

# Síntesis, crecimiento y caracterización óptica de monocristales de $K_5 Bi_{1-x} (Nd^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+})_x (MoO_4)_4$

M. VODA, M. CANO, G. LOBERA, L.M. LACHA, M.AL-SALEH, R.PINTOS\*, R. BALDA, J. FERNÁNDEZ

Departamento de Física Aplicada I

\*Dpto. de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecom. Universidad del País Vasco, Alameda Urquijo s/n 48013 Bilbao, España

Se han sintetizado soluciones sólidas de  $K_5 Bi_{1-x} (TR)_x (MoO_4)_4$ ,  $TR=Eu^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}$ , en el sistema  $K_2O - Bi_2O_3 - TR_2O_3 - MoO_3$ , y se han crecido monocristales de alta calidad óptica por el método Czochralski en el rango de concentraciones  $x = 0, \dots, 1$ . En este trabajo se investigan la absorción y fluorescencia polarizada de los iones  $Eu^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  en cristales de  $K_5 Bi_{1-x} (TR)_x (MoO_4)_4$  con baja concentración de tierras raras. La fluorescencia de estrechamiento de línea de las transiciones  ${}^5D_0 - {}^7F_{0,1,2}$  del  $Eu^{3+}$ , obtenida mediante espectroscopia láser-resonante resuelta en tiempo, muestra la existencia de dos distribuciones de sitios para los iones  $Eu^{3+}$ . La característica principal de la emisión del  $Pr^{3+}$  en esta matriz es una emisión roja muy intensa centrada alrededor de 600 nm, que corresponde a la transición óptica  ${}^1D_2 - {}^3H_4$ . En lo que respecta al  $Nd^{3+}$ , el canal de emisión  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  da las líneas de luminescencia más intensas en longitudes de onda centradas en 880 nm y 900 nm.

*Palabras clave* : Síntesis,  $K_5 Bi_{1-x} (TR)_x (MoO_4)_4$ , espectroscopia resuelta en tiempo.

## Synthesis, crystal growth and optical characterization of $K_5 Bi_{1-x} (Nd^3, Eu^3, Pr^3)_x (MoO_4)_4$ single crystals

Solid solutions of  $K_5 Bi_{1-x} (RE)_x (MoO_4)_4$ ,  $RE=Eu^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}$  were formed within the  $K_2O-Bi_2O_3-(RE)_2O_3-MoO_3$  system and high optical quality single crystals were grown by the Czochralski technique in the whole concentration region of  $x=0, \dots, 1$ . In present work we investigate the optical polarized absorption and fluorescence of  $Eu^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  ions in  $K_5 Bi_{1-x} (RE)_x (MoO_4)_4$  crystals with low concentration of rare earth ions. Time-resolved resonant laser-induced fluorescence line narrowing of  ${}^5D_0 - {}^7F_{0,1,2}$  transition of  $Eu^{3+}$  ions shows the existence of two crystal field site distributions for  $Eu^{3+}$ . The principal characteristic of  $Pr^{3+}$  emission in this lattice is a very intense red emission centered at 600 nm which correspond to the  ${}^1D_2 - {}^3H_4$  transition. Referring to  $Nd^{3+}$ , the principal emission coming from  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  transition gives the most intensive luminescence lines at 880 nm and 900 nm.

*Key words*: Synthesis,  $K_5 Bi_{1-x} (RE)_x (MoO_4)_4$ , time-resolved spectroscopy.

## 1. INTRODUCCION

Los iones de tierras raras tienen configuración electrónica  $4f^n$ , apantallada por orbitales completos  $5p^6$ , lo que conduce, en general, a transiciones entre niveles dentro de la configuración  $4f^n$  que dan lugar a bandas ópticas débiles y estrechas. Sin embargo, también existen transiciones interconfiguracionales  $4f - 5d$ , que conducen a bandas de absorción y emisión anchas e intensas. La riqueza de niveles de los multipletes brinda la posibilidad de utilizar sus distintas líneas en el desarrollo de láseres de estado sólido para diversas aplicaciones en áreas de la ciencia y la tecnología.

En la actualidad existen más de 280 cristales de importancia en el desarrollo de láseres de estado sólido (1). Entre éstos, los materiales láser estequiométricos tienen un gran interés porque los iones activos láser entran como constituyentes del cristal hasta las más altas concentraciones. Sin embargo, la mayoría de estos materiales se funden incongruentemente y es bastante difícil crecer cristales de tamaño grande y con buenas calidades para la investigación espectroscópica. Dentro de este

tipo de materiales, los de la familia  $K_5 Bi_{1-x} (TR)_x (MoO_4)_4$  - (K B TR M) -, donde TR representa una tierra rara, tienen una estructura desordenada y presentan características potenciales prometedoras para la construcción de láseres sintonizables de estado sólido, para el rango del visible e infrarrojo próximo (2).

Este trabajo presenta la síntesis y crecimiento por el método Czochralski de los cristales  $K_5 Bi_{1-x} (TR)_x (MoO_4)_4$ , en el rango de concentraciones  $x=0$  hasta 1 y  $TR = Nd^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}$ . De la serie de cristales crecidos se aborda el estudio de la absorción y de la fluorescencia polarizadas de algunas transiciones características de estos iones en cristales con baja concentración de tierras raras.

## 2. EXPERIMENTAL

Los métodos de tiro o « pulling methods » son los procedimientos de crecimiento más rápidos y los que permiten obtener cristales de mayor calidad y homogeneidad. De todos ellos, el más popular es, sin duda, el Czochralski, prueba de ello es

que con esta técnica se obtienen más de la mitad de la producción mundial de cristales.

El crecimiento de monocristales de  $K_5Bi_{1-x}(TR)_x(MoO_4)_4$  en nuestro laboratorio, se llevó a cabo en atmósfera de aire, partiendo de un fundido que está compuesto por una mezcla estequiométrica de  $5K_2CO_3:(1-x)Bi_2O_3:x(TR_2O_3):8MoO_3$ , usando el método Czochralski. La síntesis del material se realiza en un crisol de platino, a partir de compuestos de alta pureza (99,999%), Johnson Matthey, en proporciones molares 5:(1-x):x:8, que reaccionan químicamente en estado sólido a temperaturas comprendidas entre 550°C y 600°C dependiendo de la impureza de la tierra rara. Se eleva la temperatura hasta superar ligeramente a la de fusión. Un germen cristalino del mismo material que queremos crecer, se sitúa en contacto con la superficie del fundido, rotando a una velocidad previamente elegida. Si no se dispone de germen se usa para conseguirlo un hilo de platino. Si la temperatura es la adecuada el germen no se fundirá y tampoco se producirá un crecimiento lateral rápido; lo ideal, es que sólo se funda ligeramente el extremo en contacto con el fundido. Una vez conseguido esto, se inicia la elevación del germen manteniendo su rotación. Actuando adecuadamente sobre la temperatura del fundido y sobre las velocidades de giro y tiro se logra que aumente el diámetro hasta la dimensión prevista y que ésta permanezca constante durante todo el proceso. Para finalizar el crecimiento, normalmente se eleva progresivamente la temperatura del fundido hasta que el cristal se separa definitivamente de él, o se interrumpe el contacto elevando bruscamente el cristal. A partir de este instante comienza el proceso de enfriamiento con una programación adecuada. Las condiciones óptimas de crecimiento son las siguientes: velocidad de giro (vg): 15 - 35 r.p.m, velocidad de tiro (vt): 2 - 3 mm/h y rampas de enfriamiento muy suaves reguladas por un controlador de temperatura Eurotherm 818P. Todas las operaciones de síntesis, crecimiento y enfriamiento se realizan en un mismo horno calentado por una resistencia óhmica de tipo carburo de silicio «Crusilite» de doble espiral, que puede alcanzar temperaturas de hasta 1550°C. La temperatura de trabajo en los distintos períodos del proceso se mide con un termopar Pt -PtRh situado bajo el crisol de platino.

Utilizando los planos naturales de crecimiento, los cristales se han orientado ópticamente y se han cortado y pulido en forma de láminas y barras con orientaciones cristalográficas determinadas a partir del patrón conoscópico del material. Bajo polarizadores cruzados, en visión conoscópica, no se manifiesta ninguna distorsión del patrón de interferencia, lo que indica que los cristales son macroscópicamente muy homogéneos y de gran calidad óptica. Dicha visión se ha realizado mediante un microscopio de polarización, Ortoplan Leitz Wetzlar. Los espectros convencionales de absorción polarizada  $\sigma$  ( $E \perp c$ ) y  $\pi$  ( $E \parallel c$ ) a temperatura ambiente se registraron en el rango visible utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 5E.

Los espectros de fluorescencia resueltos en tiempo de estrechamiento de línea se obtuvieron bajo excitación resonante con un láser sintonizable de colorante, bombeado por otro láser pulsado de Nd:YAG doblado en frecuencia. El pulso láser de 9 ns tenía una anchura de línea de  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ . La señal emitida fué detectada por un analizador óptico multicanal EGG - PAR modelo 4402.

Para medidas de tiempo de vida, la fluorescencia fué analizada con un monocromador de 1 m SPEX y la señal fué detectada por un fotomultiplicador Hamamatsu R928. Los datos fueron procesados por un integrador boxcar EGG-PAR 4422.

Los espectros de emisión en régimen continuo se obtuvieron excitando las muestras con un láser de Argón. La fluorescencia se detectó con un fotomultiplicador Hamamatsu R928 y se analizó con un amplificador Lock-in.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Nuestros datos experimentales de interferencia conoscópica están de acuerdo con los obtenidos por rayos X para otras familias isoestructurales de molibdatos dobles con estructura de capas. Los cristales de  $KB(TR)M$  son uniaxiales y cristalizan en el sistema trigonal con la estructura de palmierita,  $K_2Pb(SO_4)_2$ , (3). Esta estructura está caracterizada por capas dobles de tetraedros de  $MoO_4$  distribuidos perpendicularmente al eje c. Los iones de  $K^+$  se sitúan entre las capas. Debido a esta estructura

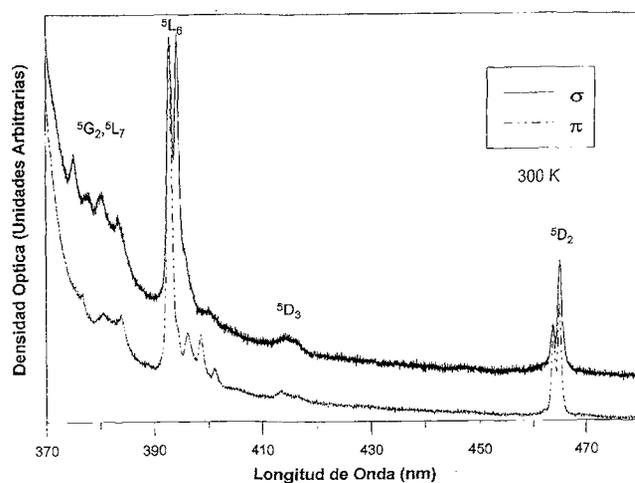


Fig. 1. Espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente del ión  $Eu^{3+}$  en el cristal  $K_5Bi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ .

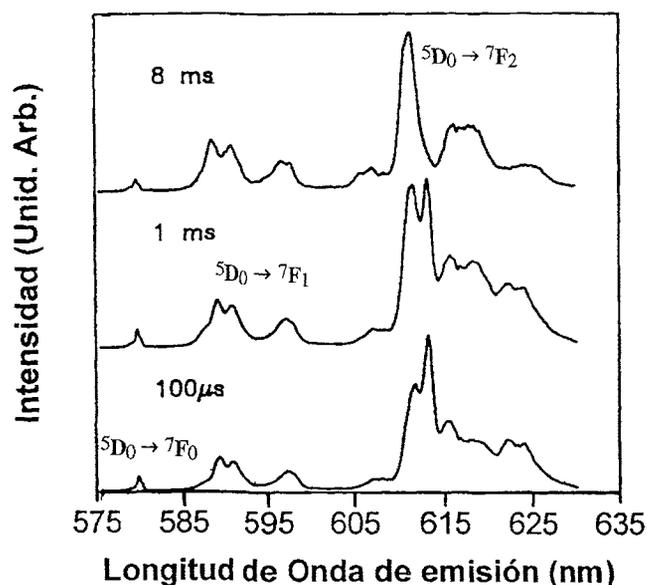


Fig. 2. Espectros de emisión resueltos en tiempo bajo excitación selectiva, a 4,2 K, para las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_{0,1,2}$  de los iones  $Eu^{3+}$  en una muestra dopada con  $x=0,001$ ;  $\lambda_{exc} = 579,8 \text{ nm}$  a tres tiempos de retardo respecto al pulso del láser.

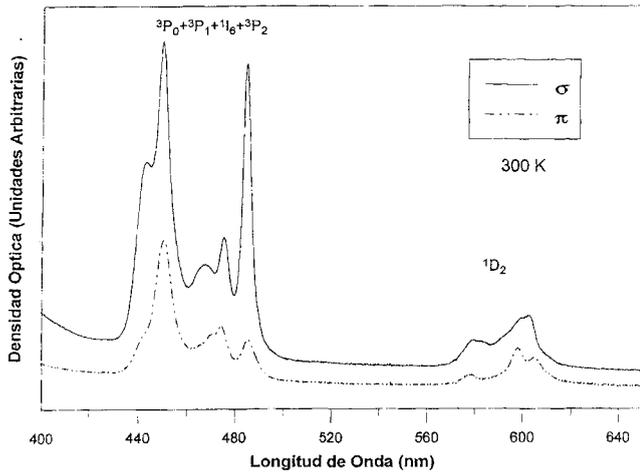


Fig. 3. Espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente del cristal  $K_5Bi_{0,99}Pr_{0,01}(MoO_4)_4$ .

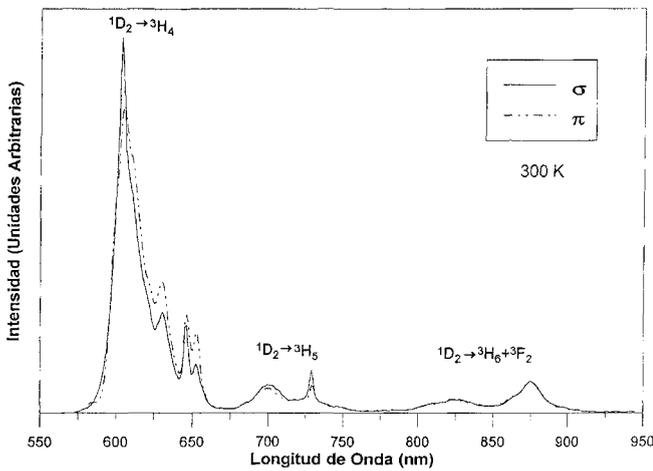


Fig. 4. Espectros de emisión visible e infrarrojo próximo a temperatura ambiente del cristal  $K_5Bi_{0,999}Pr_{0,001}(MoO_4)_4$ ,  $\lambda_{exc}=488$  nm.

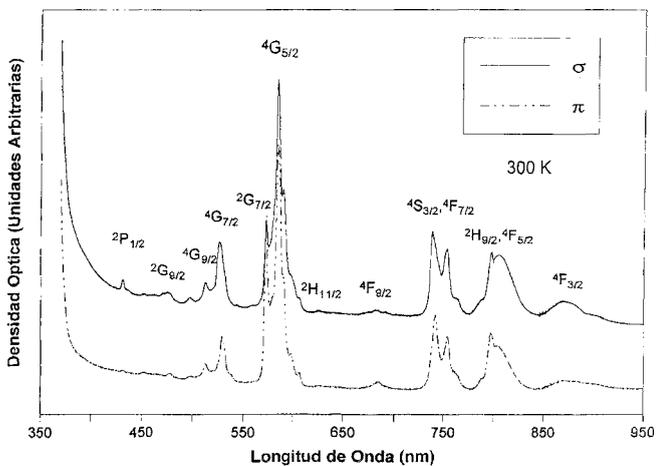


Fig. 5. Espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente del cristal  $K_5Bi_{0,99}Nd_{0,01}(MoO_4)_4$ .

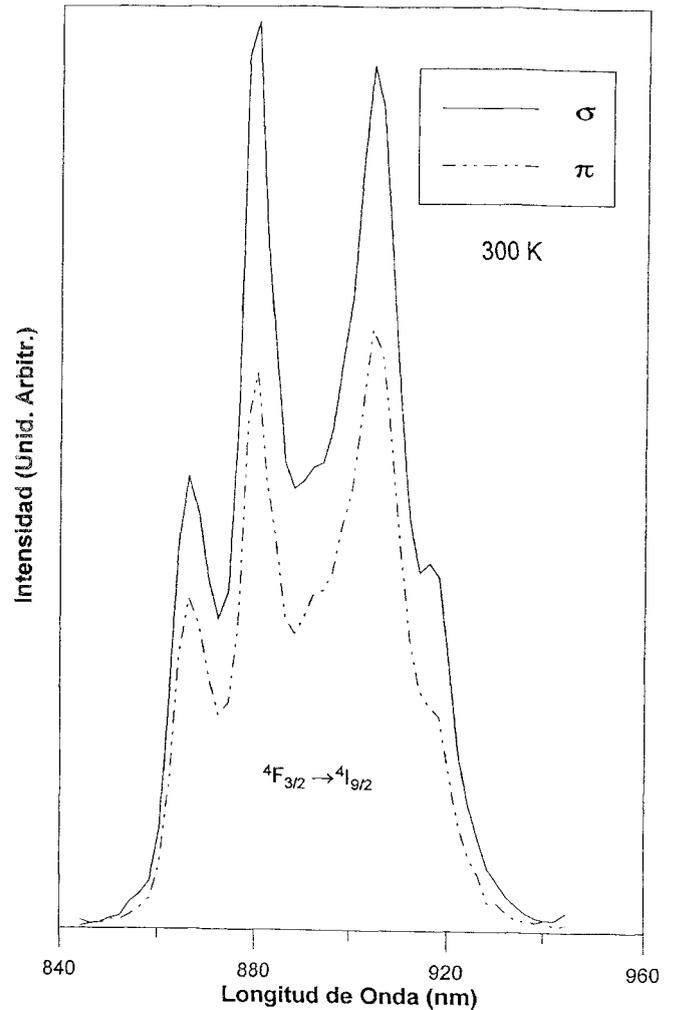


Fig. 6. Espectros de emisión bajo excitación polarizada correspondiente a la transición  $4F_{3/2} - 4I_{9/2}$  en el cristal  $K_5Bi_{0,99}Nd_{0,01}(MoO_4)_4$ , obtenidos a temperatura ambiente,  $\lambda_{exc}=514$  nm.

de capas, los cristales muestran planos naturales de exfoliación paralelos a dichas capas. Los iones de Tierras Raras están rodeados por iones de oxígeno en simetría octaédrica.

Los espectros de absorción polarizada del cristal  $K_5Bi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$  en rango visible, a temperatura ambiente, se representan en la figura 1. Los espectros están constituidos por bandas cuyas estructuras corresponden a las transiciones desde el estado fundamental  $7F_0$  (y el estado térmicamente poblado  $7F_1$ ) a los estados excitados que pertenecen a la configuración  $4f^6$ . La estructura observada es debida al desdoblamiento Stark de los distintos multipletes por el efecto del campo cristalino. Los espectros ponen en evidencia marcadas dependencias con la polarización del haz excitador. Los espectros de emisión resueltos en tiempo de selección de sitio para las emisiones  $5D_0 - 7F_{0,1,2}$  fueron obtenidos a 4,2 K usando distintas longitudes de onda de excitación en la transición  $7F_0 - 5D_0$ . El desorden de los cationes  $K^+$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  provoca el ensanchamiento inhomogéneo de las líneas espectrales y la aparición de distintos sitios para la tierra rara, (2, 4). Para las transiciones  $5D_0 - 7F_1$  y  $5D_0 - 7F_2$  puede verse en la figura 2, que aparecen más de tres y cinco picos respectivamente. El estrechamiento de la transición  $5D_0 - 7F_2$  en función del tiempo apunta igualmente la existencia de sitios distintos para el

$Eu^{3+}$  y/o a la existencia de transferencia de energía entre ellos. Los tiempos de vida del estado  $^5D_0$  están situados entre 1,1 ms y 1,4 ms y presentan una variación no monótona con la longitud de onda de excitación poniendo en evidencia la existencia de al menos dos tipos de sitios para el  $Eu^{3+}$ .

En la figura 3 se muestran los espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente para el ion  $Pr^{3+}$ ,  $x = 0,01$ . Como puede observarse todas las transiciones presentan el carácter  $(\sigma, \pi)$ .

El espectro de emisión visible e infrarrojo próximo está constituido por tres bandas centradas alrededor de 615 nm, 700 nm y 875 nm, figura 4. Es importante destacar que el canal principal de desexcitación radiativa tiene lugar desde el estado  $^1D_2$ . La excitación del nivel  $^3P_0$  produce una relajación no radiativa parcial hacia el nivel  $^1D_2$  y desde éste se produce la emisión radiativa más intensa. Es interesante notar la presencia de una emisión roja compuesta de varias líneas.

La figura 5 presenta los espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente para el cristal  $K_5Bi_{0,99}Nd_{0,01}(MoO_4)_4$  junto con asignaciones de los respectivos niveles excitados. El espectro consiste en una serie de líneas correspondientes a las transiciones entre el estado fundamental  $^4I_{9/2}$  y los estados de más alta energía dentro de la configuración electrónica  $4f^3$  del ion  $Nd^{3+}$ . Es evidente la dependencia con la polarización de las distintas transiciones.

La emisión bajo excitación polarizada de la transición más

intensa  $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$  se presenta en la figura 6. Lo más destacable es la sensibilidad de la emisión de las dos componentes más intensas a la excitación polarizada. El tiempo de vida media de esta transición es de 215  $\mu s$ , de acuerdo con los resultados de otros autores (2).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia-DGICYT- y del Gobierno Vasco, (Proyectos MAT 93-0434, SAB 95-0291 y PI-95/88). ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. A.A. Kaminskii, «Today and Tomorrow of Laser-Crystal Physics», *Phys.Stat.Sol.(a)*, **148**, 9 - 79, (1995).
2. A.A. Kaminskii, S.E Sarkisov, J. Bohm, P.Reiche, D. Schultze and R. Uecker, «Growth, Spectroscopic and Laser Properties of Crystals in the  $K_5Bi_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$  System», *Phys. Stat. Sol. (a)* **43**, 71-79, (1977).
3. P.V.Klevtsov, L.P. Kozeeva, V.I.Protasova, L.Yu.Khaschenko, L.A.Gliuskaya, R.I.Klevtsova and V.V.Bakakin, «Synthesis of Crystals and X-Ray Diffraction Investigation of Double Molibdates  $K_5Ln(MoO_4)_4$  Ln=La-Tb», *Sov.Phys.Crystallogr.*, **20**, 31-33, (1975).
4. M.Voda, R. Balda, A.J.García, J. Fernández. «Site-Selective time-resolved laser spectroscopy of  $Eu^{3+}$  in  $K_5Bi_{1-x}Eu_x(MoO_4)$  crystals». *J. of Lumin.*, aceptado, 1997.