada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de $KYbW$ són pràcticament idèntics als obtinguts en la matriu de KGW i, per aquest motiu no es presenten. Es confirma de nou que l'absorció dels ions Tm^{3+} mesurada amb $E//N_g$ és molt més feble que la mesurada amb $E//N_m$ i $E//N_p$ [68], i que l'absorció dels ions Yb^{3+} és màxima mesurada amb $E//N_m$ [22]. Aquests resultats eren d'esperar perquè totes dues matrius tenen la mateixa estructura i, per tant, l'anisotropia òptica induïda sobre els ions a temperatura ambient és molt similar. La diferència més apreciable respecte als resultats obtinguts en la matriu de KGW és en la posició de les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada dels ions, les quals estan lleugerament desplaçades. Aquest desplaçament és degut a les variacions introduïdes en els paràmetres de xarxa de la matriu de $KYbW$, les quals han modificat les posicions energètiques dels nivells electrònics dels ions. Per exemple, en la matriu de $KYbW$ les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada a temperatura ambient del nivell 3F_4 dels ions Tm^{3+} es troben a 793.6 i 801.8 nm mesurades amb $E//N_p$ i $E//N_m$, respectivament, i la del nivell $^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} a 982 nm mesurada amb $E//N_g$, $E//N_m$ i $E//N_p$. Per aquest motiu els espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions mostren diferències qualitatives pel que fa a les posicions energètiques dels nivells Stark. La figura 3.6 presenta els dels ions Tm^{3+} en la matriu de $KYbW$.

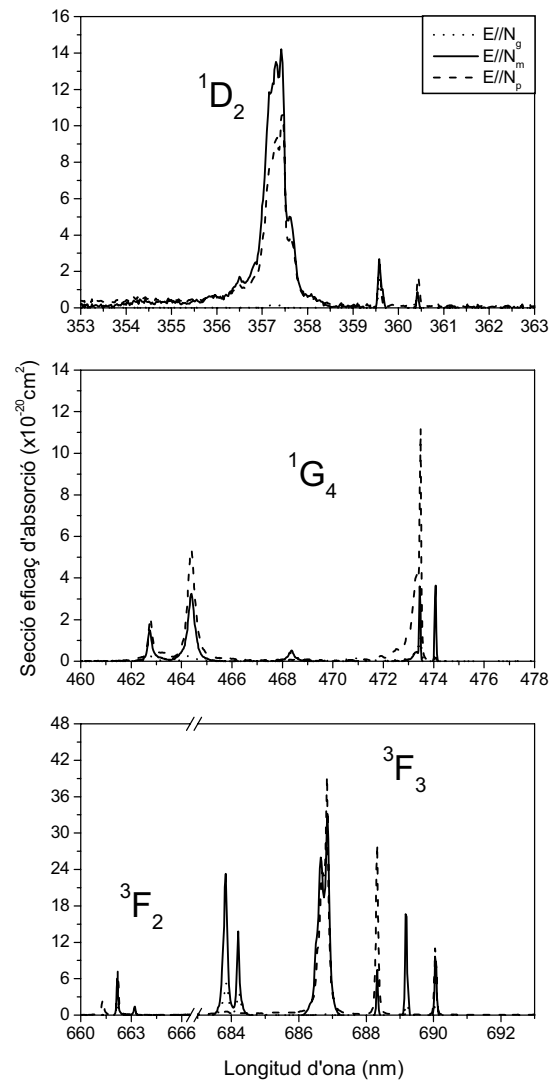


Figura 3.6 Espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de $KYbW$

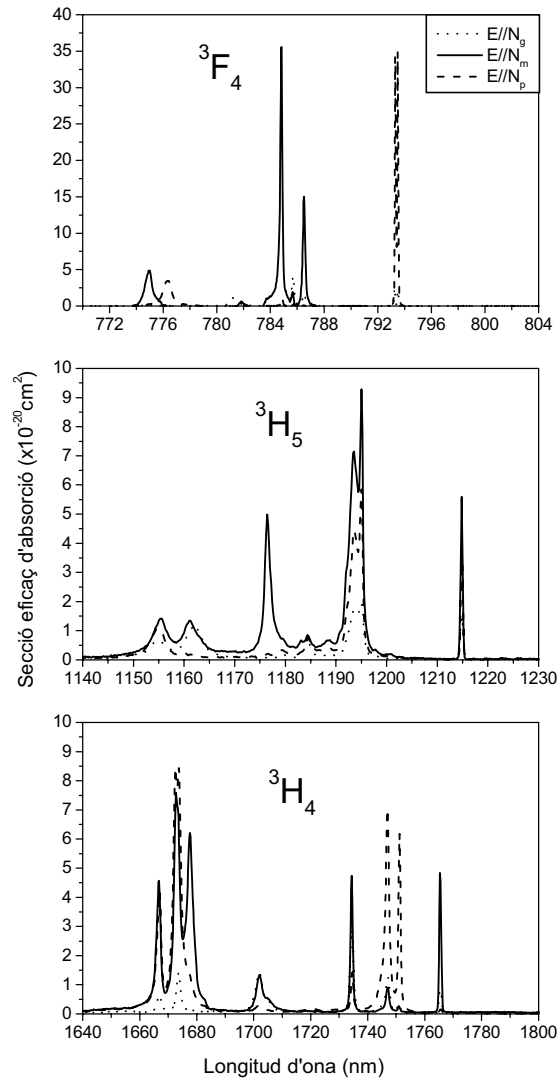


Figura 3.6 (continuació) Espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW

La taula 3.2 recull les posicions energètiques dels nivells Stark excitats dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW obtingudes a partir dels espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (6 K) de les figures 3.5 i 3.6, respectivament. La multiplicitat dels nivells Stark és totalment coherent amb l'esperada, és a dir, $2J+1$ nivells Stark per a cada nivell d'energia. Les transicions electròniques s'han etiquetat tenint en compte els nivells Stark, des de 0 fins a n en el nivell energètic inferior i des de 0' fins a n' en el superior, conforme augmenta la seva energia.

Si es compara el desdoblament Stark dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW, es pot veure que les posicions energètiques en la matriu de KYbW es desplacen cap a energies més grans respecte a les de la matriu de KGW i, per tant, la força del camp cristal·lí és més intensa en la matriu de KYbW. Aquest desdoblament Stark és similar a l'observat en les matrius de $CaWO_4$ [69], YVO_4 [70], $NaLa(MoO_4)_2$ [71] i $YLiF_4$ [72], i menor que en la matriu d' $Y_3Al_5O_{12}$ [61] en què la força del camp cristal·lí és molt més intensa. El desdoblament Stark del nivell excitat dels ions Yb^{3+} en la matriu de KYbW ja s'ha realitzat en un treball previ en el nostre grup [22].

Les posicions energètiques dels nivells Stark dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW indiquen que aquests ions presenten transicions electròniques que són ressonants, les quals afavoreixen transferències d'energia per relaxacions creuades entre ions. D'una banda, hi ha tres transicions electròniques ressonants entre si que corresponen a les ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (12592-12871 i 12604-12905 cm^{-1}), ${}^3H_5 \rightarrow {}^1G_4$ (12482-13340 i 12435-13379 cm^{-1}) i ${}^3F_2 + {}^3F_3 \rightarrow {}^1D_2$ (12638-13566 i 12619-13560 cm^{-1}), en què els intervals d'energia corresponen a les matrius de KGW i KYbW, respectivament. D'altra banda, la diferència energètica entre les transicions electròniques ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ és només de 978 i 938 cm^{-1} en les matrius de KGW i KYbW, respectivament, i, per tant, mitjançant l'assistència d'un o més fonons de la xarxa cristal·lina, es produeixen també relaxacions creuades que afavoreixen la població electrònica del nivell 3H_4 .

$^{2S+1}L_J$	KGW		KYbW		$E//$	Transició electrònica
	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)		
1D_2	356.6	28044	356.5	28051	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1D_2(4')$
	357.6	27964	357.3	27988	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1D_2(3')$
	357.8	27949	357.4	27976	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1D_2(2')$
	359.6	27811	359.6	27810	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1D_2(1')$
	360.4	27747	360.4	27745	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1D_2(0')$
1G_4	463.6	21569	462.7	21610	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(8')$
	464.2	21542	463.4	21578	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(7')$
	465.2	21498	464.4	21534	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(6')$
	468.9	21328	468.3	21355	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(5')$
	469.0	21324	468.4	21350	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(4')$
	471.3	21219	470.7	21245	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(3')$
	471.6	21205	471.3	21218	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(2')$
	473.6	21116	473.5	21121	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(1')$
	474.2	21088	474.1	21094	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^1G_4(0')$
3F_2	661.9	15109	661.1	15126	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_2(4')$
	662.2	15102	661.3	15121	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_2(3')$
	662.7	15089	662.0	15106	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_2(2')$
	663.0	15082	662.2	15101	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_2(1')$
	663.9	15063	663.2	15078	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_2(0')$
3F_3	685.4	14590	683.8	14623	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(6')$
	685.8	14581	684.2	14615	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(5')$
	688.0	14535	686.9	14559	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(4')$
	689.5	14503	688.3	14528	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(3')$
	689.8	14497	688.7	14519	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(2')$
	690.2	14488	689.2	14510	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(1')$
	691.0	14471	690.1	14491	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_3(0')$

Taula 3.2 Posicions energètiques dels nivells Stark dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW

$2S+1L_J$	KGW		KYbW		$E//$	Transició electrònica
	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)		
3F_4	776.9	12871	774.9	12905	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(8')$
	778.6	12844	776.3	12881	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(7')$
	783.0	12771	781.2	12801	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(6')$
	784.1	12754	781.9	12790	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(5')$
	786.2	12720	784.9	12741	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(4')$
	787.2	12703	785.7	12728	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(3')$
	788.3	12685	786.5	12714	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(2')$
	793.8	12597	793.3	12608	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(1')$
	794.2	12592	793.5	12604	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3F_4(0')$
3H_5	1162	8606	1155	8659	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(10')$
	1166	8576	1161	8618	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(9')$
	1168	8560	1162	8604	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(8')$
	1181	8465	1176	8500	N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(7')$
	1184	8444	1179	8480	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(6')$
	1188	8418	1184	8443	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(5')$
	1190	8404	1189	8413	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(4')$
	1194	8375	1191	8398	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(3')$
	1197	8356	1194	8378	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(2')$
	1198	8347	1195	8368	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(1')$
	1215	8229	1215	8231	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_5(0')$
3H_4	1677	5963	1667	6000	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(8')$
	1682	5946	1672	5979	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(7')$
	1684	5938	1674	5974	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(6')$
	1688	5924	1678	5961	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(5')$
	1712	5840	1705	5864	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(4')$
	1744	5735	1735	5765	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(3')$
	1753	5705	1747	5724	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(2')$
	1756	5695	1751	5711	N_p	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(1')$
	1770	5651	1765	5664	N_g, N_m	$^3H_6(0) \rightarrow ^3H_4(0')$

Taula 3.2 (continuació) Posicions energètiques dels nivells Stark dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW

CAPÍTOL 4

Espectroscòpia d'emissió dels ions Tm^{3+}

El propòsit d'aquest capítol és presentar la luminescència dels ions Tm^{3+} en les matrius de KGW i KYbW. Després d'haver analitzat l'absorció dels ions, es poden dissenyar diferents estratègies d'excitació i estudiar les emissions que són capaços de generar, així com les vides mitjanes dels nivells electrònics excitats. En aplicacions posteriors com a làsers d'estat sòlid és interessant que l'excitació es faci amb díodes làser. Per aquest motiu, s'han estudiat les excitacions a 688 o 788 nm dels ions Tm^{3+} i al voltant de 980 nm dels ions Yb^{3+} . Aquests estudis s'han realitzat per observar com es generen les emissions dels ions Tm^{3+} mitjançant diferents mecanismes d'excitació. La luminescència també s'ha estudiat en funció de la concentració d'ions i de la temperatura. A partir dels espectres d'emissió a baixa temperatura (6 K), s'ha determinat el desdoblament Stark de l'estat fonamental dels ions Tm^{3+} .

4.1 Luminescència dels ions Tm^{3+} en $KGd(WO_4)_2$

En els espectres d'absorció polaritzada del capítol anterior s'ha observat que els nivells electrònics ${}^3F_2+{}^3F_3$ i 3F_4 presenten seccions eficaces d'absorció polaritzada bastant elevades en els rangs de longituds d'ona al voltant de 680-700 i 780-810 nm, respectivament, els quals són adients per excitar amb díodes làser (vegeu la figura 3.3). Per aquests motius s'han escollit aquests nivells per excitar els ions Tm^{3+} . En una primera etapa, excitant els ions Tm^{3+} a 688 nm, on els nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ assoleixen les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada, s'observen les emissions dels ions Tm^{3+} presentades a la figura 1.6 del capítol 1 amb el màxim d'intensitat a 454 i 476 nm, 1.48, 1.84 i 2.4 μm . En canvi, a partir d'una excitació a 794 o 801 nm, en què el nivell 3F_4 presenta les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada, no es detecten algunes d'aquestes emissions.

Això ens ha portat a fer un estudi més acurat i realitzar els espectres d'excitació per a cadascuna de les emissions dels ions Tm^{3+} . Per mesurar l'espectre d'excitació s'ha fixat el monocromador a la longitud d'ona en què s'observa una emissió i s'ha recollit la intensitat d'emissió per diferents longituds d'ona d'excitació. Aquestes mesures primer es poden fer a temperatura ambient, però després s'han de realitzar a baixa temperatura per minimitzar possibles efectes tèrmics. També és aconsellable realitzar-les en cristalls amb una baixa concentració d'ions òpticament actius per evitar possibles mecanismes de transferència d'energia entre ions per relaxacions creuades [73, 74]. Els espectres d'excitació s'han mesurat en el cristall de KGW dopat amb una concentració de 0.1% molar d'ions Tm^{3+} , i en els rangs compresos entre 650-705 nm i 740-820 nm pels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ i 3F_4 , respectivament. Com a exemple, la figura 4.1 presenta els espectres d'excitació a temperatura ambient dels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ i 3F_4 per a l'emissió a 1.84 μm i la figura 4.2 els obtinguts a baixa temperatura (10 K) dels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ per a les emissions a 454 i 476 nm, respectivament.

Dels resultats obtinguts en els espectres d'excitació es pot concloure que les emissions dels ions Tm^{3+} es generen amb la intensitat màxima a partir d'una excitació a 688 nm en els nivells $^3F_2+^3F_3$. En el cas d'excitar els ions Tm^{3+} en el nivell 3F_4 , la longitud d'ona que genera les emissions amb la màxima intensitat és 788 nm, la qual no coincideix amb les longituds d'ona en què el nivell 3F_4 presenta les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada. Una possible explicació d'aquesta discrepància pot venir justificada per l'estructura energètica dels nivells electrònics dels ions Tm^{3+} .

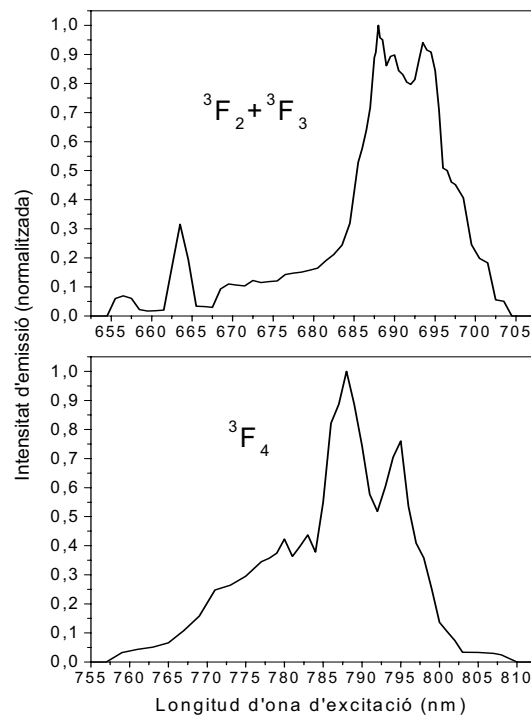


Figura 4.1 Espectres d'excitació a temperatura ambient de l'emissió a $1.84 \mu m$ dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

A 788 nm (12690 cm^{-1}) s'exciten els electrons des de l'estat fonamental 3H_6 cap al nivell 3F_4 ($12592\text{-}12871\text{ cm}^{-1}$), i aquesta energia és ressonant amb la diferència energètica entre els nivells 3H_5 i 1G_4 ($12482\text{-}13340\text{ cm}^{-1}$) i entre els nivells $^3F_2+^3F_3$ i 1D_2 ($12638\text{-}13566\text{ cm}^{-1}$). Els valors de les energies s'han obtingut de la taula 3.2. En canvi, l'energia d'excitació a 794 o 801 nm (12594 o 12484 cm^{-1}), encara que pobla d'electrons el nivell 3F_4 i és ressonant amb la diferència energètica entre els nivells 3H_5 i 1G_4 , no és ressonant amb la diferència energètica entre els nivells $^3F_2+^3F_3$ i 1D_2 . Aquesta podria ser la causa que les emissions dels ions Tm^{3+} no es generin amb la màxima intensitat.

D'altra banda, la intensitat a què es generen les emissions també depèn de la concentració d'ions. Per això, a continuació s'estudia com varia la intensitat de les emissions en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} . Com a exemple, la figura 4.3 mostra la intensitat de les emissions a 454 nm i 1.48 μm obtingudes a partir de les excitacions a 688 i 788 nm, respectivament, en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} .

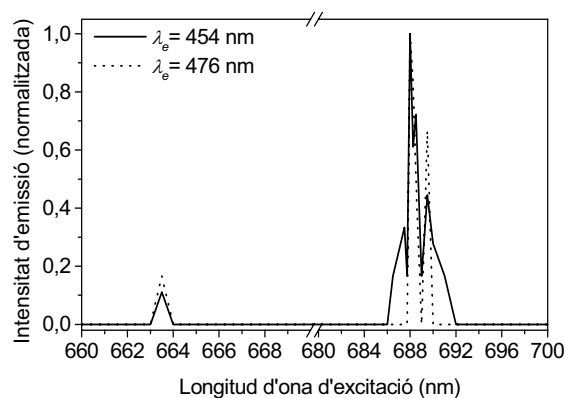


Figura 4.2 Espectres d'excitació a baixa temperatura (10 K) de les emissions a 454 i 476 nm dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

A la figura 4.3 s'observa que a baixes concentracions d'ions la intensitat de les emissions disminueix per falta d'ions òpticament actius i, a elevades concentracions, torna a disminuir, ja que les interaccions entre els ions comencen a ser prou importants i donen lloc a fenòmens de desactivació que fan decaure la luminescència [75]. Aquests fenòmens de desactivació no són tan crítics en l'emissió a $1.84 \mu m$, la intensitat de la qual no disminueix tant a concentracions elevades perquè la població electrònica del nivell 3H_4 es veu afavorida en augmentar la concentració d'ions Tm^{3+} per mecanismes de relaxació creuada [76]. En general s'observa que les emissions es generen amb la màxima intensitat en el cristall de KGW dopat amb una concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} , tant a partir de l'excitació a 688 nm com a 788 nm. Però les intensitats de les emissions que es generen amb l'excitació a 688 nm varien respecte a les generades amb la de 788 nm. A continuació es presenten les emissions que s'han detectat a partir dels mecanismes d'excitació a 688 i 788 nm.

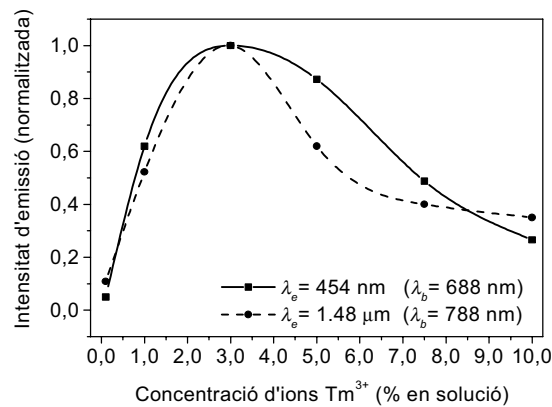


Figura 4.3 Intensitat de les emissions a 454 nm i $1.48 \mu m$ en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

4.1.1 Excitació a 688 nm

Les figures 4.4 i 4.5 presenten els espectres de les emissions observades a temperatura ambient i baixa temperatura (6 K), respectivament, a partir de l'excitació a 688 nm en el cristall de KGW dopat amb una concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} . A temperatura ambient s'observen cinc bandes d'emissió al voltant de 360-370, 445-465, 760-840, 1370-1530 i 1600-2100 nm, les quals són generades majoritàriament per les transicions electròniques $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ i $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivament. Les bandes d'emissió al voltant de 760-840, 1370-1530 i 1600-2100 nm també és possible que presentin contribucions de les transicions $^1D_2 \rightarrow ^3F_2 + ^3F_3$ i $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$, $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$, i $^1G_4 \rightarrow ^3F_2 + ^3F_3$, respectivament. Quan es baixa la temperatura, a més de les anteriors bandes d'emissió, s'observa una sisena banda d'emissió al voltant de 470-490 nm generada per la transició $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. També s'ha detectat una emissió amb el màxim d'intensitat a 2.4 μm corresponent a la transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_5$, però no se n'ha presentat l'espectre a causa de la baixa intensitat.

La transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ presenta la màxima intensitat d'emissió a temperatura ambient a 366 nm, la qual coincideix amb el pic d'emissió més intens a baixa temperatura. La transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ a temperatura ambient assoleix dos pics molt intensos a 454 i 458 nm, els quals apareixen de nou com els més intensos a baixa temperatura. La transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ a temperatura ambient té la màxima intensitat d'emissió a 802 nm, i a baixa temperatura aquest pic, juntament amb un altre situat a 794.2 nm presenten una intensitat d'emissió tan elevades que ha estat necessari realitzar un tall en l'escala vertical per presentar millor els resultats. La transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ obté la màxima intensitat d'emissió a temperatura ambient a 1.48 μm , i a baixa temperatura presenta una sèrie de pics el més intens dels quals es troba a 1.45 μm .

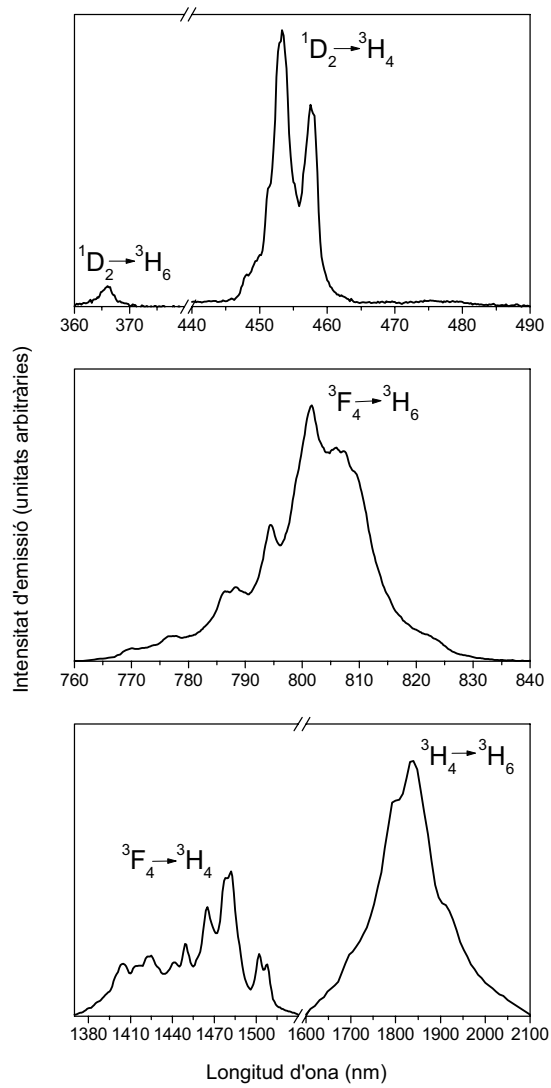


Figura 4.4 Espectres d'emissió a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 688 nm

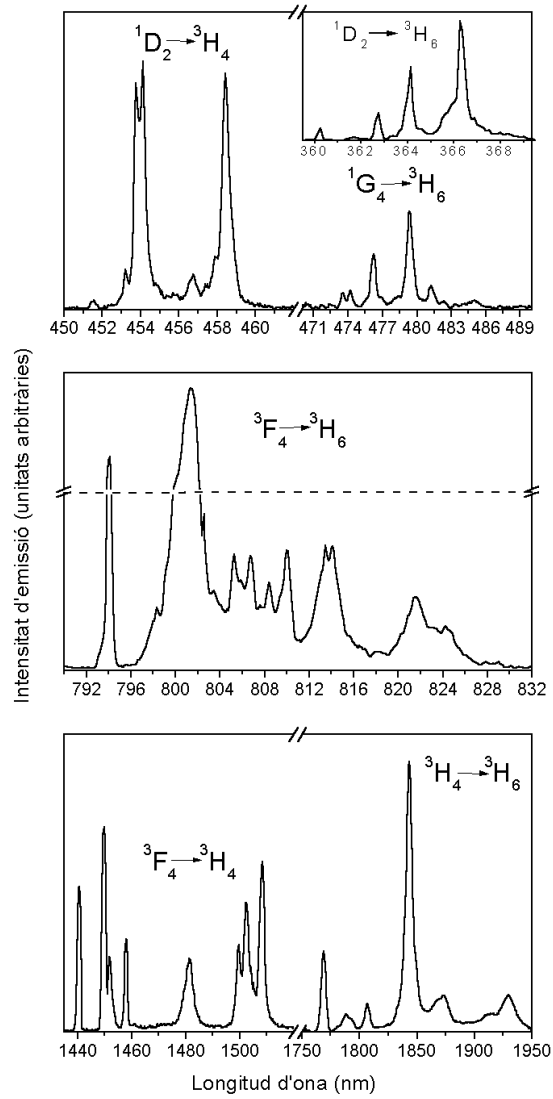


Figura 4.5 Espectres d'emissió a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 688 nm

La transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ a temperatura ambient presenta una banda d'emissió molt ampla, amb més de 400 nm d'amplada, com la banda d'absorció corresponent a la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ (vegeu la figura 3.1). Com era d'esperar, la intensitat dels pics d'emissió a baixa temperatura és relativament alta si es compara amb els de temperatura ambient, com el que s'ha observat en els pics d'absorció del capítol anterior.

A partir dels espectres d'emissió obtinguts a baixa temperatura de la figura 4.5 es poden etiquetar les diferents transicions electròniques que s'observen entre els nivells Stark. La taula 4.1 recull aquestes transicions electròniques, les quals s'han etiquetat a partir de les posicions energètiques dels nivells Stark menys energètics dels estats excitats 1D_2 , 1G_4 , 3F_4 i 3H_4 a 27747, 21088, 12592 i 5651 cm^{-1} , respectivament. Recordem que els nivells Stark s'etiqueten des de 0' fins a n' en el nivell energètic superior i des de 0 fins a n en l'inferior, conforme augmenta la seva energia.

Les transicions ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ han corroborat algunes de les posicions energètiques dels nivells Stark de l'estat excitat 3H_4 obtingudes en els espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (vegeu la taula 3.2 del capítol 3). A partir de les transicions ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ i ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ha estat possible determinar el desdoblament Stark de l'estat fonamental 3H_6 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW. Tenint en compte que el nombre de nivells Stark és 13 per a l'estat fonamental 3H_6 , la transició ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ha permès determinar la posició energètica de 12 d'aquests nivells; el nivell restant s'ha determinat amb la transició ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$. Les transicions ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ i ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ han corroborat les posicions energètiques d'alguns dels nivells Stark, les quals es troben a 0, 69, 89, 119, 134, 175, 196, 223, 250, 300, 310, 421 i 460 cm^{-1} . El desdoblament Stark de l'estat fonamental 3H_6 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW és similar al presentat a la bibliografia en les matrius d' YVO_4 [70], $NaLa(MoO_4)_2$ [71] i $YLiF_4$ [72]. D'altra banda, en les matrius d' $Y_3Al_5O_{12}$ [77], $Gd_3Ga_5O_{12}$ [78] i $SrGdGa_3O_7$ [66] és més ample, 580, 590 i 660 cm^{-1} , respectivament, pel fet que la força del camp cristal·lí en aquestes matrius és més intensa.

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Transició electrònica	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Transició electrònica
360.4	27747	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_6(0)$	808.5	12369	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$
363.0	27548	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_6(6)$	810.2	12343	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(8)$
364.3	27450	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_6(9)$	813.5	12292	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(9)$
366.5	27285	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_6(12)$	814.2	12282	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$
			821.6	12171	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(11)$
451.3	22158	$^1D_2(1') \rightarrow ^3H_4(0)$	824.3	12131	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$
453.7	22041	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(2)$			
454.3	22012	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(3)$	1441	6940	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(0)$
456.5	21906	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(4)$	1450	6897	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(1)$
458.5	21810	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(6)$	1452	6887	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(2)$
			1458	6859	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(3)$
473.6	21116	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_6(0)$	1481	6752	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(4)$
474.2	21088	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$	1500	6667	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(5)$
476.2	20999	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(2)$	1503	6653	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(6)$
479.3	20864	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$	1508	6631	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(8)$
481.3	20777	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$			
484.8	20627	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$	1770	5651	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$
			1791	5583	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(1)$
794.2	12592	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$	1808	5531	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$
798.5	12523	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(1)$	1842	5429	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$
801.7	12473	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$	1869	5350	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(9)$
802.7	12458	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(4)$	1872	5342	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$
805.3	12418	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(5)$	1912	5230	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(11)$
806.7	12396	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(6)$	1926	5192	$^3H_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$

Taula 4.1 Transicions electròniques entre els nivells Stark dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

La figura 4.6 mostra el diagrama de nivells energètics amb el desdoblament Stark corresponent dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW i, presenta el possible mecanisme d'excitació a 688 nm que genera les emissions dels ions Tm^{3+} . A 688 nm (14535 cm^{-1}) s'exciten els electrons des de l'estat fonamental 3H_6 cap als nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ ($14478\text{-}15109\text{ cm}^{-1}$), des dels quals una part dels electrons es relaxen cap al nivell 3F_4 i l'altra part són excitats de nou cap al nivell 1D_2 . La diferència energètica entre els nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ i 3F_4 és molt petita (1607 cm^{-1}) i, per tant, els electrons es relaxen des dels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ majoritàriament de forma molt ràpida i no radiant cap al nivell 3F_4 mitjançant interaccions amb els fonons de la xarxa cristal·lina de la matriu de KGW, els més intensos dels quals tenen les energies de 84, 768 i 901 cm^{-1} [79]. Per aquest motiu és difícil observar emissions dels ions Tm^{3+} generades des dels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$.

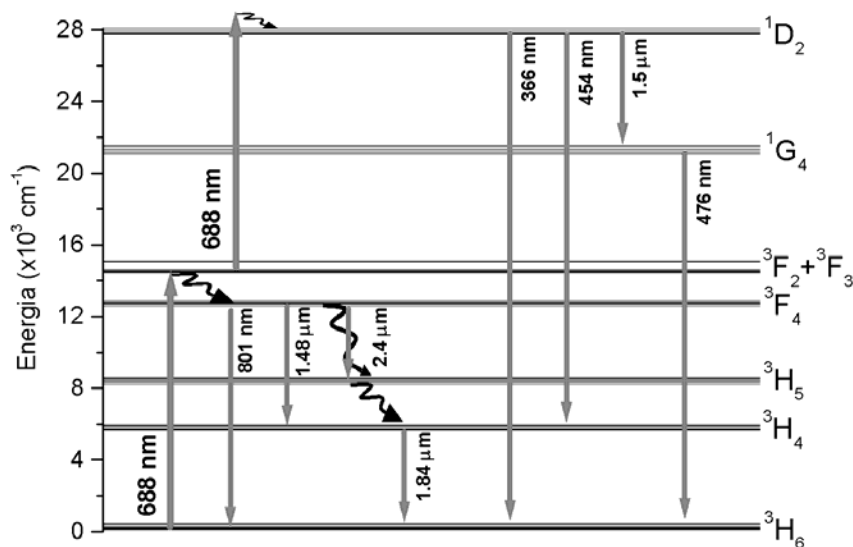


Figura 4.6 Esquema del mecanisme d'excitació a 688 nm i generació de les emissions dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Des del nivell 3F_4 els electrons es relaxen de forma radiant cap als nivells 3H_6 , 3H_4 i 3H_5 , i generen les emissions a 802 nm, 1.48 i 2.4 μm , respectivament. Des del nivell 3F_4 cap al nivell 3H_5 els electrons també es relaxen de forma no radiant ja que la diferència energètica és prou petita (3986 cm^{-1}), i això possiblement explica per què l'emissió a 2.4 μm és tan feble. La relaxació dels electrons des del nivell 3H_5 torna a ser majoritàriament molt ràpida i de forma no radiant cap al nivell 3H_4 , ja que la diferència energètica és només de 2266 cm^{-1} , i per això és difícil observar emissions generades des del nivell 3H_5 . Des del nivell 3H_4 els electrons es relaxen cap a l'estat fonamental 3H_6 i generen l'emissió a 1.84 μm .

D'altra banda, com es pot veure a la figura 4.6, part dels electrons dels nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$ absorbeixen novament fotons de l'excitació a 688 nm i assoleixen el nivell més energètic 1D_2 ($27747-28044 \text{ cm}^{-1}$). L'energia total de dos fotons a 688 nm (29070 cm^{-1}) supera el rang d'energies del nivell 1D_2 , així que l'energia excedent es transfereix eficientment a la xarxa cristal·lina mitjançant fonons. Des del nivell 1D_2 els electrons es relaxen cap als nivells 3H_6 i 3H_4 i generen les emissions a 366 i 454 nm, respectivament. Donat que també s'observa una emissió a 476 nm, part dels electrons del nivell 1D_2 es relaxen cap al nivell 1G_4 , des del qual es genera l'emissió a 476 nm en relaxar-se els electrons cap a l'estat fonamental 3H_6 . La relaxació dels electrons des del nivell 1D_2 cap al nivell 1G_4 és d'esperar que generi una emissió amb el màxim d'intensitat a 1.5 μm , la qual està superposada amb l'emissió a 1.48 μm dins la banda d'emissió al voltant de 1370-1530 nm.

Des dels nivells 1D_2 i 1G_4 es generen emissions per *upconversion* mitjançant el mecanisme d'excitació seqüencial de dos fotons (STEP). Aquest mecanisme d'STEP també s'ha publicat a la bibliografia en altres matrius cristal·lines dopades amb ions de Nd^{3+} [80], Pr^{3+} [81] i Er^{3+} [82]. Però en el cas de matrius cristal·lines dopades amb ions Tm^{3+} , segons el nostre coneixement, aquest és el primer cop que s'observa un procés d'STEP en el qual estan involucrats els nivells ${}^3F_2+{}^3F_3$.

Generalment, tant en matrius cristal·lines com vítries, la generació de les emissions des dels nivells 1D_2 i 1G_4 té lloc mitjançant mecanismes d'absorció des d'estats excitats (ESA) en els quals s'han utilitzat una [83-89] o dues [90] fonts d'excitació, o mitjançant processos d'allau de fotons [91-97]. En els treballs en els quals s'ha utilitzat una sola font d'excitació, la longitud d'ona d'excitació es troba al voltant de 650 nm (15385 cm^{-1}) i permet mecanismes d'ESA entre els nivells 3H_4 i 1G_4 , i 3F_4 i 1D_2 . En canvi, en la matriu de KGW sembla que l'excitació a 688 nm no afavoreix els mecanismes d'ESA perquè la diferència energètica entre els nivells 3H_4 i 1G_4 ($15125\text{-}15918\text{ cm}^{-1}$), i 3F_4 i 1D_2 ($14876\text{-}15452\text{ cm}^{-1}$) és superior a la dels fotons de l'excitació a 688 nm (14535 cm^{-1}).

La participació de només dos fotons a 688 nm en la generació de les emissions del nivell 1D_2 s'ha corroborat amb la dependència quadràtica [98] de la intensitat de l'emissió a 454 nm amb l'energia d'excitació (vegeu la figura 4.7 representada en escala logarítmica).

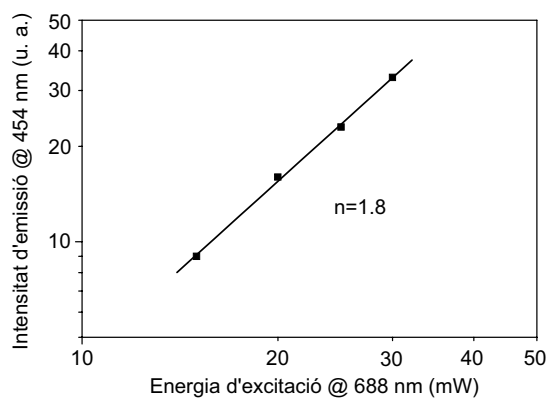


Figura 4.7 Intensitat d'emissió a 454 nm en funció de l'energia d'excitació a 688 nm dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

4.1.2 Excitació a 788 nm

A partir de l'excitació a 788 nm es generen les emissions dels ions Tm^{3+} presentades a les figures 4.4 i 4.5, però amb intensitats diferents. Els canvis més destacats s'observen en la intensitat relativa entre les emissions blaves a 454 i 476 nm, i en l'augment de la intensitat de les emissions a 1.48, 1.84 i 2.4 μm . La figura 4.8 presenta els espectres d'emissió a temperatura ambient de les transicions electròniques $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_5$ obtingudes a partir de l'excitació a 788 nm en el cristall de KGW dopat amb una concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} . A temperatura ambient les bandes d'emissió de les transicions $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_5$ es troben al voltant de 465-495 i 2380-2440 nm, respectivament.

L'espectre de les emissions blaves a 454 i 476 nm generades a partir de l'excitació a 788 nm mostra que la de 476 nm és més intensa que la de 454 nm. En canvi, a partir de l'excitació a 688 nm s'ha observat que la de 454 nm és molt més intensa que la de 476 nm, la qual pràcticament no s'observa a temperatura ambient (vegeu la figura 4.4). Aquests resultats indiquen que el mecanisme d'excitació a 788 nm pobla d'electrons de manera més eficient el nivell 1G_4 que el d'excitació a 688 nm.

L'augment de la intensitat de les emissions a 1.48 i 2.4 μm indica que l'excitació a 788 nm també pobla d'electrons més eficientment el nivell 3F_4 que el d'excitació a 688 nm. Com hem vist a la figura 4.6, l'excitació a 688 nm pobla d'electrons els nivells $^3F_2 + ^3F_3$ des dels quals una part dels electrons es relaxen cap al nivell 3F_4 i l'altra part són excitats cap al nivell 1D_2 . D'altra banda, l'excitació a 788 nm pobla d'electrons el nivell 3F_4 des del qual tots els electrons es relaxen cap als nivells inferiors, ja que no és possible excitar-los des d'aquest nivell cap a nivells d'energia superior mitjançant una excitació seqüencial de dos fotons perquè no hi ha cap nivell energètic al voltant de 25380 cm^{-1} , energia que correspon a la suma de dos fotons a 788 nm (12690 cm^{-1}).

L'emissió a $1.48 \mu m$ pobla d'electrons el nivell 3H_4 des del qual es genera l'emissió a $1.84 \mu m$, l'espectre de la qual a temperatura ambient es presenta de nou perquè la seva estructura s'ha resolt millor, ja que ha augmentat la intensitat d'emissió.

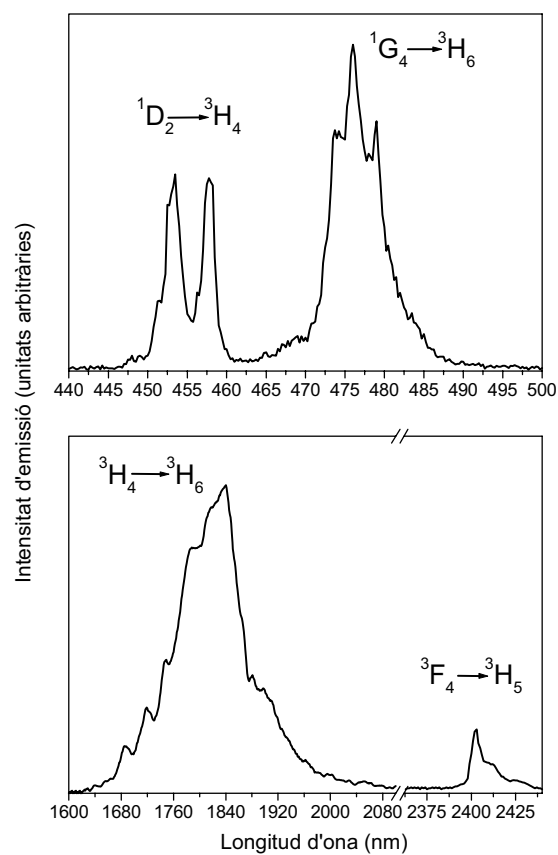


Figura 4.8 Espectres d'emissió a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 788 nm

Les figures 4.9 i 4.10 presenten l'evolució amb la temperatura, des de 10 K fins a temperatura ambient (300 K), de la intensitat d'emissió de les transicions ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, respectivament, a partir de l'excitació a 788 nm en el cristall de KGW dopat amb una concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} . Les transicions entre nivells Stark s'han etiquetat sobre les mateixes figures tenint en compte el criteri de la taula 4.1.

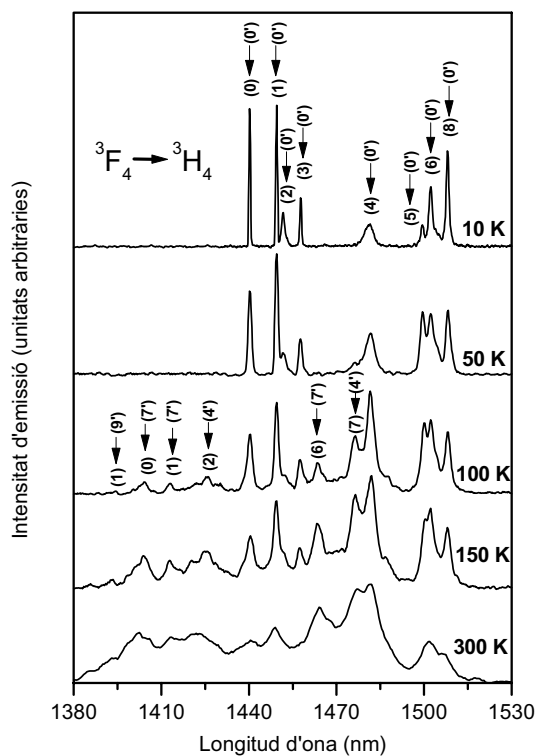


Figura 4.9 Evolució amb la temperatura de la transició ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 788 nm

A les figures 4.9 i 4.10 s'observa que a mesura que augmenta la temperatura la intensitat dels pics disminueix, s'eixamplen i apareixen nous pics perquè els nivells Stark de l'estat excitat es poblen d'electrons tèrmicament i afavoreixen més transicions electròniques entre nivells Stark. Així, a 100 K s'identifiquen una sèrie de pics a 1393, 1404, 1413, 1425, 1463 i 1476 nm en la transició ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$, i a 1684, 1718, 1744, 1753 i 1781 nm en la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ que provenen de nivells Stark més energètics.

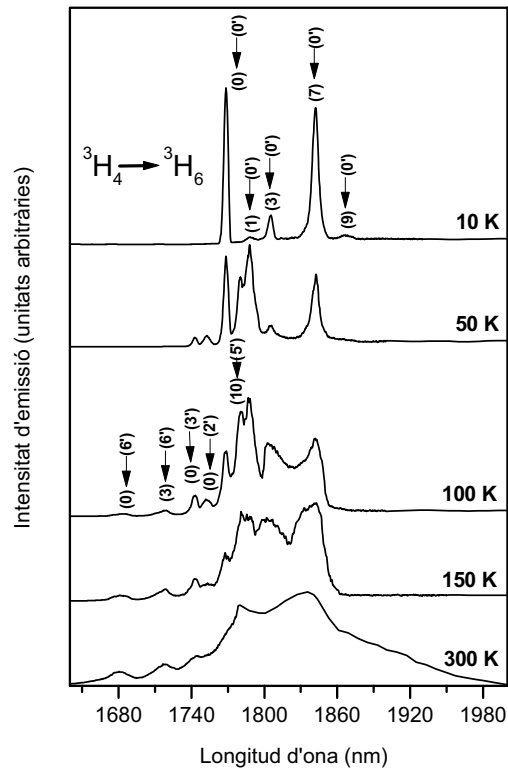


Figura 4.10 Evolució amb la temperatura de la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 788 nm

La figura 4.11 presenta el possible mecanisme d'excitació a 788 nm que genera les emissions dels ions Tm^{3+} i les relaxacions creuades que afavoreixen la població electrònica del nivell 3H_4 . Com hem dit, a 788 nm (12690 cm^{-1}) s'exciten els electrons des de l'estat fonamental 3H_6 cap al nivell 3F_4 ($12592\text{-}12871\text{ cm}^{-1}$), des del qual els electrons es relaxen de forma radiant i no radiant cap als nivells 3H_5 i inferiors. Des del nivell 3H_5 part dels electrons es relaxen cap als nivells inferiors i part absorbeixen fotons de l'excitació a 788 nm i assoleixen el nivell 1G_4 , ja que la diferència d'energia entre els nivells 3H_5 i 1G_4 ($12482\text{-}13340\text{ cm}^{-1}$) és ressonant amb l'energia d'excitació. Des del nivell 1G_4 els electrons es relaxen cap als nivells $^3F_2+^3F_3$ i inferiors. La transició $^1G_4 \rightarrow ^3F_2+^3F_3$ és d'esperar que generi una emissió amb el màxim d'intensitat a $1.66\text{ }\mu\text{m}$, la qual està superposada amb l'emissió a $1.84\text{ }\mu\text{m}$ dins la banda d'emissió al voltant de $1600\text{-}2100\text{ nm}$.

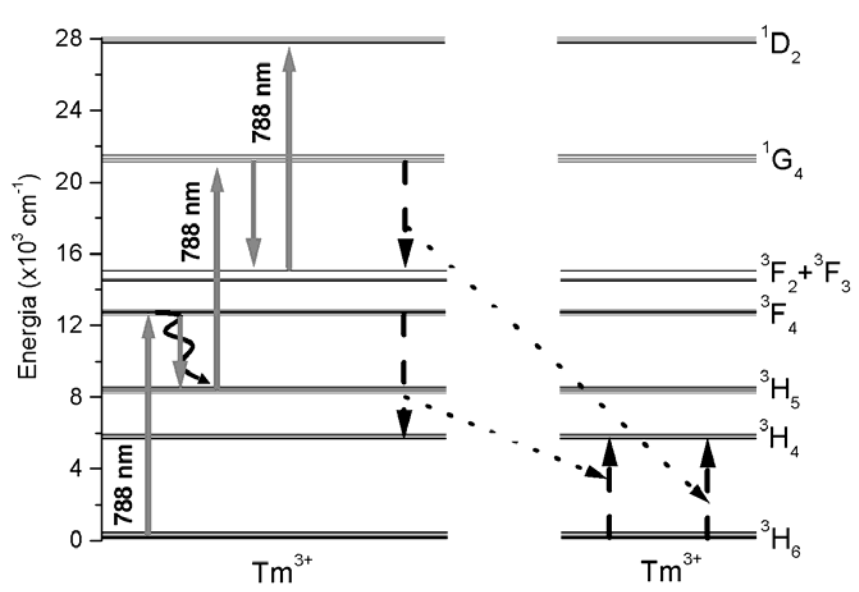


Figura 4.11 Esquema del mecanisme d'excitació a 788 nm i relaxacions creuades que poblen d'electrons el nivell 3H_4 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Des dels nivells $^3F_2+^3F_3$ part dels electrons es relaxen cap als nivells inferiors i part absorbeixen fotons de l'excitació a 788 nm i assoleixen el nivell 1D_2 , ja que la diferència d'energia entre els nivells $^3F_2+^3F_3$ i 1D_2 ($12638-13566\text{ cm}^{-1}$) torna a ser ressonant amb l'energia d'excitació. D'altra banda, la població electrònica del nivell 3H_4 es veu afavorida pels mecanismes de relaxació creuada ($^3F_4+^3H_6 \rightarrow ^3H_4+^3H_4$) i ($^1G_4+^3H_6 \rightarrow ^3F_2+^3F_3+^3H_4$) presentats a la part dreta de la figura 4.11 entre parelles d'ions Tm^{3+} .

A partir de l'excitació a 788 nm, des dels nivells 1D_2 i 1G_4 es generen emissions per *upconversion* mitjançant el mecanisme d'absorció des d'estats excitats (ESA). La participació de tres i dos fotons a 788 nm en la generació de les emissions dels nivells 1D_2 i 1G_4 s'ha corroborat amb les dependències cúbica i quadràtica de les intensitats de les emissions blaves a 454 i 476 nm, respectivament, amb l'energia d'excitació (vegeu la figura 4.12 representada en escala logarítmica).

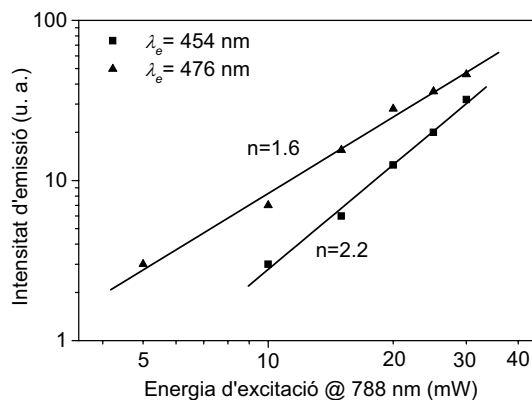


Figura 4.12 Intensitat d'emissió a 454 i 476 nm en funció de l'energia d'excitació a 788 nm dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Per quantificar l'emissió a $1.84 \mu\text{m}$ es pot utilitzar el mètode de la reciprocitat [99]. Consisteix a calcular la secció eficaç d'emissió σ_e a partir de la secció eficaç d'absorció mesurada a temperatura ambient σ_a i el desdoblament Stark dels nivells electrònics involucrats determinat a baixa temperatura. El càlcul es fa mitjançant l'equació:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{Z_0}{Z_1} \exp\left[\frac{(E_{z1} - h\nu)}{k_B T}\right] \quad (4.1)$$

on Z_0 i Z_1 són les funcions de partició de l'estat fonamental 3H_6 (0) i el primer estat excitat 3H_4 (1), respectivament, E_{z1} és la línia zero o diferència d'energia entre els nivells Stark menys energètics d'aquests estats, K_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura en graus K. Les funcions de partició es calculen a partir de l'equació:

$$Z = \sum_k d_k \exp\left[\frac{-E_k}{k_B T}\right] \quad (4.2)$$

on d_k i E_k són la degeneració i l'energia, respectivament, de cadascun dels nivells Stark. En la matriu de KGW el quocient Z_0/Z_1 és 1.21 i l'energia E_{z1} és 5651 cm^{-1} .

La figura 4.13 compara l'espectre de l'emissió a $1.84 \mu\text{m}$ obtingut experimentalment a temperatura ambient amb la secció eficaç d'emissió calculada mitjançant el mètode de la reciprocitat a partir de l'espectre d'absorció no polaritzada de la figura 3.1. L'espectre d'emissió experimental s'ha escalat amb el de la secció eficaç d'emissió calculada per comparar-los. La secció eficaç d'emissió calculada reproduïx correctament l'espectre d'emissió experimental fins a 1900 nm , longitud d'ona a partir de la qual es comencen a observar diferències perquè el mètode numèric amplifica el senyal de l'espectre d'absorció a longituds d'ona grans.

Per estudiar la possibilitat d'aconseguir radiació làser polaritzada, a continuació es calculen les seccions eficaces d'emissió polaritzada. La figura 4.14 presenta les seccions eficaces d'emissió polaritzada de la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ obtingudes mitjançant el mètode de la reciprocitat a partir de les seccions eficaces d'absorció polaritzada de la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ mesurades amb $E//N_m$ i $E//N_p$. Els resultats amb $E//N_g$ no s'han presentat a causa dels baixos valors que assoleix la secció eficaç d'absorció polaritzada amb $E//N_g$ (vegeu la figura 3.3), els quals donen una secció eficaç d'emissió polaritzada de 6 i 3 vegades menor que les calculades amb $E//N_m$ i $E//N_p$, respectivament, i per tant, aquesta orientació no és atractiva per assolir radiació làser. Els valors de les màximes seccions eficaces d'emissió polaritzada calculades amb $E//N_m$ i $E//N_p$ són $3.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 1834 nm i $1.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 1758 nm, respectivament, els quals són deu vegades superiors als que presenten els ions Tm^{3+} en les matrius d' $Y_3Al_5O_{12}$ [77] i $YLiF_4$ [77].

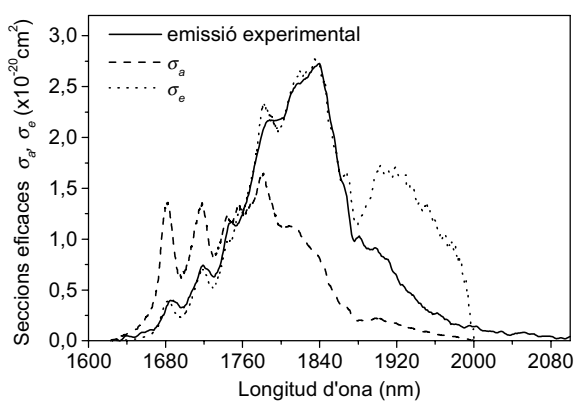


Figura 4.13 Seccions eficaces d'absorció no polaritzada σ_a de la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ i d'emissió calculada σ_e comparada amb l'emissió experimental de la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Cal destacar també les bandes molt amples d'emissió polaritzada calculades a la figura 4.14, les quals poden permetre aconseguir una àmplia sintonització làser en el rang espectral de 1650-2100 nm.

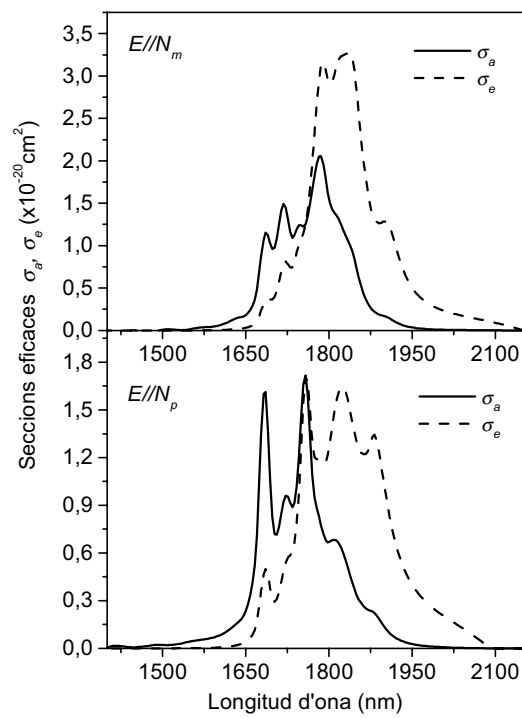


Figura 4.14 Seccions eficaces d'absorció polaritzada σ_a mesurades amb $E//N_m$ i N_p de la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ i d'emissió polaritzada σ_e calculada a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

4.1.3 Temps de vida mitjana dels nivells excitats

Les mesures de luminescència també vénen caracteritzades pel temps de vida mitjana dels nivells excitats. La determinació d'aquest paràmetre és molt important, ja que dóna una idea de la facilitat d'invertir la població en el nivell escollit per assolir radiació làser. Aquest paràmetre és molt sensible a l'entorn, és a dir, a la matriu i als ions; per tant, varia significativament segons la matriu on està inserit l'ió i la concentració d'ions.

La taula 4.2 recull les mesures dels temps de vida mitjana dels nivells excitats en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} . Els temps de vida mitjana dels nivells $^3F_2+^3F_3$ i 3H_5 no s'han pogut mesurar perquè, com hem dit, els electrons es relaxen majoritàriament de forma molt ràpida i no radiant des d'aquests nivells. En la resta de nivells s'observa que la relaxació dels electrons és aproximadament exponencial, i en general el temps de vida mitjana disminueix en augmentar la concentració d'ions Tm^{3+} .

$[Tm^{3+}]$ (% en solució)	0.1	1	3	5	7.5	10
$\tau(^1D_2)$ (μs)	4	4	3	3	2	2
$\tau(^1G_4)$ (μs)	127	115	68	30	14	7
$\tau(^3F_4)$ (μs)	242	175	94	41	20	8
$\tau(^3H_4)$ (μs)	1650	1710	1760	1690	1570	1530

Taula 4.2 Temps de vida mitjana dels nivells excitats en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Com es pot veure a la taula 4.2, la disminució del temps de vida mitjana en funció de la concentració d'ions no és massa notable en els nivells 1D_2 i 3H_4 , però sí en els nivells 1G_4 i 3F_4 , els quals presenten una forta desactivació a causa de les eficients transferències d'energia entre els ions Tm^{3+} per mitjà de relaxacions creuades (vegeu la figura 4.11). Com a exemple, la figura 4.15 mostra el decaïment de la fluorescència a 476 nm corresponent a la transició electrònica $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ a partir de l'excitació a 788 nm en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} . El mateix comportament de la figura 4.15 s'observa en els decaïments de les fluorescències des del nivell 3F_4 . Aquesta forta dependència del temps de vida mitjana dels nivells 1G_4 i 3F_4 en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} també s'ha observat en altres matrius, com per exemple, en les d' Y_2O_3 [60] i $SrGdGa_3O_7$ [66]. La figura 4.16 representa gràficament les mesures del temps de vida mitjana del nivell 3H_4 en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} perquè s'hi observen dos comportaments que intervenen en la despoblació mitjançant dos mecanismes clarament diferenciats.

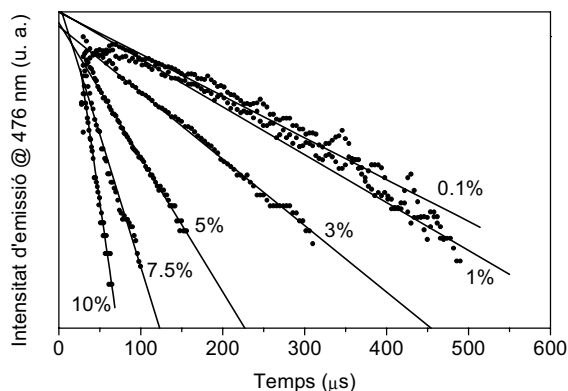


Figura 4.15 Decaïment de la fluorescència de la transició electrònica $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Com es pot veure a la figura 4.16, a baixes concentracions d'ions el temps de vida mitjana augmenta a causa dels processos de reabsorció radiants [100] de la mateixa transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, la qual és ressonant entre els ions Tm^{3+} . I a elevades concentracions d'ions el temps de vida mitjana disminueix pels mecanismes de desactivació no radiants com la migració energètica [101], i radiants com possibles absorcions des d'estats excitats i transferències d'energia per *upconversion*. Cal destacar que el temps de vida mitjana del nivell 3H_4 és bastant elevat en comparació del dels altres nivells excitats. Per això, tenint en compte que és el nivell d'arribada de les transicions ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$, serà difícil assolir radiació làser al voltant de 454 nm i 1.48 μm , respectivament; en canvi, serà més fàcil assolir-la al voltant d'1.84 μm , ja que és el nivell generador. Els valors elevats del temps de vida mitjana del nivell 3H_4 , així com els mecanismes de relaxació creuada que n'afavoreixen la població electrònica i el fet que la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ presenti elevades seccions eficaces d'emissió, fan que l'emissió a 1.84 μm sigui molt interessant per assolir radiació làser.

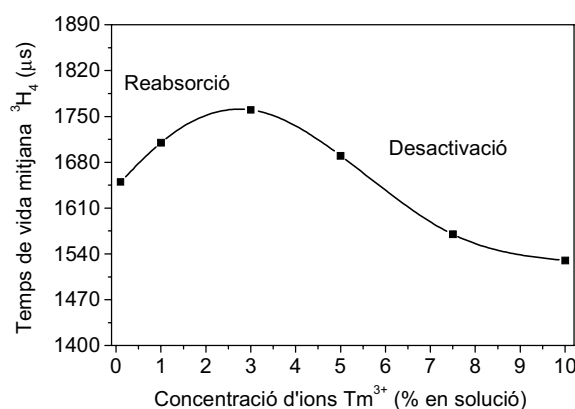


Figura 4.16 Temps de vida mitjana del nivell 3H_4 en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

El temps de vida mitjana radiant τ_{rad} del nivell 3H_4 es pot calcular a partir de la mitjana de les seccions eficaces d'emissió polaritzada calculades i l'equació de Füchtbauer-Ladenburg [39]. Aquest mètode s'anomena *comparació de les seccions eficaces*. L'error originat per la distribució tèrmica de la població electrònica de l'estat fonamental 3H_6 en calcular la secció eficaç d'absorció polaritzada en funció de la freqüència $\sigma_a(\nu)$ es pot suprimir si s'integra l'equació corresponent en funció de la freqüència [22]:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 8\pi n^2 \int \frac{\langle \sigma_e(\nu) \rangle}{\lambda^2} d\nu \quad (4.3)$$

on $\langle \sigma_e(\nu) \rangle$ és la mitjana sobre les polaritzacions i n és l'índex de refracció [102]. En el cristall de KGW dopat amb una concentració de 3% molar en solució d'ions Tm^{3+} s'obté $\tau_{rad}({}^3H_4) = 1310 \mu s$, el qual no és gaire llunyà de l'obtingut experimentalment (1760 μs).

La taula 4.3 recull les propietats més importants referents a la transició electrònica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ dels ions Tm^{3+} en diferents matrius cristal·lines per comparar-les amb els resultats obtinguts en la matriu de KGW, de la qual les $\sigma_e(E/N_p)$ i λ_e presentades corresponen al segon màxim de la figura 4.14. A la primera columna s'hi ha afegit la conductivitat tèrmica de cadascuna de les matrius perquè és una propietat molt important en l'operació làser d'estat sòlid. Els temps de vida mitjana radiant τ_{rad} han estat calculats mitjançant la teoria de Judd-Ofelt (J-O) [103, 104] o els mètodes de comparació de les seccions eficaces (S-E). Les dades de la darrera columna fan referència a tota la fila, excepte la primera columna.

De les matrius presentades a la taula 4.3, les d' $Y_3Al_5O_{12}$ i $LiYF_4$ són les més estudiades actualment; és a dir, són materials òptics ben coneguts i amb una tecnologia de creixement madura. La matriu d' $Y_3Al_5O_{12}$ és un cristall cúbic, amb bones propietats tèrmiques i mecàniques i el fet que els cristalls de $LiYF_4$ siguin uniaxials permet obtenir radiació làser polaritzada.

MATRIU κ : conductivitat tèrmica ΔE : desdoblament de l'estat fonamental	σ_e secció eficaç d'emissió ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	λ_e longitud d'ona d'emissió (nm)	τ_{rad} (ms)	τ (ms)	$[Tm^{3+}]$ (% en solució)
$Y_3Al_5O_{12}$ $\kappa=10.3-13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [106] $\Delta E=580 \text{ cm}^{-1}$ [77]	0.22	2011	12.3 (S-E)	10.5	1 [77]
$LiYF_4$ $\kappa=4.3-7.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [106] $\Delta E=360 \text{ cm}^{-1}$ [77]	0.33 ($E\perp c$)	1902 ($E\perp c$)	11.9 (S-E)	15.6	1 [77]
	0.35 ($E//c$)	1880 ($E//c$)			
	0.24 ($E\perp c$)	1910 ($E\perp c$)	15.0 (S-E)	15.6	0.5 [105]
	0.38 ($E//c$)	1880 ($E//c$)			
YVO_4 $\kappa=5.1-9.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [107, 108] $\Delta E=332-367 \text{ cm}^{-1}$ [70]	2.70 ($E\perp c$)	1800	0.695 (J-O)	0.75- 0.8	5 [58, 110, 111]
	1.60 ($E//c$)		-	-	
	-	-	1.29 (J-O)	1.03	1 [60, 112]
	2.60 ($E//c$)	1805	1.165 (J-O)	-	0.5 [70, 107, 108]
	1.73 ($E\perp c$)	1804			
$GdVO_4$ $\kappa=9.7-12.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [109, 113]	-	1830	-	0.93	2.5 [59]
$KY(WO_4)_2$ $\kappa \approx 3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [114]	1.90 ($E//N_m-N_g$)	1850	-	1.47	15 [115]
	2.8-3.8 ($E//a^*$)	1820	0.99 (S-E)	1.25	3 [55]
$KGd(WO_4)_2$ $\kappa=2.6-3.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [116] $\Delta E=460 \text{ cm}^{-1}$	3.27 ($E//N_m$)	1834	1.31 (S-E)	1.76	3
	1.64 ($E//N_p$)	1824			

Taula 4.3 Propietats de la transició ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ dels ions Tm^{3+} en diferents matrius cristal·lines i en la matriu de KGW

Però el fet que les matrius d' $Y_3Al_5O_{12}$ i $LiYF_4$ presentin unes seccions eficaces d'emissió bastant baixes no les fa tan interessants com les matrius d' YVO_4 , $GdVO_4$, $KY(WO_4)_2$, KGW i $KYbW$, en les quals les seccions eficaces d'emissió són més elevades. És difícil comparar els resultats obtinguts en la matriu de KGW amb els de la bibliografia de la matriu de $KY(WO_4)_2$, ja que s'han utilitzat diferents mètodes per calcular la secció eficaç d'emissió i els cristalls de $KY(WO_4)_2$ s'han col·locat en diferents orientacions. La secció eficaç d'emissió en la matriu de $KY(WO_4)_2$ s'ha calculat a partir del mètode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L), el qual l'obté a partir de la densitat espectral mesurada de la fluorescència no polaritzada (en el pla $a-c$) i, a més, considera que $\tau_{rad} = \tau$ [115]. Posteriorment s'ha demostrat que el valor calculat mitjançant aquest mètode ($3.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) és més elevat que l'obtingut pel mètode de la reciprocitat ($2.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) ja que s'ha utilitzat un valor massa baix de τ_{rad} i s'ha sobreestimat la secció eficaç d'emissió en assumir que les seccions eficaces d'absorció mesurades amb $E//a^*$ i $E//b$ són iguals [55].

Del recull de dades de la taula 4.3 i la bibliografia presentada es pot concloure que les seccions eficaces d'emissió polaritzada calculades amb $E//N_m$ en la matriu de KGW coincideixen amb les obtingudes en la matriu de $KY(WO_4)_2$ mitjançant el mateix mètode (S-E) [55]. D'altra banda, el temps de vida mitjana τ mesurat en la matriu de KGW és similar al mesurat en la de $KY(WO_4)_2$ [115]. Per tant, aquestes matrius són les més interessants per assolir radiació làser de la transició $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ dels ions Tm^{3+} , tenint en compte que són les que presenten les seccions eficaces d'emissió més elevades de les incloses en la taula 4.3 i, que la de KGW presenta un desdoblament Stark del nivell fonamental més ample que les d' YVO_4 i $LiYF_4$, el qual és un avantatge important en un esquema làser de tres nivells.

4.2 Sensibilització dels ions Tm^{3+} pels Yb^{3+} en $KGd(WO_4)_2$

Per acabar els estudis de luminescència dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW, en aquest apartat s'analitza la sensibilització dels ions Tm^{3+} pels Yb^{3+} en cristalls de KGW codopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} . Com sabem, els ions Yb^{3+} presenten un sol estat excitat, el ${}^2F_{5/2}$, el qual assoleix les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada a 981 nm (vegeu la figura 3.4 del capítol 3). A partir de l'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+} se sensibilitzen els ions Tm^{3+} i es detecten les emissions presentades en l'apartat anterior 4.1. Per determinar la longitud d'ona d'excitació dels ions Yb^{3+} que generen les emissions dels ions Tm^{3+} amb la màxima intensitat, s'han fet els espectres d'excitació per a cadascuna de les emissions dels ions Tm^{3+} . Els espectres d'excitació s'han realitzat a baixa temperatura (10 K) en el cristall de KGW codopat amb les concentracions de 0.5% i 0.5% molar en solució d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , respectivament, i en el rang de longituds d'ona comprès entre 900-1000 nm. En general, s'observa que les emissions dels ions Tm^{3+} es generen amb la màxima intensitat a partir de l'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+} .

A continuació s'estudia com varia la intensitat de les emissions dels ions Tm^{3+} en funció de la concentració d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} . Com a exemple, la figura 4.17 mostra la intensitat de l'emissió a 476 nm obtinguda a partir de l'excitació a 981 nm en funció de les concentracions d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} presentades a la taula 1.3 del capítol 1. Com es pot veure a la taula, un cop fixades les concentracions de 0.5%, 1.5% i 2.5% molar en solució d'ions Tm^{3+} , es pot estudiar la intensitat de les emissions en funció de la concentració d'ions Yb^{3+} en el rang de 0.5% a 10% molar en solució. En general, s'observa que, si es fixa la concentració d'ions Tm^{3+} , la intensitat de les emissions augmenta a mesura que s'incrementa la concentració d'ions Yb^{3+} i la intensitat de les emissions augmenta en incrementar-se la concentració d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} . Els fenòmens de desactivació de la

luminescència provocats per una elevada concentració d'ions òpticament actius no s'observen en aquests nivells de concentració d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} [117]. Conseqüentment, per estudiar la luminescència dels ions Tm^{3+} s'ha escollit el cristall de KGW codopat amb les concentracions de 2.5% i 10% molar en solució d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , respectivament, ja que conté la concentració màxima d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} de tots els cristalls crescuts.

A partir de l'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+} , es generen les emissions dels ions Tm^{3+} amb intensitats diferents respecte a les generades en els apartats anteriors amb les excitacions a 688 o 788 nm dels ions Tm^{3+} . Els canvis més destacats s'observen en la intensitat relativa entre les emissions blaves a 454 i 476 nm, en què s'observa una emissió amb el màxim d'intensitat a 650 nm, la qual és generada per la transició electrònica ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$ observada al voltant de 625-675 nm. També s'ha detectat una emissió amb el màxim d'intensitat a 1.22 μm corresponent a la transició ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, però no se n'ha presentat l'espectre a causa de la baixa intensitat.

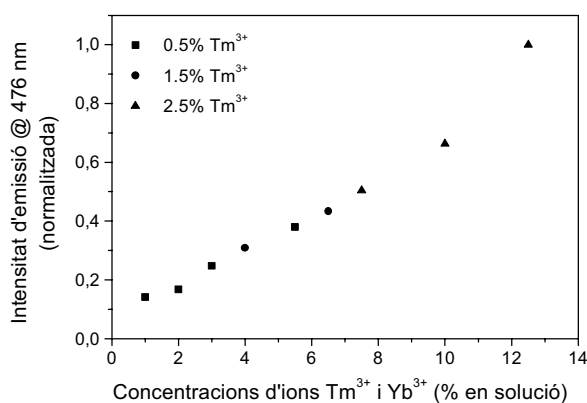


Figura 4.17 Intensitat de l'emissió a 476 nm en funció de les concentracions atòmiques d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW

Les figures 4.18 i 4.19 presenten els espectres d'emissió a temperatura ambient i baixa temperatura (6 K), respectivament, de les transicions electròniques $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ i $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$, i $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$, obtingudes a partir de l'excitació a 981 nm en el cristall de KGW codopat amb les concentracions de 2.5% i 10% molar en solució d'ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , respectivament.

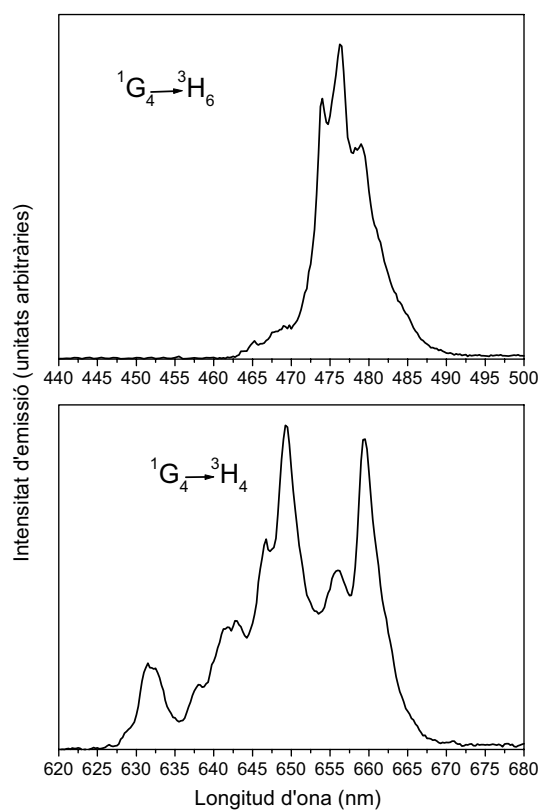


Figura 4.18 Espectres d'emissió a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+}

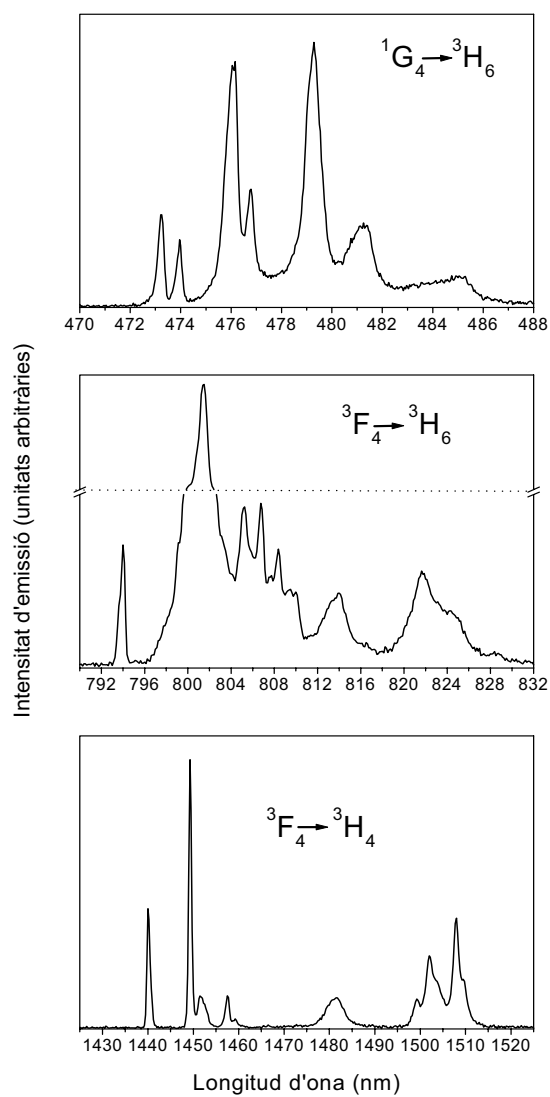


Figura 4.19 Espectres d'emissió a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW a partir de l'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+}

Com es pot veure a la figura 4.18, l'espectre de l'emissió blava a 476 nm generada a partir de l'excitació a 981 nm mostra que és molt més intensa que l'emissió a 454 nm, la qual pràcticament no s'observa a temperatura ambient. Això, juntament amb el fet que s'observa l'emissió a 650 nm, indica que el mecanisme d'excitació a 981 nm pobla d'electrons molt eficientment el nivell 1G_4 dels ions Tm^{3+} . Els espectres d'emissió a baixa temperatura de les transicions electròniques $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, i $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ han corroborat algunes de les posicions energètiques dels nivells Stark de l'estat fonamental 3H_6 i el primer estat excitat 3H_4 , respectivament. L'augment de la intensitat de l'emissió blava a 476 nm ha permès identificar la transició electrònica entre nivells Stark $^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$ a 476.9 nm (20969 cm^{-1}) que corrobora la posició energètica del nivell Stark de l'estat fonamental 3H_6 a 119 cm^{-1} .

La figura 4.20 mostra el diagrama de nivells energètics amb el desdoblament Stark corresponent dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en la matriu de KGW. També presenta els possibles mecanismes d'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+} , els quals sensibilitzen els ions Tm^{3+} mitjançant una sèrie de transferències d'energia que poblen d'electrons els nivells més energètics dels ions Tm^{3+} . A 981 nm (10194 cm^{-1}) s'exciten els electrons dels ions Yb^{3+} des de l'estat fonamental $^2F_{7/2}$ cap al primer i únic estat excitat $^2F_{5/2}$ ($9653\text{-}10682 \text{ cm}^{-1}$) [57]. Els ions Yb^{3+} excitats transfereixen la seva energia als ions Tm^{3+} , de manera que els electrons que inicialment es troben en l'estat fonamental 3H_6 assoleixen l'estat excitat 3H_5 . Des del nivell 3H_5 els electrons es relaxen majoritàriament de forma ràpida i no radiant cap al nivell 3H_4 , des del qual arriben als nivells $^3F_2+^3F_3$ mitjançant una nova transferència d'energia dels ions Yb^{3+} excitats. Des dels nivells $^3F_2+^3F_3$ els electrons es relaxen de forma ràpida i no radiant cap al nivell 3F_4 , des del qual arriben al nivell 1G_4 mitjançant noves transferències d'energia dels ions Yb^{3+} excitats. Des del nivell 1G_4 part dels electrons es relaxen cap als nivells inferiors i part són excitats de nou cap al nivell 1D_2 gràcies a noves transferències d'energia dels ions Yb^{3+} excitats.

Les transferències d'energia dels ions Yb^{3+} excitats no són resonants amb les transicions electròniques dels ions Tm^{3+} involucrades i, per tant, l'energia excedent es transfereix a la xarxa cristal·lina mitjançant fonons [79]. D'altra banda, és més difícil que es produeixin les transferències d'energia de retrocés (BET) dels ions Tm^{3+} cap als Yb^{3+} [118], i això explica l'elevada eficiència de les transferències d'energia dels ions Yb^{3+} cap als Tm^{3+} [119]. Com es pot veure a la figura 4.20, la relaxació dels electrons des del nivell 1G_4 cap al nivell 3H_4 genera l'emissió a 650 nm.

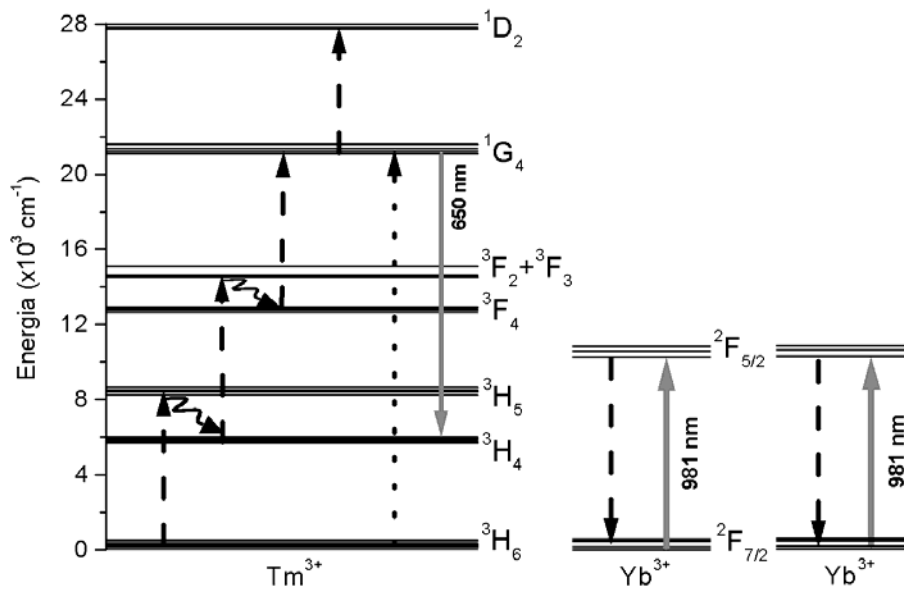


Figura 4.20 Esquemes dels mecanismes d'excitació a 981 nm dels ions Yb^{3+} que sensibilitzen els ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

Des dels nivells 1D_2 , 1G_4 i 3F_4 es generen emissions per *upconversion* mitjançant transferències d'energia successives entre ions diferents per relaxacions creuades (ETU). Aquest mecanisme aplicat als ions Tm^{3+} i Yb^{3+} va ser proposat per Auzel l'any 1966 [120], i es basa en el fet que la relaxació dels electrons dels ions sensibilitzadors cap al nivell fonamental, en aquest cas els ions Yb^{3+} , pobla d'electrons els nivells excitats dels ions activadors, en aquest cas els ions Tm^{3+} , mitjançant una sèrie de relaxacions creuades. D'altra banda, la població electrònica del nivell 1G_4 també es pot veure afavorida per un segon mecanisme anomenat *sensibilització cooperativa de la luminescència* dels ions Tm^{3+} pels Yb^{3+} . Va ser proposat per Ovsyakin i Feofilov el mateix any 1966 [121, 122], i es basa en el fet que parelles d'ions Yb^{3+} excitats simultàniament transfereixen la seva energia als ions Tm^{3+} , de manera que exciten els electrons des de l'estat fonamental 3H_6 cap al nivell 1G_4 [123].

4.3 Luminescència dels ions Tm^{3+} en $KYb(WO_4)_2$

Com acabem de veure, si es fixa la concentració d'ions Tm^{3+} la intensitat de les emissions augmenta en incrementar-se la concentració d'ions Yb^{3+} . Per tant, s'espera que en la matriu de KYbW la intensitat de les emissions dels ions Tm^{3+} augmenti respecte a la matriu de KGW, codopada amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} . En la matriu de KYbW el nivell electrònic $^2F_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} presenta les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada a 982 nm. A partir d'una excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+} , es detecten les emissions dels ions Tm^{3+} presentades en els apartats anteriors. Els fenòmens de desactivació de la luminescència en aquesta matriu depenen críticament de en quin punt del cristall s'excitin els ions Yb^{3+} , i això dificulta l'estudi de la intensitat de les emissions dels ions Tm^{3+} en funció de la seva concentració. Per aquest motiu, per estudiar la luminescència dels ions Tm^{3+} s'ha escollit el cristall de KYbW dopat amb la concentració d'1% molar en

solució d'ions Tm^{3+} . Les figures 4.21 i 4.22 presenten els espectres de les emissions observades a temperatura ambient i baixa temperatura (6 K), respectivament, a partir de l'excitació a 982 nm.

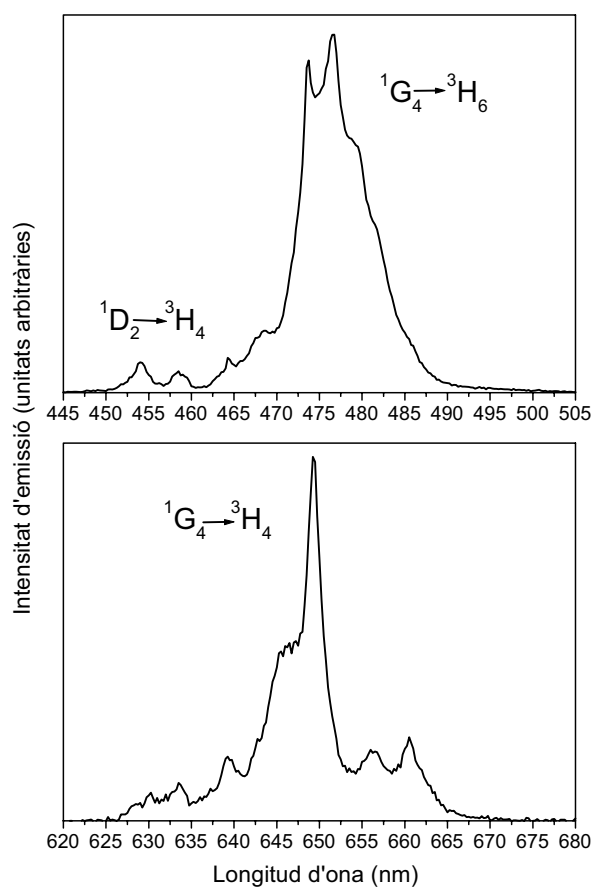


Figura 4.21 Espectres d'emissió a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+}

A temperatura ambient, en la matriu de KYbW s'observen cinc bandes d'emissió dels ions Tm^{3+} al voltant de 450-500, 625-675, 760-840, 1370-1530 i 1600-2150 nm, les quals són generades majoritàriament per les transicions electròniques $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ i $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivament. Com es pot veure a la figura 4.21, la banda d'emissió al voltant de 450-500 nm presenta contribucions de la transició $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$.

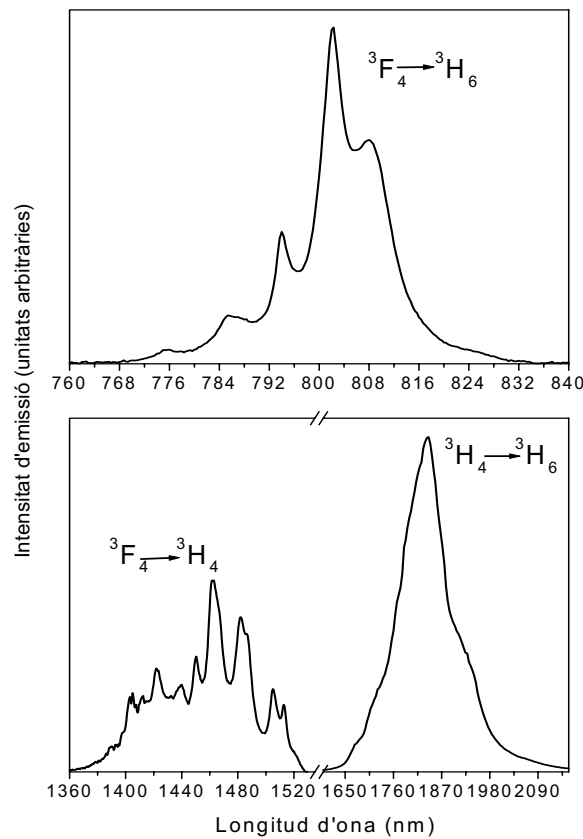


Figura 4.21 (continuació) Espectres d'emissió a temperatura ambient dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+}

Les transicions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ de la figura 4.21 han corroborat les posicions energètiques dels nivells Stark de l'estat excitat 3H_4 obtingudes en els espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura.

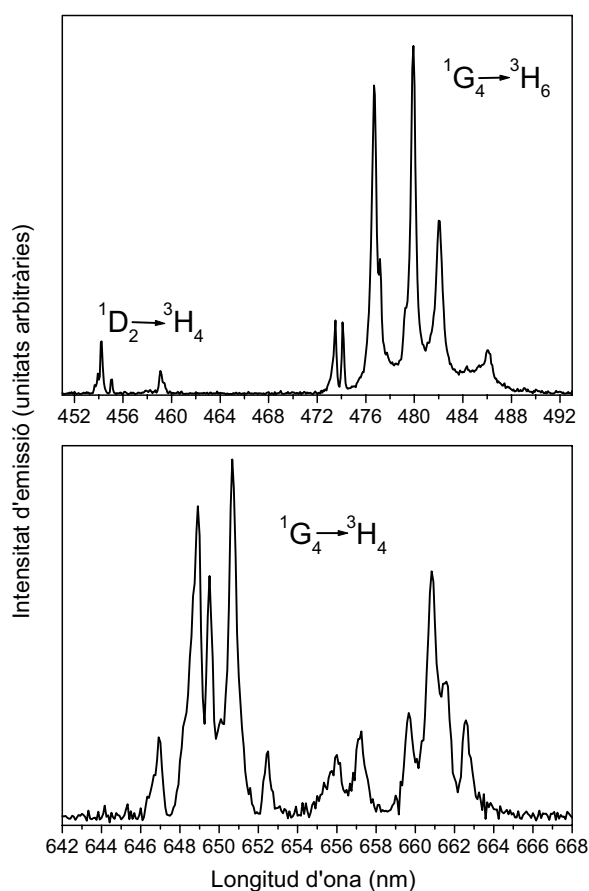


Figura 4.22 Espectres d'emissió a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+}

La transició ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ a temperatura ambient té la màxima intensitat d'emissió a 802 nm. A baixa temperatura (6 K) aquest pic presenta una intensitat tan elevada que ha estat necessari fer un tall en l'escala vertical per presentar millor els resultats. La transició ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ obté la màxima intensitat d'emissió a temperatura ambient a 1.46 μm , i a baixa temperatura assoleix una sèrie de pics el més intens dels quals es troba a 1.45 μm .

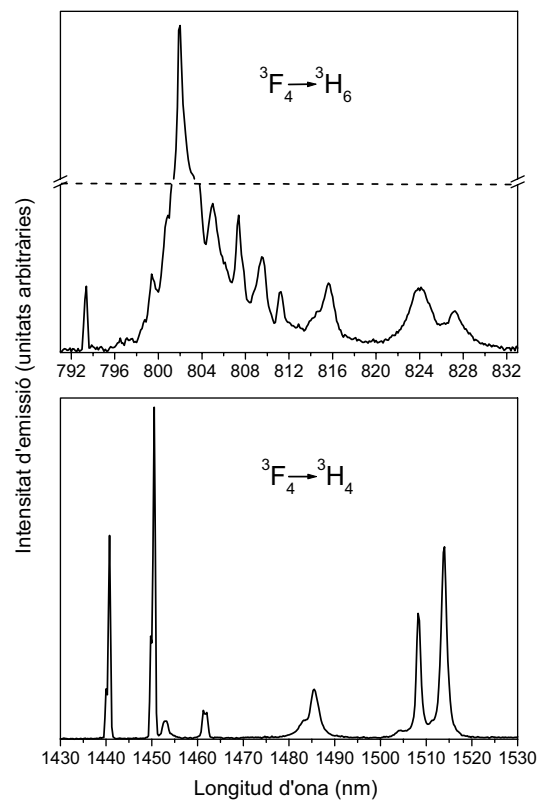


Figura 4.22 (continuació) Espectres d'emissió a baixa temperatura (6 K) dels ions Tm^{3+} en la matriu de $KYbW$ a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+}

La figura 4.23 presenta l'evolució amb la temperatura, des de 10 K fins a temperatura ambient (300 K), de la intensitat d'emissió de la transició ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, a partir de l'excitació a 982 nm en el cristall de KYbW dopat amb una concentració d'1% molar en solució d'ions Tm^{3+} .

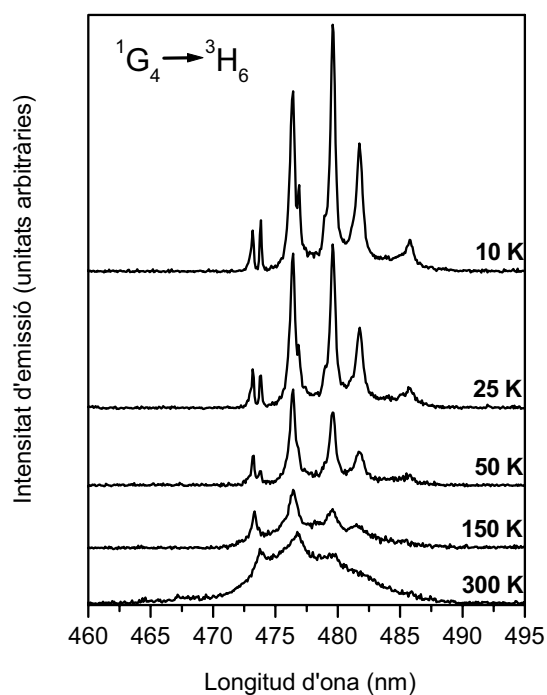


Figura 4.23 Evolució amb la temperatura de la transició ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+}

Dels espectres d'emissió obtinguts a baixa temperatura (6 K) de la figura 4.21 es poden etiquetar les transicions electròniques que s'observen entre els nivells Stark. La taula 4.4 recull les transicions electròniques entre nivells Stark, les quals s'han etiquetat a partir de les posicions energètiques dels nivells Stark menys energètics dels estats excitats 1D_2 , 1G_4 , 3F_4 i 3H_4 a 27745, 21094, 12604 i 5664 cm^{-1} , respectivament. Recordem que els nivells Stark s'etiqueten des de 0' fins a n' en el nivell energètic superior i des de 0 fins a n en l'inferior, a mesura que augmenta l'energia. Les transicions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ i $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ han corroborat les posicions energètiques dels nivells Stark de l'estat excitat 3H_4 obtingudes en els espectres d'absorció polaritzada a baixa temperatura (vegeu la taula 3.2 del capítol 3). A partir de la transició $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ s'ha determinat el desdoblament Stark de l'estat fonamental 3H_6 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW. La transició $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ha corroborat les posicions energètiques d'alguns dels nivells Stark de l'estat fonamental 3H_6 , les quals es troben a 0, 95, 117, 136, 152, 183, 217, 254, 279, 327, 346, 465 i 517 cm^{-1} . Com s'esperava el desdoblament Stark de l'estat fonamental 3H_6 dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW és lleugerament més ample que en la de KGW perquè la força del camp cristal·lí és més intensa.

Els mecanismes que generen les emissions dels ions Tm^{3+} a partir de l'excitació a 982 nm dels ions Yb^{3+} en la matriu de KYbW són els mateixos que els de la matriu de KGW codopada amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} presentats a la figura 4.20. Igual que en la matriu de KGW, les transferències d'energia dels ions Yb^{3+} no són ressonants amb les transicions electròniques dels ions Tm^{3+} involucrades i, per tant, l'energia excedent es transfereix a la xarxa cristal·lina de la matriu mitjançant fonons, els més intensos dels quals en la matriu de KYbW tenen les energies de 90, 763 i 911 cm^{-1} [22]. El mecanisme de la sensibilització cooperativa de la luminescència s'ha observat a la bibliografia en la matriu de KYbW dopada amb altres ions, com Eu^{3+} [124] o Tb^{3+} [125].

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Transició electrònica	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Transició electrònica
453.6	22045	$^1D_2(1') \rightarrow ^3H_4(3)$	662.5	15094	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_4(8)$
453.8	22034	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(1)$			
454.1	22021	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(2)$	793.4	12604	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$
455.0	21980	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(3)$	799.4	12509	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(1)$
459.1	21784	$^1D_2(0') \rightarrow ^3H_4(5)$	800.8	12487	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(2)$
			802.0	12468	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$
473.5	21121	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_6(0)$	803.1	12452	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(4)$
474.1	21094	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$	805.1	12421	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(5)$
476.7	20977	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(2)$	807.3	12387	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(6)$
477.1	20958	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$	809.7	12350	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$
479.2	20867	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_6(7)$	811.3	12325	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(8)$
479.8	20840	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$	814.5	12277	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(9)$
482.0	20748	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$	815.8	12258	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$
486.0	20577	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$	823.8	12139	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(11)$
			827.3	12087	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$
647.0	15457	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_4(0)$			
648.9	15410	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_4(1)$	1441	6940	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(0)$
649.5	15397	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_4(2)$	1451	6893	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(1)$
650.6	15370	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_4(2)$	1453	6880	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(2)$
652.4	15329	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_4(3)$	1462	6839	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(3)$
656.0	15244	$^1G_4(2') \rightarrow ^3H_4(6)$	1484	6740	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(4)$
657.1	15218	$^1G_4(2') \rightarrow ^3H_4(8)$	1505	6643	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(5)$
659.6	15160	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_4(5)$	1508	6630	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(6)$
660.8	15133	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_4(5)$	1514	6604	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(8)$
661.6	15115	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_4(7)$			

Taula 4.4 Transicions electròniques entre els nivells Stark dels ions Tm^{3+} en la matriu de KYbW

CAPÍTOL 5

Espectroscòpia làser dels ions Tm^{3+}

En aquest capítol es tracta l'acció làser dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW al voltant de la regió espectral de $2 \mu\text{m}$ en mode continu (CW) i a temperatura ambient. Primer es presenten els estudis bibliogràfics realitzats sobre aquesta emissió estimulada en diferents matrius cristal·lines i, a continuació, els resultats experimentals obtinguts en la matriu de KGW. L'excitació s'ha realitzat a les longituds d'ona de 794 i 801.5 nm per comparar els resultats aconseguits en les orientacions amb $E//N_p$ i $E//N_m$, respectivament. L'orientació amb $E//N_g$ no és atractiva per assolir radiació làser, ja que, com s'ha vist en els capítols anteriors, les seccions eficaces d'absorció i emissió són sis i tres vegades inferiors a les mesurades amb $E//N_m$ i $E//N_p$, respectivament. L'estudi s'ha realitzat en cristalls de KGW dopats amb diferents concentracions d'ions Tm^{3+} , i s'ha posat especial èmfasi en el comportament en el rang de sintonització assolible.

5.1 Estat de l'art

Els materials dopats amb ions Tm^{3+} són molt interessants per obtenir radiació làser al voltant de 2 μm , d'una banda, per la possibilitat de ser excitats amb díodes làser al voltant de 800 nm i, de l'altra, per la gran sintonització que són capaços d'oferir a causa de l'ampla banda d'emissió generada per la transició electrònica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Les aplicacions més potencials d'aquesta longitud d'ona es troben en el camp de la medicina [126-128], ja que el teixit biològic hi presenta forts coeficients d'absorció de l'aigua [129], i en el camp dels sensors remots o sistemes radar de l'atmosfera [130-132], més coneguts per dispositius LIDAR, paraula que prové de l'acrònim *light detection and ranging*.

Les primeres emissions estimulades dels ions Tm^{3+} les van assolir en aquesta transició als anys 60 Johnson et al.: l'any 1962, en el tungstat de calci $CaWO_4$ a baixes temperatures (77 K) [133], i l'any 1965, en la matriu d' $Y_3Al_5O_{12}$ a temperatura ambient, utilitzant ions Cr^{3+} com a sensibilitzadors [134]; en ambdós casos la font utilitzada per excitar els ions fou una làmpada de xenó. Els primers a assolir-la en mode continu (CW) i a temperatura ambient mitjançant l'excitació amb díode làser a 785 nm foren Kintz et al. el 1988 en la matriu d' $Y_3Al_5O_{12}$ [135], en la qual s'han realitzat una gran quantitat d'estudis [136-142]. Posteriorment es va estudiar en les matrius d' $YLiF_4$ [143] i KY_3F_{10} [144], i en la d' $YAlO_3$ [145] en què s'ha observat una eficiència de conversió superior a la d' $Y_3Al_5O_{12}$ per excitació amb díode làser. Però, en aquestes matrius la transició ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ presenta una baixa secció eficaç d'absorció i una amplada de banda relativament fina. Els ions Tm^{3+} en els cristalls desenvolupats posteriorment d' YVO_4 [110, 146, 147] i $GdVO_4$ [148] tenen seccions eficaces d'absorció més elevades i amplades de línia més grans, amb la qual cosa l'excitació amb díode làser no és tan crítica.

Totes aquestes millores són més remarcades en els tungstats dobles de potassi i terra rara. Actualment, són ben coneguts els avantatges d'aquests materials dopats amb els ions Nd^{3+} o Yb^{3+} per obtenir una elevada eficiència i un baix llindar d'operació làser a partir de l'excitació amb díode làser [149], però s'han realitzat pocs estudis amb els ions Tm^{3+} .

La primera demostració d'operació làser dels ions Tm^{3+} en els tungstats dobles de potassi i terra rara va ser realitzada per Kaminskii et al. l'any 1997 [114]. L'excitació es va fer amb làmpades de flaix de xenó en cristalls de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ codopats amb ions Tm^{3+} i Er^{3+} , i en cristalls de KGW codopats amb ions Tm^{3+} , Er^{3+} i Yb^{3+} . En tots dos casos no es van excitar directament els ions Tm^{3+} sinó que es van sensibilitzar a partir dels ions Er^{3+} i Yb^{3+} , i es va assolir radiació làser a baixa temperatura (77 K) a les longituds d'ona d'1.92 i 1.93 μm , respectivament.

Poc després, l'any 2000, es va assolir radiació làser en mode CW a temperatura ambient en un cristall de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ dopat amb una elevada concentració d'ions Tm^{3+} (15% molar en solució) [115]. En aquest cas, es van excitar directament els ions Tm^{3+} amb un làser de safir: Ti^{3+} al voltant de 800 nm i es va aconseguir radiació làser a la longitud d'ona de 1950 nm amb una eficiència del 45%. En el cas de codopar la matriu de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} per poder excitar-la amb un díode làser d' InGaAs a 980 nm, no s'han observat avantatges pràctics en comparació amb l'excitació directe al voltant de 800 nm dels ions Tm^{3+} mitjançant un díode làser d' AlGaAs [56]. També s'ha demostrat l'operació làser dels ions Tm^{3+} en la matriu de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ en mode Q-conmutat passivament a 1.9 μm sota l'excitació a 805 nm amb díode làser i la conversió Raman d'autofreqüències a 2365 nm [150]. Els ions Tm^{3+} en la matriu de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [151] o en la de $\text{KYb}_{0.5}\text{Y}_{0.43}\text{Tm}_{0.07}(\text{WO}_4)_2$ [152] també s'han excitat a 1064 nm amb un làser de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ mitjançant processos d'allau de fotons, de la mateixa manera que s'havia aconseguit en la matriu d' $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [153].

5.2 Acció làser dels ions Tm^{3+} en $KGd(WO_4)_2$

Per realitzar les mesures d'espectroscòpia làser s'han escollit els cristalls de KGW dopats amb les concentracions de 5%, 7.5% i 10% molar en solució d'ions Tm^{3+} . El primer que s'observa és que, sense un refredament especial, els cristalls amb concentracions de 7.5% i 10% d'ions Tm^{3+} s'esquerden i es trenquen per potències absorbides superiors a 1.5 i 1 W, respectivament. Aquestes fractures probablement estan associades a l'anisotropia en l'expansió tèrmica [21]. Per aquest motiu restringirem aquest estudi a cristalls de KGW dopats amb concentracions de 5% i 7.5% d'ions Tm^{3+} , i potències absorbides de fins a 1 W.

Els gruixos dels cristalls utilitzats en les experiències són: $d=1.71$ mm (5%), el qual està tallat i orientat per l'excitació làser polaritzada paral·lela a N_m i la seva propagació al llarg de l'eix N_p ; $d=1.58$ mm (5%), el qual està tallat i orientat per l'excitació làser polaritzada paral·lela a N_p i la seva propagació al llarg de l'eix N_m ; i $d=1.92$ mm (7.5%), el qual està tallat i orientat per l'excitació làser polaritzada paral·lela a N_m i la seva propagació al llarg de l'eix N_p .

Les seccions eficaces d'absorció polaritzada de la transició electrònica ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ mesurades al capítol 3 mostren que una excitació eficient per assolir radiació làser de la transició electrònica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ a partir d'un esquema làser de tres nivells es pot aconseguir al voltant de 794 i 802 nm per $E//N_p$ i al voltant de 802 nm per $E//N_m$ (vegeu la figura 3.3). Encara que la línia d'absorció centrada a 794.2 nm mesurada amb $E//N_p$ és molt intensa, ens hem concentrat més en la línia d'absorció centrada a 801.5 nm perquè és més ampla i més adequada si l'excitació és amb díode làser, el qual no té gaires requeriments per a l'estabilització de la longitud d'ona amb la temperatura.

La figura 5.1 presenta els nivells electrònics involucrats en la generació de radiació làser al voltant de $2 \mu m$. A 801.5 nm s'exciten els electrons des de l'estat fonamental 3H_6 cap al nivell 3F_4 , des del qual es relaxen de forma radiant cap als nivells 3H_4 i 3H_5 i generen emissions a $1.48 \mu m$ i $2.4 \mu m$, respectivament, i de forma no radiant cap al nivell 3H_5 , des d'on es tornen a relaxar de forma no radiant cap al nivell 3H_4 . La població electrònica del nivell 3H_4 també es veu afavorida per la relaxació creuada $^3F_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_4 + ^3H_4$, l'efectivitat de la qual s'incrementa en augmentar la concentració d'ions Tm^{3+} . Des del nivell 3H_4 es genera radiació làser al voltant de $2 \mu m$ a causa de la relaxació dels electrons cap a l'estat fonamental 3H_6 .

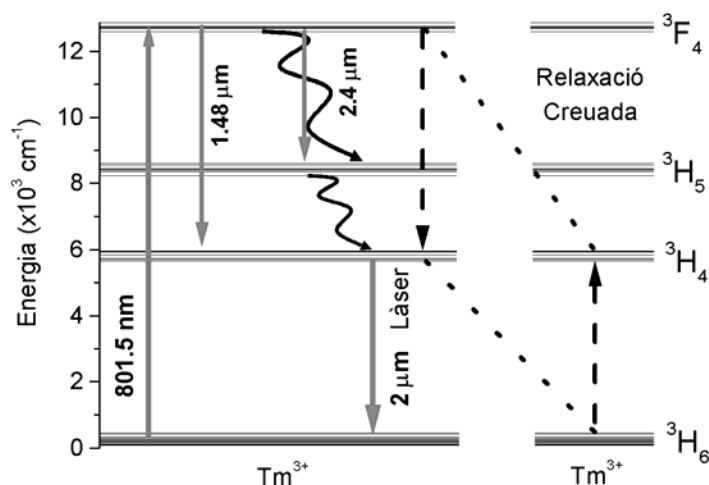


Figura 5.1 Esquema dels nivells energètics involucrats en la generació de radiació làser al voltant de $2 \mu m$ dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW

S'ha escollit el cristall de KGW dopat amb un 5% d'ions Tm^{3+} i s'ha estudiat la dependència de la potència làser obtinguda en funció de la potència d'excitació absorbida a 801.5 nm. Les figures 5.2 i 5.3 mostren els resultats obtinguts amb diferents acobladors de sortida (T_{OC}) amb $E//N_m$ i $E//N_p$, respectivament. Els llindars de la potència d'excitació absorbida amb $E//N_m$ són 70 mW amb $T_{OC}=1.5\%$ i 130 mW amb $T_{OC}=10\%$, i els pendents d'eficiències són 37.3% i 44.7%, respectivament. En el cas d'utilitzar $T_{OC}=3\%$ i 5% s'obtenen resultats similars i els pendents d'eficiències són 41.5% i 43%, respectivament. Aquests llindars i eficiències assolits són comparables als resultats obtinguts prèviament per altres autors en la matriu de $KY(WO_4)_2$ [56, 115]. La corresponent eficiència d'excitació respecte a la potència absorbida (40%) és molt propera al límit de l'eficiència quàntica (42%) per a la longitud d'ona làser de 1924 nm si es negligeixen els mecanismes de relaxació creuada (d'altra manera aquest límit pujaria fins al 82%).

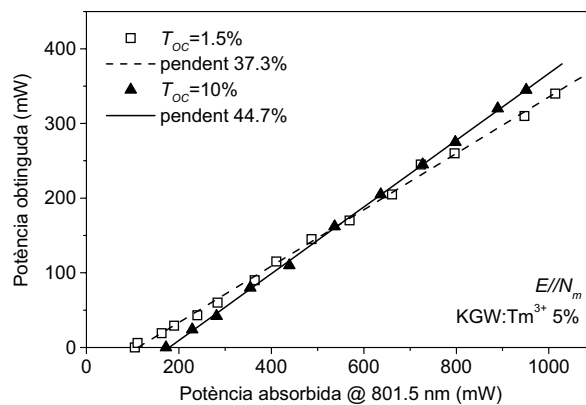


Figura 5.2 Relació entre la potència absorbida i obtinguda amb $E//N_m$ en cristalls de KGW dopats amb un 5% d'ions Tm^{3+}

La màxima potència làser obtinguda amb $E//N_m$ és 400 mW. S'assoleix amb $T_{OC}=3\%$ a partir d'una potència absorbida d'1W (1.35W de potència d'excitació davant la lent que focalitza sobre el cristall, vegeu la figura 2.8). Com es pot veure a la figura 5.3, les potències làser obtingudes amb $E//N_p$ són generalment més baixes, entre un 33% i un 50% depenent de l'acoblador de sortida utilitzat. Els llindars de la potència d'excitació absorbida amb $E//N_p$ són 120 mW amb $T_{OC}=1.5\%$ i 180 mW amb $T_{OC}=5\%$, i els pendents d'eficiències són 23.8% i 36.5%, respectivament. En el cas d'utilitzar $T_{OC}=3\%$ s'obtenen resultats similars i el pendent d'eficiència és del 34%. Segons el nostre coneixement, aquest és el primer cop que s'ha assolit radiació làser amb $E//N_p$ dels ions Tm^{3+} en tungstats dobles de potassi i terra rara. Els llindars superiors i les potències làser obtingudes més baixes amb $E//N_p$ indiquen, com veurem a continuació, que el guany és més elevat amb $E//N_m$.

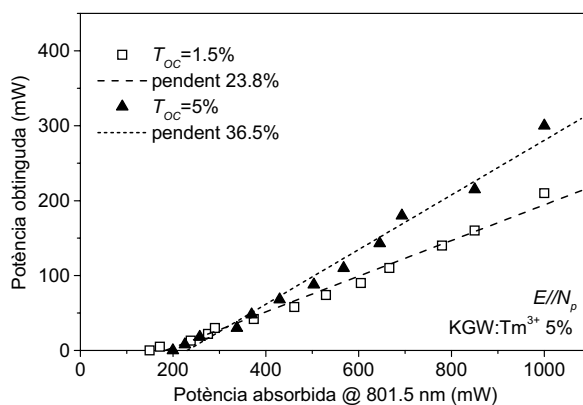


Figura 5.3 Relació entre la potència absorbida i obtinguda amb $E//N_p$ en cristalls de KGW dopats amb un 5% d'ions Tm^{3+}

El nivell d'arribada làser de la transició electrònica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ es troba tèrmicament poblat d'electrons a temperatura ambient. Això provoca una reabsorció considerable i un increment del llindar de l'acció làser d'aquesta transició. En reduir la reabsorció i mantenir l'absorció eficient de l'excitació s'assoleix radiació làser en aquesta transició. Els processos de reabsorció de l'emissió a 1.84 μm per les transicions ressonants es produeixen quan l'encavalcament entre l'absorció i l'emissió és important. Com a primera aproximació, el llindar d'acció làser s'assoleix quan la llum emesa contraresta les pèrdues per absorció. Si β és el quocient d'inversió de població, definit com la proporció de densitat d'ions excitats respecte de la densitat total d'ions Tm^{3+} , aquesta condició es pot descriure a partir de l'equació següent:

$$\sigma_g = \beta \cdot \sigma_e - (1 - \beta) \cdot \sigma_a \quad (5.1)$$

on σ_g , σ_e i σ_a són les seccions eficaces de guany, emissió i absorció, respectivament.

La figura 5.4 mostra les seccions eficaces de guany per diferents valors del paràmetre β amb $E//N_m$ i $E//N_p$. En general s'observa que la secció eficaç de guany és més elevada amb $E//N_m$, tal com era d'esperar pels resultats obtinguts al capítol 4 (vegeu la figura 4.11). El quocient d'inversió de població per assolir radiació làser cal esperar que sigui superior a 0.05. Per una inversió de població del 50% ($\beta=0.5$), el guany es produeix a la regió de 1758-2150 nm i 1758-2090 nm mesurat amb $E//N_m$ i $E//N_p$, respectivament, i les màximes seccions eficaces de guany són $1.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 1842 nm i $0.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a 1882 nm mesurades amb $E//N_m$ i $E//N_p$, respectivament.

La mitjana del quocient d'inversió de població necessària per assolir el llindar estimat es pot definir segons l'expressió següent:

$$\langle \beta \rangle = \frac{1}{d} \int_0^d \beta(z) dz \quad (5.2)$$

on d és el gruix del cristall. Introduint l'expressió 5.1 a la 5.2, es pot obtenir l'expressió 5.3, on N és la densitat d'ions Tm^{3+} :

$$\langle \beta \rangle = \frac{2\sigma_a Nd - \ln(1 - T_{OC})}{2Nd(\sigma_a + \sigma_e)} \quad (5.3)$$

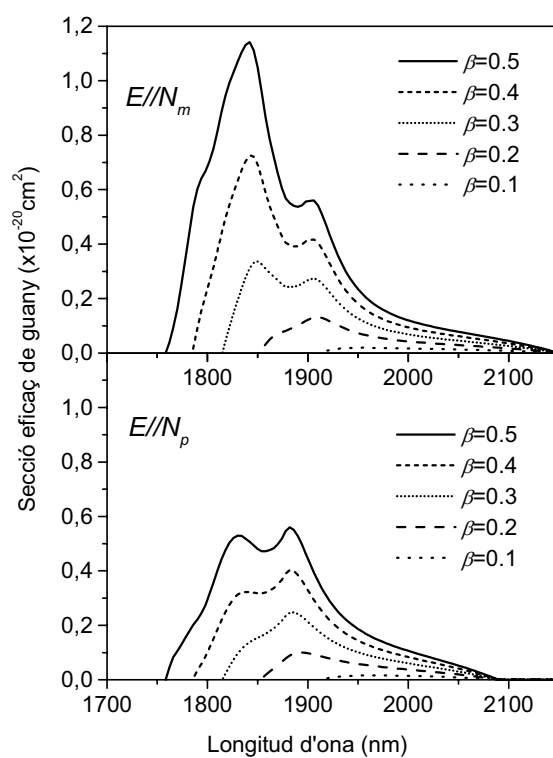


Figura 5.4 Secció eficaç de guany de la transició electrònica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ mesurada amb $E//N_m$ i $E//N_p$ per diferents quocients d'inversió de població

La figura 5.5 presenta la mitjana del quocient d'inversió de població mesurada amb $E//N_m$ i $E//N_p$ en el cristall de KGW dopat amb un 5% d'ions Tm^{3+} . En aquesta figura s'observen dues tendències qualitatives, d'una banda, en augmentar l'acoblador de sortida les longituds d'ona salten cap a valors més petits per ambdues polaritzacions, i de l'altra, les longituds d'ona que corresponen al llindar mínim amb acobladors de sortida elevats són més petites mesurades amb $E//N_p$ que amb $E//N_m$.

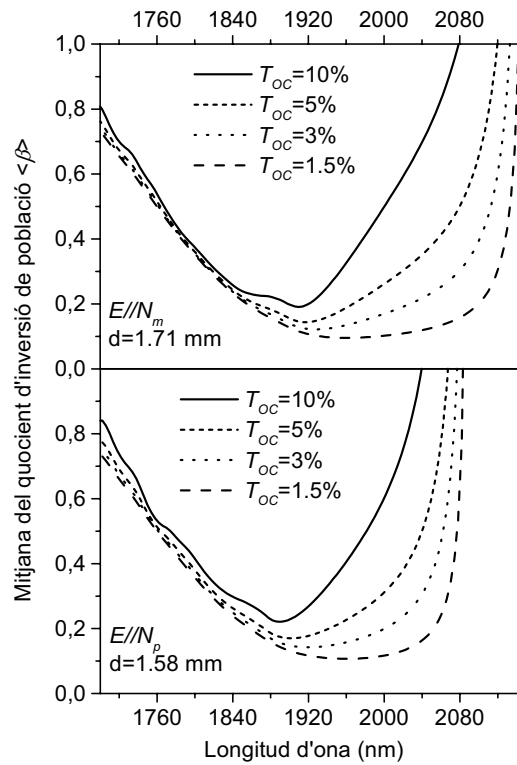


Figura 5.5 Mitjana del quocient d'inversió de població per diferents acobladors de sortida en cristalls de KGW dopats amb un 5% d'ions Tm^{3+}

En les mesures realitzades amb $E//N_p$ s'observa que mentre la potència d'excitació incident (davant la lent que focalitza sobre el cristall, vegeu la figura 2.8) necessària per assolir una potència absorbida d'1 W ha de ser tan elevada com 2 W a la longitud d'ona de 801.5 nm, es pot reduir a 1.35 W si la longitud d'ona d'excitació és 794 nm a causa de l'augment de la secció eficaç d'absorció. Els resultats obtinguts excitant a 794 nm són essencialment els mateixos respecte a la seva dependència amb la potència absorbida, tenint en compte les potències màximes obtingudes, els llimars i els pendents d'eficiències. Això també és vàlid per al cristall de KGW dopat amb un 7.5% d'ions Tm^{3+} amb $E//N_m$ i excitat a 801.5 nm, en el qual per assolir una potència absorbida d'1 W és necessària una potència d'excitació incident d'1.15 W. En particular, amb $T_{OC}=5\%$ aquest cristall dona una potència màxima de 400 mW, similar a l'obtinguda en el cristall de KGW dopat amb un 5% d'ions Tm^{3+} , i una eficiència d'excitació del 40% a la potència absorbida d'1 W. En tots els casos la longitud d'ona làser a la sortida depèn del cristall, l'orientació i l'acoblador de sortida utilitzats.

Per sintonitzar la longitud d'ona làser s'ha col·locat un filtre de Lyot abans de l'acoblador de sortida en el braç M_4-M_2 (vegeu la figura 2.8). La figura 5.6 presenta els resultats obtinguts en el cristall de KGW dopat amb un 5% d'ions Tm^{3+} amb $E//N_m$. En aquest cristall s'ha assolit una sintonització contínua des de 1845 fins a 2042 nm amb $T_{OC}=1.5\%$ (quadrats negres), i discreta utilitzant diferents ordres del filtre de Lyot, que han permès estendre-la cap a longituds d'ona més petites i cobrir el rang espectral de 1816-2042 nm amb $T_{OC}=1.5\%$ (cercles negres) o arribar fins a 1790 nm amb $T_{OC}=10\%$ (triangles negres). A la figura 5.6 s'hi han afegit els resultats obtinguts sense el filtre de Lyot (símbols blancs) per comparar les longituds d'ona generades i les potències obtingudes amb els diferents acobladors de sortida utilitzats a la mateixa potència absorbida d'1 W. L'acoblador de sortida utilitzat té una influència essencial en el rang de sintonització assolit.

A la figura 5.6, l'amplada a mitja alçada (FWHM) de 162 nm obtinguda amb $T_{oc}=1.5\%$ en principi és capaç de suportar polsos per sota dels 50 femtosegons al voltant de 1950 nm i, per tant, aquest làser podria funcionar en *mode-locked* [154]. Sense filtre de Lyot, és a dir, sense elements sintonitzadors a la cavitat, la longitud d'ona làser disminueix contínuament conforme augmenta l'acoblador de sortida. També s'observen efectes similars en les mesures realitzades amb $E//N_p$ i $E//N_m$ en els cristalls de KGW dopats amb concentracions de 5% i 7.5% d'ions Tm^{3+} , respectivament (vegeu les figures 5.7 i 5.8). En ambdós casos la longitud d'ona mostra salts en canviar l'acoblador de sortida. Aquests salts poden ser deguts als múltiples mínims de la dependència del guany amb la longitud d'ona (vegeu la figura 5.4) i la seva observació s'ha predit a la figura 5.5.

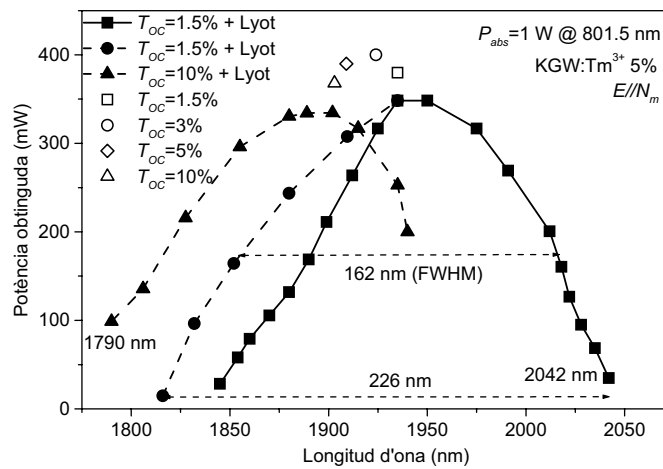


Figura 5.6 Sintonització assolida a partir de l'excitació a 801.5 nm en cristalls de KGW dopats amb un 5% d'ions Tm^{3+} amb $E//N_m$

La figura 5.7 mostra la sintonització discreta assolida amb $T_{OC}=1.5\%$ (quadrats negres) i $T_{OC}=10\%$ (triangles negres), i també els resultats obtinguts sense filtre de Lyot (símbols blancs), a les longituds d'ona d'excitació a 794 nm i 801.5 nm amb la mateixa potència absorbida d'1 W. S'observa que pràcticament no hi ha canvis respecte als resultats obtinguts amb $E//N_m$ de la longitud d'ona làser respecte al llinar fins a la màxima potència obtinguda. En les mesures realitzades amb $E//N_p$ només s'ha observat un lleuger increment de la longitud d'ona, d'uns 5 nm, a la potència màxima amb $T_{OC}=10\%$, i el rang de sintonització està desplaçat cap a longituds d'ona més petites independentment de la longitud d'ona d'excitació. Com en el cas de les mesures realitzades amb $E//N_m$, el límit inferior de la longitud d'ona de sintonització desafortunadament ve donat pel filtre de Lyot i no pel medi actiu en si mateix.

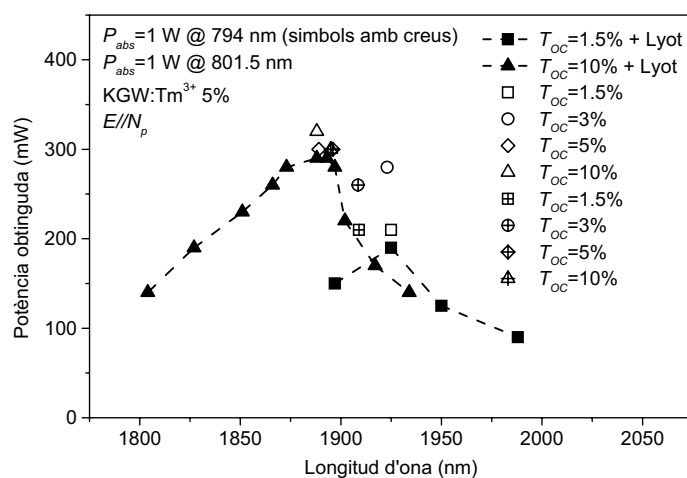


Figura 5.7 Sintonització assolida a partir de les excitacions a 794 o 801.5 nm en cristalls de KGW dopats amb un 5% d'ions Tm^{3+} amb $E//N_p$

La figura 5.8 mostra la sintonització discreta assolida amb $T_{oc}=1.5\%$ (quadrats negres) i $T_{oc}=5\%$ (rombes negres), i també els resultats obtinguts sense filtre de Lyot (símbols blancs), a la longitud d'ona d'excitació a 801.5 nm amb la mateixa potència absorbida d'1 W. Els resultats similars de les potències obtingudes i la sintonització en el cristall de KGW dopat amb una concentració atòmica de 7.5% d'ions Tm^{3+} indiquen que no hi ha una desactivació substancial per a aquesta concentració d'ions, d'acord amb les mesures dels temps de les vides mitjanes de les fluorescències (vegeu la taula 4.2 del capítol 4).

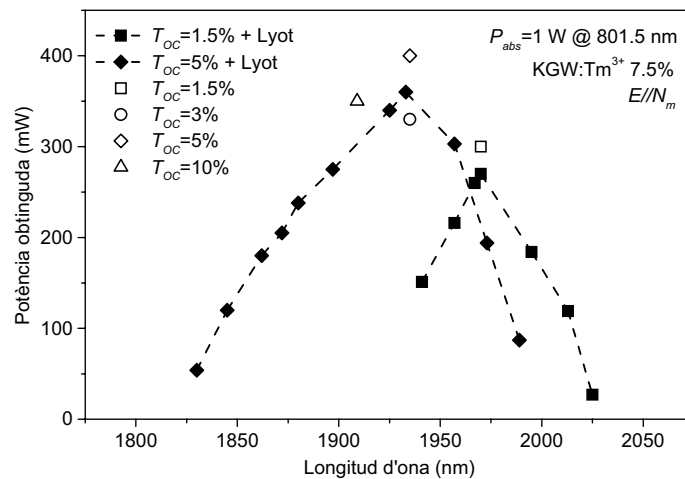


Figura 5.8 Sintonització assolida a partir de l'excitació a 801.5 nm en cristalls de KGW dopats amb un 7.5% d'ions Tm^{3+} amb $E//N_m$

Les variacions de la longitud d'ona amb l'acoblament de sortida descrites en els resultats obtinguts exclouen una estimació acurada de les pèrdues totals del ressonador. Per això és difícil calcular les pèrdues ressonants per reabsorció dels ions Tm^{3+} en la matriu de KGW [155], ja que l'esquema làser realment és de quasi tres nivells [156]. En l'únic treball previ que s'ha estudiat la sintonització dels ions Tm^{3+} en la matriu de $KY(WO_4)_2$ amb similars concentracions d'ions i acoblaments de sortida, s'ha cobert el rang de longituds d'ona de 1850-2004 nm [56]. En aquest treball s'ha ampliat el rang de sintonització amb 100 nm i s'han assolit nivells de potència més de vuit vegades per sobre en la matriu de KGW. Es pot esperar que amb un filtre de Lyot més indicat i amb diferents miralls a la cavitat, la sintonització s'estengui per sota de 1800 nm. Aquest rang de sintonització és més ample que l'assolit en les matrius d' $Y_3Al_5O_{12}$ i $YLiF_4$ dopades amb ions Tm^{3+} i complementari al d'aquestes matrius per longituds d'ona més petites.

Conclusions

Els resultats més importants assolits en aquest treball de recerca són els següents:

Les bandes d'absorció dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en els cristalls de KGW i KYbW són relativament amples i intenses a temperatura ambient. Els nivells ${}^3\text{F}_2+{}^3\text{F}_3$ i ${}^3\text{F}_4$ dels ions Tm^{3+} i ${}^2\text{F}_{5/2}$ dels ions Yb^{3+} presenten les màximes seccions eficaces d'absorció polaritzada a longituds d'ona assolibles fàcilment amb díodes làser d'AlGaInP, GaAlAs i InGaAs, respectivament. Les transicions ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ i ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ dels ions Tm^{3+} assolixen les seccions eficaces més elevades i les bandes més amples d'absorció polaritzada, respectivament. Aquests estudis indiquen que l'orientació menys atractiva per excitar els ions Tm^{3+} és amb $E//N_g$, i la més atractiva per excitar els ions Yb^{3+} és amb $E//N_m$.

A baixa temperatura (6 K) s'ha determinat el desdoblament Stark dels nivells electrònics dels ions Tm^{3+} en els cristalls de KGW i KYbW. Si es comparen les posicions energètiques dels nivells Stark, s'observa que es troben lleugerament desplaçades cap a energies més grans en els cristalls de

KYbW i, per tant, la força del camp cristal·lí és més intensa en aquests cristalls. En general, les propietats espectroscòpiques dels ions Tm^{3+} i Yb^{3+} en els cristalls de KGW i KYbW són similars, si es negligeixen els petits desplaçaments dels nivells Stark.

Les emissions dels ions Tm^{3+} en cristalls de KGW es generen amb la màxima intensitat a partir de les excitacions a 688 o 788 nm. A 688 nm es pobla d'electrons molt eficientment els nivells $^3\text{F}_2+^3\text{F}_3$ i $^1\text{D}_2$ mitjançant l'excitació seqüencial de dos fotons, i a 788 nm els nivells $^3\text{F}_4$ i $^1\text{G}_4$ mitjançant absorcions des d'estats excitats. En cristalls de KGW codopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} o de KYbW dopats amb ions Tm^{3+} , les emissions dels ions Tm^{3+} es generen amb la màxima intensitat a partir de l'excitació al voltant de 980 nm dels ions Yb^{3+} , la qual pobla d'electrons molt eficientment el nivell $^1\text{G}_4$ dels ions Tm^{3+} mitjançant transferències d'energia successives dels ions Yb^{3+} excitats cap als ions Tm^{3+} .

Un cop excitats els electrons dels ions Tm^{3+} , la relaxació d'aquests des dels nivells $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_4$ i $^3\text{H}_4$ genera una sèrie d'emissions amb els màxims d'intensitat a 366 nm, 454 nm, 476 nm, 650 nm, 802 nm, 1.48 μm , 1.84 μm i 2.4 μm . Des dels nivells $^3\text{F}_2+^3\text{F}_3$ i $^3\text{H}_5$ els electrons es relaxen majoritàriament de forma molt ràpida i no radiant, mitjançant interaccions amb els fonons de la xarxa cristal·lina. La intensitat d'aquestes emissions depèn tant del mecanisme d'excitació com de la concentració d'ions. En cristalls de KGW la concentració idònia d'ions Tm^{3+} és del 3% molar en solució. En cristalls de KGW codopats amb ions Tm^{3+} i Yb^{3+} , la intensitat de les emissions dels ions Tm^{3+} augmenta en incrementar-se la concentració d'ions Yb^{3+} .

L'emissió a 1.84 μm s'ha quantificat amb el mètode de la reciprocitat en la matriu de KGW i assoleix elevades seccions eficaces i bandes molt amples d'emissió polaritzada amb $E//N_m$ i $E//N_p$. El temps de vida mitjana del nivell $^3\text{H}_4$ generador d'aquesta emissió és bastant elevat i, la seva població electrònica es veu afavorida per mecanismes de relaxació

creuada entre els ions Tm^{3+} . Per aquests motius, l'emissió a $1.84 \mu m$ és la més susceptible de ser estimulada.

En cristalls de KGW dopats amb diferents concentracions d'ions Tm^{3+} s'ha aconseguit radiació làser a temperatura ambient i en mode continu al voltant de $2 \mu m$. S'han comparat diferents longituds d'ona d'excitació i configuracions de la polarització. La radiació làser amb $E//N_p$ es genera amb menys eficiència però sembla que pot donar un guany més elevat a longituds d'ona curtes que amb $E//N_m$. El rang de sintonització assolit és 1790-2042 nm i la màxima potència obtinguda és 400 mW a partir d'una potència absorbida d'1 W.

La banda ampla i les elevades seccions eficaces de l'emissió a $1.84 \mu m$ són avantatges en futurs experiments per assolir radiació làser polsada en *mode-locking* amb polsos de femtosegons en tot el rang de sintonització.

Referències

1. A. L. Schawlow and C. H. Townes. *Infrared and optical masers*. Physical Review 112, 1940 (1958).
2. T. H. Maiman. *Stimulated optical radiation in ruby masers*. Nature 187, 493 (1960).
3. T. Y. Fan and R. L. Byer. *Diode laser-pumped solid-state lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics 24, 895 (1988).
4. R. C. Powell. *Physics of solid state laser materials*. AIP Press. Springer-Verlag (1998).
5. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen. *Lasers and excited states of rare earths*. Springer-Verlag (1977).
6. W. Koechner. *Solid state laser engineering*. 5th edition. Springer-Verlag (1999).
7. A. A. Kaminskii. *Today and tomorrow of laser-crystal physics*. Physica Status Solidi (a) 148, 9 (1995).

8. A. A. Kaminskii. *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*. CRC Press (1996).
9. C. Tu, Y. Huang, Z. Luo and G. Chen. *Crystal growth of $KY(WO_4)_2:Er^{3+}:Nd^{3+}$* . Journal of Crystal Growth 135, 636 (1996).
10. A. J. Kemp, G. J. Friel, T. K. Lake, R. S. Conroy and B. D. Sinclair. *Polarization effects, birefringent filtering, and single-frequency operation in lasers containing a birefringent gain crystal*. IEEE Journal of Quantum Electronics 36, 228 (2000).
11. J. Findeisen, H. J. Eichler and A. A. Kaminskii. *Efficient picosecond $PbWO_4$ and two-wavelength $KGd(WO_4)_2$ Raman lasers in the IR and Visible*. IEEE Journal of Quantum Electronics 35, 173 (1999).
12. A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, G. I. Ryabtsev and A. A. Demidovich. *All solid-state diode-pumped Raman laser with self-frequency conversion*. Applied Physics Letters 75, 3742 (1999).
13. P. G. Zverev, T. T. Basiev, A. A. Sobol', V.V. Skorniyakov, L. I. Ivleva, N. M. Polozkov and V. V. Osiko. *Stimulated Raman scattering in alkaline-earth tungstate crystals*. Quantum Electronics 30, 55 (2000).
14. R. A. Laudise. *The growth of single crystals*. Prentice-Hall (1970).
15. D. Elwell and H. J. Scheel. *Crystal growth from high-temperature solutions*. Academic Press (1975).
16. M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz and C. Zaldo. *Growth and characterisation of monoclinic $KGd_{1-x}RE_x(WO_4)_2$ single crystals*. Optical Materials 13, 33 (1999).
17. M. C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavaldà, X. Solans, C. Zaldo, F. Díaz and M. Aguiló. *Structural study of monoclinic $KGd(WO_4)_2$ and effects of lanthanide substitution*. Journal of Applied Crystallography 34, 1 (2001).
18. M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavaldà, X. Solans, F. Díaz and M. Aguiló. *Structure, crystal growth and physical anisotropy of $KYb(WO_4)_2$, a new laser matrix*. Journal of Applied Crystallography 35, 108 (2002).

19. A. A. Kaminskii, J. B. Gruber, S. N. Bagayev, K. Ueda, U. Hömmerich, J. T. Seo, D. Temple, B. Zandi, A. A. Kornienko and E. B. Dunina. *Optical spectroscopy and visible stimulated emission of Dy³⁺ ions in monoclinic α -KY(WO₄)₂ and α -KGd(WO₄)₂ crystals*. Physical Review B 65, 125108 (2002).
20. M. C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, F. Díaz and M. Aguiló. *Linear thermal expansion tensor in KRE(WO₄)₂ (RE=Gd,Y,Er,Yb) monoclinic crystals*. Materials Science Forum 378-381, 710 (2001).
21. J. F. Nye. *Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices*. Clarendon Press (1985).
22. M. C. Pujol, M. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner and V. Petrov. *Growth, optical characterization, and laser operation of the stoichiometric crystal KYb(WO₄)₂*. Physical Review B 65, 165121 (2002).
23. R. Solé, V. Nikolov, X. Ruiz, Jna. Gavalda, X. Solans, M. Aguiló and F. Díaz. *Growth of β -KGd_{1-x}Nd_x(WO₄)₂ single crystals in K₂W₂O₇ solvents*. Journal of Crystal Growth 169, 600 (1996).
24. A. A. Kaminskii, P.V. Klevtsov, L. Li and A. Pavlyuk. *Stimulated emission from KY(WO₄)₂:Nd³⁺ crystal laser*. Physica Status Solidi (a) 5, K79 (1971).
25. J. M. Esmeria, H. Ishii, M. Sato and H. Ito. *Efficient continuous-wave lasing operation of Nd:KGd(WO₄)₂ at 1.067 μ m with diode and Ti:sapphire laser pumping*. Optics Letters 20, 1538 (1995).
26. Y. Chen, L. Major and V. Kushawaha. *Efficient laser operation of diode-pumped Nd:KGd(WO₄)₂ crystal at 1.067 μ m*. Applied Optics 35, 3203 (1996).
27. O. Musset and J. P. Boquillon. *Comparative laser study of Nd:KGW and Nd:YAG near 1.3 μ m*. Applied Physics B 64, 503 (1997).
28. A. Kaminskii, U. Hömmerich, D. Temple, J. T. Seo, K. Ueda, S. Bagayev and A. Pavlyuk. *Visible laser action of Dy³⁺ ions in monoclinic KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂ crystals under Xe-flashlamp pumping*. Japanese Journal of Applied Physics 39, L208 (2000).
29. A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov and V. P. Mikhailov. *Diode-pumped CW lasing of Yb:KYW and Yb:KGW*. Optics Communications 165, 71 (1999).

30. A. A. Kaminskii, S. N. Bagayev and A. A. Pavlyuk. *Room-temperature stimulated emission at 1.07 μm of $\text{Pr}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystalline lasers pumped by Xe flashes with sub-joule energies.* Physica Status Solidi (a) 151, K53 (1995).
31. P. Klopp, V. Petrov, U. Griebner, V. Nesterenko, V. Nikolov, M. Marinov, M. A. Bursukova and M. Galan. *Continuous-wave lasing of a stoichiometric Yb laser material: $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$.* Optics Letters 28, 322 (2003).
32. P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M. Bursukova, M.C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov and F. Díaz. *Laser operation of the new stoichiometric crystal $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$.* Applied Physics B 74, 185 (2002).
33. B. Henderson and G. F. Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids.* Clarendon Press (1989)
34. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler and H. Statz. *Properties of the thirty-two point groups.* M. I. T. Press (1963).
35. A. J. Freeman and R. E. Watson. *Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions.* Physical Review 127, 2058 (1962).
36. J. H. Van Vleck. *The influence of dipole-dipole coupling on the specific heat and susceptibilities of a paramagnetic salt.* Journal of Chemical Physics 5, 320 (1937).
37. G. H. Dieke. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals.* New York: Interscience (1968).
38. P. Klopp, V. Petrov and U. Griebner. *Potassium ytterbium tungstate provides the smallest laser quantum defect.* Japanese Journal of Applied Physics 42, L246 (2003).
39. L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke. *Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications.* IEEE Journal of Quantum Electronics 29, 1179 (1993).

40. F. Brunner, T. Südmeyer, E. Innerhofer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, V. E. Kisel, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, J. Gao, K. Contag, A. Giesen and U. Keller. *240-fs pulses with 22-W average power from a mode-locked thin-disk Yb:KY(WO₄)₂ laser*. Optics Letters 27, 1162 (2002).
41. T. Y. Fan. *Optimizing the efficiency and stored energy in quasi-three-level lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics 28, 2692 (1992).
42. R. J. Trash and L. F. Johnson. *Upconversion laser emission from Yb³⁺-sensitized Tm³⁺ in BaY₂F₈*. Journal of the Optical Society of America B 11, 881 (1994).
43. A. Brenier. *A new evaluation of Yb³⁺-doped crystals for laser applications*. Journal of Luminescence 92, 199 (2001).
44. A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink and G. Blasse. *Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series. II. The variation of the electron-phonon coupling strength through the series*. Physical Review B 55, 180 (1997).
45. F. Auzel. *Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions*. Physical Review B 13, 2809 (1976).
46. W. Streck. *Concentration dependence of the phonon-assisted energy transfer between rare-earth ions*. Physical Review B 29, 6957 (1984).
47. M. P. Hehlen, A. Kuditcher, A. L. Lenef, H. Ni, Q. Shu, S. C. Rand, J. Rai and S. Rai. *Nonradiative dynamics of avalanche upconversion in Tm:LiYF₄*. Physical Review B 61, 1116 (2000).
48. T. Kushida. *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*. Journal of the Physical Society of Japan 34, 1318 (1973).
49. D.L. Andrews and R.D. Jenkins. *A quantum electrodynamical theory of three-center energy transfer for upconversion and downconversion in rare earth doped materials*. Journal of Chemical Physics 114, 1089 (2001).
50. M. F. Joubert. *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials*. Optical Materials 11, 181 (1999).

51. S. Guy, M.F. Joubert and B. Jacquier. *Photon avalanche and the mean-field approximation*. Physical Review B 55, 8240 (1997).
52. T. R. Gosnell. *Selected papers on upconversion lasers*. SPIE Milestone Series Vol.161 (2000).
53. W. P. Risk, T. R. Gosnell and A. V. Nurmikko. *Compact blue-green lasers*. Cambridge University Press (2003).
54. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. *Generation of optical harmonics*. Physical Review Letters 7, 118 (1961).
55. A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, N. K. Nikeenko, A. N. Titov, M. Mond and S. Kueck. *Optical characterization of Yb,Tm:KYW crystal concerning laser application*. Journal of Alloys and Compounds 341, 124 (2002).
56. L. E. Batay, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, A. N. Titov, M. Mond and S. Kück. *Efficient tunable laser operation of diode-pumped Yb,Tm:KY(WO₄)₂ around 1.9 μm*. Applied Physics B 75, 457 (2002).
57. N.V. Kuleshov, A.A. Lagatsky, A.V. Podlipensky, V.P. Mikhailov and G. Huber. *Pulsed laser operation of Yb-doped KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂*. Optics Letters 17, 1317 (1997).
58. K. Ohta, H. Saito and M. Obara. *Spectroscopic characterization of Tm³⁺:YVO₄ crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm*. Journal of Applied Physics 73, 3149 (1993).
59. Y. Urata, K. Akagawa, S. Wada, H. Tashiro, S. J. Suh, D. H. Yoon and T. Fukuda. *Growth and optical properties of Tm:GdVO₄ single crystal*. Crystal Research Technology 34, 41 (1999).
60. F. S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli and E. Cavalli. *Growth and fluorescence properties of Tm³⁺ doped YVO₄ and Y₂O₃ single crystals*. Optical Materials 8, 83 (1997).
61. J. B. Gruber, M. E. Hills, R. M. Macfarlane, C. A. Morrison, G. A. Turner, G. J. Quarles, G. J. Kintz and L. Esterowitz. *Spectra and energy levels of Tm³⁺:Y₃Al₅O₁₂*. Physical Review B 40, 9464 (1989).

62. F. D. Patel, E. C. Honea, J. Speth, S. A. Payne, R. Hutcheson and R. Equall. *Laser demonstration of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG*. IEEE Journal of Quantum Electronics 37, 135 (2001).
63. H. P. Jenssen, A. Linz, R. P. Leavitt, C. A. Morrison and D. E. Wortman. *Analysis of the optical spectrum of Tm^{3+} in LiYF_4* . Physical Review B 11, 92 (1975).
64. A. Bensalah, Y. Guyot, M. Ito, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda and G. Boulon. *Growth of Yb^{3+} -doped YLiF_4 laser crystal by the Czochralski method. Attempt of Yb^{3+} energy level assignment and estimation of the laser potentiality*. Optical Materials 26, 375 (2004).
65. R. Moncorgé, N. Garnier, Ph. Kerbrat, Ch. Wyon and C. Borel. *Spectroscopic investigation and two-micron laser performance of $\text{Tm}^{3+}:\text{CaYAlO}_4$ single crystals*. Optics Communications 141, 29 (1997).
66. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokólska, G. Dominiak-Dzik, J. Zawadzka, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki and M. Baba. *Spectroscopic characterization of a $\text{Tm}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystal*. Applied Physics B 68, 199 (1999).
67. A. Ellens, S. Schenker, A. Meijerink and G. Blasse. *Vibronic transitions of Tm^{3+} in various lattices*. Journal of Luminescence 69, 1 (1996).
68. M. C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, G. Boulon and A. Brenier. *Crystal growth and spectroscopic characterization of Tm^{3+} -doped $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ single crystals*. Physical Review B 66, 144304 (2002).
69. D. E. Wortman, C. A. Morrison and R. P. Leavitt. *Analysis of the ground configuration of Tm^{3+} in CaWO_4* . Physical Review B 12, 4780 (1975).
70. C. Xueyuan and L. Zundu. *Spectroscopic characteristics, magnetic properties and fluorescence dynamics of Tm^{3+} in YVO_4 crystal*. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 7981 (1997).
71. L. D. Merkle, J. B. Gruber, M. D. Seltzer, S. B. Stevens and T. H. Allik. *Spectroscopic analysis of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$* . Journal of Applied Physics 72, 4269 (1992).

72. C. Xueyuan and L. Zundu. *Crystal-field analysis of the spectroscopic characteristics and magnetic properties of Tm^{3+} in $LiYF_4$ crystal*. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 4197 (1997).
73. L. J. Richardson, C. E. Bonner Jr., J. Lewis, G. B. Loutts, W. J. Rodriguez and B. M. Walsh. *Temperature dependence on the cross-relaxation rates in Tm^{3+} doped strontium fluorapatite*. Journal of Luminescence 109, 129 (2004).
74. I. R. Martín, C. Goutaudier, S. Guy, Y. Guyot, G. Boulon, M. T. Cohen-Adad and M. F. Joubert. *Room temperature photon avalanche upconversion in $Tm^{3+}:Y_2O_3$ crystals*. Physical Review B 60, 7252 (1999).
75. K. Miazato, D. F. De Sousa, A. Delben, J. R. Delben, S. L. De Oliveira and L. A. O. Nunes. *Upconversion mechanisms in Tm^{3+} doped lead fluoroindogallate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 273, 246 (2000).
76. I. R. Martín, V. D. Rodríguez, R. Alcalá and R. Cases. *Cross-relaxation for Tm^{3+} ions in indium-based glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 161, 294 (1993).
77. S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke. *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+}* . IEEE Journal of Quantum Electronics 28, 2619 (1992).
78. A. Lupei, V. Lupei, S. Grecu, C. Tiseanu and G. Boulon. *Crystal-field levels of Tm^{3+} in gadolinium gallium garnet*. Journal of Applied Physics 75, 4652 (1994).
79. T. T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko and R. C. Powell. *Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering*. Optical Materials 11, 307 (1999).
80. G. J. Quarles, G. E. Venikouas and R. C. Powell. *Sequential two-photon excitation processes of Nd^{3+} ions in solids*. Physical Review B 31, 6935 (1985).
81. J. J. Ju, J. Y. Ro and M. Cha. *Up-conversion mechanisms in Pr^{3+} -doped $Bi_4Ge_3O_{12}$ crystal*. Journal of Luminescence 87, 1045 (2000).
82. J. J. Ju, T. Y. Kwon, S. I. Yun, M. Cha and H. J. Seo. *Mechanisms of upconverted fluorescence in an Er^{3+} doped $LiNbO_3$ single crystal*. Applied Physics Letters 69, 1358 (1996).

83. S. Huang, S. T. Lai, L. Lou, W. Jia and W. M. Yen. *Upconversion in $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$* . Physical Review B 24, 59 (1981).
84. E. W. J. L. Oomen. *Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses*. Journal of Luminescence 50, 317 (1992).
85. S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao and N. Soga. *Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped uv and blue upconversions in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass*. Physical Review B 45, 2507 (1993).
86. G. Özen, A. Kermaoui, J. P. Denis, X. Wu, F. Pelle and B. Blanzat. *Excited state absorption mechanisms of red to UV and blue conversion luminescence in Tm^{3+} doped fluorophosphate glass*. Journal of Luminescence 63, 85 (1995).
87. A. P. Otto, K. S. Brewer and A. J. Silversmith. *Red to blue upconversion in Tm-doped sol-gel silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 265, 176 (2000).
88. W. S. Tsang, W. M. Yu, C. L. Mak, W. L. Tsui, K. H. Wong and H. K. Hui. *Evidence of the influence of phonon density on Tm^{3+} upconversion luminescence in tellurite and germanate glasses*. Journal of Applied Physics 91, 1871 (2002).
89. G. Poirier, V. A. Jerez, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro and M. Poulain. *Optical spectroscopy and frequency upconversion properties of Tm^{3+} doped tungstate fluorophosphate glasses*. Journal of Applied Physics 93, 1493 (2003).
90. N. Garnier, R. Moncorge, H. Manaa, E. Descroix, P. Laporte and Y. Guyot. *Excited-state absorption of Tm^{3+} -doped single crystals at photon avalanche wavelengths*. Journal of Applied Physics 79, 4323 (1996).
91. B. C. Collings and A. J. Silversmith. *Avalanche upconversion in $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$* . Journal of Luminescence 62, 271 (1994).
92. M. F. Joubert, S. Guy, C. Linares, B. Jacquier and J. L. Adam. *Avalanche upconversion in Tm^{3+} -doped BIGaZYTzr glass*. Journal of Non-Crystalline Solids 184, 98 (1995).

93. M. F. Joubert, S. Guy, S. Cueurq and P. A. Tanner. *Room temperature blue upconverted luminescence via photon avalanche pumping in Cs₂NaGdCl₆:Tm³⁺*. Journal of Luminescence 75, 287 (1997).
94. S. Guy, M. F. Joubert and B. Jacquier. *Photon avalanche upconversion in various Tm³⁺-doped materials*. Journal of Alloys and Compounds 275-277, 186 (1998).
95. D. N. Patel, B. R. Reddy and S. K. Nash-Stevenson. *Photon-avalanche upconversion in thulium-doped lutetium aluminum garnet*. Applied Optics 38, 3271 (1999).
96. I. R. Martín, V. D. Rodríguez, Y. Guyot, S. Guy, G. Boulon and M. F. Joubert. *Room temperature photon avalanche upconversion in Tm³⁺-doped fluoroindate glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter 12, 1507 (2000).
97. M. J. V. Bell, D. F. De Sousa, S. L. De Oliveira, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and L. A. O. Nunes. *Photon avalanche upconversion in Tm³⁺-doped fluoroindogallate glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter 14, 5651 (2002).
98. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel and M. P. Hehlen. *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems*. Physical Review B 61, 3337 (2000).
99. D. E. McCumber. *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*. Physical Review 136, A954 (1964).
100. L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. Th. Cohen-Adad and G. Boulon. *Growth of rare earth (RE) doped concentration gradient crystal fibers and analysis of dynamical processes of laser resonant transitions in RE-doped Y₂O₃ (RE=Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺)*. Journal of Alloy and Compounds 341, 214 (2002).
101. A. Brenier, C. Pedrini, B. Moine, J. L. Adam and C. Pledel. *Fluorescence mechanisms in Tm³⁺ single doped and Tm³⁺, Ho³⁺ doubly doped indium-based fluoride glasses*. Physical Review B 41, 5364 (1990).
102. M. C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló and F. Díaz. *Crystalline structure and optical spectroscopy of Er³⁺-doped KGd(WO₄)₂ single crystals*. Applied Physics B 68, 187 (1999).

103. B. R. Judd. *Optical absorption intensities of rare-earths ions*. Physical Review 127, 750 (1962).
104. G. S. Ofelt. *Intensities of crystal spectra of rare-earths ions*. Journal of Chemical Physics 37, 511 (1962).
105. B. M. Walsh, N. P. Barnes and B. Di Bartolo. *Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: applications to Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in $LiYF_4$* . Journal of Applied Physics 83, 2772 (1998).
106. D. N. Nikogosyan. *Properties of optical and laser-related materials: a handbook*. John Wiley & Sons Ltd. (1997).
107. W. Ryba-Romanowski. *YVO_4 crystals—puzzles and challenges*. Crystal Research Technology 38, 225 (2003).
108. S. Golab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Lukasiewicz and W. Ryba-Romanowski. *Optical properties of YVO_4 crystals singly doped with Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}* . Journal of Alloys and Compounds 341, 165 (2002).
109. L. J. Qin, X. L. Meng, H. Y. Shen, L. Zhu, B. C. Xu, L. X. Huang, H. R. Xia, P. Zhao and G. Zheng. *Thermal conductivity and refractive indices of $Nd:GdVO_4$ crystals*. Crystal Research Technology 38, 793 (2003).
110. K. Ohta, H. Saito, M. Obara and N. Djeu. *Characterization of a longitudinally pumped cw, room-temperature operation of Tm^{3+} - YVO_4 laser*. Japanese Journal of Applied Physics 32, 1651 (1993).
111. C. Hauglie-Hanssen and N. Djeu. *Further investigations of a 2- μm $Tm:YVO_4$ laser*. IEEE Journal of Quantum Electronics 30, 275 (1994).
112. M. Bettinelli, F. S. Ermeneux, R. Moncorge and E. Cavalli. *Fluorescence dynamics of $YVO_4:Tm^{3+}$, $YVO_4:Tm^{3+}$, Tb^{3+} and $YVO_4:Tm^{3+}$, Ho^{3+} crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter 10 8207 (1998).
113. A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavarstev, P. A. Studenkin, V. I. Vlasov, I. A. Shcherbakov, C. P. Wyss, W. Luthy, H. P. Weber and P. A. Popov. *Thermal conductivity of a $Tm^{3+}:GdVO_4$ crystal and the operational characteristics of a microchip laser based on it*. Quantum Electronics 29 298 (1999).

114. A. A. Kaminskii, L. Li, A.V. Butashin, V. S. Mironov, A. A. Pavlyuk, S. N. Bagayev and K. Ueda. *New stimulated emission channels of Pr^{3+} and Tm^{3+} ions in monoclinic $KR(WO_4)_2$ type crystals with ordered structure ($R=Y$ and Gd)*. Japanese Journal of Applied Physics 36, L109 (1997).
115. S. N. Bagaev, S. M. Vatnik, A. P. Maiorov, A. A. Pavlyuk and D. V. Plakushchev. *The spectroscopy and lasing of monoclinic $Tm:KY(WO_4)_2$ crystals*. Quantum Electronics 30, 310 (2000).
116. M. I. V. Mochalov. *Laser and nonlinear properties of the potassium gadolinium tungstate laser crystal $KGd(WO_4)_2:Nd^{3+}$ -(KGW:Nd)*. Optical Engineering 36, 1660 (1997).
117. Y. Mita, T. Ide, M. Togashi and H. Yamamoto. *Energy transfer processes in Yb^{3+} and Tm^{3+} ion-doped fluoride crystals*. Journal of Applied Physics 85, 4160 (1999).
118. R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke and W. K. Bischel. *Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium*. Journal of the Optical Society of America B 15, 996 (1996).
119. Z. X. Cheng, X. J. Yi, J. R. Han, H. C. Chen, X. L. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, F. Song and H. C. Guo. *Up-conversion luminescence of ytterbium and thulium co-doped potassium yttrium double tungstate crystal*. Crystal Research Technology 37, 1318 (2002).
120. F. Auzel. *Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences: Série B 263, 819 (1966).
121. V.V. Ovsyankin and P.P. Feofilov. *Cooperative sensitization of luminescence in crystals activated with rare earth ions*. Soviet Physics JETP Letters 4, 317 (1966).
122. P.P. Feofilov and V.V. Ovsyankin. *Cooperative luminescence of solids*. Applied Optics 6, 1828 (1967).
123. F. Gan. *Laser materials*. World Scientific Publishing (1995).

124. W. Streck, P. J. Deren, A. Bednarkiewicz, Y. Kalisky and P. Boulanger. *Efficient up-conversion in $KYb_{0.8}Eu_{0.2}(WO_4)_2$* . Journal of Alloys and Compounds 300-301, 180 (2000).
125. W. Streck, A. Bednarkiewicz and P. J. Deren. *Power dependence of luminescence of Tb^{3+} -doped $KYb(WO_4)_2$ crystal*. Journal of Luminescence 92, 229 (2001).
126. M. Sasoh, J-M. Parel, F. Manns, I. Nose, J. Comander and W. E. Smiddy. *Quantification of Holmium:YAG and Thulium:YAG laser-induced scleral shrinkage for buckling procedures*. Ophthalmic Surgery and Lasers 29, 410 (1998).
127. M. C. Pierce, S. D. Jackson, M. R. Dickinson and T. A. King. *Laser-tissue interaction with a high-power 2- μ m fiber laser: preliminary studies with soft tissue*. Lasers in Surgery and Medicine 25, 407 (1999).
128. A. F. El-Sherif and T. A. King. *Soft and hard tissue ablation with short-pulse high peak power and continuous thulium-silica fibre lasers*. Lasers in Medical Sciences 18, 139 (2003).
129. G. M. Hale and M. R. Querry. *Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region*. Applied Optics 12, 555 (1973).
130. R. Targ, M. J. Kavaya, R. M. Huffaker and R. L. Bowles. *Coherent lidar airborne windshear sensor: performance evaluation*. Applied Optics 30, 2013 (1991).
131. R. Targ, B. C. Steakley, J. G. Hawley, L. L. Ames, P. Forney, D. Swanson, R. Stone, R. G. Otto, V. Zarifis, P. Brockman, R. S. Calloway, S. H. Klein and P. A. Robinson. *Coherent lidar airborne wind sensor II: flight-test results at 2 and 10 μ m*. Applied Optics 35, 7117 (1996).
132. G. J. Koch, B. W. Barnes, M. Petros, J. Y. Beyon, F. Amzajerjian, J. Yu, R. E. Davis, S. Ismail, S. Vay, M. J. Kavaya and U. N. Singh. *Coherent differential absorption lidar measurements of CO_2* . Applied Optics 43, 5092 (2004).
133. L. F. Johnson, G. D. Bond and K. Nassau. Proc. IRE 50, 87 (1962).

134. L. F. Johnson, J. E. Geusic and L. G. Van Uitert. *Coherent oscillations from Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} ions in yttrium aluminum garnet*. Applied Physics Letters 7, 127 (1965).
135. G. J. Kintz, R. Allen and L. Esterowitz. *Continuous-wave laser emission at $2.02 \mu m$ from diode-pumped Tm^{3+} :YAG at room temperature*. Technical Digest, OSA paper FB2, CLEO'88 (1988).
136. R. C. Stoneman and L. Esterowitz. *Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm :YAG and Tm :YSGG cw lasers*. Optics Letters 15, 486 (1990).
137. P. J. M. Suni and S. W. Henderson. *1-mJ/pulse Tm :YAG laser pumped by a 3-W diode laser*. Optics Letters 16, 817 (1991).
138. J. D. Kmetec, T. S. Kubo, T. J. Kane and C. J. Grund. *Laser performance of diode-pumped thulium-doped $Y_3Al_5O_{12}$, $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}$, and $Lu_3Al_5O_{12}$ crystals*. Optics Letters 19, 186 (1994).
139. T. Yokozawa and H. Hara. *Laser-diode end-pumped Tm^{3+} :YAG eye-safe laser*. Applied Optics 35, 1424 (1996).
140. E. C. Honea, R. J. Beach, S. B. Sutton, J. A. Speth, S. C. Mitchell, J. A. Skidmore, M. A. Emanuel and S. A. Payne. *115-W Tm :YAG diode-pumped solid-state laser*. IEEE Journal of Quantum Electronics 33, 1592 (1997).
141. C. Li, D. Shen, J. Song, N. S. Kim and K. Ueda. *Theoretical and experimental investigations of diode-pumped Tm :YAG laser in active mirror configuration*. Optical Review 6, 439 (1999).
142. K. S. Lai, P. B. Phua, R. F. Wu, Y. L. Lim, E. Lau, S. W. Toh, B. T. Toh and A. Chng. *120-W continuous-wave diode-pumped Tm :YAG laser*. Optics Letters 25, 1591 (2000).
143. A. Di Lieto, P. Minguzzi, A. Toncelli, M. Tonelli and H. P. Jenssen. *Effect of Tm concentration on the tunability of the YLF laser in the $1.9 \mu m$ region*. Applied Physics B 62, 443 (1996).
144. A. Braud, P. Y. Tigreat, J. L. Doualan and R. Moncorgé. *Spectroscopy and cw operation of a $1.85 \mu m$ Tm : KY_3F_{10} laser*. Applied Physics B 72, 909 (2001).

145. I. F. Elder and M. J. P. Payne. *YAP versus YAG as a diode-pumped host for thulium*. Optics Communications 148, 265 (1998).
146. H. Saito, S. Chaddha, R. S. F. Chang and N. Djeu. *Efficient 1.94- μm Tm^{3+} laser in YVO_4 host*. Optics Letters 17, 189 (1992).
147. J. J. Zayhowski, J. Harrison, C. Dill III and J. Ochoa. *Tm:YVO₄ microchip laser*. Applied Optics 34, 435 (1995).
148. C. P. Wyss, W. Lüthy, H. P. Weber, V. I. Vlasov, Yu. D. Zavartsev, P. A. Studenikin, A. I. Zagumennyi and I. A. Shcherbakov. *Emission properties of a $\text{Tm}^{3+}:\text{GdVO}_4$ microchip laser at 1.9 μm* . Applied Physics B 67, 545 (1998).
149. F. Brunner, G.J. Spühler, J. Aus der Au, L. Krainer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, N. Lichtenstein, S. Weiss, C. Harder, A.A. Lagatsky, A. Abdolvand, N.V. Kuleshov and U. Keller. *Diode-pumped femtosecond Yb:KGd(WO₄)₂ laser with 1.1-W average power*. Optics Letters 25, 1119 (2000).
150. L. E. Batay, A. N. Kuzmin, A. S. Grabtchikov, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, A. A. Demidovich, A. N. Titov, V. V. Badikov, S. G. Sheina, V. L. Panyutin, M. Mond and S. Kück. *Efficient diode-pumped passively Q-switched laser operation around 1.9 μm and self-frequency Raman conversion of Tm-doped KY(WO₄)₂*. Applied Physics Letters 81, 2926 (2002).
151. S. Vatnik, E. Balashov, A. A. Pavljuk, E. Golikova, and A. Lyutetskiy. *Measurement of gain and evolution of photon avalanche efficiency in 10% Tm:KY(WO₄)₂ crystal pumped by free-running Nd:YAG laser*. Optics Communications 220, 397 (2003).
152. S. M. Vatnik, A. P. Maiorov, A. A. Pavlyuk and D. V. Plakushchev. *Spectroscopy and kinetics of the population of monoclinic KYb_{0.5}Y_{0.43}Tm_{0.07}(WO₄)₂ crystals pumped by a pulsed Nd:YAG laser*. Quantum Electronics 31,19 (2001).
153. P. B. Phua, K. S. Lai, R. F. Wu, Y. L. Lim and E. Lau. *Room-temperature operation of a multiwatt Tm:YAG laser pumped by a 1- μm Nd:YAG laser*. Optics Letters 25, 619 (2000).
154. C. Hönninger, R. Paschotta, F. Morier-Genoud, M. Moser and U. Keller. *Q-switching stability limits of continuous-wave passive mode locking*. Journal of the Optical Society of America B 16, 46 (1999).

155. W. P. Risk. *Modeling of longitudinally pumped solid-state lasers exhibiting reabsorption losses*. Journal of the Optical Society of America B 5, 1412 (1988).
156. T. Y. Fan and R. L. Byer. *Modeling and CW operation of a quasi-three-level 946 nm Nd:YAG laser*. IEEE Journal of Quantum Electronics 23, 605 (1987).

Agraïments

La realització d'aquest treball ha estat possible gràcies a la supervisió dels meus directors de tesi, els Drs. Jaume Massons Bosch i Josefina Gavalda Martínez, als quals agraeixo sincerament la seva empenta i suport que m'han demostrat constantment. També vull agrair sincerament als Drs. Magdalena Aguiló Díaz i Francesc Díaz González haver-me acceptat en el seu grup de recerca i poder realitzar aquesta tesi doctoral. Agraeixo sincerament al Dr. Joan Ramon Morante i Lleonart que m'acceptés en el seu grup de recerca i em permetés iniciar els estudis de tercer cicle, els quals m'han conduït al títol de Doctor en Física per la Universitat de Barcelona. Agraeixo també el suport dels Drs. Rosa Solé Cartaña i Xavier Ruiz Martí.

Vull agrair també les reflexions aportades pels Drs. Valentin Petrov i Uwe Griebner, del Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy de Berlín (Alemanya), així com pel Dr. Georges Boulon, del Laboratoire de Physico-Chimie de Matériaux Luminescents de la Universitat Claude Bernard de Lió (França). Finalment agraeixo el suport econòmic de l'empresa Monocrom S. L. de Miguel Galán.

Publicacions

Publicacions dels resultats de la tesi doctoral

1. F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Galán and J. Massons. *Optical characterization of Tm^{3+} -doped $KGd(WO_4)_2$ single crystals*. Optical Materials 25, 71 (2004).
2. F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz and J. Massons. *Blue luminescence in Tm^{3+} -doped $KGd(WO_4)_2$ single crystals*. Journal of Luminescence 106, 109 (2004).
3. F. Güell, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Galán and J. Massons. *1.48 and 1.84 μm thulium emissions in monoclinic $KGd(WO_4)_2$ single crystals*. Journal of Applied Physics 95, 919 (2004).
4. V. Petrov, F. Güell, J. Massons, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz and U. Griebner. *Efficient tunable laser operation of $Tm:KGd(WO_4)_2$ in the continuous wave regime at room temperature*. IEEE Journal of Quantum Electronics 40, 1244 (2004).

5. F. Güell, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, M. Galán, F. Díaz and J. Massons. *Upconversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in monoclinic $KGd(WO_4)_2$ single crystals*. Enviat a *Optical Materials* (2005).

Altres publicacions

6. M. C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavaldà, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, G. Boulon and A. Brenier. *Crystal growth and spectroscopic characterization of Tm^{3+} -containing $KYb(WO_4)_2$ single crystals*. *Physical Review B* 66, 144304 (2002).
7. M.C. Pujol, M. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavaldà, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner and V. Petrov. *Growth, optical characterization, and laser operation of the stoichiometric crystal $KYb(WO_4)_2$* . *Physical Review B* 65, 165121 (2002).
8. X. Mateos, F. Güell, M. C. Pujol, M. Bursukova, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Díaz and J. Massons. *Green luminescence of Er^{3+} in stoichiometric $KYb(WO_4)_2$ single crystals*. *Applied Physics Letters* 80, 4510 (2002).
9. X. Mateos, M. C. Pujol, F. Güell, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Díaz and J. Massons. *Sensitization of Er^{3+} emission at $1.5 \mu m$ by Yb^{3+} in $KYb(WO_4)_2$ single crystals*. *Physical Review B* 66, 214104 (2002).
10. P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M.A. Bursukova, M.C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov and F. Díaz. *Laser operation of a new stoichiometric crystal $KYb(WO_4)_2$* . *Applied Physics B: Lasers and Optics* 74, 185 (2002).

11. X. Mateos, M. C. Pujol, F. Güell, M. Galan, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, J. Massons and F. Díaz. *Erbium spectroscopy and 1.5 μm emission in $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Er},\text{Yb}$ single crystals*. IEEE Journal of Quantum Electronics 40, 759 (2004).
12. X. Mateos, M. C. Pujol, F. Güell, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguiló, J. Massons and F. Díaz. *Infrared-to-green up-conversion in $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ - doped monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals*. Optical Materials 27, 475 (2004).



Optical characterization of Tm³⁺-doped KGd(WO₄)₂ single crystals

F. Güell^a, X. Mateos^a, Jna. Gavalda^a, R. Solé^a, M. Aguiló^a, F. Díaz^a,
M. Galan^b, J. Massons^{a,*}

^a Dept. Química Física i Inorgànica, Física i Cristal·lografia de Materials (FICMA), Universitat Rovira i Virgili,
Plaça Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona, Catalunya, Spain

^b Monocrom SL, Poligon Industrial Les Roquetes, Nau 1, 08800, Vilanova i la Geltrú, Barcelona, Spain

Abstract

In this paper we present the optical characterization of KGd(WO₄)₂ single crystals doped with thulium ions at several concentrations from 0.1% to 10% grown by the top-seeded-solution-growth slow-cooling method. Polarized optical absorption was carried out between 350 nm (28,571 cm⁻¹) and 2 μm (5000 cm⁻¹), at room temperature (RT) and low temperature (6 K). We determined the splitting of the corresponding excited energy levels of thulium in KGd(WO₄)₂. Luminescence spectra was obtained between 300 nm (33,333 cm⁻¹) and 2.5 μm (4000 cm⁻¹) by pumping at 688 nm (14,535 cm⁻¹) and 788 nm (12,690 cm⁻¹) from 10 K to RT. Finally, we proposed a 788 nm pumping scheme for the generation of the emissions.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

KGd(WO₄)₂ single crystals (hereafter KGW) have the advantages of the family of KRE³⁺-(WO₄)₂ (where RE³⁺ denotes Y³⁺ and lanthanides) as a host for solid-state lasers [1–4]. The crystal growth and optical properties of KGW single crystals were studied in previous papers [5–9]. KGW has a monoclinic crystallographic structure with space group C2/c and lattice parameters $a = 10.652(4)$ Å, $b = 10.374(6)$ Å, $c = 7.582(2)$ Å and $\beta = 130.80(2)^\circ$ with $Z = 4$, which provides a strong physical anisotropy with the possibility to

obtain polarized laser radiation. The three principal optical directions of monoclinic KGW are located along the crystal, as follows. The principal optical axes, N_g and N_m , are in the a – c plane. N_g has a maximum refractive index at 21.5° clock wise from the c crystallographic axis and N_m has an intermediate refractive index 62.3° from the a crystallographic axis. Finally, the N_p principal axis is parallel to the b crystallographic axis. The transparency window of KGW single crystals has the cut-off wavelength of the UV band edge around 320 nm (31,250 cm⁻¹) and of the medium IR around 5320 nm (1879 cm⁻¹). The crystals grown in the b -direction with good-optical-quality neither inclusions nor other defects. We found that Gd³⁺ ions can be efficiently substituted by Tm³⁺ ions.

The advantages of thulium ions are that they absorb in the diode-laser region near 690 and

* Corresponding author. Tel.: +34-977558153; fax: +34-977559563.

E-mail address: massons@correu.urv.es (J. Massons).

790 nm ($14,493$ and $12,658$ cm^{-1}), generate fluorescence in the blue region around 450 and 480 nm ($22,222$ and $20,833$ cm^{-1}) by up-conversion [10,11], and in the infrared region around 1.5 μm (6667 cm^{-1}) and 1.8 μm (5555 cm^{-1}) [12,13]. The 1.5 μm emission also is interesting because it is in the eye-safe region and is useful for optical communications. And the 1.8 μm emission because has applications in medicine and remote sensing.

In this paper we determine the energy position of the 55 thulium sublevels taken from the polarized optical absorption at 6 K and characterize the luminescence under excitation into the $^3F_2 + ^3F_3$ and 3H_4 excited states of thulium in KGW from 10 K to RT.

2. Experimental techniques

The single crystals were grown by the top-seeded-solution growth (TSSG) slow-cooling technique [9]. The dimensions were about 5.5 – 11.5 mm \times 3.7 – 6.3 mm \times 11 – 14.9 mm in the a , b and c directions, respectively, and their weigh was about 3 g. Electron probe micro analysis (EPMA) results showed that the dopant concentrations of the samples were 6.90×10^{19} , 16.1×10^{19} , 25.7×10^{19} , 37.8×10^{19} , 55.0×10^{19} at/cm³, which correspond to molar percentage of Tm_2O_3 of 1, 3, 5, 7.5, and 10, respectively, for substituting Gd_2O_3 in the solution. We also obtained single crystals at 0.1% but the detection limit of EPMA is above this concentration. Table 1 shows the EPMA results for the crystals we analyzed in this paper.

For the absorption and emission experiments, the sample was a prism of $\text{KGd}_{0.974}\text{Tm}_{0.026}(\text{WO}_4)_2$ with a thulium concentration of 16.1×10^{19} at/cm³ (3% in the solution), because this provided enough

signal-to-noise ratio without saturating the detector. We cut and polished the prism with the faces perpendicular to the three principal optical directions, to a thickness of 1.11 mm for the N_p and N_m , and 1.47 mm for the N_g . Polarized optical absorption spectra were obtained with a VARIAN CARY-5E-UV-VIS-NIR 500Scan spectrophotometer. Cryogenic temperatures at 6 K were achieved with a Leybold RDK 6-320 closed cycle helium cryostat. Optical excitation was carried out using a BMI OPO pumped by the third harmonic of a seeded BMI SAGA Q-switch YAG:Nd laser (pulse duration 7 ns; repetition rate 10 Hz). Fluorescence was dispersed through a HR460 Jobin Yvon-Spex monochromator (focal length 460 mm; $f/5.3$; spectral resolution 0.05 nm). The detectors used were Hamamatsu: R928 and R5509-72 photomultipliers, and P5968-100 InSb photovoltaic, which were connected to a Perkin Elmer 7265DSP lock-in amplifier. Low temperatures at 10 K were obtained by an Oxford CCC1104 closed-cycle helium cryostat.

3. Optical absorption

We studied the absorption manifolds of thulium in KGW single crystals between 350 nm ($28,571$ cm^{-1}) and 2 μm (5000 cm^{-1}). First we measured unpolarized absorption at RT to identify the principal absorption manifolds. Six absorption bands, which corresponded to the transitions from the ground state 3H_6 to the 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , $^3F_2 + ^3F_3$, 1G_4 and 1D_2 excited energy levels of thulium, appeared at RT. We then performed the polarized optical absorption at RT and 6 K. Fig. 1 shows the polarized absorption cross-section of thulium in KGW at RT. Noted that the host presents high anisotropy, the 3H_4 excited state presented the highest absorption cross-section and the $^3F_2 + ^3F_3$ energy levels overlapped at RT.

We performed absorption experiments at 6 K to obtain the splitting of the excited energy levels of thulium in KGW, see Fig. 2. At low temperature, the thermal population of the different sublevels of the ground state was minimized. Table 2 shows the splitting of the excited energy levels of thulium in KGW for the 55 energetic positions of the sub-

Table 1
Composition and EPMA results of the samples studied in the present work

Solution	[Tm ³⁺] (at/cm ³)	Stoichiometric formula
1%	6.90×10^{19}	$\text{KGd}_{0.989}\text{Tm}_{0.011}(\text{WO}_4)_2$
3%	16.1×10^{19}	$\text{KGd}_{0.974}\text{Tm}_{0.026}(\text{WO}_4)_2$
5%	25.7×10^{19}	$\text{KGd}_{0.959}\text{Tm}_{0.041}(\text{WO}_4)_2$
7.5%	37.8×10^{19}	$\text{KGd}_{0.939}\text{Tm}_{0.061}(\text{WO}_4)_2$
10%	55.0×10^{19}	$\text{KGd}_{0.912}\text{Tm}_{0.088}(\text{WO}_4)_2$

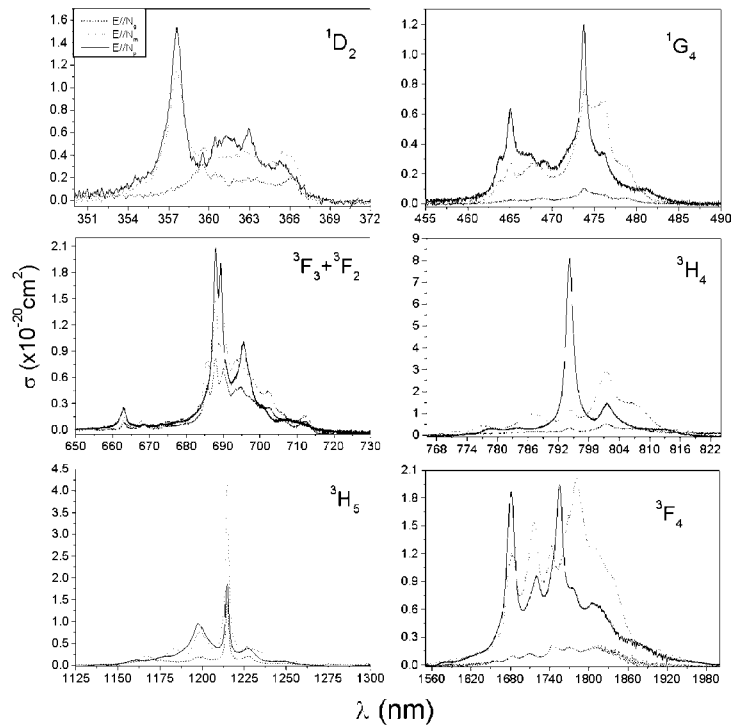


Fig. 1. Polarized room-temperature optical absorption cross-section of KGW doped with 3% thulium.

levels. These energetic positions agree with those found in other hosts, such as $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ [14] and $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ [15]. Note that the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_3$ energy levels presented the highest optical absorption coefficient at 6 K.

4. Emission spectra studies

We analyzed the luminescence from 10 K to RT between 300 nm ($33,333\text{ cm}^{-1}$) and $2.5\ \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}) after excitation into the $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$ and $^3\text{H}_4$ energy levels of thulium in KGW. First we made the excitation spectra at 454 nm between 650–700 nm

($15,385\text{--}14,286\text{ cm}^{-1}$) and 750–820 nm ($13,333\text{--}12,195\text{ cm}^{-1}$). The maximum blue emission intensity was obtained by pumping at 688 nm ($14,535\text{ cm}^{-1}$) and 788 nm ($12,690\text{ cm}^{-1}$). Around 790 nm, thulium ions in KGW have three resonant transitions, corresponding to $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ and $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, which allow cross-relaxation mechanisms. We described the mechanisms for generating emissions only at low concentrations to minimize the contribution of cross-relaxation among ions.

On pumping at 688 nm, the electronic population was excited from the ground state $^3\text{H}_6$ to the $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$ levels. A very fast non-radiative phonon-assisted relaxation then took place to the $^3\text{H}_4$ level,

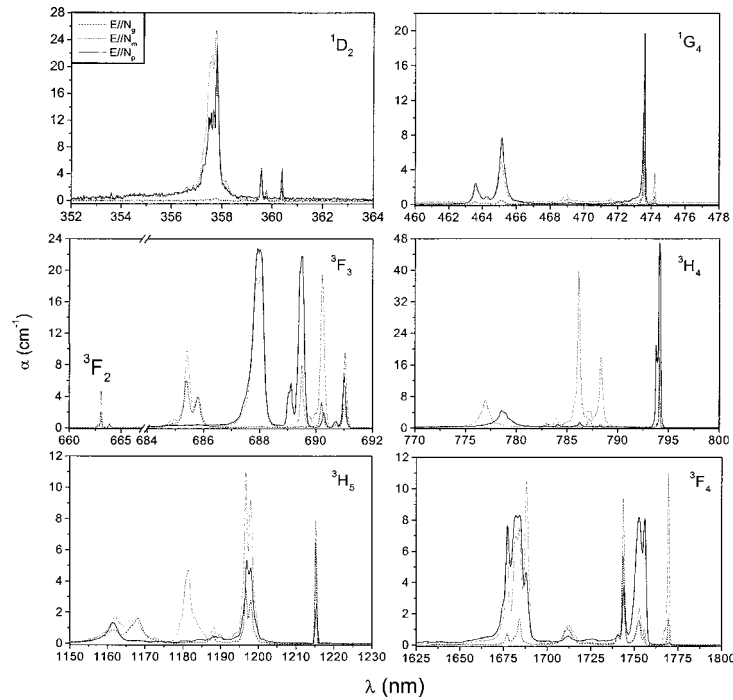


Fig. 2. Polarized low-temperature (6 K) optical absorption coefficient of KGW doped with 3% thulium.

Table 2
Splitting of the excited energy levels of Tm^{3+} in KGW single crystal

$^{2S+1}L_J$	Sublevels energy position (cm^{-1})
3F_4	5651, 5695, 5705, 5735, 5840, 5924, 5938, 5946, 5963
3H_5	8229, 8347, 8356, 8375, 8404, 8418, 8444, 8465, 8560, 8576, 8606
3H_4	12,592, 12,597, 12,685, 12,703, 12,720, 12,741, 12,754, 12,771, 12,871
3F_3	14,478, 14,488, 14,497, 14,503, 14,535, 14,581, 14,590
3F_2	15,063, 15,082, 15,089, 15,102, 15,109
1G_4	21,088, 21,116, 21,205, 21,219, 21,324, 21,328, 21,498, 21,542, 21,569
1D_2	27,747, 27,811, 27,949, 27,964, 28,044

and from this level thulium generated emissions at 801 nm ($12,484\text{ cm}^{-1}$), $1.45\text{ }\mu\text{m}$ (6896 cm^{-1}) and $2.3\text{ }\mu\text{m}$ (4348 cm^{-1}). This was due to decay to the 3H_6 , 3F_4 and 3H_5 levels, respectively. There was also an emission at $1.8\text{ }\mu\text{m}$ (5555 cm^{-1}) due to the decay from the 3F_4 level to the ground state 3H_6 . Also, as explained in the scheme of a previous paper [16], a second photon pump was absorbed from the $^3F_2 + ^3F_3$ energy levels up to the 1D_2 level by sequential two-photon excitation process (STEP). Because of the decay from the 1D_2 level to the 3H_6 , 3F_4 , $^3F_2 + ^3F_3$ and 1G_4 levels, we observed corresponding emissions at 366 nm ($27,322\text{ cm}^{-1}$), 454 nm ($22,026\text{ cm}^{-1}$), 788 nm ($12,690\text{ cm}^{-1}$) and $1.5\text{ }\mu\text{m}$ (6667 cm^{-1}), respectively.

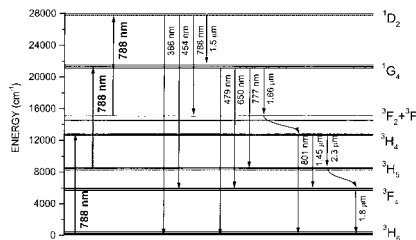


Fig. 3. Energy level scheme of thulium in KGW and observed transitions.

On the other hand, on pumping at 788 nm, the electronic population was excited from the ground state 3H_6 to the 3H_4 level (Fig. 3). From this level, thulium generated the expected emissions at 801 nm, 1.45 and 2.3 μm . From the 3F_4 level, thulium generated an emission at 1.8 μm . From the 3H_5 energy level, a second photon pump was absorbed up to the 1G_4 level by excited state absorption (ESA) [17,18], and due to the decay from the 1G_4 level to the 3H_6 , 3F_4 , 3H_5 and $^3F_2 + ^3F_3$ levels, there were emissions at 479 nm ($20,877\text{ cm}^{-1}$), 650 nm ($15,385\text{ cm}^{-1}$), 777 nm ($12,870\text{ cm}^{-1}$) and 1.66 μm (6024 cm^{-1}), respectively. Finally, from the $^3F_2 + ^3F_3$ energy levels, a third photon pump was absorbed up to the 1D_2 level by ESA, and from this level thulium generated the expected emissions at 366, 454, 788 nm and 1.5 μm . Fig. 3 shows the above mentioned transitions. Note that we found no signal from the $^3F_2 + ^3F_3$ and 3H_5 energy levels. This was because only non-radiative relaxation took place from the $^3F_2 + ^3F_3$ and 3H_5 energy levels to the 3H_4 and 3F_4 energy levels, respectively.

We found that the emission intensity was strongly affected by thulium concentration. For example, samples containing 3% thulium, provided the maximum intensity for the 454, 479, 801, 1450 and 1500 nm emissions. The increase of the emission intensity with increasing thulium concentration was limited by quenching phenomena.

The generation of the blue emissions at 454 and 479 nm was also strongly affected by the pump wavelength. When pumping at 688 nm, we populated the 1D_2 level more efficiently than the 1G_4

level, because the population of the latter became from the $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ transition (1.5 μm). This was the only way to populate the 1G_4 level at low concentrations, which is in agreement with the temperature evolution of these emissions. At 10 K, the intensity of the 479 nm and 1.5 μm emissions were maximum, and these decreased when temperature increased. On the other hand, when pumping at 788 nm we populated the 1D_2 and 1G_4 levels by three and two photon absorption processes, respectively. This was confirmed when we analyzed the fluorescence intensities of the 454 and 479 nm emissions at different pump powers. In this case, the blue intensity of the 479 nm emission was strongly related to how the 2.3 μm emission evolved with temperature. The 2.3 μm emission populated the 3H_5 level and this enabled the absorption of a second photon pump from the 3H_5 level up to the 1G_4 level. The 2.3 μm emission intensity increased from 10 to 150 K, so the maximum intensity of the 479 nm emission was at 150 K. As Fig. 3 shows, the 454 nm emission was related to the 1.66 μm emission, which populated the $^3F_2 + ^3F_3$ levels and allowed the absorption of a third photon pump up to the 1D_2 level. This agrees well with the evolution with temperature of both emissions, which show a similar sustained behavior.

Fig. 4 shows the most intense RT emission spectra for a 3% sample. In the blue range, when pumping at 688 nm we observed the 454 nm ($22,026\text{ cm}^{-1}$) but not the 479 nm ($20,877\text{ cm}^{-1}$) emission, showing that the 1G_4 level was only slightly populated at RT. When pumping at 788 nm, we observed both blue emissions, but the 454 nm emission was much weaker than when pumping at 688 nm. We used a different vertical scale for the spectra because the intensities of the emissions were different. The $12,000\text{--}13,000\text{ cm}^{-1}$ emission spectrum shows the $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ and $^1D_2 \rightarrow ^3F_2 + ^3F_3$ transitions, which played an important role in the cross-relaxation mechanism. We only present the spectra when pumping at 688 nm because these emissions were resonant with pumping at 788 nm. We observed that the emission intensities increased as temperature decreased. The behavior of the $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ transition (around 6900 cm^{-1}), was similar for both pumping schemes, but it was more

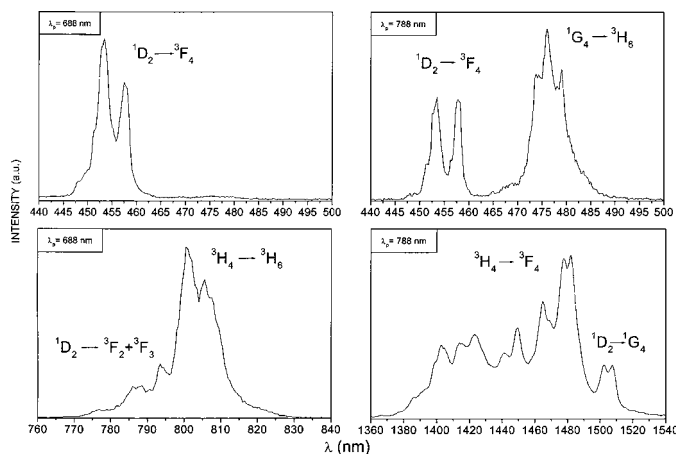


Fig. 4. Emission spectra obtained after pumping on the ${}^3F_2 + {}^3F_3$ and 3H_4 energy levels at RT in KGW:TM $^{3+}$ for a 3% sample.

intense for the 788 nm pump because in this case we pumped directly to the 3H_4 level. Note that this spectrum also has minor peaks associated with the ${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$ transition obtained from two (688 nm) or three (788 nm) pump photons.

5. Conclusions

We grew thulium-doped KGW single crystals at several dopant concentrations. We did the spectroscopic characterization of the thulium ion in this host in terms of optical absorption and luminescence at RT and low temperature. We determined the splitting of the excited energy levels of thulium in KGW from the 6 K polarized optical absorption. We characterized the luminescence of thulium in KGW after pumping on the ${}^3F_2 + {}^3F_3$ and 3H_4 energy levels from RT to 10 K. We propose using the 788 nm pumping mechanisms, which involve the absorption of three and two photons for 454 and 479 nm, respectively, to generate of the blue emissions. The temperature evolution of the emission intensities indicates that there is a correlation between the 1.66 μm and 454 nm emissions and between the 2.3 μm and 479 nm

emissions. The emission intensity was maximum for a 3% sample.

Acknowledgements

We acknowledge financial support from CICyT under Projects MAT2002-04603-C05-03, FiT-070000-2001-477 and FiT-070000-2002-461, and from CIRIT under Project 2001SGR00317. We are grateful to S.C.T. of the University of Barcelona (UB) for the EPMA measurements.

References

- [1] A.A. Kaminskii, P.V. Klevtsov, L. Li, A.A. Pavlyuk, Phys. Status Solidi A 5 (1971) K79.
- [2] A.A. Kaminskii, A.A. Pavlyuk, P.V. Klevtsov, I.F. Balashov, V.A. Berenberg, S.E. Sarkisov, V.A. Federov, M.V. Petrov, V.V. Lyubchenko, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorgan. Mat. 13 (1977) 582.
- [3] A.A. Kaminskii, Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, 1996.
- [4] A.A. Kaminskii, L. Li, A.V. Butashin, V.S. Mironov, A.A. Pavlyuk, S.N. Bagayev, K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L109.

- [5] M.C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, X. Solans, C. Zaldo, F. Díaz, M. Aguiló, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 1.
- [6] R. Solé, V. Nikolov, X. Ruiz, Jna. Gavalda, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 600.
- [7] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 187.
- [8] M.C. Pujol, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, V. Nikolov, C. Zaldo, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3739.
- [9] M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo, *Opt. Mat.* 13 (1999) 33.
- [10] M.F. Joubert, S. Guy, S. Cuerq, P.A. Tanner, *J. Lumin.* 75 (1997) 287.
- [11] I.R. Martín, C. Goutaudier, S. Guy, Y. Guyot, G. Boulon, M.T. Cohen-Adad, M.F. Joubert, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7252.
- [12] T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, Y. Miyajima, *IEEE J. Quant. Electron.* 31 (1995) 1880.
- [13] S.N. Bagaev, S.M. Vatnik, A.P. Maiorov, A.A. Pavlyuk, D.V. Plakushchev, *Quant. Electron.* 30 (2000) 310.
- [14] X. Mateos, M.C. Pujol, F. Güell, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 214104.
- [15] L.D. Merkle, J.B. Gruber, M.D. Seltzer, S.B. Stevens, T.H. Allik, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4269.
- [16] F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons, *J. Lumin.*, accepted for publication.
- [17] R.M. Percival, D. Szebesta, S.T. Davey, *Electron. Lett.* 28 (1992) 671.
- [18] R.M. Percival, D. Szebesta, S.T. Davey, *Electron. Lett.* 28 (1992) 1866.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Luminescence 106 (2004) 109–114

JOURNAL OF
LUMINESCENCE

www.elsevier.com/locate/jlumin

Blue luminescence in Tm^{3+} -doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals

F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons*

Dept. Química Física i Inorgànica Pça. Imperial Tarraco 1, Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, Catalunya, Tarragona 43005, Spain

Received 7 August 2003; accepted 15 August 2003

Abstract

Up-conversion blue emissions of trivalent thulium ions in monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals at 454 and 479 nm are reported for a single pump laser source at 688 nm. We grew thulium-doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals at several concentrations from 0.1% to 10%. We recorded a polarized optical absorption spectrum for the $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$ energy levels of thulium at room temperature and low temperature (6 K). From the low temperature emission spectra we determined the splitting of the $^3\text{H}_6$ ground state. The blue emissions are characterized as a function of the dopant concentration and temperature from 10 K to room temperature. To our knowledge, this is the first time that sequential two-photon excitation process (STEP) generated blue emissions in thulium-doped single crystals with a single excitation wavelength. © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Blue luminescence; Tm^{3+} ; $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$; Up-conversion; Sequential two-photon excitation process

1. Introduction

Currently optoelectronics research is widely focused in the development of visible compact lasers. Of these, solid state lasers are preferred for most applications because they are rugged, relatively simple, and easy to use. Solid-state blue light sources are desirable for several applications, including high-density optical storage and color displays.

Thulium-doped materials, such as YLF, YAG and ZBLAN, generate blue laser radiation through the conversion of infrared radiation into visible radiation [1]. Thulium ions are a natural

choice for obtaining blue fluorescence around 450 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ transition) and 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition) after excitation around 690, 790, and 1200 nm on the $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$, $^3\text{H}_4$ and $^3\text{H}_5$ energy levels, respectively. Until now, blue emissions by up-conversion processes in thulium-doped materials were only achieved by excited state absorption (ESA) with one [2–4] or two [5] pump sources. In this paper we report the generation of blue emissions in thulium-doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (hereafter KGW) single crystals at 454 and 479 nm by the sequential two-photon excitation process (STEP) under a single pumping at 688 nm. This STEP mechanism was observed in other lanthanide-doped single crystals [6]. The difference between STEP and ESA up-conversion processes is that in the STEP case the terminal state of the first photon absorption transition is

*Corresponding author. Tel.: +34-977558153; fax: +34-977559563.

E-mail address: massons@correu.urv.es (J. Massons).

the initial state for the second absorption transition, while in the ESA case this is not true [7].

The monoclinic phase of KGW has the advantages of the family of $\text{KRE}^{3+}(\text{WO}_4)_2$ (where RE^{3+} denotes Y^{3+} and lanthanides) as a host for solid-state lasers [8,9]. The structure of KGW has a strong physical anisotropy that enables polarized laser radiation to be obtained. Also, it is easy to grow KGW single crystals and Gd^{3+} can be efficiently substituted by Tm^{3+} ions.

In this paper we made polarized optical absorption measurements at room temperature (hereafter RT) and 6 K to determine the best pump wavelength for the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ energy levels. From the low temperature spectra we determined the splitting of the ${}^3\text{H}_6$ ground state. The luminescence of the blue emissions at 454 and 479 nm was characterized as a function of the thulium concentration and temperature from 10 K to RT. We proposed the up-conversion mechanism to explain the generation of these blue emissions and measured lifetimes as a function of the dopant concentration and temperature.

2. Experimental

We grew good-optical-quality KGW single crystals doped with thulium ions by the top-seeded-solution-growth (TSSG) slow-cooling method using $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ as solvent. We obtained Tm^{3+} -doped single crystals at several dopant concentrations. These were 6.90×10^{19} , 16.1×10^{19} , 25.7×10^{19} , 37.8×10^{19} and 55.0×10^{19} at./cm³ measured by electron probe micro analysis (EPMA), which correspond to molar percentage of Tm_2O_3 of 1, 3, 5, 7.5, and 10, respectively, for substituting Gd_2O_3 in the solution. We also obtained single crystals at 0.1% but the detection limit of EPMA is above this concentration.

The experimental measurements for the optical absorption of the samples were made by a VARIAN CARY-5E-UV-VIS-NIR 500 Scan Spectrophotometer. Cryogenic temperatures were achieved with a Leybold RDK 6-320 closed cycle helium cryostat. The optical excitation was realized by a BMI OPO pumped by the third harmonic of a seeded BMI SAGA Q-switch

YAG:Nd laser (pulse duration: 7 ns, repetition rate: 10 Hz). Fluorescence was dispersed through a HR460 Jobin Yvon-Spex monochromator (focal length 460 mm, $f/5.3$, spectral resolution 0.05 nm). The detectors used were Hamamatsu: R928 and R5509-72 photomultipliers, which were connected to a Perkin-Elmer 7265DSP lock-in amplifier. Low temperatures were obtained by an Oxford CCC1104 closed cycle helium cryostat. Lifetimes were measured using the averaging facilities of a computer controlled Tektronix TDS-714 digital oscilloscope.

3. Results and discussion

We performed the polarized optical absorption of thulium in KGW at RT and 6 K. We chose a sample with a thulium concentration of 16.1×10^{19} at./cm³ (3% in the solution), because it provided enough signal-to-noise ratio without saturating the detector. The prismatic sample was cut and polished with the faces perpendicular to the three principal optical directions, labeled N_g , N_m and N_p . As an example, Fig. 1 shows the optical absorption cross-section at RT and the absorption coefficient at 6 K of the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ energy levels for the three polarizations. These levels are excited in the luminescence measurements. These spectra show the dichroism of this ion and a different optical absorption for each polarization due to the host anisotropy. The maximum absorption cross-section was located at 688 nm.

To better understand the basic mechanisms that produced the blue emissions and to propose a scheme for the involved transitions, we analyzed the luminescence of this ion after excitation to the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ energy levels. In other hosts, the literature reports that up-conversion mechanisms to obtain blue emissions in thulium-doped single crystals are highly affected by cross-relaxation mechanisms [10,11] because the energy scheme of thulium allows several resonant energy transfer processes between ions. To reduce these phenomena, we performed the luminescence experiments with a 0.1% concentration sample. We completed the study by analyzing the intensity behavior of

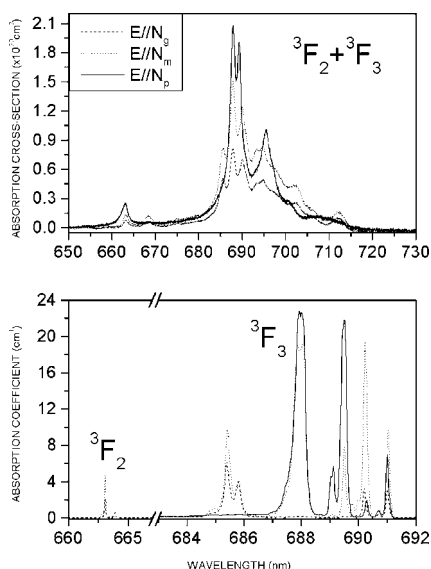


Fig. 1. Polarized optical absorption cross-section at RT (upper) and absorption coefficient at 6 K (lower) of the ${}^3F_2 + {}^3F_3$ energy levels of KGW doped with thulium.

the blue emissions for several thulium concentrations up to 10%. We recorded excitation spectra monitoring 454 and 479 nm while exciting the ${}^3F_2 + {}^3F_3$ levels between 650 and 700 nm, see Fig. 2. The maximum blue emission intensities were obtained by pumping at 688 nm, which agrees with the maximum optical absorption of the ${}^3F_2 + {}^3F_3$ levels (see Fig. 1).

We determined the splitting of the ground state 3H_6 by analyzing low temperature emission spectra of the ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ and ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ transitions, see Fig. 3. To present our results better, we made a break on the vertical scale of the ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition because of the high intensity of the energetic peaks at 12473 and 12592 cm^{-1} , and we merge with the ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ and ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ transitions in vertical. The peaks used for determining the splitting of the ground state were marked with crosses and a circle. Taking into account that the

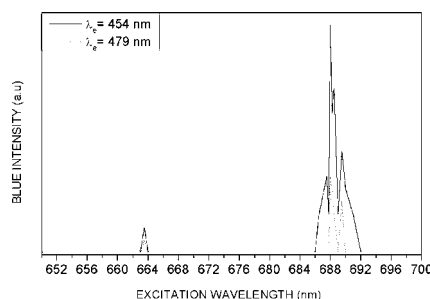


Fig. 2. Excitation spectra between 650 and 700 nm of the blue up-converted emissions at 454 and 479 nm in KGW doped with thulium.

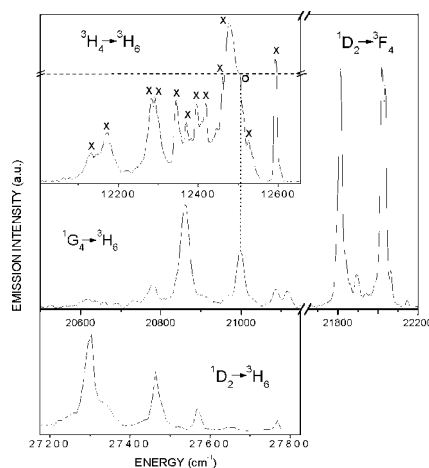


Fig. 3. Emission spectra at 10 K after pumping at 688 nm. The marked peaks correspond to the splitting of the 3H_6 ground state of thulium in KGW.

number of energy sublevels of the ground state expected by the crystalline field into the maximum number of Kramer's levels is thirteen, we found twelve peaks in the ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition corresponding to energy values 12132, 12171, 12282, 12292, 12342, 12369, 12396, 12417, 12458, 12473,

12523 and 12592 cm^{-1} . We labeled the n Stark levels, increasing from 0 to n in energy, n' for the upper level and n for the lower level. These peaks correspond to the electronic transitions ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(12)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(11)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(10)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(9)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(8)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(7)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(6)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(5)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(4)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(3)$, ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(1)$, and ${}^3\text{H}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(0)$, respectively. We completed these with the ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ and ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transitions. The first one, see Fig. 3, was used to determine the remaining peak marked with a circle at 20999 cm^{-1} , which corresponds to the ${}^1\text{G}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(2)$ electronic transition. This peak appeared as a shoulder in the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ emission spectrum. The ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ emission spectrum confirmed the position of the peaks. From the lowest ${}^3\text{H}_4$ and ${}^1\text{G}_4$ sublevels, the position of these thirteen energy sublevels of the ${}^3\text{H}_6$ ground state were 460, 421, 310, 300, 250, 223, 196, 175, 134, 119, 89, 69 and 0 cm^{-1} .

Table 1 shows the splitting of the energy levels of thulium in KGW, corresponding to the peaks obtained from the absorption and emission spectra at low temperatures. These energetic positions, which correspond to the number of Kramer's levels $2J + 1$ expected by the crystalline field due to the even number of electrons of Tm^{3+} and the low symmetry site in which Tm^{3+} is located (C_2) in the KGW host [12], agree with those found in an isostructural tungstate host [13].

Table 1
Splitting of the energy levels of Tm^{3+} in KGW single crystals

$2S+1L_J$	Sublevels energy position (cm^{-1})
${}^1\text{D}_2$	27747, 27811, 27949, 27964, 28044.
${}^1\text{G}_4$	21088, 21116, 21205, 21219, 21324, 21328, 21498, 21542, 21569.
${}^3\text{F}_2$	15063, 15082, 15089, 15102, 15109.
${}^3\text{F}_3$	14478, 14488, 14497, 14503, 14535, 14581, 14590.
${}^3\text{H}_4$	12592, 12597, 12685, 12703, 12720, 12741, 12754, 12771, 12871.
${}^3\text{H}_5$	8229, 8347, 8356, 8375, 8404, 8418, 8444, 8465, 8560, 8576, 8606.
${}^3\text{F}_4$	5651, 5695, 5705, 5735, 5840, 5924, 5938, 5946, 5963.
${}^3\text{H}_6$	0, 69, 89, 119, 134, 175, 196, 223, 250, 300, 310, 421, 460.

By exciting at 688 nm, the electronic population was excited from the ground state ${}^3\text{H}_6$ to the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ levels, see Fig. 4. One part of the electronic population of the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ levels then decayed non-radiatively to the ${}^3\text{H}_4$ level, as observed in other hosts [3–5], and another part absorbed another photon pump up to the ${}^1\text{D}_2$ level. The decay from the ${}^3\text{H}_4$ to ${}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_4$ and ${}^3\text{H}_5$ levels generated emissions at 801 nm, 1.48 μm and 2.3 μm , respectively. There was also an emission at 1.84 μm due to the decay from the ${}^3\text{F}_4$ level to the ground state ${}^3\text{H}_6$. No other emissions were observed from the ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ levels. The second absorbed photon pump (14535 cm^{-1}) excites the electrons by STEP from the lower Stark level of the ${}^3\text{F}_3$ state to an energy of 29013 cm^{-1} . This allowed the ${}^1\text{D}_2$ level, located between 27747 and 28044 cm^{-1} , to be populated. The remaining energy was efficiently transferred to the lattice by means of non-radiative phonon-coupling relaxation, because the energy of a lattice phonon with maximum of intensity in KGW is 901 cm^{-1} [14]. This was the only mechanism to populate the ${}^1\text{D}_2$ level in KGW at this pump wavelength. We observed emissions at 366 nm, the blue 454 nm and 1.5 μm due to the decay from the ${}^1\text{D}_2$ level to the ${}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_4$ and ${}^1\text{G}_4$ levels, respectively. The ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ transition allowed the ${}^1\text{G}_4$ level to be populated and so we observed the blue emission at 479 nm by the decay to the ${}^3\text{H}_6$ level. Moreover, when the thulium concentration increased the ${}^1\text{D}_2$ and ${}^1\text{G}_4$ levels could also be populated by cross-relaxation processes (${}^3\text{H}_4, {}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$) \rightarrow (${}^3\text{H}_6, {}^1\text{D}_2$) and (${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_5$) \rightarrow (${}^3\text{H}_6, {}^1\text{G}_4$) which were resonant.

We found in the literature that in other thulium-doped materials, the population of the ${}^1\text{D}_2$ and ${}^1\text{G}_4$ levels was only achieved by ESA [3–5,15]. However, ESA processes in KGW pumping at 688 nm were not possible because the energy difference between the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^1\text{D}_2$ levels (14876 cm^{-1}) and the ${}^3\text{F}_4$ and ${}^1\text{G}_4$ levels (15125 cm^{-1}) is greater than the energy of a photon pump (14535 cm^{-1}). Finally, the involvement of two photons in the generation of the blue emissions was confirmed by the quasi-quadratic dependence of the blue intensities with the pump power, as can be seen in the inset of Fig. 4, which shows a slope of about 1.7.

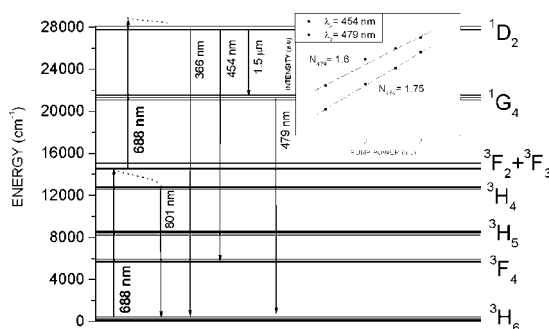


Fig. 4. Up-conversion process for the generation of blue emissions after pumping at 688 nm.

We analyzed the lifetime of the 1D_2 , 1G_4 and 3H_4 energy levels and the emission intensity of the corresponding emissions at 454, 479 and 801 nm as a function of dopant concentration and temperature. We found that the lifetime of the 1D_2 state was around 4 μ s and that this decreased slightly as the concentration increased. However, we also found that the lifetimes of the 1G_4 and 3H_4 states were strongly influenced by the thulium concentration, which was as expected because of the concentration quenching between thulium ions with efficient cross-relaxation mechanisms [16,17], see Table 2. Temperature did not affect the lifetime. The emission intensity was strongly affected by thulium concentration and temperature. As an example, Fig. 3 shows the 10 K emission spectra of the $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ and $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ transitions (3% sample) and $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ transition (0.1% sample). We used a different vertical scale for each spectrum because of the different intensity of the emissions. At 10 K, the 366, 454 and 801 nm emissions were much more intense than at RT. The 479 nm emission while more intense at 10 K, was much less intense than the 366, 454 and 801 nm emissions. As we can see in Fig. 4, the 479 nm emission was strongly related to the 1.5 μ m emission. We found that the emission intensities of the $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ and $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ transitions had the same tendency as a function of the temperature i.e., both signals decreased monotonically as the temperature increased, see Fig. 5.

Table 2
Experimental decay times of the 1G_4 and 3H_4 energy levels of Tm^{3+} in KGW single crystals as a function of thulium concentration [Tm^{3+}]

[Tm^{3+}]	0.1%	1%	3%	5%	7.5%	10%
$\tau(^1G_4(\mu s))$	127	115	68	30	14	7
$\tau(^3H_4(\mu s))$	242	175	94	41	20	8

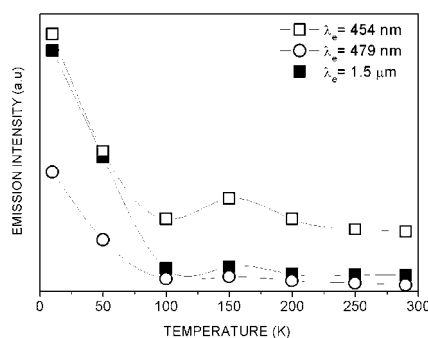


Fig. 5. Temperature dependence of the 454, 479 and 1500 nm emissions intensity for a 3% sample under 688 nm excitation.

This confirmed that the $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ transition populated the 1G_4 level more efficiently than the cross-relaxation mechanisms. The intensity of

these emissions was maximum for a sample with 3% of thulium concentration. This was due to the increase in thulium concentration, but higher thulium concentrations led to quenching phenomena, and this reduced the emission intensity.

4. Conclusions

In conclusion we proposed an up-conversion scheme generating blue emissions of Tm^{3+} in KGW, based on the successive absorption of two photons at 688 nm. From low-temperature emission measurements, we determined the splitting of ground state of thulium in KGW. We found that the 454 nm emission was much more intense than that of the 479 nm emission at all dopant concentrations and temperatures. The intensity of both emissions decreased with increasing temperature and showed a maximum at 3% sample concentration.

Acknowledgements

We acknowledge financial support from CICYT under Projects MAT2002-04603-C05-03, FiT-070000-2001-477 and FiT-070000-2002-461, and from CIRIT under Project 2001SGR00317. We also acknowledge financial support from MONOCROM S. L. We are grateful to S.C.T. of the University of Barcelona (U.B.) for the EPMA measurements.

References

- [1] T. Herbert, R. Wannemacher, R.M. MacFarlane, W. Lenth, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2592.
- [2] E.B. Mejia, A.N. Starodumov, Y.O. Barmenkov, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1540.
- [3] A.P. Otto, K.S. Brewer, A.J. Silversmith, *J. Non-Cryst. Sol.* 265 (2000) 176.
- [4] M.J.V. Bell, D.F. De Sousa, S.L. De Oliveira, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, L.A.O. Nunes, *J. Phys. Condens. Matt.* 14 (2002) 5651.
- [5] N. Garnier, R. Moncorge, H. Manaa, E. Descroix, P. Laporte, Y. Guyot, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4323.
- [6] J.J. Ju, T.Y. Kwon, S.I. Yun, M. Cha, H.J. Seo, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1358.
- [7] R.C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, AIP Press, New York, 1998.
- [8] A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: physical processes and operating schemes*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [9] P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M. Bursukova, M.C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov, F. Díaz, *Appl. Phys. B* 74 (2002) 185.
- [10] I.R. Martín, C. Goutaudier, S. Guy, Y. Guyot, G. Boulon, M.T. Cohen-Adad, M.F. Joubert, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7252.
- [11] M.P. Hehlen, A. Kuditcher, A.L. Lenef, H. Ni, Q. Shu, S.C. Rand, J. Rai, S. Rai, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1116.
- [12] M.C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, X. Solans, C. Zaldo, F. Díaz, M. Aguiló, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 1.
- [13] M.C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, G. Boulon, A. Brenier, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144304.
- [14] T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko, R.C. Powell, *Opt. Mat.* 11 (1999) 307.
- [15] W.S. Tsang, W.M. Yu, C.L. Mak, W.L. Tsui, K.H. Wong, H.K. Hui, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 1871.
- [16] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, G. Dominiak Dzik, J. Zawadzka, M. Berkowski, J. Fink Finowicki, M. Baba, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 199.
- [17] M.F. Joubert, S. Guy, S. Cuerq, P.A. Tanner, *J. Lumin.* 75 (1997) 287.

1.48 and 1.84 μm thulium emissions in monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals

F. Güell, Jna. Gavaldà, R. Solé, M. Aguiló, and F. Díaz

Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, 43005 Tarragona, Spain

M. Galan

Monocrom SL, Poligon Industrial Les Roquetes, Nau 1, 08800 Vilanova i la Geltrú, Barcelona, Spain

J. Massons^{a)}

Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Universitat Rovira i Virgili, 43005 Tarragona, Spain

(Received 14 August 2003; accepted 27 October 2003)

By exciting at 788 nm, we have characterized the near infrared emissions of trivalent thulium ions in monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals at 1.48 and 1.84 μm as a function of dopant concentration from 0.1% to 10% and temperature from 10 K to room temperature. We used the reciprocity method to calculate the maximum emission cross-section of $3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1.838 μm for the polarization parallel to the N_m principal optical direction. These results agrees well with the experimental data. Experimental decay times of the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ and ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transitions have been measured as a function of thulium concentration. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1633985]

I. INTRODUCTION

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals (hereafter KGW) are very attractive materials as laser hosts. Their monoclinic structure provides an appreciable optical anisotropy suitable for obtaining polarized laser radiation. They are easily grown and Gd^{3+} can be efficiently substituted by Tm^{3+} ions.¹ Thulium lasers are sources of light in the near infrared region, around 1.5 μm , on the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ transition, which is very interesting for telecommunications purposes, and around 1.8 μm , on the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition, which is used in remote sensing of the atmosphere (LIDAR devices) and in developing medical laser technologies. Interest in thulium-doped crystals is motivated by progress in powerful, well-developed AlGaAs laser diodes, which are well suited for optical pumping at around 800 nm into the ${}^3\text{H}_4$ energy level of thulium ions.

The 1.5 μm transition takes place between the ${}^3\text{H}_4$ and the ${}^3\text{F}_4$ excited energy levels of thulium. This transition is self-terminating because the lifetime of the ${}^3\text{F}_4$ terminal level is longer than that of the ${}^3\text{H}_4$ emitting level.^{2,3} This creates a detrimental bottlenecking effect because it is difficult to achieve the population inversion between the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{F}_4$ states without depopulating the lower state. On the other hand, this transition has two competitive transitions, the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition, around 800 nm, and the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ transition, around 2.3 μm . Both situations are complicating the realization of a highly efficient optical amplification at 1.5 μm . In 1983, Antipenko *et al.*⁴ demonstrated for the first time laser oscillations from the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ transition in BaYb_2F_8 and LiYbF_4 single crystals.

The 1.8 μm transition occurs between the lowest excited state ${}^3\text{F}_4$ and the ground state ${}^3\text{H}_6$ of thulium ions. The first

report of continuous wave room temperature (hereafter RT) laser operation of the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition of Tm^{3+} , pumped by 785 nm laser diode, was in YAG by Kintz *et al.*⁵ in 1988. However, the narrow absorption band of thulium in YAG (and YLF) made diode pumping difficult. This laser operation was also achieved in monoclinic tungstates, in two sensitized compounds $\text{KY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and $\text{KGW}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ single crystals at 1.92 and 1.93 μm , respectively, by Kaminskii *et al.*⁶ in 1997 at cryogenic temperatures (110 K), and in thulium-doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ single crystals at 1.95 μm , by Bagaev *et al.*⁷ in 2000 at RT. They found that the thulium concentration must be high enough to ensure efficient pumping, but low enough to minimize concentration quenching effects due to cross-relaxation type (${}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$) and nonradiative energy transfer between active ions.

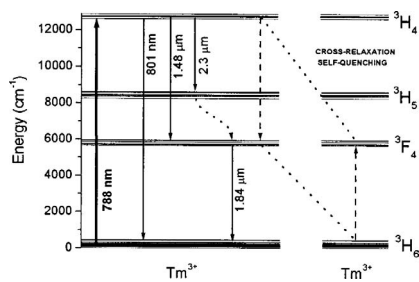
Thulium ions present another near infrared emission around 2.3 μm , on the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ transition, for which laser action has already been achieved.⁸ This wavelength has applications in gas detection, medicine and remote sensing.

In this paper, we have characterized the near infrared emissions at 1.48 and 1.84 μm of thulium-doped KGW single crystals by pumping at 788 nm. We analyzed luminescence as a function of thulium concentration and temperature. The reciprocity method has been used to calculate the 1.84 μm emission cross-section from the absorption cross-section and compared with the experimental results. The decay times corresponding to the emitting levels ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{F}_4$ were measured at several thulium concentrations.

II. EXPERIMENTAL

The single crystals were grown by the top-seeded-solution growth (TSSG) slow-cooling technique.⁹ Electron probe micro analysis (EPMA) results showed that the dopant concentrations of the samples were 6.9×10^{19} , 16.1×10^{19} ,

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: massons@correu.urv.es

FIG. 1. Partial energy level diagram of Tm^{3+} -doped KGW single crystals.

25.7×10^{19} , 37.8×10^{19} , and 55.0×10^{19} at/cm^3 , which correspond to molar percentages of Tm_2O_3 substituting Gd_2O_3 in the solution of 1%, 3%, 5%, 7.5%, and 10%, respectively. We also obtained single crystals with 0.1% but the detection limit of EPMA is above this concentration.

For the absorption and emission experiments, the sample was a prism of $\text{KGd}_{0.974}\text{Tm}_{0.026}(\text{WO}_4)_2$ with a thulium concentration of 16.1×10^{19} at/cm^3 (3% in the solution), because this provided enough signal-to-noise ratio without saturating the detector. We cut and polished the prism with the faces perpendicular to the three principal optical directions, to a thickness of 1.11 mm for the N_p and N_m , and 1.47 mm for the N_g . Optical absorption spectra were measured with a VARIAN CARY-5E-UV-VIS-NIR 500Scan Spectrophotometer. Emission spectra were obtained with an Optical Parametrical Oscillator, VEGA 100, pumped by the third harmonic of a Q-switched YAG:Nd laser (pulse duration: 7 ns, repetition rate: 10 Hz), SAGA 120, from B.M. Industries. Fluorescence was dispersed through a HR460 Jobin Yvon-Spex monochromator (focal length: 460 mm, $f/5.3$, spectral resolution: 0.05 nm). The gratings used were a 600 grooves/mm grating blazed at 1 μm and a 300 grooves/mm grating blazed at 2 μm . The detectors applied were Hamamatsu: R5509-72 NIR photomultiplier, G5832-03 InGaAs PIN photodiode, and a P5968-100 InSb photovoltaic. These were connected to a Perkin Elmer 7265DSP lock-in amplifier. Lifetime measurements were taken at various thulium concentrations. Time decay curves were recorded using a Tektronix TDS-714 digital oscilloscope. For low temperature emission measurements, the samples were mounted into a closed cycle helium cryostat OXFORD CCC1104.

III. LUMINESCENCE RESULTS

For the luminescence studies, we recorded excitation spectra monitoring 1.48 μm while exciting the $^3\text{H}_4$ energy level between 760 and 820 nm. The maximum emission intensity was obtained by pumping at 788 nm. At this pump wavelength, the electronic population was excited from the ground state $^3\text{H}_6$ to the $^3\text{H}_4$ energy level, as illustrated in Fig. 1. The $^3\text{H}_4$ energy level relaxes to the three lower states $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_4$ and $^3\text{H}_5$, generating the 801 nm, 1.48 μm and 2.3 μm emissions, respectively. The $^3\text{H}_5$ energy level is rapidly de-

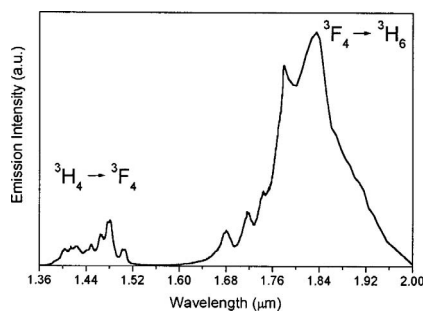
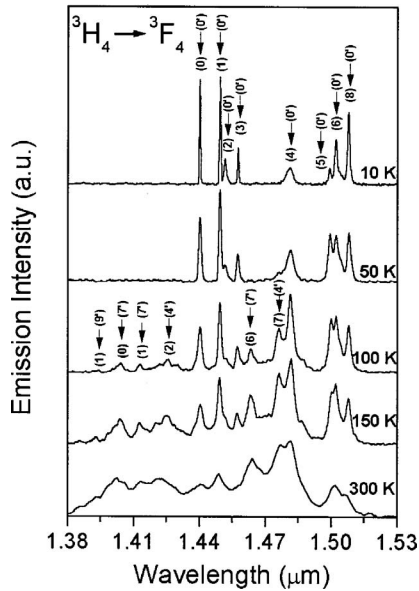


FIG. 2. Room temperature near infrared emissions spectrum of a 3% thulium-doped KGW sample by exciting at 788 nm.

populated by multiphonon processes to the $^3\text{F}_4$ state, which radiatively decays to the $^3\text{H}_6$ ground state, generating the 1.84 μm emission. We observed no radiative emission from the $^3\text{H}_5$ energy level. The $^3\text{F}_4$ energy level is also populated via cross-relaxation mechanisms through the phonon-assisted self-quenching process $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ (see Fig. 1). The effectivity of this quenching process increases with higher thulium concentrations. Note that we have two steady-state population inversions on the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ and $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transitions.

We found that the intensity of these emissions was strongly affected by the concentration of thulium. Maximum emission intensity was in samples containing 3% thulium. The increase in emission intensity due to increases in the thulium concentration was limited by quenching phenomena. Figure 2 shows the RT emission spectra for a 3% sample of the 1.48 and 1.84 μm emissions, corresponding to the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ and $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transitions, respectively, after pumping at 788 nm. At thulium concentrations from 1% to 10%, the 1.84 μm emission intensity was stronger than the 1.48 μm emission intensity, while at 0.1% it is the opposite. This can be explained because of the $^3\text{F}_4$ state is highly affected by cross-relaxation mechanisms ($^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$), which favored the $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition.

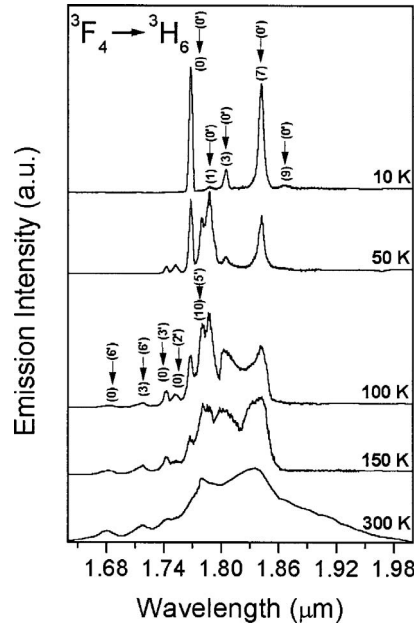
Moreover, we analyzed the evolution with temperature of these emission channels. From the low temperature spectra we corroborated the corresponding energies of the Stark sublevels of the $^3\text{F}_4$ and $^3\text{H}_6$ states obtained in previous studies.^{11,12} Figure 3 shows the temperature dependency of the 1.48 μm emission spectrum from 10 K to RT. We labeled the n Stark levels, increasing from 0 to n in energy, n' for the upper level and n for the lower level. At 10 K the spectrum shows eight peaks at 1.440, 1.450, 1.452, 1.457, 1.482, 1.500, 1.502 and 1.508 μm , which correspond to the electronic transitions $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(0)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(1)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(2)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(3)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(4)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(5)$, $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(6)$ and $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(8)$, respectively. The emission peak between $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(7)$ overlaps the $^3\text{H}_4(0') \rightarrow ^3\text{F}_4(6)$ transition and is located at 1.504 μm . We observed that the emission intensities de-

FIG. 3. Temperature evolution of the 1.48 μm emission of thulium in KGW.

creased when the temperature increased. This is due to the thermal population of the sublevels, so at 100 K some new peaks appeared that corresponded to the electronic transitions ${}^3\text{H}_4(9') \rightarrow {}^3\text{F}_4(1)$, ${}^3\text{H}_4(7') \rightarrow {}^3\text{F}_4(0)$, ${}^3\text{H}_4(7') \rightarrow {}^3\text{F}_4(1)$, ${}^3\text{H}_4(4') \rightarrow {}^3\text{F}_4(2)$, ${}^3\text{H}_4(7') \rightarrow {}^3\text{F}_4(6)$ and ${}^3\text{H}_4(4') \rightarrow {}^3\text{F}_4(7)$, which were located at 1.393, 1.404, 1.413, 1.425, 1.463 and 1.476 μm , respectively. In Fig. 4 we present the temperature evolution from 10 K to RT of the 1.84 μm emission. We observed five peaks at 1.770, 1.791, 1.808, 1.842 and 1.869 μm at 10 K, which correspond to the electronic transitions ${}^3\text{F}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(0)$, ${}^3\text{F}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(1)$, ${}^3\text{F}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(3)$, ${}^3\text{F}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(7)$ and ${}^3\text{F}_4(0') \rightarrow {}^3\text{H}_6(9)$, respectively. These Stark sublevels of the ground state ${}^3\text{H}_6$ are located at 0, 69, 119, 223 and 300 cm^{-1} , respectively. The thermal behavior of the 1.84 μm emission is similar to that of the 1.48 μm emission. At 100 K new peaks appeared at 1.684, 1.718, 1.744, 1.753 and 1.781 μm , corresponding to the ${}^3\text{F}_4(6') \rightarrow {}^3\text{H}_6(0)$, ${}^3\text{F}_4(6') \rightarrow {}^3\text{H}_6(3)$, ${}^3\text{F}_4(3') \rightarrow {}^3\text{H}_6(0)$, ${}^3\text{F}_4(2') \rightarrow {}^3\text{H}_6(0)$ and ${}^3\text{F}_4(5') \rightarrow {}^3\text{H}_6(10)$ transitions, respectively.

To quantify the 1.84 μm emission, we used the reciprocity method (RM)¹³ to determine the emission cross-section of the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition. The emission cross-section (σ_{em}) is calculated from the absorption cross-section (σ_{abs}) and the splitting of the energy levels using the following equation:

$$\sigma_{em}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_{ZL} - h\nu)}{k_B T}\right], \quad (1)$$

FIG. 4. Temperature evolution of the 1.84 μm emission of thulium in KGW.

where Z_l and Z_u are the partition functions, and E_{Zl} is the zero-line or energy separation between the lowest energy sublevels of the ground state (lower) and the first excited state (upper), respectively. The partition functions are calculated from

$$Z = \sum_k d_k \exp\left[\frac{-E_k}{k_B T}\right], \quad (2)$$

where d_k and the E_k are the degeneracies and the energies, respectively, of each sublevel of the upper and lower energy levels involved. In our case the ratio Z_l/Z_u was 1.21 and E_{Zl} was 5651 cm^{-1} . Figure 5 shows the calculated emission and experimental absorption cross-section for the three polarizations of the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition at RT in the 1.55–2.00 μm range. The maximum emission cross-sections are $3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ for the polarization parallel to the N_m principal optical direction at 1.838 μm and $1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ for the polarization parallel to the N_p principal optical direction at 1.756 μm . Figure 5 shows that these spectra exhibit the characteristic optical anisotropy of the host KGW, where the spectrum for the $E \parallel N_m$ polarization is the most intense resulting in the highest possibility to obtain polarized stimulated emission. Figure 6 compares the experimental unpolarized 1.84 μm emission at RT with the spectrum calculated with the reciprocity method, taking into account the unpolar-

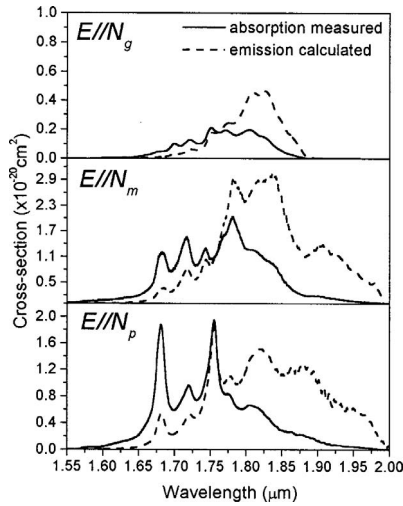


FIG. 5. Calculated emission cross-section at RT for the three polarizations of the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition by the reciprocity method.

ized absorption spectrum at RT. We rescaled the experimental spectrum to match the calculated spectra and compare its shape. There is good agreement between them, but the peak that appears in the calculated emission spectrum around $1.9 \mu\text{m}$ was not found experimentally. It was produced by the numerical method that amplifies the absorption spectrum at long wavelengths. These absorption and emission cross-section spectra will be useful for designing and modeling CW and pulsed lasers. In Table I we report a bibliographic study and our results of the emission cross-section of the

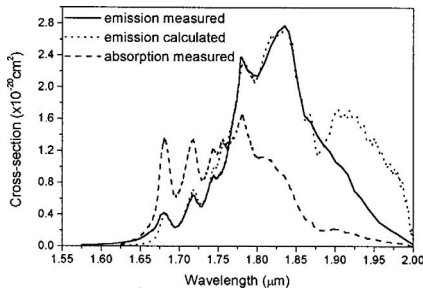


FIG. 6. Comparison of the unpolarized emission cross-section calculated by the reciprocity method and the experimental emission spectrum obtained at RT of the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition.

TABLE I. Summary of some published values of the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ emission cross-section and radiative lifetime of the 3F_4 state in different hosts.

Host:[Tm ³⁺]	$\sigma_{em}(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau({}^3F_4)(\mu\text{s})$	Reference
KGd(WO ₄) ₂ :Tm (3%)	3.0	1760	
KY(WO ₄) ₂ :Tm (15%)	1.90	1470	7
YVO ₄ :Tm (5%)	1.60	800	15
YAlO ₃ :Tm (6%)	0.50	12000	16
KY ₃ F ₁₀ :Tm (1%)	0.40	15400	17
SrGdGa ₃ O ₇ :Tm (3%)	0.39	4700	18
LiYF ₄ :Tm (1%)	0.33	13000	19
LaF ₃ :Tm (0.1%)	0.25	11000	19
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tm (1%)	0.22	8500	19

${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ thulium transition obtained in other hosts. As can be seen in Table I, the emission cross-section of thulium in KGW is higher than in the other crystals.

The ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition corresponds to a quasi-three-level laser scheme in which the lower level is thermally populated at RT. This results in considerable reabsorption and an increased threshold for laser operation. Reducing reabsorption and maintaining efficient absorption of the pump light is one of the key issues in the design of thulium-doped laser systems on this transition. The reabsorption processes of the $1.84 \mu\text{m}$ emission by resonant transitions occurs when absorption and emission overlapping is important. As a first approximation, the threshold for light amplification is achieved when the emitted light counterbalances the absorption losses. If β is the population inversion rate, this condition can be described as $\sigma_{gain} = \beta \cdot \sigma_{em} - (1 - \beta) \cdot \sigma_{abs}$, where σ_{gain} is the effective emission cross-section. Figures 7 and 8 show this condition for $E//N_m$ and $E//N_p$ polarizations in the $1.55\text{--}2.0 \mu\text{m}$ spectral region for the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition. The population inversion rate needed to achieve amplification is expected to be higher than 0.05. For a population inversion level of 0.2, the gain is produced in the $1.85\text{--}2.0 \mu\text{m}$ region. The higher energy limit of this interval increased when the population inversion level was increased, reaching up to $1.75 \mu\text{m}$ for a population inversion level of 0.5. For this level the maximum gain cross-section value was $1.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at $1.84 \mu\text{m}$ for $E//N_m$ and $0.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at

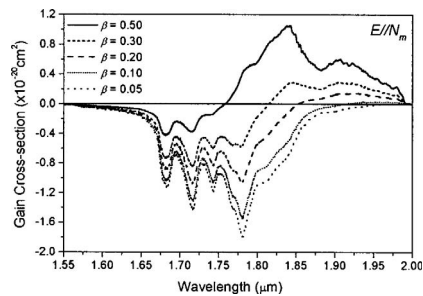


FIG. 7. Gain cross-section of the $1.84 \mu\text{m}$ emission at RT for the $E//N_m$ polarization at several inversion population rates.

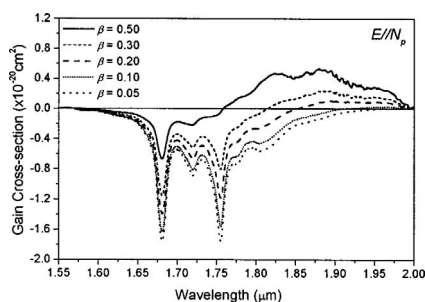


FIG. 8. Gain cross-section of the 1.84 μm emission at RT for the $E||N_p$ polarization at several inversion population rates.

1.88 μm for $E||N_p$. At this point we expect to find light amplification in future laser experiments for this emission.

Finally, we investigated the fluorescence dynamics of the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ emitting levels as a function of thulium concentration ranging from 0.1% to 10%. The experimental lifetime of the $^3\text{H}_4$ state decreased strongly as the thulium concentration increased (see Table II). This is explained by the very efficient energy transfer mechanisms between thulium ions. At higher thulium concentrations the quenching phenomenon takes place because the Tm-Tm distances decrease. In contrast to the $^3\text{H}_4$ relaxation, the decay times of the transition from the $^3\text{F}_4$ level were constant for all thulium concentrations (see Table II). The fact that the lifetime of the $^3\text{F}_4$ state does not depend on the concentration of thulium is due to two different mechanisms. The first one is the reabsorption effect, or the so-called self-trapping¹⁴ process between $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ resonant transitions that produces radiative energy transfer between thulium ions, and the second is a repopulation of the emitting level via the $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ self-quenching cross-relaxation mechanism. This transfer is phonon-assisted since the energy gaps $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 = 6629 \text{ cm}^{-1}$ and $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 = 5963 \text{ cm}^{-1}$ are slightly different. The lifetime of the $^3\text{F}_4$ state is of the order of milliseconds because it is depopulated to the ground state $^3\text{H}_6$ by predominantly radiative decay. So the $^3\text{F}_4$ state is the storage reservoir and is interesting for laser operation because of its long lifetime. On the other hand, for the 1.48 μm transition, the lifetime of the $^3\text{F}_4$ terminal level is higher than that of the

TABLE II. Experimental decay times of the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ energy levels of Tm^{3+} in KGW single crystals as a function of thulium concentration $[\text{Tm}^{3+}]$.

$[\text{Tm}^{3+}]$	0.1%	1%	3%	5%	7.5%	10%
$\tau(^3\text{H}_4(\mu\text{s}))$	242	175	94	41	20	8
$\tau(^3\text{F}_4(\mu\text{s}))$...	1710	1760	1690	1570	1530

initial level. Such a long lifetime compared to that of the $^3\text{H}_4$ level makes the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ transition self-terminating.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we studied the emission spectra for the 1.48 and 1.84 μm near infrared emissions pumping at 788 nm. From the polarized RT optical absorption measurements we calculated the stimulated emission cross-section using the reciprocity method. The maximum emission cross-sections are $3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1.838 μm and $1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1.756 μm for the polarization parallel to the N_m and N_p principal optical directions, respectively. We were therefore able to calculate the optical gain for several population inversion rates and determine the spectral region in which light amplification is possible for future laser experiments using this material for infrared emissions. From the gain versus wavelength, we found a tunability range of more than 300 nm for the $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition. The very long lifetime of the $^3\text{F}_4$ energy level of thulium in KGW shows that easy population inversion is expected. This is needed for generating laser radiation. Our promising results encourage us to continue our research into the laser action of thulium in KGW for the 1.84 μm emission.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support from CICYT under Project Nos. MAT2002-04603-C05-03, FiT-070000-2001-477 and FiT-070000-2002-461, and from CIRIT under Project No. 2001SGR00317. We also acknowledge financial support from MONOCROM S. L.

- M. C. Pujol, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, V. Nikolov, and C. Zaldo, *J. Mater. Res.* **14**, 3739 (1999).
- R. C. Stoneman and L. Esterowitz, *Opt. Lett.* **16**(4), 232 (1991).
- E. R. Taylor, L. N. Ng, N. P. Sessions, and H. Buerger, *J. Appl. Phys.* **92**, 112 (2002).
- B. M. Antipenko, A. A. Mak, O. B. Raba, K. B. Seiranyan, and T. V. Uvarova, *Sov. J. Quantum Electron.* **13**(4), 558 (1983).
- G. J. Kintz, R. Allen, and L. Esterowitz, Technical Digest, CLEO'88, OSA paper FB-2 (1988).
- A. A. Kaminskii, L. Li, A. V. Butashin, V. S. Mironov, A. A. Pavlyuk, S. N. Bagayev, and K. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **36**, L109 (1997).
- S. N. Bagayev, S. M. Vatnik, A. P. Maiorov, A. A. Pavlyuk, and D. V. Plakushchev, *Quantum Electron.* **30**(4), 310 (2000).
- V. Sudesh and J. A. Piper, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**, 879 (2000).
- M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, and C. Zaldo, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **13**, 33 (1999).
- A. Brenier, C. Pedrini, B. Moine, J. L. Adam, and C. Pledei, *Phys. Rev. B* **41**, 5364 (1990).
- F. Güell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Galan, and J. Massons, *Opt. Mat.* (accepted).
- F. Güell, X. Mateos, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, and J. Massons, *J. Lumin.* (accepted).
- D. E. McCumber, *Phys. Rev.* **136**, A954 (1964).
- L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. T. Cohen-Adad, and G. Boulon, *J. Alloys Compd.* **341**, 214 (2002).
- K. Ohta, H. Saito, and M. Obara, *J. Appl. Phys.* **73**, 3149 (1992).
- G. Rustad and K. Stenersen, *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 1645 (1996).
- A. Braud, P. Y. Tigreat, J. L. Doualan, and R. Moncorge, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **72**, 909 (2001).
- W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, G. Dominiak Dzik, J. Zawadzka, M. Berkowski, J. Fink Finowicki, and M. Baba, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **68**, 199 (1999).
- S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2619 (1992).

Efficient Tunable Laser Operation of Tm:KGd(WO₄)₂ in the Continuous-Wave Regime at Room Temperature

Valentin Petrov, Frank Güell, Jaume Massons, Josefina Gavalda, Rosa Maria Sole, Magdalena Aguilo, Francesc Diaz, and Uwe Griebner

Abstract—Tm:KGd(WO₄)₂ is studied as a three-level laser on the ³F₄ → ³H₆ transition and a tunable source in the 2-μm spectral range, operating at room temperature. An overall tunability extending from 1790 to 2042 nm is achieved with maximum output powers of 400 mW for an absorbed pump power of 1 W. Various doping levels, pump wavelengths and polarization configurations are compared and the advantages of the monoclinic double tungstates over other Tm-hosts are outlined.

Index Terms—Crystals, lasers, laser tuning, rare earth compounds, solid lasers, thulium, tungsten compounds.

I. INTRODUCTION

THULIUM-DOPED laser materials are emerging as very interesting active media for the 2-μm spectral region due to the possibility for diode pumping near 800 nm and the broad tunability. Potential applications lie in the fields of medicine, laser radar and atmosphere monitoring. The most intensively studied hosts, YAG and YLF, are well known optical materials with mature growth technology. YAG is a cubic crystal with good thermo-mechanical properties (see Table I) while YLF which is uniaxial can provide natural polarization of the laser radiation suppressing thermally induced birefringence. The relatively narrow and weak ³H₆ → ³H₄ absorption line of the Tm³⁺ ion in YAG and YLF is shifted, however, to shorter wavelengths in comparison to the ⁴I_{9/2} → ⁴F_{3/2}+²H_{9/2} line of the Nd³⁺ ion which poses severe requirements to the existing AlGaAs pump laser diodes. The uniaxial YVO₄ and GdVO₄ crystals developed later exhibit in general larger cross sections and broader linewidths as compared to YAG and YLF which is advantageous for *noncritical* diode laser pumping and mode-locking. When doped with Tm they provide the additional advantage of having the absorption line closer to 800 nm (797.5–799 nm [5], [6], [13]) which is better suited for commercially available AlGaAs laser diodes at room temperature. All these positive trends are even more pronounced in the monoclinic double tungstates which are

strongly anisotropic biaxial crystals with weaker concentration quenching effects. The latter, in combination with the large cross sections permits the use of relatively thin active elements which additionally reduces the requirements to the pumping source. The advantages of the monoclinic double tungstates for highly efficient, low threshold laser operation with diode pumping are well known in the case of Nd and Yb doping but so far only few laser studies were devoted to Tm-doped double tungstates. We note that the combination of broad fluorescence line, large emission cross section and relatively low upper level lifetime (Table I) is an unique advantage for future experiments on passive mode-locking with such lasers and the generation of femtosecond pulses by an all-solid state laser system tunable in the 2-μm spectral range. Tm-doped double tungstates have an absorption line centered at 800–802 nm [15], [25] with a broader longwave wing very suitable for diode pumping.

The first demonstration of Tm lasing on the ³F₄ → ³H₆ transition in monoclinic double tungstates was realized in 1997 with Xe-flash lamp pumping where Tm:KY(WO₄)₂ (Tm:KYW) and Tm:KGd(WO₄)₂ (Tm:KGdW) rods sensitized with Er³⁺ and Yb³⁺ operated at cryogenic temperatures and wavelengths of 1920 and 1930 nm, respectively [14]. Soon afterwards continuous-wave (CW) room-temperature operation of highly doped (15%) Tm:KYW was demonstrated with longitudinal Ti:sapphire laser pumping near 800 nm [15]. Codoping of Tm:KYW with Yb³⁺ for InGaAs diode pumping at 980 nm with subsequent excitation transfer was studied in [16] but laser experiments revealed no practical advantages as compared to direct ≈ 800 nm pumping by AlGaAs diodes [21]. Passive Q-switching and Raman self-conversion to 2365 nm has also been demonstrated in such lasers [22]. The Tm³⁺ ion in KYW or in KYb_{0.5}Y_{0.43}Tm_{0.07}(WO₄)₂ can be excited also at 1064 nm by a Nd:YAG laser through a photon avalanche process [23], [24] as previously realized in Tm:YAG.

KGdW which is isostructural to KYW provides also a strong anisotropy of the physical and optical properties. It was only recently that the spectroscopic properties relevant to laser operation were studied for flux grown Tm:KGdW by a part of the present authors [18], [19], [25] and also by others [20], [26]. While in [20], [26] only unpolarized spectra were presented, the systematic studies in [19] and [25] were performed in the orthogonal frame of the optical indicatrix. In the C2/c space group the lattice parameters of the monoclinic KGdW are $a = 1.0652(4)$ nm, $b = 1.0374(6)$ nm, $c = 0.7582(2)$ nm and $\beta = 130.80(2)^\circ$ with $Z = 4$. The N_D principal optical axis is parallel to the b crystallographic axis. The other principal optical axes N_B and N_m are in the a - c plane with the N_B axis at 21.5°

Manuscript received March 30, 2004; revised May 4, 2004. This work was supported in part by the EU-Commission LIMANS - mbi 000366-7 and Project DT-CRYS, in part by CICYT under Projects MAT2002-04603-C05-03, FIT-070000-2001-477, FIT-070000-2002-461, and FIT-070000-2003-661, and in part by CIRIT under Project 2001SGR00317

V. Petrov and U. Griebner are with Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, Berlin D-12489, Germany (e-mail: petrov@mbi-berlin.de).

F. Güell, J. Massons, J. Gavalda, R. M. Sole, M. Aguilo, and F. Diaz are with the Department Química Física i Inorgànica, Física i Cristal·lografia de Materials (FICMA), Universitat Rovira i Virgili, Tarragona E-43005, Catalunya, Spain.

Digital Object Identifier 10.1109/JQE.2004.833193

TABLE I
 PROPERTIES OF Tm-DOPED LASER CRYSTALS RELEVANT TO 2- μ M OPERATION, τ_R : CALCULATED RADIATIVE LIFETIME USING THE JUDD-OFELT (J-O) OR THE CROSS SECTION COMPARISON (C-S) METHODS, τ : MEASURED FLUORESCENCE DECAY TIME. CITATIONS IN THE LAST COLUMN REFER TO THE WHOLE LINE EXCEPT FOR THE FIRST COLUMN

Tm-host, k: thermal conductivity, ΔE : ground state splitting	σ_c : emission cross section [10 ⁻²⁰ cm ²]	λ_{ec} : emission wavelength [nm]	τ_r [ms]	τ [ms]	$\sigma_c \times \tau$ [10 ⁻²⁰ cm ² ms]	Tm-doping [Ref.]
Y₃Al₅O₁₂ (YAG) $\kappa=10.3\text{-}13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1] $\Delta E=580 \text{ cm}^{-1}$ [2]	0.22	2011	12.3 (C-S)	10.5	2.31	1% [2]
LiYF₄ (LYF) $\kappa=4.3\text{-}7.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1] $\Delta E=360 \text{ cm}^{-1}$ [2]	0.33 (E \perp c)	1902 (E \perp c)	11.9 (C-S)	15.6	5.15	1% [2]
	0.35 (E \parallel c)	1880 (E \parallel c)			5.46	
	0.24 (E \perp c)	1910 (E \perp c)	15.0 (C-S)	15.6	3.74	0.5% [28]
0.38 (E \parallel c)	1880 (E \parallel c)	-	-	5.93		
YVO₄ $\kappa=5.1\text{-}9.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [3,4,12] $\Delta E=332\text{-}367 \text{ cm}^{-1}$ [10]	2.7 (E \perp c)	1800	0.695 (J-O)	0.75-0.8	2.03-2.16	5% [5,6,7]*
	1.6 (E \parallel c)				1.2-1.28	
	-	-	1.29 (J-O)	1.03	-	1% [8,9]
	2.60 (E \parallel c)	1805	-	-	-	0.5% [3,4,10]
1.73 (E \perp c)	1804	1.165 (J-O)	-	-		
GdVO₄ $\kappa=9.7\text{-}12.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [11,12]	-	1830	-	0.93	-	2.5% [13]
KY(WO₄)₂ (KYW) $\kappa=3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [14]	1.9 (E in N _a -N _b)	1850	-	1.47	2.79	15% [15]
	2.8-3.8 (E \parallel a)	1820	0.99 (C-S)	1.25	3.5-4.75	3% [16]
KGd(WO₄)₂ (KGdW) $\kappa=2.6\text{-}3.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [17] $\Delta E=460 \text{ cm}^{-1}$ [18]	3.27 (E \parallel N _m)	1834	1.31 (C-S)	1.76	5.76	3% [19]
	1.64 (E \parallel N _a)**	1824**	-	-	2.89	this work
	1.56 (unpol)	1825	0.8 (J-O)	-	-	3.5% [20]

*It is suspected that the two polarizations were erroneously exchanged in [5,6] since the same authors obtained laser oscillation for π -polarization, but this could not be reliably checked, see more recent literature on Tm:YVO₄ [3,4,10].

**Emission wavelength and cross section correspond to the second maximum in Fig. 1.

from the c crystallographic axis in the clockwise direction. These three orthogonal axes are defined by the standard convention for the principal refractive indices: $n_p < n_m < n_g$. An updated value of the maximum emission cross section of $\sigma_c = 3.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1834 nm (Table I) was calculated now for polarization parallel to N_m by the reciprocity method from the absorption spectra presented in Fig. 1. The measured decay time τ of the upper laser level (3F_4) population was estimated to decrease from 1710 to only 1530 μs for Tm doping varying from 1 to 10% [19]. The radiative lifetime of 1.31 ms was calculated for Table I from the updated emission cross sections (cross section comparison method) which is equivalent to the requirement that the Fuechtbauer–Ladenburg and the reciprocity methods provide close results for the cross sections (the partition functions and zero-line energy used in the calculation can be found in [19]). This approach follows closely the strategy adopted in the review [2] for comparison of various Tm-hosts. The deviation of τ_r from the measured τ is a measure for the reliability of the spectroscopic data. Note that the shorter radiative upper level lifetime τ_r , calculated in [20] for a 3.5% Tm-doped KGdW (Table I) was derived from unpolarized spectral measurements by the Judd–Ofelt theory which was shown in [27] to be less accurate in the case of the Tm-ion. It is difficult to compare the results of [19] and those depicted in Fig. 1, to similar estimations in Tm:KYW because of the different methods and crystal orientations used. Thus, for instance, in [19] and in the present work the reciprocity method was used to calculate the emission cross section σ_c from the measured absorption. In contrast, in [15] the emission cross section (for unspecified polarization in the a - c plane of 15%-doped Tm:KYW, see Table I) was estimated following

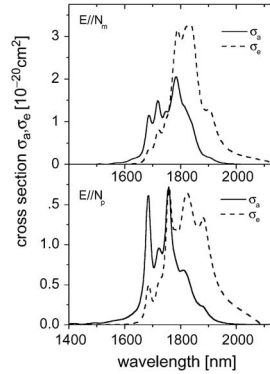


Fig. 1. Absorption cross sections σ_a corresponding to the $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ transition recorded for polarizations $E \parallel N_m$ and $E \parallel N_a$ (solid lines) with a 3% Tm-doped KGdW and emission cross sections σ_e (dashed lines) calculated by the reciprocity method.

the Fuechtbauer–Ladenburg method of calculating it from measured spectral density of the fluorescence and assuming $\tau_r = \tau$. It was shown in [16] that the Fuechtbauer–Ladenburg method results in larger ($\sigma_c = 3.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) maximum emission cross section for Tm:KYW than the reciprocity method ($\sigma_c = 2.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) which was used also by us. Having in mind the results in [19] and in Fig. 1, it can be suggested that this discrepancy is caused by overestimation of the

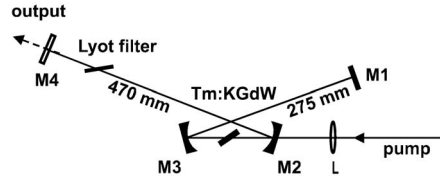


Fig. 2. Laser setup. L: $f = 70$ -mm AR-coated lens, M1: plane total reflector, M2-M3: RC = -100 -mm mirrors, M4: plane output coupler.

emission cross section when using the Fuechtbauer-Ladenburg method by assuming too low τ_r , which in turn is a consequence of the assumption of equal absorption cross sections for $E//a'$ and $E//b$ in [16]. When comparing Tm:KGdW to Tm:KYW it should be taken into account that the estimations in [16] were performed for a polarization $E//d'$, i.e., at $\approx 24^\circ$ (see [17]) from the N_m axis in the α - c plane (Table I). From the data in Table I and the inconsistencies in the literature outlined it can be concluded that the emission cross sections estimated for Tm:KGdW and $E//N_m$ in [19] and upgraded in Fig. 1 and Table I agree almost perfectly with those obtained in [16] by the same method for Tm:KYW. As for the upper level lifetime τ measured for Tm:KGdW in [19], it agrees very well with the value obtained in [15] for Tm:KYW. Therefore, the Tm-doped monoclinic tungstates turn out to possess the largest emission cross sections of all crystals included in Table I and, as can be seen for Tm:KGdW, exhibit larger ground state splitting than Tm:YVO₄ or Tm:YLF which is an important advantage in the three-level laser operation scheme.

In this work, we investigate the CW laser characteristics of Tm-doped KGdW at room temperature using a tunable pump source in order to compare both polarizations $E//N_m$ and $E//N_p$ with special emphasis on the tuning behavior for future passive mode-locking experiments. Note that for polarization parallel to the N_p axis the emission cross section is about six and three times lower than for polarization parallel to the N_m and N_p axes, respectively [19], and consequently such orientation is not attractive for laser operation.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND SAMPLE PARAMETERS

An astigmatically compensated X-type cavity with a total length of 85 cm (Fig. 2) was used in the present work in contrast to previous studies with Tm:KYW which relied on simple two-mirror resonators [14], [15], [21]–[22]. It allows easy insertion of tuning elements and also extension with mode-locking devices. Mirrors M1–M3 were highly reflecting (HR > 99.9%) from 1800 to 2075 nm and AR-coated on the rear side for high transmission from 780 to 1020 nm. In the studied tunability ranges, the used output couplers (OC) (M4 in Fig. 2) had transmissions of 4.8–5.6% ($T_{OC} = 5\%$), 2.75–3.5% ($T_{OC} = 3\%$), and 1.45–1.7% ($T_{OC} = 1.5\%$). As a pump source we employed a Ti:sapphire laser delivering an output power of more than 3 W when pumped with 20 W of an all-lines Ar-ion laser. In the position of the active element (Fig. 2), the pump spot had a gaussian waist of $w_p = 37 \mu\text{m}$. The Ti:sapphire laser was tunable by translating the slit positioned in the middle of a stan-

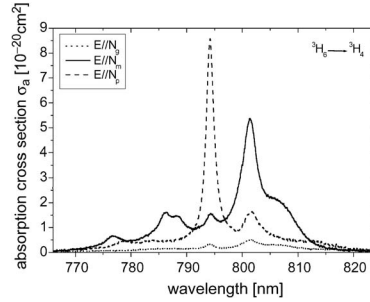


Fig. 3. Absorption cross section of Tm:KGdW for the ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ transition and the three polarizations.

dard four-prism sequence used for negative group velocity dispersion when operated in the mode-locking regime but it was applied here only in the CW mode of operation. The output linewidth was 0.3 nm but, without additional stabilization, slow wavelength fluctuations as large as 1 nm occurred.

Uncoated KGdW samples of 5%, 7.5%, and 10% mol of Tm₂O₃ substituting Gd₂O₃ in the solution were available for the present experiments whose exact composition is specified in [25]. They were grown with good optical quality at the Rovira i Virgili University, Tarragona, Spain. Without special cooling the 7.5% and 10% Tm-doped KGdW samples cracked at absorbed powers P_{abs} exceeding 1.5 and 1 W, respectively. The reasons for the fracture are still not well understood but they may be probably associated with the anisotropy in the thermal expansion [28]. That is why we restricted the present study to doping levels of 5% and 7.5% and absorbed powers of up to $P_{\text{abs}} \approx 1$ W. The three samples studied were (1) a $d = 1.71$ -mm-thick plate with 5% Tm-doping [$N = 2.57 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ Tm concentration corresponding to a stoichiometric composition of $\text{KGd}_{0.950}\text{Tm}_{0.041}(\text{WO}_4)_2$], cut and oriented for laser polarization parallel to N_m and propagation along the N_p axis, (2) a $d = 1.58$ -mm-thick plate of the same composition, cut and oriented for laser polarization parallel to N_p and propagation along the N_m axis, and (3) a $d = 1.92$ -mm-thick plate with 7.5% Tm doping [$N = 3.78 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ Tm concentration corresponding to a stoichiometric composition of $\text{KGd}_{0.930}\text{Tm}_{0.061}(\text{WO}_4)_2$], cut and oriented for laser polarization parallel to N_m and propagation along the N_p axis.

The measured absorption cross sections for the ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ transition in Tm:KGdW are shown in Fig. 3 for the three polarizations. Efficient pumping for laser oscillation at the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition in a quasithree-level scheme can be achieved near 794 and 802 nm for $E//N_p$, and near 801.5 nm for $E//N_m$. With the present setup and at the maximum absorbed powers used, we observed relatively weak (as compared to the results with Tm:KYW [15]) saturation of the absorption (bleaching) which was strongest (about 20% transmission) in the case of 794-nm pumping of the 5% Tm-doped sample for $E//N_p$. The saturation effect is inversely proportional to the absorption cross section and we observed practically no

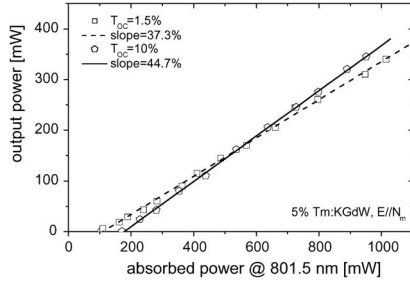


Fig. 4. Input-output characteristics of the 5% Tm:KGdW laser for polarization parallel to the N_m principal optical axis. See Fig. 7 for the oscillation wavelengths.

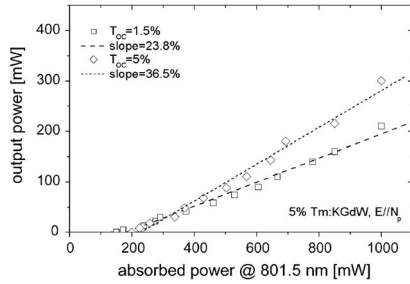


Fig. 5. Input-output characteristics of the 5% Tm:KGdW laser for polarization parallel to the N_p principal optical axis. See Fig. 8 for the oscillation wavelengths.

saturation for the same sample and polarization when pumping at 802 nm. Although in the case of $E//N_p$, the 794-nm absorption line is much stronger (Fig. 3) we concentrated more on the 802-nm absorption line because it is broader and more suitable for diode pumping. Note that in the case $E//N_m$, the broad absorption line possesses an almost flat longwave arm which is ideal for AlGaAs laser diode pumping with reduced requirements for wavelength (temperature) stabilization.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 4 and 5 show the dependence of the laser output power on the absorbed pump power at 801.5 nm for the 5% Tm-doped KGdW samples cut for $E//N_m$ and $E//N_p$, respectively. For Fig. 4 ($E//N_m$) the threshold absorbed pump power was 70 mW ($T_{OC} = 1.5\%$) and 130 mW ($T_{OC} = 10\%$). The output couplers with $T_{OC} = 3\%$ and 5% provided similar results with slope efficiencies equal to 41.5% and 43%, respectively. The maximum output power (400 mW) for $E//N_m$ and $P_{abs} = 1$ W (1.35 W of pump power in front of L in Fig. 2) was obtained with $T_{OC} = 3\%$ which is a representative figure for the additional resonator round trip losses. The corresponding pump efficiency with respect to the absorbed power (40%) is very close to the quantum efficiency limit (42%) for a

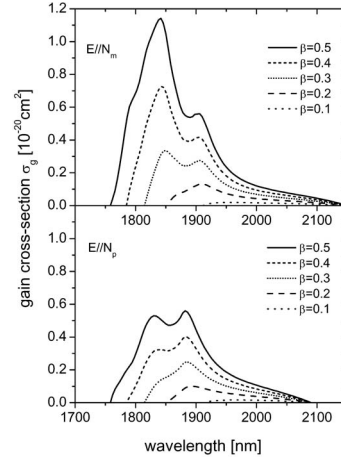


Fig. 6. Inversion dependent gain cross sections $\sigma_g = \beta\sigma_c - (1 - \beta)\sigma_a$ for polarization parallel to the N_m and N_p principal optical axes. The absorption (σ_a) and emission (σ_c) cross sections used are from Fig. 1.

lasing wavelength of 1924 nm if cross relaxation processes are neglected (otherwise the quantum efficiency limit amounts to 82%). While quantum efficiency close to 2 can be really expected at high doping levels [15] more quantitative estimations for Tm:KYW [16] and also for Tm:KGdW [19] show that the cross-relaxation self-quenching process for the 3H_4 state starts from Tm-concentrations exceeding 3% which means that for the present doping levels the quantum efficiency should have an intermediate value between 1 and 2. Both, thresholds and efficiencies achieved for $E//N_m$ in Fig. 4 are comparable to the results demonstrated previously with Tm:KYW [15], [21].

The output powers obtained for $E//N_p$, were in general lower (by 30% to 50% depending on T_{OC}). For Fig. 5 ($E//N_p$) the threshold absorbed pump power was 120 mW ($T_{OC} = 1.5\%$) and 180 mW ($T_{OC} = 5\%$). In addition to the data in Fig. 5, similar results were obtained for $T_{OC} = 3\%$ with a slope efficiency of 34%. It is the first time Tm-generation is obtained for $E//N_p$, in a monoclinic double tungstate. In all previous works [14], [15], [21], [22], the active elements were cut along the b -axis. The increased thresholds and the lower output powers indicate smaller gain cross section in the case $E//N_p$, as compared to $E//N_m$, as could be expected from spectroscopic studies [19]. The inversion dependent gain cross sections for both polarizations are plotted in Fig. 6 for several values of the parameter β corresponding to the ratio of the excited ions density to the total Tm-ion density. It can be seen that in general the gain for $E//N_m$ is higher.

While the incident pump power (in front of L in Fig. 2) necessary to achieve $P_{abs} = 1$ W was as high as 2 W for $E//N_p$, and a pump wavelength of 801.5 nm, this power could be reduced to 1.35 W for pumping at 794 nm. In terms of maximum output powers, thresholds and slope efficiencies, however, the

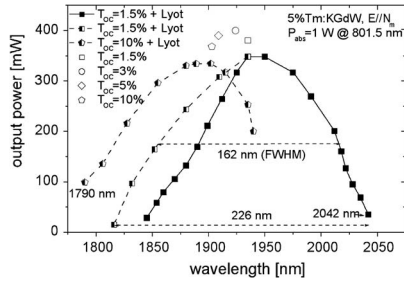


Fig. 7. Continuous tunability for $T_{OC} = 1.5\%$ (solid squares) and discrete tuning for $T_{OC} = 1.5\%$ (half-filled squares) and $T_{OC} = 10\%$ (half-filled pentagons) achieved with the 5% Tm:KGdW sample for $E//N_m$ and pumping at 801.5 nm. For comparison the generation wavelengths and output powers obtained without tuning element in the cavity are given for the four output couplers used (open symbols) and the same absorbed pump power $P_{abs} = 1$ W.

results at this pump wavelength were essentially the same with respect to their dependence on P_{abs} . The same is valid also for the 7.5% Tm-doped KGdW sample used for $E//N_m$ and pumped at 801.5 nm for which $P_{abs} = 1$ W was achieved at a pump power of 1.15 W incident on L (Fig. 2). Specifically, with the $T_{OC} = 5\%$ output coupler this sample provided a similar maximum output of 400 mW and a pump efficiency of 40% at $P_{abs} = 1$ W. No essential differences in the output characteristics of the laser could be observed for pumping at slightly longer wavelengths (e.g., at 806 nm), better suited for laser diodes, the basic dependence being again on P_{abs} .

In all cases discussed up to now, the laser linewidth was below our spectral resolution of 2 nm, achieved with a 60-cm monochromator, 600 l/mm grating and a PbS detector, but the laser wavelength was dependent on the sample, the orientation and the output coupler used. We attempted tuning by inserting a CaF₂ prism in the arm containing M1 (Fig. 2) or Lyot filters in the arm containing the output coupler M4. The prism with an apex angle of 69° was almost Brewster cut for 1900 nm and introduced only 10% reduction of the output power, however, its dispersion turned out to be insufficient for broad wavelength tuning. Note that flint type glasses on the other hand would introduce about 3% losses for a path of 10 mm at 1900 nm which makes them inappropriate for this laser.

We tried several Lyot filters (single and multiplate) but all of them were designed for operation in the visible and continuous tuning was difficult to achieve although their introduction into the cavity resulted also in $\approx 10\%$ reduction of the output power. The best performance was observed with a 3-mm-thick quartz plate (diameter of 20 mm) whose optical axis was at 60° to the surface (this plate is described in detail in [29]). Quasi-continuous tuning is shown in Fig. 7 for $T_{OC} = 1.5\%$ by the solid squares. Using different orders of the Lyot filter this tunability could be extended to shorter wavelengths and covered the 1816–2042 nm spectral range (half-filled squares in Fig. 7). The FWHM of 162 nm obtained for $T_{OC} = 1.5\%$ is in principle capable of supporting sub-50-fs pulses near 1950 nm if this laser could be mode-locked.

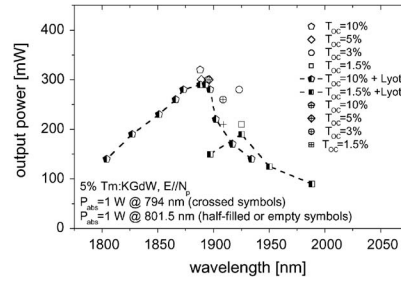


Fig. 8. Discrete tunability with the 5% Tm:KGdW sample for $E//N_P$, pumped at 801.5 nm achieved with $T_{OC} = 1.5\%$ (half-filled squares) and 10% (half-filled pentagons). For comparison the generation wavelengths and output powers obtained without tuning element in the cavity are given for the four output couplers used, the two pump wavelengths of 801.5 (open symbols) and 794 nm (crossed symbols), and the same absorbed pump power $P_{abs} = 1$ W.

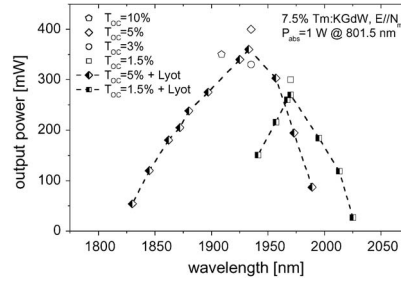


Fig. 9. Discrete tunability with the 7.5% Tm:KGdW sample for $E//N_m$, pumped at 801.5 nm achieved with $T_{OC} = 1.5\%$ (half-filled squares) and 5% (half-filled diamonds). For comparison the generation wavelengths and output powers obtained without tuning element in the cavity are given for the four output couplers used (open symbols) and the same absorbed pump power $P_{abs} = 1$ W.

As can be seen from Fig. 7 without the Lyot filter the laser wavelength continuously decreased with increasing the output coupling. Tuning in the case of $T_{OC} = 10\%$ extended then the wavelength range down to 1790 nm at shorter wavelengths. Thus the output coupler had an essential influence on the tuning range achieved. Similar effects were observed also with the 5% Tm-doped sample cut for $E//N_P$ polarization (Fig. 8) and the 7.5% Tm-doped sample used at $E//N_m$ (Fig. 9). In both cases the wavelength exhibited jumps when exchanging the four output couplers. The reasons for these jumps can be traced back to the multiple minima in the wavelength dependence of the gain. While the gain cross section calculated in Fig. 6 can serve as a first approximation it does not take into account actual sample parameters.

We observed practically no change of the lasing wavelength from threshold up to the maximum output power for the 5%-doped sample and $E//N_m$. For the 5%-doped sample cut for $E//N_P$ only slight increase of the wavelength was observed reaching about 5 nm at maximum power

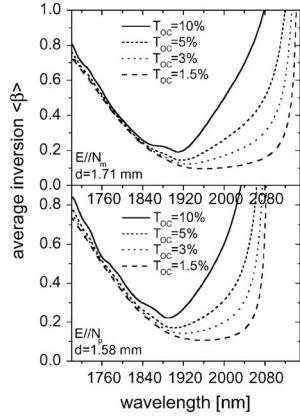


Fig. 10. Wavelength dependence of the average inversion $\langle\beta\rangle$ necessary to achieve threshold for the 5% Tm-doped KGdW samples with length d and different output couplers (T_{OC}).

for $T_{OC} = 10\%$. That is why it is justified to consider the wavelength dependence at threshold by equalizing the round trip losses (T_{OC}) to the double pass gain. In contrast to the calculation of the gain cross section in Fig. 6 this allows an average inversion $\langle\beta\rangle = (1/d) \int_0^d \beta(z) dz$ necessary to achieve the threshold for a sample thickness d and Tm-ion density N to be estimated. In Fig. 10 the resulting $\langle\beta\rangle = (2\sigma_a N d - \ln(1 - T_{OC})) / (2N d (\sigma_a + \sigma_c))$ is plotted for the two samples with $N = 2.57 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ Tm-concentration. While exact quantitative conclusions are difficult because additional losses are not accounted for (wavelength changes with T_{OC} make this impossible) two qualitative trends are seen in Fig. 10 that agree with our experimental observations. The wavelength jumps occur for both polarizations to shorter wavelengths when increasing T_{OC} and the wavelengths corresponding to minimum threshold at large T_{OC} are shorter for $E//N_P$ than for $E//N_m$.

In the case of $E//N_P$ (Fig. 8), the tunability range is shifted to shorter wavelengths and similar results as those depicted were obtained when pumping at 794 nm. As in the case of Fig. 7 the lower limit for the wavelength tuning was set unfortunately by the Lyot filter and not by the active medium itself. The similar output powers and tuning results obtained with the 7.5% Tm-doped sample (Fig. 9) indicate that there is no substantial quenching at this doping level in accordance with the fluorescence decay measurements [19].

The wavelength variations with the output coupling described just above preclude an accurate estimation of the total resonator losses. It is thus difficult to estimate the resonant (reabsorption) losses in the Tm:KGdW crystals because of the quasithree level system. On the other hand estimations of the nonresonant losses (by absorption or calorimetric methods) are still not available for the samples under investigation.

In the only work where tuning with Tm:KYW has been previously reported [21], with similar doping level and output coupling, the wavelength range from 1850 to 2004 nm could be covered. We extended this tuning range in the present work by ≈ 100 nm using the isostructural Tm:KGdW while the power levels achieved in the tuning mode exceed those from [21] about 8 times. It can be expected that with a more suitable Lyot filter and different cavity mirrors the tunability could be extended to below 1800 nm.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we studied the potential of Tm:KGdW as a tunable 2- μm CW laser at room temperature. Besides the advantages in comparison to Tm:YAG or Tm:YLF outlined in the Introduction, it can be added that the tuning range is not only broader but also complementary to Tm:YAG and Tm:YLF at shorter wavelengths. The bandwidths supported by Tm:KGdW are pretty large so that mode-locking with passive methods (e.g., semiconductor saturable absorber) seems very promising. This should be possible by utilizing the same setup without additional cooling since the intracavity powers demonstrated (> 25 W) are already very high. We are not aware of any CW passive mode-locking demonstration in any Tm-doped bulk medium up to now.

The further extension of the present results to yet higher output powers, is related on the other hand to the efficient heat removal from the active volume by a proper crystal holding construction. Note that the lower thermal conductivity of KGdW (see Table I) makes such materials predestined for highly efficient lasers in the low and medium (10 W) power regime. While the sample thickness used in the present work could be advantageous for utilizing the Kerr-effect self-mode-locking mechanism, thinner samples of higher doping level could further decrease the requirements to the spatial quality of diode based pump sources. It could be verified in the present work that doping levels of 7.5% have no degradation effect on the laser performance and on the basis of the spectroscopic results in [19] it can be expected that levels as high as 20% would be still feasible. The experiments with the tunable pump source permitted on one hand to compare pumping through different Stark levels, whose absorption lines depended on the polarization, on the other hand it could be confirmed that the use of conventional AlGaAs laser diodes should be uncritical both with respect to their (exact) wavelength and their linewidth.

We established that Tm:KGdW can operate also in the $E//N_P$ polarization although with lower efficiency. At present, it is unclear whether this could lead to some advantages in terms of bandwidth in the mode-locking regime but this polarization seems to provide higher gain at shorter wavelengths than $E//N_m$.

There are no reasons to conclude that Tm:KGdW possesses some intrinsic advantages over the isostructural Tm:KYW but such a comparison is planned for the near future. Improvements achieved here in comparison to previous laser work on Tm:KYW can be only attributed to superior crystal quality (e.g., suppression of nonradiative relaxation processes, an evidence for which is the relatively long fluorescence decay

time measured, see Table I), or the flexible resonator design and high mirror quality. That is why we conclude that all passive hosts belonging to the family of the monoclinic double tungstates are very promising materials for Tm-lasers.

REFERENCES

- [1] D. N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser-Related Materials: A Handbook*. New York: Wiley, 1997.
- [2] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke, "Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} ," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, pp. 2619–2630, Nov. 1992.
- [3] W. Ryba-Romanowski, "YVO₄ crystals—Puzzles and challenges," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 38, pp. 225–236, June 2003.
- [4] S. Golab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Lukaszewicz, and W. Ryba-Romanowski, "Optical properties of YVO₄ crystals singly doped with Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} ," *J. Alloys Compounds*, vol. 341, pp. 165–169, 2002.
- [5] K. Ohta, H. Saito, and M. Obara, "Spectroscopic characterization of Tm^{3+} :YVO₄ crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 3149–3152, 1993.
- [6] K. Ohta, H. Saito, M. Obara, and N. Djeu, "Characterization of a longitudinally pumped cw, room-temperature operation of Tm^{3+} -YVO₄ laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 1651–1657, 1993.
- [7] C. Hauglie-Hanssen and N. Djeu, "Further investigations of a 2- μm Tm:YVO₄ laser," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 30, pp. 275–279, Feb. 1994.
- [8] M. Bettinelli, F. S. Ermeneux, R. Moncorge, and E. Cavalli, "Fluorescence dynamics of YVO₄: Tm^{3+} , YVO₄: Tm^{3+} , Tb^{3+} and YVO₄: Tm^{3+} , Ho^{3+} crystals," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, pp. 8207–8215, 1998.
- [9] F. S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorge, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, and E. Cavalli, "Growth and fluorescence properties of Tm^{3+} doped YVO₄ and Y₂O₃ single crystals," *Opt. Mat.*, vol. 8, pp. 83–90, 1997.
- [10] C. Xueyuan and L. Zundu, "Spectroscopic characteristics, magnetic properties and fluorescence dynamics of Tm^{3+} in YVO₄ crystal," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, pp. 7981–7997, 1997.
- [11] A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, P. A. Studenkin, V. I. Vlasov, I. A. Shcherbakov, C. P. Wyss, W. Luthy, H. P. Weber, and P. A. Popov, "Thermal conductivity of a Tm^{3+} :GdVO₄ crystal and the operational characteristics of a microchip laser based on it," *Quantum Electron.*, vol. 29, pp. 298–300, 1999, transl. from *Kvantovaya Elektronika*, vol. 27, pp. 16–18, 1999.
- [12] L. J. Qin, X. L. Meng, H. Y. Shen, L. Zhu, B. C. Xu, L. X. Huang, H. R. Xia, P. Zhao, and G. Zheng, "Thermal conductivity and refractive indices of Nd:GdVO₄ crystals," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 38, pp. 793–797, 2003.
- [13] Y. Urata, K. Akagawa, S. Wada, H. Tashiro, S. J. Suh, D. H. Yoon, and T. Fukuda, "Growth and optical properties of Tm:GdVO₄ single crystal," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 34, pp. 41–45, 1999.
- [14] A. A. Kaminskii, L. Li, A. V. Butashin, V. S. Mironov, A. A. Pavlyuk, S. N. Bagaev, and K. Ueda, "New stimulated emission channels of Pr^{3+} and Tm^{3+} ions in monoclinic KR(WO₄)₂ type crystals with ordered structure ($R = \text{Y}$ and Gd)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. L107–L109, 1997.
- [15] S. N. Bagaev, S. M. Vatnik, A. P. Maiorov, A. A. Pavlyuk, and D. V. Plakushchev, "The spectroscopy and lasing of monoclinic Tm:KY(WO₄)₂," *Quantum Electron.*, vol. 30, pp. 310–314, 2000, (transl. from *Kvantovaya Elektronika*, vol. 30, pp. 310–314, 2000).
- [16] A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, N. K. Nikeenko, A. N. Titov, M. Mond, and S. Kueck, "Optical characterization of Yb, Tm:KYW crystal concerning laser application," *J. Alloys Compounds*, vol. 341, pp. 124–129, 2002.
- [17] M. I. V. Mochalov, "Laser and nonlinear properties of the potassium gadolinium tungstate laser crystal KGd(WO₄)₂:Nd³⁺-(KGW:Nd)," *Opt. Eng.*, vol. 36, pp. 1660–1669, 1997.
- [18] F. Güell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguiló, F. Diaz, and J. Massons, "Blue luminescence in Tm^{3+} -doped KGd(WO₄)₂ single crystals," *J. Lumin.*, vol. 106, pp. 109–114, 2004.
- [19] F. Güell, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguiló, F. Diaz, M. Galan, and J. Massons, "1.48- and 1.84- μm thulium emissions in monoclinic KGd(WO₄)₂ single crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 919–923, 2004.
- [20] C. Tu, J. Li, Z. Zhu, Z. Chen, Y. Wang, and B. Wu, "Spectra and intensity parameters of Tm^{3+} :KGd(WO₄)₂ laser crystal," *Opt. Commun.*, vol. 227, pp. 383–388, 2003.
- [21] L. E. Batay, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, A. N. Titov, M. Mond, and S. Kück, "Efficient tunable laser operation of diode-pumped Yb, Tm:KY(WO₄)₂ around 1.9 μm ," *Appl. Phys. B*, vol. 75, pp. 457–461, 2002.
- [22] L. E. Batay, A. N. Kuzmin, A. S. Grachtchikov, V. A. Lisinetskiy, V. A. Orlovich, A. A. Demidovich, A. N. Titov, V. V. Badikov, S. G. Sheina, V. L. Panyutin, M. Mond, and S. Kück, "Efficient diode-pumped passively Q-switched laser operation around 1.9 μm and self-frequency Raman conversion of Tm-doped KY(WO₄)₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 2926–2928, 2002.
- [23] S. M. Vatnik, E. Balashov, A. A. Pavljuk, E. Golikova, and A. Lyutetskiy, "Measurement of gain and evolution of photon avalanche efficiency in 10% Tm:KY(WO₄)₂ crystal pumped by free-running Nd:YAG laser," *Opt. Commun.*, vol. 220, pp. 397–400, 2003.
- [24] S. M. Vatnik, A. P. Maiorov, A. A. Pavlyuk, and D. V. Plakushchev, "Spectroscopy and kinetics of the population of monoclinic KY_{0.5}Y_{0.42}Tm_{0.08}(WO₄)₂ crystals pumped by a pulsed Nd:YAG laser," *Quantum Electron.*, vol. 31, pp. 19–22, 2001, (transl. from *Kvantovaya Elektronika*, vol. 31, pp. 19–22, 2001).
- [25] F. Güell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguiló, F. Diaz, M. Galan, and J. Massons, "Optical characterization of Tm^{3+} -doped KGd(WO₄)₂ single crystals," *Opt. Mat.*, vol. 25, pp. 71–77, 2004.
- [26] C. Tu, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, Z. You, B. Wu, and B. Alain, "Crystal growth of KGd(WO₄)₂: Tm^{3+} ," *J. Cryst. Growth*, vol. 256, pp. 63–66, 2003.
- [27] B. M. Walsh, N. P. Barnes, and B. Di Bartolo, "Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Applications to Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in LiYF₄," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 2772–2787, 1998.
- [28] M. C. Pujol, X. Mateos, R. Sole, J. Massons, J. Gavalda, F. Diaz, and M. Aguiló, "Linear thermal expansion tensor in KRE(WO₄)₂ (RE = Gd, Y, Er, Yb) monoclinic crystals," *Materials Science Forum*, vol. 378–381, pp. 710–715, 2001.
- [29] M. Wittmann, A. Penzkofer, and W. Bäuml, "Generation of frequency tunable femtosecond pulses in a cw pumped linear dispersion-balanced passive mode-locked rhodamine 6-G dye laser," *Opt. Commun.*, vol. 90, pp. 182–192, 1992.

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

He joined the Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy in Berlin, Germany, in 1992. His research interests include ultrashort light pulses, laser physics, and nonlinear optics and he has coauthored about 170 papers in scientific journals.

Frank Güell was born in Vila-Rodona, Spain in 1973. He received the B.Sc. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1998. He is currently working toward the Ph.D. degree in physics at the Rovira i Virgili University (U.R.V.), Tarragona, Spain.

Jaume Massons was born in Lleida, Spain, in 1959. He received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1987.

He is currently a Senior Lecturer of Applied Physics at the Rovira i Virgili University (U.R.V.), Tarragona, Spain. His research interests include optical spectroscopy of rare-earth ions for laser applications and nonlinear optical processes.

Josefina Gavalda received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1989.

Currently, she is a Senior Lecturer of Applied Physics at the Rovira i Virgili University (U.R.V.), Tarragona, Spain. She is working on optical spectroscopy of rare-earth ions for laser applications and also on the morphological characterizations of several materials based in scanning electron microscopy.

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

She is currently a Lecturer of Applied Physics at the Rovira i Virgili University (U.R.V.), Tarragona, Spain. Her research interests include phase diagrams, crystals growth, and physical properties of the solutions and crystals.

Magdalena Aguilo was born in Mallorca, Spain, in 1953. She received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1983.

Currently, she is Professor of Crystallography. Her research interests include crystal growth, X-ray diffraction, X-ray texture analysis, and physical properties in relation with the crystalline structure.

Francesc Diaz was born in Lugo, Spain, in 1953. He received the Ph.D. degree in physics from Barcelona University, Barcelona, Spain, in 1982.

Currently, he is Professor of Applied Physics at the Rovira i Virgili University (U.R.V.), Tarragona, Spain. His research interests include optical spectroscopy (absorption and emission) of rare-earth ions for laser applications and nonlinear optical processes, such as cooperative luminescence and step-up conversion.

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

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

Upconversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals

F. Güell ^a, R. Solé ^a, Jna. Gavalda ^a, M. Aguiló ^a, M. Galán ^b, F. Díaz ^a and J. Massons ^a.

^a Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA), Dept. Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades, C/. Marcel·lí Domingo, s/n, 43007 Tarragona, Catalunya, Spain.

^b Monocrom SL. Poligon Industrial Les Roquetes, Nau 1. 08800 Vilanova i la Geltrú (Barcelona), Spain.

Tramés per a publicar a la revista **OPTICAL MATERIALS**.

Abstract

A strong blue emission at 476 nm in Tm^{3+} and Yb^{3+} -codoped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals is observed when these crystals are pumped by 940 nm laser diode. The single crystals were grown using the top-seeded-solution-growth (TSSG) slow-cooling method. We also report thulium emissions at 650 nm, 802 nm and 1.48 μm . The emission spectra are characterized as a function of the Tm^{3+} and Yb^{3+} concentration and temperature from 6 K to room temperature. The energy upconversion excitation mechanism for thulium emitting levels is discussed.

Keywords: Blue luminescence; Upconversion; Tm^{3+} ; Yb^{3+} ; $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$.

1. Introduction

Intensive research has recently been dedicated to obtain laser radiation in the visible spectrum. Frequency upconversion in rare-earth doped solid-state materials can provide an efficient mechanism to obtain blue and green laser radiation [1]. Blue upconversion emissions can be generated by Tm^{3+} -doped materials from the electronic transitions $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ and $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ around 450 and 480 nm, respectively.

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals (hereafter KGW) are good hosts for rare-earth ions for the development of solid-state lasers [2-5]. These crystals have a monoclinic crystallographic structure, which provides a strong physical anisotropy and makes it possible to obtain polarized laser radiation. They also allow the easy introduction of optically active ions, Gd^{3+} ions can be efficiently substituted by Tm^{3+} and Yb^{3+} ions.

The energy transfer mechanisms between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions are well known [6]. The advantages of Yb^{3+} ions are that they absorb in the near-infrared region around 940-980 nm, where laser diodes work efficiently. Moreover, Yb^{3+} ions are good sensitizers of Tm^{3+} ions [7], for which laser operation has already been achieved in the blue region by upconversion around 480 nm [8], and in the infrared region around 1.5 μm [9], 1.9 μm [10] and 2.3 μm [11]. The 1.5 μm emission is also interesting because it is in the eye-safe region and is useful for optical communications, and the 1.9 μm and 2.3 μm emissions are interesting because they have applications for gas detection, medicine and remote sensing.

Upconversion mechanisms are multi-photon processes in which two or more near-infrared photons are needed to generate a shorter wavelength photon. The phenomenon of upconversion in rare-earth ions (Tm^{3+} and Yb^{3+}) was first observed by P.P. Feofilov and V.V. Ovsyankin [12], and it was called cooperative sensitization of fluorescence. F. Auzel [13] interpreted the process as a successive energy transfer from Yb^{3+} to Tm^{3+} by which the first near-infrared photon converts the system into an intermediate metastable state from which the system is excited to a higher energy level due to absorption of the second photon. Blue emission around 480 nm from Tm^{3+} ions sensitized by Yb^{3+} ions upon 980 nm excitation has been observed in

different hosts [14-18]. The process involves a three-step absorption of photons due to energy transfer from the $^2F_{5/2}$ level of Yb^{3+} to the 3H_5 , $^3F_2+^3F_3$ and 1G_4 levels of Tm^{3+} . Note that we are using the early energy level assignments as given by G. H. Dieke [19].

In this paper we study the luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in monoclinic KGW single crystals by exciting at 940 nm. We analyze the luminescence of Tm^{3+} ions as a function of the Tm^{3+} and Yb^{3+} concentrations and the temperature from 6 K to room temperature. Finally we propose an upconversion scheme for the luminescence generation of the Tm^{3+} ions.

2. Experimental techniques

We grew good-optical-quality single crystals of KGW codoped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions at several dopant concentrations by the top-seeded-solution-growth (TSSG) slow-cooling method using $K_2W_2O_7$ as solvent [20]. Table 1 summarizes the concentrations of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions measured by electron probe micro analysis (EPMA), which correspond to the different molar percentage of Tm_2O_3 and Yb_2O_3 substituting Gd_2O_3 in the solution.

The experimental measurements for the emission spectra were obtained with an Optical Parametrical Oscillator, VEGA 100, pumped by the third harmonic of a Q-switched YAG:Nd laser (pulse duration: 7 ns, repetition rate: 10 Hz), SAGA 120, from B.M. Industries. The optical excitation was also carried out by a diode laser (pump emission 940 nm, power 750 mW, electronically chopped at 30 Hz), from Monocrom S.L.. Fluorescence was dispersed through a HR460 Jobin Yvon-Spex monochromator (focal length 460 mm, $f/5.3$, spectral resolution 0.05 nm). The detectors applied are Hamamatsu: R928 and R5509-72 photomultipliers, and were connected to a Perkin Elmer 7265 DSP lock-in amplifier. Cryogenic temperatures were achieved with a Leybold RDK 6-320 closed cycle helium cryostat.

3. Results and discussion

First we studied the blue emission intensity as a function of the Tm^{3+} and Yb^{3+} concentrations (see Fig. 1). We found that, at a fixed Tm^{3+}

concentration, the blue luminescence increased as the Yb³⁺ concentration increased and that the blue luminescence increased as the Tm³⁺ and Yb³⁺ concentrations increased. Quenching phenomena of luminescence due to higher Tm³⁺ and Yb³⁺ concentrations were not observed in the samples we studied.

Figure 2 shows the RT emission spectra for a 2.5% Tm³⁺ and 10.0% Yb³⁺-codoped KGW single crystal. The strong blue emission at 476 nm and the 650 nm emission, corresponding to the transitions from the ¹G₄ to the ³H₆ and ³H₄ levels, respectively, show that the ¹G₄ level was strongly populated at RT. The decay from the ³F₄ level to the ³H₆ and ³H₄ levels generated the 802 nm and 1.48 μm emissions, respectively. The 802 nm emission probably also has contributions from the ¹G₄→³H₅ transition. We used a different vertical scale for the spectra plot because the intensities of the emissions were different. In addition to the emissions reported, we also detected a weak emission in the blue range at 454 nm, corresponding to the ¹D₂→³H₄ transition, because the ¹D₂ level was slightly populated by exciting at 940 nm.

We analyzed how the emission channels evolved with temperature in KGW single crystals. Figure 3 shows the low temperature (6 K) emission spectra of the ¹G₄→³H₆, ³F₄→³H₆ and ³F₄→³H₄ transitions for a KGW single crystal codoped with 2.5 mol % of Tm³⁺ and 10.0 mol % of Yb³⁺. To better present our results of the ³F₄→³H₆ transition, we made a break in the vertical scale because of the high intensity of the peak at 801.7 nm. Table 2 summarizes the peaks observed, which correspond to the electronic transitions from the energy sublevels. In this table, the *n* Stark levels, increasing from 0 to *n* in energy (*n*' for the upper level and *n* for the lower level) are labeled. These results corroborated the corresponding energies of the Stark levels of the ³H₄ and ³H₆ states obtained in our previous studies [21, 22]. The intensity of these emissions decreased slightly as the temperature increased.

Figure 4 shows a partial energy-level diagram of thulium and ytterbium ions. The pumping at 940 nm excited only the ytterbium ions, and three successive energy transfers from ytterbium to thulium populated the ³H₅, ³F₂+³F₃ and ¹G₄ excited states. At this pump wavelength, the electronic

population was excited from the ground state $^2F_{7/2}$ to the $^2F_{5/2}$ energy level. First, there was an energy transfer between ytterbium in its excited state to thulium in its ground state, thus promoting the electronic population to its excited state 3H_5 ($^2F_{5/2} + ^3H_6 \rightarrow ^2F_{7/2} + ^3H_5$), which non-radiatively decayed to the 3H_4 level. Another energy transfer then occurred from ytterbium excited to thulium, thus promoting the electronic population to the excited states $^3F_2 + ^3F_3$ ($^2F_{5/2} + ^3H_4 \rightarrow ^2F_{7/2} + ^3F_2 + ^3F_3$), which non-radiatively decayed to the 3F_4 level. Finally, another energy transfer occurred from ytterbium excited to thulium, which promoted the electronic population to the excited state 1G_4 ($^2F_{5/2} + ^3F_4 \rightarrow ^2F_{7/2} + ^1G_4$). These energy transfers from ytterbium were not resonant with thulium electronic transitions and the remaining energy was efficiently transferred to the lattice by means of non-radiative phonon-coupling relaxation [23]. Moreover, because of the strong blue emission at 476 nm, the 1G_4 energy level may also have been populated by a simultaneous interaction of two Yb^{3+} ions in the excited state $^2F_{5/2}$, which transferred its energy to the 1G_4 energy level of Tm^{3+} ions ($^2F_{5/2} + ^2F_{5/2} + ^3H_6 \rightarrow ^2F_{7/2} + ^2F_{7/2} + ^1G_4$).

To better understand the role of these upconversion mechanisms, we investigated the dependence of the blue emission at 476 nm on the incident laser excitation power at 940 nm using the laser diode under a pump power ranging from 160 to 720 mW. The beam was focused to a diameter of 50 μm . Figure 5 shows a quasi-quadratic dependence of the blue intensity on the pump power. The double-logarithmic representation shows a slope (N) of about 1.7, which suggests that the mechanism for generating the blue emission at 476 nm involves at least two photons. This approach is consistent with the scheme proposed by P.P. Feofilov and V.V. Ovsyankin for thulium sensitized by ytterbium [7, 12]. At low pump power, the slope of the emission intensity versus incident pump power is equal to the order of the excitation process (1.9) and at high pump power it drops to 1.5. These values are consistent with the theoretical limits and are less than 2 due to the excitation density [24].

On the other hand, in our previous studies of Tm^{3+} in $KYb(WO_4)_2$ [14], we found that the upconversion mechanism for the luminescence generation of the Tm^{3+} ions is a third-order process because we found a slope of about 2.3, which implies at least three photons. This result agrees

with that obtained by other authors with other thulium-doped materials [13, 15-18] who proposed a three-step absorption of photons. Taking into account that the upconversion mechanisms for thulium in KYbW and KGW single crystals must be similar, we propose that the most likely energy transfer process between ytterbium and thulium ions involves at least three photons. The observed slope (1.7) can be interpreted as the result of a too high excitation density in the analyzed volume [24].

4. Conclusions

We grew Tm^{3+} and Yb^{3+} -codoped KGW single crystals at several Tm^{3+} and Yb^{3+} concentrations. We characterize the luminescence of Tm^{3+} ions by exciting the Yb^{3+} ions at 940 nm. We observed a strong blue emission at 476 nm in Tm^{3+} and Yb^{3+} -codoped KGW single crystals that increased as the Yb^{3+} concentration increased. We propose an upconversion scheme for generating the emissions of Tm^{3+} in KGW codoped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions based on the successive absorption of three photons by energy transfer upconversion.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from CICYT under Projects MAT2002-04603-C05-03, FiT-070000-2001-477, FiT-070000-2002-461 and FiT-070000-2003-661, and from CIRIT under Project 2001SGR00317. We are grateful to S.C.T. of the University of Barcelona (U.B.) for the EPMA measurements. We also acknowledge technical support from Monocrom S.L.

REFERENCES

1. T. R. Gosnel. Selected papers on Upconversion Lasers. SPIE Milestone Series Vol.161 (2000).
2. A. A. Kaminskii. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes. CRC Press (1996).
3. A. A. Kaminskii, L. Li, A. V. Butashin, V. S. Mironov, A. A. Pavlyuk, S. N. Bagayev and K. Ueda. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L109 (1997).
4. P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M. Bursukova, M. C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov and F. Díaz. App. Phys. B: Lasers Opt. **74**, (2002) 185.
5. V. Petrov, F. Güell, J. Massons, Jna. Gavalda, R. Sole, M. Aguiló, F. Diaz and U. Griebner. IEEE J. Quant. Elec. **40**, (2004) 1244.
6. G. Özen, J. P. Denis, Ph. Goldner, X. Wu, M. Genotelle and F. Pellé. Appl. Phys. Lett. **62**, (1993) 928.
7. F. Gan. Laser Materials. World Scientific Publishing (1995).
8. R. J. Thrash and L. F. Johnson. J. Opt. Soc. Am. B **11**, (1994) 881.
9. A. Braud, M. Fromager, J. L. Doualan, S. Girard, R. Moncorgé, M. Thuau, B. Ferrand and Ph. Thony. Opt. Comm. **183**, (1995) 175.
10. L. E. Batay, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, A. N. Titov, M. Mond and S. Kück. Appl. Phys. B **75**, (2002) 457.
11. A. Dienes, P. E. -A. Möbert and G. Huber. J. Appl. Phys. **84**, (1998) 5900.
12. P. P. Feofilov and V. V. Ovsyankin. Appl. Opt. **6**, (1967) 1828.
13. F. Auzel. Phys. Rev. B. **13**, (1976) 2809.
14. M. C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, G. Boulon and A. Brenier. Phys. Rev. B **66**, (2002) 144304.
15. A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, N. K. Nikeenko, A. N. Titov, M. Mond and S. Kueck. J. All. Comp. **341**, (2002) 124.
16. Z. X. Cheng, X. J. Yi, J. R. Han, H. C. Chen, X. L. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, F. Song and H. C. Guo. Cryst. Res. Tech. **37**, (2002) 1318.
17. R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke and W. K. Bischel. J. Opt. Soc. Am. B **15**, (1998) 996.
18. Y. Mita, K. Hiram, N. Ando, H. Yamamoto and S. Shionoya. J. Appl. Phys. **74**, (1993) 4703.
19. G. H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York: Interscience (1968).
20. M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, and C. Zaldo. Opt. Mater. **13**, (1999) 33.

21. F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Galán and J. Massons. *Opt. Mater.* **25**, (2004) 71.
22. F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz and J. Massons. *J. Lumin.* **106**, (2004) 109.
23. T.T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko and R.C. Powell. *Opt. Mater.* **11**, (1999) 307.
24. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S.R. Lüthi, H. U. Güdel and M. P. Hehlen. *Phys. Rev. B.* **61**, (2000) 3337.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Blue emission intensity as a function of the combined Tm^{3+} and Yb^{3+} dopant concentration in KGW single crystals

Figure 2. Room temperature emission spectra for a 2.5 mol % Tm^{3+} and 10.0 mol % Yb^{3+} -codoped KGW single crystal by exciting at 940 nm

Figure 3. Low temperature (6 K) emission spectra for a 2.5 mol % Tm^{3+} and 10.0 mol % Yb^{3+} -codoped KGW single crystal by exciting at 940 nm

Figure 4. Partial energy-level diagram depicting the upconversion mechanisms of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions and generation of the Tm^{3+} emissions by exciting at 940 nm. Dashed arrows indicate three-step absorption scheme and dotted arrow indicates two-step absorption scheme

Figure 5. Double-logarithmic representation of the blue 476 nm upconversion emission intensity as a function of the excitation power at 940 nm

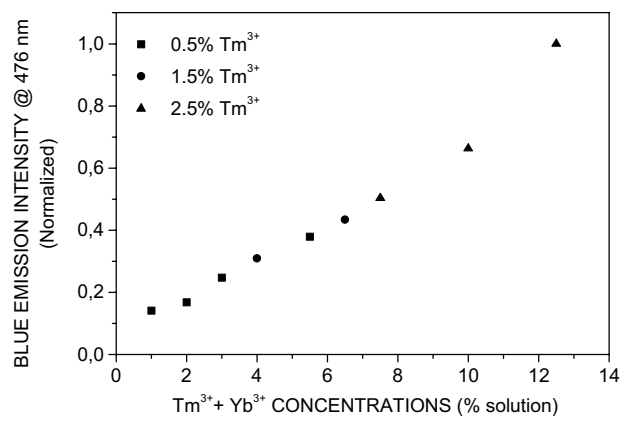


FIGURE 1. F. Güell et al.

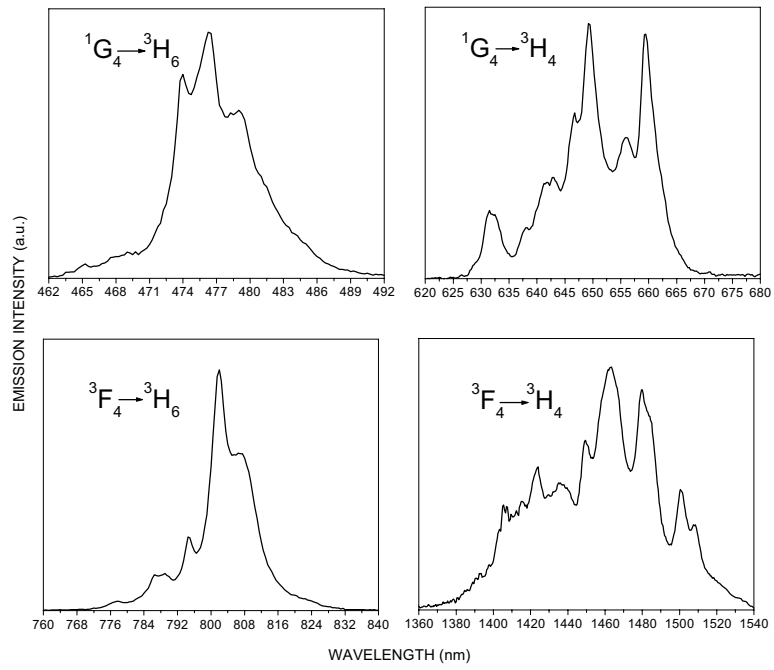


FIGURE 2. F. Güell et al.

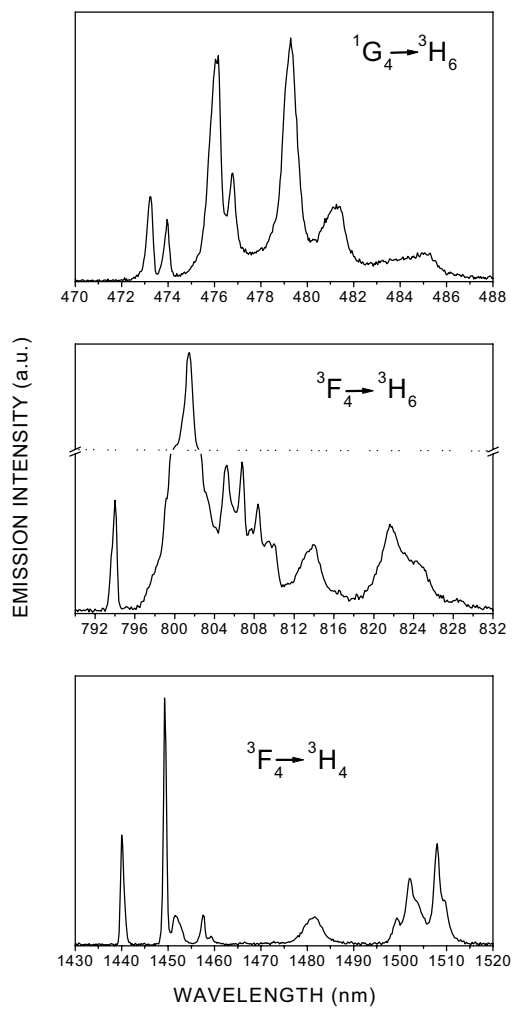


FIGURE 3. F. Güell et al.

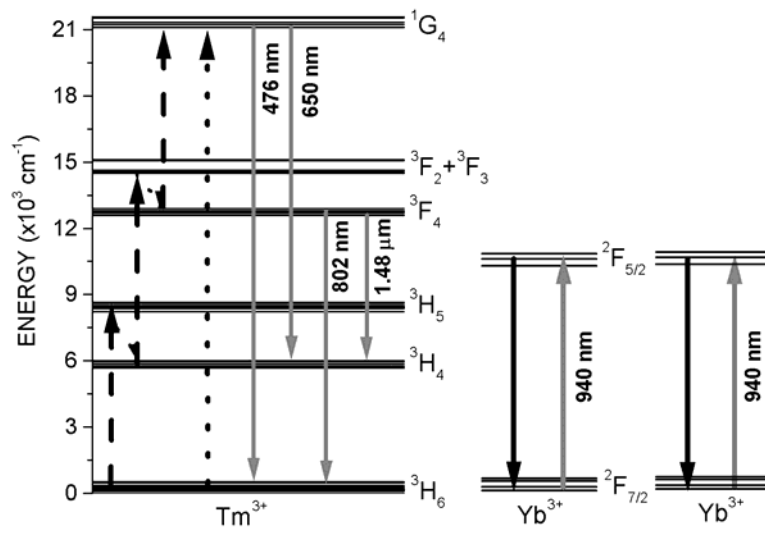


FIGURE 4. F. Güell et al.

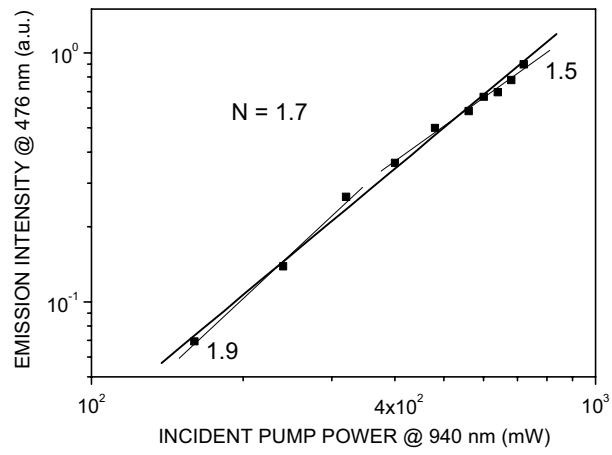


FIGURE 5. F. Güell et al.

Table 1. Composition of the KGd(WO₄)₂ single crystals

[Tm ³⁺]		[Yb ³⁺]		Stoichiometric formula
% solution	(×10 ²⁰ at/cm ³)	% solution	(×10 ²⁰ at/cm ³)	
0.5	0.44	0.5	0.57	KGd _{0.984} Tm _{0.007} Yb _{0.009} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	1.5	0.82	KGd _{0.982} Tm _{0.006} Yb _{0.012} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	2.5	1.39	KGd _{0.972} Tm _{0.006} Yb _{0.022} (WO ₄) ₂
0.5	0.38	5.0	2.33	KGd _{0.957} Tm _{0.006} Yb _{0.037} (WO ₄) ₂
1.5	0.88	2.5	1.32	KGd _{0.965} Tm _{0.014} Yb _{0.021} (WO ₄) ₂
1.5	0.88	5.0	2.21	KGd _{0.951} Tm _{0.014} Yb _{0.035} (WO ₄) ₂
2.5	1.26	5.0	2.33	KGd _{0.943} Tm _{0.020} Yb _{0.037} (WO ₄) ₂
2.5	1.32	7.5	3.41	KGd _{0.925} Tm _{0.021} Yb _{0.054} (WO ₄) ₂
2.5	1.58	10.0	5.55	KGd _{0.887} Tm _{0.025} Yb _{0.088} (WO ₄) ₂

Table 2. Electronic transitions of the Stark levels obtained at 6 K

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Electronic transition
473.3	21128	$^1G_4(1') \rightarrow ^3H_6(0)$
474.0	21097	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$
476.2	20999	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(2)$
476.9	20969	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$
479.3	20864	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$
481.3	20777	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$
484.8	20627	$^1G_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$
794.1	12592	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(0)$
801.7	12473	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(3)$
805.3	12418	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(5)$
806.7	12396	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(6)$
808.5	12369	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(7)$
810.2	12343	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(8)$
813.5	12292	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(9)$
814.2	12282	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(10)$
821.6	12171	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(11)$
824.3	12131	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_6(12)$
1441	6940	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(0)$
1450	6897	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(1)$
1452	6887	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(2)$
1458	6859	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(3)$
1481	6752	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(4)$
1500	6667	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(5)$
1503	6653	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(6)$
1508	6631	$^3F_4(0') \rightarrow ^3H_4(8)$