

Growth and Characterisation of RbTiOPO₄:(Nb,Ln). A New Self-frequency Doubling Crystal.

Joan Josep Carvajal Martí

Física i Cristal·lografia de Materials

Departament de Química Física i Inorgànica

Universitat Rovira i Virgili

Resumen

Desde que Schawlow y Townes publicaron que el principio del M.A.S.E.R. podía ser extendido a la parte óptica del espectro electromagnético, y un año y medio más tarde Mainman demostraba el primer láser, la importancia de éste, para la ciencia y la sociedad, se ha ido incrementando. Hoy, los láseres forman parte de nuestra vida cotidiana.

Actualmente, el desarrollo de nuevos láseres para almacenamiento de datos y otras aplicaciones se ha incrementado gracias a la investigación en láseres de semiconductor de banda ancha, generación de armónicos por *phase-matching* en cristales de óptica no-lineal, *quasi-phase-matching* en cristales, fibras ópticas y otras guías de onda, y láseres de *up-conversion*. Los láseres de estado sólido compactos son útiles en una amplia gama de aplicaciones, como almacenamiento de datos en alta densidad, proyección de imágenes en color, impresión láser, medicina, sustitución de láseres de Ar, biofluorescencia, comunicaciones submarinas, litografía estereográfica, terapia fotodinámica...

Estos láseres se pueden conseguir por procesos de *up-conversion*, que emiten a una longitud de onda más corta que la de bombeo. Una alternativa es la conversión de frecuencia por procesos de óptica no-lineal. Los cristales autodobladores de frecuencia son cristales de óptica no-lineal con posiciones estructurales ocupadas por iones activos láser, preferiblemente Yb³⁺, que pueden combinar la emisión láser alrededor de 1 μm con la generación de segundo armónico de la matriz produciendo emisión verde por autodoblaje de frecuencia.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido la obtención de cristales de la familia del KTiOPO₄, con excelentes propiedades de óptica no-lineal, dopados con iones lantánidos (Ln).

Hemos obtenido cristales de RbTiOPO₄:(Nb,Ln) de calidad óptica por la técnica *top-seeded solution growth* con enfriamiento lento de la solución, de tamaño útil para posteriores caracterizaciones y aplicaciones, y una concentración de Ln similar a la obtenida en otras matrices láser y un codopante, que favorece la entrada de iones lantánidos en la matriz al tiempo que compensa la carga, como el niobio (Nb⁵⁺).

El refinamiento de la estructura ha demostrado que el Nb y los lantánidos sustituyen únicamente al Ti en la red cristalina. Mientras que el Nb⁵⁺ sólo sustituye al Ti en la posición Ti(1), debido a un efecto electrostático más que estérico, los iones lantánidos sustituyen al Ti en los octaedros Ti(1)O₆ y Ti(2)O₆ con la misma probabilidad. Otro aspecto a destacar es la habilidad del material para autocompensarse eléctricamente a la sustitución pentavalente del Nb⁵⁺ por la creación de vacantes de rubidio. La evolución de esta estructura con la temperatura muestra como la transición de fase de la estructura ferroeléctrica a la paraeléctrica depende del contenido de Nb y que la sustitución de Ti⁴⁺ por el par (Nb⁵⁺-Rb⁺) estabiliza la fase de alta temperatura de estos materiales.

La caracterización óptica de la matriz ha mostrado que el incremento de la birrefringencia del cristal posibilita aumentar el intervalo de doblaje de longitudes de onda que se puede efectuar con estos cristales. La amplia ventana óptica y la eficiencia de conversión a segundo armónico muestran que ésta es una buena matriz para albergar iones lantánidos. Estas excelentes propiedades se mantienen incluso cuando los iones lantánidos se hallan en el cristal. Finalmente, la caracterización espectroscópica de los iones activos ha mostrado que se puede obtener una emisión eficiente por parte de los dos iones, Er³⁺ y Yb³⁺ alrededor de 1.5 y 1.0 μm, respectivamente. En el caso del Yb³⁺ la banda amplia de emisión y la elevada vida media obtenidas permiten utilizar estos cristales en aplicaciones sintonizables y de subpicosegundos.

Todas estas observaciones nos llevan a concluir que con estos cristales se puede obtener un nuevo material autodoblador de frecuencia.

Palabras Clave: Óptica No-Lineal, Generación de Segundo Armónico, Autodoblaje de Frecuencia, *Top- Seeded Solution Growth*, KTiOPO₄, RbTiOPO₄, Difracción de Rayos X, Difracción de neutrones en polvo.