



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTROSCOPIA Y ALTAS
PRESIONES EN $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}$

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO.

P R E S E N T A :

SALVADOR IVÁN MÁRQUEZ FLORES

DIRECTOR DE TESIS: DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA.



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

2004



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Espectroscopia y altas presiones en $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}$ "

realizado por Márquez Flores Salvador Iván

con número de cuenta 097583853 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

Dr. Enrique Camarillo García

Enrique Camarillo García

Propietario

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Epifanio Cruz Zaragoza

Propietario

Dr. Rosalba Castañeda Guzman

Rosalba Castañeda Guzman

Suplente

Dr. José Manuel Hernández Alcántara

José Manuel Hernández Alcántara

Suplente

Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga

Beatriz E. Fuentes M.

Consejo Departamental de Física



Patricia Goldstein Menache
 DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura de Física

DEDICATORIAS.

A Dios: tú, cuyo nombre es YHWH, tú solo eres el Altísimo... Salmo 83: 18.

¿Quién soy yo para dudar de tu providencia, mostrando así mi ignorancia?
Yo estaba hablando de cosas que no entiendo, cosas tan maravillosas que no las puedo comprender. [Ahora] prefiero guardar silencio... Job 42:3.

A mi madre María Herminia y a mi hermana Claudia.
Gracias por su amor, aguante y constante apoyo.

A mi abuelita y a mis tíos: Pepe, Miguel, Armando, Rocío, Martín, Gerardo (E.P.D.),
por su cariño, apoyo, aliento, y por ser mis amigos además de mi familia.

A mi tutor y amigo, el Dr. Enrique Camarillo,
por sus enseñanzas, paciencia y ayuda incondicional.

AGRADECIMIENTOS.

A los Drs. José Manuel Hernández y Héctor Murrieta por su apoyo y aprecio.

A Ignacio Camarillo, Laura Martínez y al Ing. Héctor Del Castillo, gracias por haber crecido los cristales de LiNbO_3 , pero sobre todo por su amistad.

A los miembros del Comité revisor de Tesis: Dr. Enrique Camarillo, Dr. Epifanio Cruz, Dra. Rosalba Castañeda, Dra. Beatriz E. Fuentes y Dr. José Manuel Hernández, por haberse hecho disponibles para revisar ésta tesis.

A ese gran reactor sentimental e intelectual que es la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la pasión vital de cada día, por que; “como Don Quijote, me invento pasiones sólo para ejercitarme”: la pasión de la fe, la pasión por el conocimiento, la pasión de soñar, la pasión de vivir. Hay que inventarse una pasión cada día.

ÍNDICE

Introducción	2
Capítulo I. Campo cristalino de simetría octaedral	
1.1 Campo cristalino	4
1.2 Efectos del campo cristalino sobre los niveles energéticos de un ion d	5
1.3 Grupo puntual de simetría O_h	8
1.4 Estados multielectrónicos	9
1.5 Diagrama de Tanabe-Sugano para d^3	10
1.6 Representación de la estructura del $LiNbO_3$	12
Capítulo II. Propiedades dinámicas	
2.1 Coordenadas configuracionales	15
2.2 Efectos de la presión en los materiales	18
Capítulo III. Métodos experimentales	
3.1 Absorción óptica	20
3.2 Luminiscencia	21
3.3 Celda de diamantes	23
3.4 Medición de la presión	24
3.5 Operación de la celda de alta presión	26
Capítulo IV. Resultados y discusión	
4.1 Absorción y luminiscencia del $LiNbO_3: Cr^{3+}$ a presión ambiente	27
4.2 Dependencia con la presión del espectro de luminiscencia a baja temperatura	32
Conclusiones	36
Apéndice 1. Cálculo de los eigenvalores y eigenfunciones del hamiltoniano de un ion d en un entorno octaédrico	38
Apéndice 2. H_{cris} de un ion d en un campo cristalino de simetría octaedral	39
Apéndice 3. Estado base de una configuración d^3	42
Apéndice 4. Composición congruente en el $LiNbO_3$	43
Referencias	46

Introducción.

La importancia de la presión, como variable experimental, surge del hecho de que es el mejor modo de cambiar artificialmente la distancia entre los átomos o las moléculas de una sustancia lo cual provoca cambios significativos en las propiedades de la materia. El uso de altas presiones, junto con la espectroscopia óptica, tienen actualmente un papel importante dentro de la física y la investigación científica e industrial. El uso de estas técnicas experimentales en el estudio de los materiales ha permitido tener una mejor comprensión de las propiedades físicas de la materia, y de su posible aplicación.

Por otro lado, no todos los materiales que ofrece la naturaleza pueden tener alguna aplicación directa, es por eso que en ocasiones es preciso mejorar o modificar sus propiedades mediante técnicas de laboratorio; algunas veces es necesario crear nuevos materiales como es el caso del LiNbO_3 (niobato de litio), el cual es un cristal que se obtiene en el laboratorio y no se sabe que exista en la naturaleza. Los cristales de LiNbO_3 se conocen desde 1965 y con la mejora en la calidad y tamaño de los cristales ha aumentado el interés en sus propiedades y aplicaciones ya que se considera un cristal con propiedades físicas adecuadas para ser utilizado como: material láser, refractivo, guía de ondas, etc.

Para tener el LiNbO_3 en forma de monocristal se requiere de una composición no estequiométrica llamada composición congruente: En ella se tienen defectos de litio en la razón de $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 0.930$, debido a que en la composición congruente, el paso de líquido-sólido en el diagrama de fases es directo (como referencia, ver el apéndice 4). En cambio, en la composición estequiométrica tiene lugar una composición líquido y sólido antes de solidificar; esto causa que el crecimiento del cristal sea difícil de controlar, más aun cuando se requiere impurificar el cristal.

El niobato de litio impurificado es de mucho interés por varias razones. Hay un interés básico en el comportamiento de los iones de elementos de transición, tales como el Cr^{3+} , en una red anfitriona de fuerte simetría axial. Grandes concentraciones de dopante cercanas al 2% son posibles con la mayoría de los elementos de transición, y la curiosidad sobre el espectro del campo cristalino de estos iones (impurezas ópticamente activas) es aumentada por la bella coloración que producen estos dopantes en el LiNbO_3 . Por ejemplo, para una concentración de 0.05% de Cr, el color que presenta el cristal es verde (ver la figura 1).

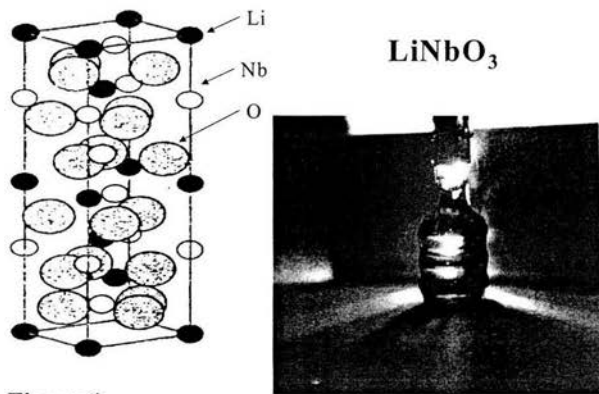


Figura 1.
Monocristal de LiNbO_3 .

Pero también hay razones prácticas para dopar cristales de LiNbO_3 , ya que el fuerte efecto fotorefractivo o daño óptico que presentan estos cristales se ve disminuido si es dopado con ciertas cantidades de MgO , ZnO o Sc_2O_3 . El ion Cr^{3+} ha demostrado ser una útil sonda óptica para investigar la localización del catión dopante en cristales de niobato de litio.

Los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del Instituto de Física de la UNAM, usando la técnica de Czochralski; estos cristales fueron sometidos a altas presiones usando la técnica de celda de diamante DAC (diamond-anvil cell) para estudiar las propiedades espectroscópicas de los iones Cr^{3+} en LiNbO_3 . Esta es una poderosa herramienta para obtener información sobre la estructura electrónica de centros luminiscentes. La aplicación de alta presión reduce la distancia entre el ion dopante y los ligandos. Esta presión aumenta la intensidad del campo cristalino sobre el ion dopante (ya que la intensidad del campo cristalino es aproximadamente proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia ion dopante-ligando, tal como veremos en la siguiente sección).

Capítulo I. *Campo cristalino de simetría octaedral.*

1.1 Campo cristalino.

Hacia el año 1929, Hans Bethe publicó su ya clásico trabajo titulado “Desdoblamiento de términos en los cristales”, donde se distinguen dos partes. La primera trata de las consecuencias cualitativas de la simetría del entorno de un catión en una red cristalina. En esta parte, Bethe demuestra que, en general, los estados procedentes de una configuración electrónica determinada de un ion, que están degenerados cuando el ion no tiene perturbaciones exteriores, deben dividirse en dos o más estados no equivalentes cuando el ion se introduce en una red. Gracias a los métodos de la teoría de grupos, dicho autor demostró que es posible determinar exactamente el número de estados resultantes cuando un ion de cualquier configuración electrónica dada se introduce en un entorno cristalino de simetría definida.

La segunda parte del trabajo de Bethe describe un método mediante el cual pueden calcularse las magnitudes de las escisiones de los estados del ion libre, suponiendo que el efecto del entorno causante de estos desdoblamientos es de naturaleza puramente electrostática. Esta suposición de que todas las interacciones entre el ion y sus alrededores pueden considerarse como interacciones electrostáticas entre cargas puntuales es la base fundamental de la teoría del campo cristalino. Como consecuencia, se considera que todos los electrones situados en los orbitales del ion metálico en el ion libre, permanecen en orbitales 100 % del ion metálico [1].

Consideremos un ion libre que consta de N electrones y de carga nuclear Ze . El hamiltoniano que describe el movimiento de los electrones, considerando el núcleo fijo viene dado por:

$$H_{\text{total}} = H_0 + H_{e-e} + H_{S0}$$

Los términos H_{e-e} y H_{S0} , representan la interacción electrón-electrón y el acoplamiento espín-órbita, respectivamente.

$$\Rightarrow H_{\text{total}} = H_0 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{S0} \dots (I-1)$$

donde:

$$H_0 = \sum_{i=1}^y \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

Aquí H es el operador hamiltoniano y corresponde a la energía clásica total: $p^2/2m_e$ es la energía cinética del electrón (p es el impulso lineal y m_e la masa electrónica), $-Ze^2/r$ es el potencial coulombiano que actúa sobre el electrón ($-e$ es la carga electrónica, Ze es la carga nuclear y r es la distancia del electrón respecto del núcleo).

Por otra parte, la descripción más sencilla de un cristal iónico es la de que un arreglo de iones de la red, considerados como cargas puntuales, producen una distribución de potencial electrostático $V(r,\theta,\varphi)$ sobre un ion central [2], de tal manera que el efecto que produce el cristal sobre dicho ion puede describirse añadiendo al hamiltoniano, de la ecuación (I-1), el potencial de un campo cristalino H_{cris} que suele escribirse como:

$$H_{\text{cris}} = \sum_{i=1} eV_i(r, \theta, \varphi) \dots \text{(I-2)}$$

Donde $V_i(r,\theta,\varphi)$ representa el potencial debido a cualquiera de los iones vecinos al ion central. Por lo tanto el hamiltoniano del ion central es [3]: $H = H_{\text{total}} + H_{\text{cris}}$

$$\Rightarrow H = H_0 + H_{e-e} + H_{S0} + H_{\text{cris}} \dots \text{(I-3)}$$

1.2 Efectos del campo cristalino sobre los niveles energéticos de un ion d.

Definimos a un ion tipo d como aquel que contiene electrones ocupando el orbital d, como por ejemplo los metales de transición [4]. Supongamos un ion tipo d ($l = 2$) inmerso en un cristal iónico, su hamiltoniano (despreciando H_{e-e} y H_{S0}) será: $H = H_0 + H_{\text{cris}}$

El término, H_0 , está dado por la ecuación: $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$ y sus eigenestados son: $\{ |n, l, m\rangle$, siendo $|m| \leq 2$ } correspondientes al eigenvalor $E_n = E_0$ (con una degeneración orbital $2l+1 = 5$), y el término H_{cris} es el hamiltoniano del campo cristalino que rodea al ion d.

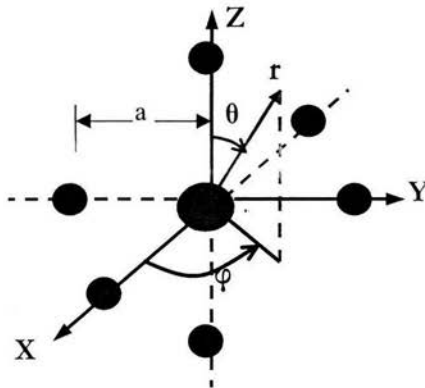


Figura 2. Arreglo octaédrico de los iones ligandos (con carga $-e$ y a una distancia "a" del ion tipo d centrado en el origen).

Obtendremos la forma explícita de H_{cris} para el caso específico en que los primeros vecinos (también llamados ligandos) al ion d tienen un arreglo octaédrico, como puede verse en figura 2.

En la aproximación de campo cristalino la carga del entorno no penetra en la región ocupada por el ion central, y por tanto, el potencial $V_i(r, \theta, \varphi)$ debido al i -ésimo ligando satisface la ecuación de Laplace. Considerando que los ligandos están sobre una esfera de radio $a > r$ (siendo "a" la distancia del ion d a cada uno de los ligandos), podemos expresar $V_i(r, \theta, \varphi)$ como una expansión en armónicos esféricos [5]:

$$V_i(r, \theta, \varphi) = 4\pi Z e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_k^m(\theta, \varphi)$$

Usando el principio de superposición para los seis ligandos, el potencial total es:

$$V(r, \theta, \varphi) = 4\pi Z e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_k^m(\theta, \varphi)$$

por lo tanto el hamiltoniano H_{cris} dado por la ecuación (I-2) será:

$$H_{\text{cris}} = 4\pi Z e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \left(\sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \right) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I-4})$$

Esta última ecuación tiene una infinidad de términos, sin embargo para el arreglo octaédrico de ligandos que estamos considerando, se puede demostrar (ver el apéndice 1) que dicha ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$H_{\text{cris}} = \frac{24\pi Z e^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4)] \quad (\text{I-5})$$

donde $D = (35 Z e^2 / 4a^5)$ es el coeficiente que depende de la distancia íter-iónica a. De aquí que el campo cristalino sea, aproximadamente, proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia íter-iónica.

Ahora, si aplicamos la teoría de perturbaciones estacionaria al ion d, puede demostrarse (ver apéndice 2) que la degeneración quintuple del nivel d^1 del ion libre, queda dividida en dos niveles energéticos, uno de $+6Dq$ (doblemente degenerado) y el otro de $-4Dq$ (triplemente degenerado) siendo q un parámetro positivo definido como:

$$q = 2/105 \langle n, 1 | r^4 | n, 1 \rangle$$

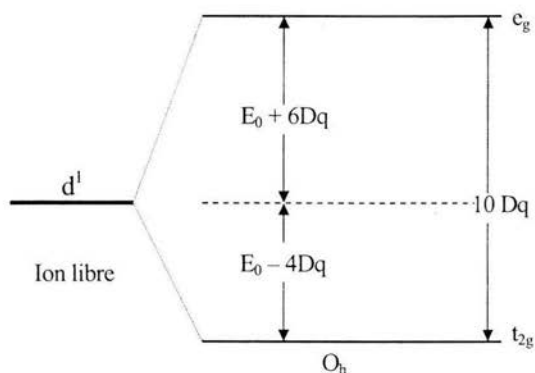


Figura 3. Niveles de energía de un ion tipo d en un campo cristalino octaédrico.

La cantidad Dq tiene unidades de energía y se acostumbra expresarla en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1} = 10^{-7}\text{nm}$). La separación energética entre dichos niveles es $10Dq$, esta cantidad es un parámetro importante en el estudio de los iones de tipo d.

En la ecuación (I-5) el primer término, repulsivo, desplaza por igual todos los niveles d, mientras que el segundo produce un desdoblamiento entre los niveles e_g y t_{2g} como se muestra en la figura 3. En geometría octaédrica los niveles e_g se sitúan por encima de los t_{2g} , ya que las funciones de onda e_g apuntan más hacia los ligandos que las t_{2g} y los electrones correspondientes sufren, por ello, una mayor repulsión.

Conviene estar familiarizado con los símbolos que se emplean generalmente en la aplicación de la teoría de grupos [6]. Las letras minúsculas a, b, e, y t, por ejemplo, se refieren generalmente a las descripciones de sistemas con un solo electrón (orbitales, funciones de onda, etc.), clasificados de acuerdo con las propiedades de simetría. (Las letras mayúsculas A, B, E, y T se refieren a estados multielectrónicos de la correspondiente simetría). Estos símbolos proporcionan información sobre el número de degeneración, es decir, el número de formas en que se puede producir la misma energía.

Un estado denotado por a o b no se encuentra degenerado y corresponde a una función de onda u orbital sencillo. Los estados e y t se encuentran doblemente y triplemente degenerados respectivamente. Por ejemplo, dos funciones de onda independientes que son idénticas respecto de la simetría de un campo determinado, se encuentran doblemente degeneradas y se pueden designar por e. La diferencia entre a y b consiste en que el primero indica que la función de onda no cambia de signo al girar un ángulo $2\pi/n$ alrededor de un eje n -nario de rotación (un eje n -nario es el que por giro produce n configuraciones indiscernibles). Sin embargo, con b se produce cambio de signo. Se pueden hacer más distinciones de simetría mediante uso de subíndices.

Una notación frecuentemente empleada es g (degrade) que indica que la función de onda no cambia de signo por inversión respecto del origen, es decir, por sustitución de las posiciones en las coordenadas positivas por las correspondientes negativas y u (de ungerade), que significa que hay cambio de signo. El carácter g se adscribe a todos los orbitales cuyo número cuántico l es par (s, d, g, \dots) y el carácter u a todos los orbitales para los que l resulta impar (p, f, h, \dots). Generalmente, los subíndices 1 y 2 representan diferencias con respecto a planos de reflexión.

1.3 Grupo puntual de simetría O_h .

Decimos que un cuerpo tiene un eje de simetría de orden n si una rotación en un ángulo de $2\pi/n$ (donde n es un número entero) en torno a dicho eje da una configuración físicamente indistinguible de la posición original. El símbolo para un eje de simetría de orden n es C_n . Un segundo tipo de elemento de simetría es un plano de simetría. Por ejemplo una molécula tiene un plano de simetría si la reflexión de todos los núcleos respecto a ese plano da una configuración físicamente indistinguible de la original. El símbolo para un plano de simetría es σ .

El tercer tipo de elemento de simetría es el centro de simetría, simbolizado por i . Una molécula tiene un centro de simetría si la operación de invertir todos los núcleos con respecto al centro da una configuración indistinguible de la original. El cuarto y último tipo de elemento de simetría es el eje alternante de simetría de orden n (llamado también eje impropio), simbolizado por S_n . Un cuerpo tiene un eje S_n si la rotación en un ángulo $(2\pi/n)$ alrededor del eje, seguida de una reflexión en el plano perpendicular al mismo, lleva al cuerpo a una posición físicamente indistinguible de la original. Claramente, si un cuerpo tiene un eje C_n y tiene también un plano de simetría perpendicular a ese eje, entonces el eje C_n es también un eje S_n .

El grupo O_h está formado por las operaciones de simetría de un cubo o de un octaedro regular [7]. Se dice que el cubo y el octaedro son duales uno respecto al otro; si conectamos los puntos medios de las caras adyacentes de un cubo obtenemos un octaedro, y viceversa. Por tanto, el cubo y el octaedro tienen las mismas operaciones y elementos de simetría. Sus elementos de simetría son: Un centro de simetría, tres ejes C_4 que pasan por los centros de las caras opuestas del cubo (que son también ejes S_4 y C_2), cuatro ejes C_3 que pasan por los vértices opuestos del cubo (que son también ejes S_6), seis ejes C_2 que conectan los puntos medios de las aristas opuestas, tres planos de simetría paralelos a los pares de caras opuestas, y seis planos de simetría que pasan por las aristas opuestas. Los arreglos octaédricos, como el de la figura 2, pertenecen al grupo O_h .

1.4 Estados multielectrónicos.

Si el ion está perturbado por “cargas puntuales” con simetría O_h , ello provoca una escisión suplementaria de los términos espectrales que se derivan de la configuración d^n . Esa escisión viene determinada por el desdoblamiento de los niveles a un electrón $3d$ en dos tipos: t_{2g} y e_g separados por la cantidad $10Dq$ (figura 3).

En los tratados especializados puede leerse que en un entorno octaédrico, el nivel d de un ion se ha desdoblado en dos conjuntos llamándose E_g y T_{2g} . En realidad esta notación se basa en la forma en como se comporta el orbital en cuestión bajo las operaciones de simetría del grupo O_h .

Para átomos multielectrónicos, la espectroscopia define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico orbital total L , que se denotan con letras mayúsculas como se indica a continuación:

L:	0	1	2	3	4	5	6...
Denominación del estado:	S	P	D	F	G	H	I

La siguiente tabla muestra la escisión de varios términos en un campo octaedral [8]

Términos de ion libre (configuraciones d^n)	Estados en O_h
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

Hay que notar que todos los estados son de simetría g , debido a que los orbitales d son de simetría g en O_h

Considerando el caso de d^3 , nosotros sabemos que el estado base del ion libre es 4F (apéndice 3). La presencia del campo cristalino provoca escisión en el estado y por lo tanto, de acuerdo con la tabla, debemos de tener los términos ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$. El término del estado base para un ion d^3 en un campo cristalino octaedral será ${}^4A_{2g}$.

d^n	Configuración	Estado base
3	t_{2g}	${}^4A_{2g}$

Para poder interpretar o predecir un espectro, nosotros necesitamos conocer las energías de varios estados excitados en relación con el estado base; para eso se usan los siguientes principios:

- En el ion libre, los multipletes que emergen de una configuración d^n se pueden describir en función de los parámetros de Slater F_2 y F_4 , o de los llamados parámetros de Racah $B = F_2 - 5F_4$ y $C = 35F_4$. Estos parámetros son integrales de repulsión electrónica y sus valores pueden ser obtenidos usando espectroscopia atómica.
- Términos con igual multiplicidad de espín que el estado base del ion libre, no contribuyen al valor de C .
- El cociente C/B permanece casi constante.
- Los términos energéticos en un campo cristalino están incluidos en B , C y Dq . Pero como C/B se supone constante, entonces sólo B y Dq involucran términos energéticos.

Por ejemplo, las energías de algunos de los términos originados de una configuración d^3 en un campo cristalino octaedral son [3]:

$$\left. \begin{aligned} {}^4A_{2g} &= -12Dq \\ {}^2E_g &= -12Dq + 9B + 3C \\ {}^2T_{2g} &= -12Dq + 15B + 3.4C \\ {}^4T_{2g} &= -2Dq \\ {}^4T_{1g} ({}^4F) &= -2Dq + 12B \\ {}^4T_{1g} ({}^4P) &= 5Dq + 63B \end{aligned} \right\} \text{ecuaciones (I-6)}$$

Ambos juegos de parámetros (parámetros de Slater o de Racah) caracterizan la repulsión entre dos electrones $3d$. De esa manera, los estados electrónicos dentro del modelo de campo cristalino vienen caracterizados por estos parámetros y por Dq . La posición de los estados de energía electrónicos en función de estos parámetros da origen a los diagramas de Tanabe-Sugano [9].

1.5 Diagrama de Tanabe-Sugano para d^3 .

Un diagrama de Tanabe-Sugano es construido como sigue [10]:

- La energía del estado base es colocada como igual a cero; esto se hace sumando $12Dq$ a todos los términos energéticos.
- Los valores de los términos energéticos son divididos por B , y graficados contra Dq/B .

El resultado para d^3 es el siguiente diagrama:

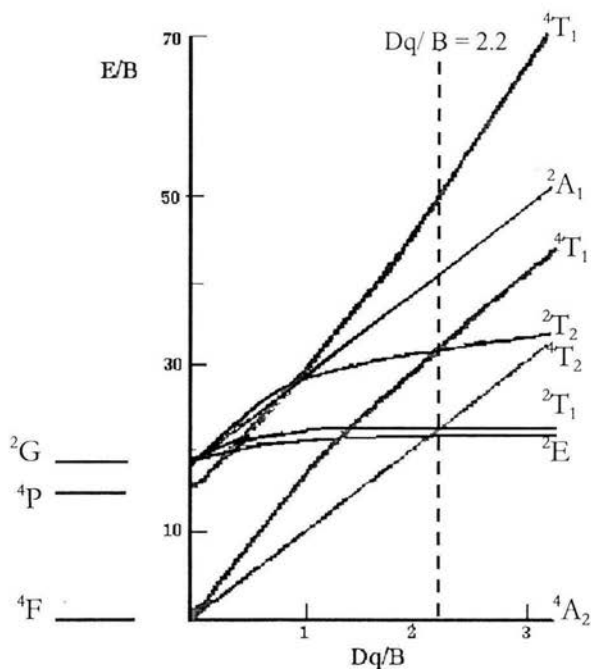


Figura 4. Diagrama de Tanabe-Sugano para $3d^3$ en un campo cristalino octaédrico.

Este diagrama es de gran ayuda para interpretar los espectros de sistemas d^3 . Los diagramas de Tanabe-Sugano son comúnmente empleados en el análisis de las posiciones de los máximos. Ajustando dichos diagramas a la posición de los máximos hallados experimentalmente se obtienen los valores de B , C y $10Dq$.

Cuantitativamente el modelo de campo cristalino es solo una aproximación. Sin embargo, refleja adecuadamente aspectos cualitativos que sólo dependen de la simetría del problema. Nosotros en esta tesis estamos particularmente interesados en el Cr^{3+} . El Cr^{3+} de configuración electrónica externa $3d^3$, tiene la posibilidad de incorporarse con valencia +3 de forma estable en un gran número de materiales, así como una gran sensibilidad al entorno cristalino que lo rodea.

El diagrama de Tanabe-Sugano del ion nos muestra la posición de sus niveles de energía como función de la intensidad de campo cristalino (véase figura 4), medida a través de un parámetro, Dq/B , donde B es un valor característico del ion libre (parámetro de Racah) y Dq mide la intensidad de campo cristalino.

Como puede apreciarse, los niveles 2E y 2T_1 (ambos muy próximos) tienen energías que son prácticamente independientes del campo cristalino mientras que el resto de los niveles (salvo el 2T_2 para $Dq/B > 1$) varían sensiblemente con la aproximación o alejamiento de los iones ligantes (variación del campo cristalino). Esto, desde el punto de vista de las propiedades ópticas, da lugar a la división de las distintas matrices que contienen al ion en “materiales de campo cristalino bajo”, en los que $Dq/B < 2.2$ y el primer estado excitado es el 4T_2 , y “materiales de campo cristalino alto” en los que el primer nivel excitado es el 2E . En el diagrama, ambos materiales están divididos por la línea de cruce, $Dq/B = 2.2$.

En general, el espectro de absorción de cualquier material con Cr^{3+} consta de 2 bandas anchas que corresponden a las transiciones permitidas por espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. Sin embargo, el espectro de emisión depende mucho del tipo de material pudiendo provenir de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, que corresponden a bandas anchas debido al fuerte acoplamiento en la red (transición vibrónica); o bien, de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ que corresponde a las líneas R_1 y R_2 que son transiciones muy estrechas debido al débil acoplamiento con la red, y cuya posición varía muy poco de material a material [9].

Una forma muy sencilla de caracterizar el material mediante el campo cristalino es midiéndolo a través de la separación de energía entre niveles 4T_2 y 2E , $\Delta E = E({}^4T_2) - E({}^2E)$. Si $\Delta E > 0$ se trata de campo cristalino alto; conforme el campo cristalino, ΔE , decrece se observa la desaparición de la estructura en el espectro así como el desplazamiento de la emisión vibrónica hacia energías más bajas, tal y como predice el diagrama de Tanabe-Sugano.

1.6 Representación de la estructura del $LiNbO_3$.

Como se mencionó en la sección 1.2, en la figura 2 se representan los seis iones equidistantes causantes del campo cristalino octaedral; estos seis iones se pueden agrupar en dos triángulos cuyos planos son perpendiculares a un eje trigonal c [8], tal como se muestra en la figura 5.

En la figura 6, podemos ver el arreglo octaedral de iones, relativo a los ejes trigonales (a , b , c). Esto es importante para poder visualizar esquemáticamente la estructura del $LiNbO_3$ (figura 7).

La figura 7, muestra tres arreglos octaedrales entrelazados, de iones de oxígeno, mismos que se repiten a lo largo de la estructura del cristal. Cada uno de estos tres arreglos está definido por el ion (o vacante) que ocupa el centro del octaedro y que se encuentran a lo largo del eje c , en el siguiente orden: vacante (octaedro vacío), Li^+ , Nb^{5+} , etc.; cada uno separado por planos de iones de oxígeno.

La simetría de los sitios Li^+ , Nb^{5+} y vacante, es C_3 . Los tres sitios son candidatos para ser ocupados por el ion Cr^{3+} , con el que dopamos al LiNbO_3 , dada la preferencia que tiene el ion Cr^{3+} por la coordinación octaédrica [11].

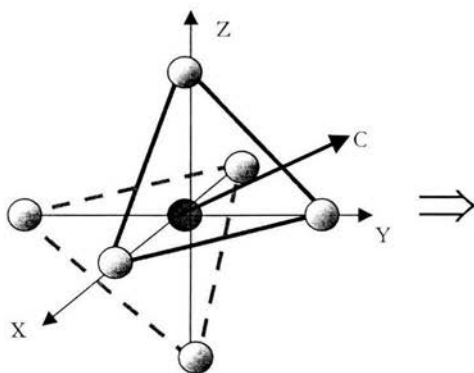


Figura 5. Los iones causantes del campo cristalino octaedral agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c.

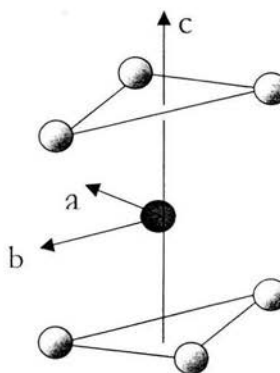


Figura 6. Una vista diferente de la figura 5, mostrando los ejes trigonales a, b, c.

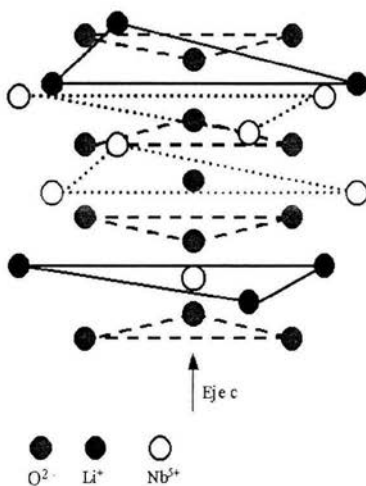


Figura 7. Representación esquemática de la estructura del LiNbO_3 .

El sitio central de Li^+ está rodeado por un octaedro formado por vecinos cercanos de iones O^{2-} , un octaedro de segundos vecinos de iones Nb^{5+} y un lejano octaedro de iones Li^+ . Las líneas de la figura indican triángulos propios de iones en el plano ab.

Muchas de las propiedades de una impureza 3d en un material pueden comprenderse tan sólo basándose en un pequeño fragmento que la contiene. Este fragmento es conocido como complejo y está formado por el ion de transición y los n aniones de la red que son sus primeros vecinos. Por lo que en el caso del ion Cr^{3+} nos interesan sólo los complejos octaedrales que formara con sus primeros vecinos, al ocupar alguno de los sitios centrales en la red del LiNbO_3 .

Los cristales de LiNbO_3 , fueron crecidos con una composición congruente:

$(\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x})\text{Nb}_{1-4x}\text{O}_3$, donde $x \approx 0.0118$ (ver apéndice 4).

Esta fórmula implica que casi el 6% de sitios de Li^+ son ocupados por iones Nb^{5+} (llamados antisitios Nb) y que un apropiado número de sitios Nb^{5+} son vacantes para asegurar la neutralidad en la carga [12].

Capítulo II. Propiedades dinámicas.

2.1 Coordenadas configuracionales.

Históricamente, debido a la dificultad de resolver el hamiltoniano electrónico para un complejo se han empleado aproximaciones que han dado lugar a diferentes modelos. Uno de estos modelos, el de campo cristalino ya discutido, sirve normalmente de referencia de las llamadas propiedades estáticas, que se refieren en buena medida a las posiciones de los máximos de las bandas ópticas. Sin embargo, fenómenos como la anchura de las bandas ópticas o la desexcitación no radiativa, no pueden entenderse dentro de este esquema. Estos fenómenos que dependen de las vibraciones de los iones se les denomina dinámicos.

Considerando que un modelo de oscilador armónico describe de forma aproximada las vibraciones de los iones, tendremos que la energía potencial efectiva entre los núcleos, la cual determina las frecuencias de vibración, no es otra que $E_n(R_i)$ (energías de los estados electrónicos). En un paso posterior, una vez tenidas en cuenta las vibraciones de los núcleos, la función de onda del conjunto se describe, aproximadamente, por $\Phi_n(r, R_i)X_{nv}(R_i)$ donde $X_{nv}(R_i)$ caracteriza la parte vibracional. Los estados son por lo tanto más complejos que los descritos por estados estáticos, caracterizados por $\Phi_n(r, R_i)$, donde R_i corresponde a distancias de equilibrio: de un estado estático emergen una gran variedad de estados vibrónicos.

Este modelo tiene la gran ventaja de que solo se necesita un parámetro para describir la parte vibracional, este parámetro es conocido como: coordenada configuracional Q , que se refiere a la distancia entre el ion dopante y los iones vecinos más cercanos. El valor de Q oscila alrededor de su valor promedio con una determinada frecuencia ω , este valor promedio puede ser diferente para diferentes estados del mismo ion dopante.

Dentro de la aproximación armónica $X_{nv}(R_i) = \prod_k X_{vk}^n(Q_k - Q_k^0(n))$

donde k indica cada uno de los modos normales, y $X_{vk}^n(Q_k - Q_k^0)$ es la función propia del estado v_k del oscilador armónico, pero que está centrado en $Q_k^0(n)$ (coordenadas configuracionales, ver la figura 8). En esta segunda aproximación, la energía del sistema es:

$$E(n; v_k) = E_n(R_{on}^i) + \sum_k (v_k + 1/2)h\omega_k^n$$

donde R_{on}^i corresponde a distancias de equilibrio en el estado electrónico n ,

determinada por la siguiente condición: $(\partial E_n / \partial R_i) R_{on}^i = 0$

La notación ω_k^n subraya que el valor de las frecuencias de vibración depende del estado electrónico considerado.

En la figura 8 se ilustran las diferencias entre los estados de la descripción estática y la dinámica.

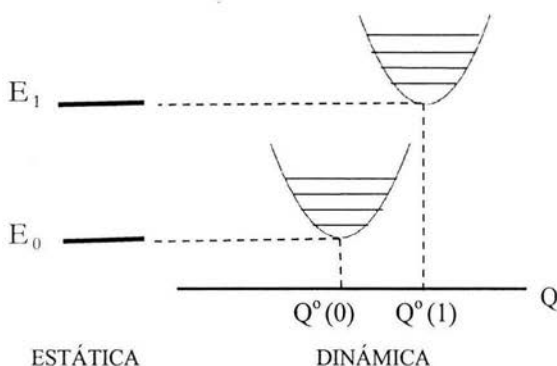


Figura 8. Comparación sucinta entre los estados, puramente electrónicos, obtenidos mediante la descripción estática y los estados vibrónicos que Aparecen al tener en cuenta las vibraciones de los núcleos, descritas por medio de las coordenadas configuracionales.

Se considera un sólo modo de vibración (sólo el modo simétrico A_{1g} de vibración que conserva la geometría del complejo) y se supone que $\omega_0 = \omega_1$. Si estamos a 0 K (cero grados kelvin), para que se produzcan transiciones desde el estado fundamental E_0 ($v_0 = 0$) hasta diversos estados excitados $E_1(v_1)$, es preciso que la parábola que representa la curva de configuración del estado excitado no tenga el mínimo para el mismo valor de Q que el fundamental [9].

Cuanto mayor sea el desplazamiento, mayor será el número de transiciones correspondientes a distintos valores del número cuántico $v_1 = m$, cuya probabilidad es proporcional al valor de

$$W_m = \left| \langle X_0(Q) | X_m(Q - Q_c^\circ) \rangle \right|^2$$

Utilizando las funciones de onda del oscilador armónico se obtiene [9]:

$$W_m = e^{-S} S^m / m!$$

siendo S el factor de Huang-Rhys, función de Q_c^0 . La relación entre ambas cantidades es:

$$Q_c^0 = \sqrt{2S} \left(\frac{\hbar}{M \omega_0} \right)^{1/2} \quad \text{donde M es la masa del ligando.}$$

El factor S es adimensional y es una medida del desplazamiento entre las parábolas, que representan los estados del oscilador armónico.

En el caso en que se observa la envolvente y no las transiciones individuales, la anchura de la banda aumenta lógicamente al aumentar Q_c^0 (supondremos que $Q_0^0 = 0$). En el caso de los iones de transición, el valor de Q_c^0 puede estimarse a través de los diagramas de Tanabe-Sugano.

Escribamos la energía del estado excitado como $E_e(Q) = E_0(Q) + E_c(Q) - E_0(Q)$ donde $E_0(Q)$ en torno a la posición de equilibrio del estado fundamental vale:

$$E_0(Q) \cong E_0(0) + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 Q^2 \quad \text{donde Q es proporcional a } (R-R_0).$$

Desarrollando en serie en torno a $Q = 0$ el valor de $E_e(Q) - E_0(Q)$ obtendremos, en general, un término lineal, de la forma AQ , con lo que la curva de configuración del estado excitado $E_e(Q)$ será una parábola desplazada, siendo este desplazamiento tanto mayor cuanto mayor sea el valor de A. Si por el contrario $E_e(Q) - E_0(Q)$ es constante e independiente de Q, la parábola del estado excitado está también centrada en $Q = 0$ y la anchura de la banda de absorción o emisión "es nula".

Las dos situaciones descritas aparecen en los dos primeros estados excitados de los complejos de Cr^{3+} en simetría O_h . La energía del triplete orbital ${}^4T_{2g}$ depende directamente de $10 Dq$, siendo por tanto, muy sensible a cambios de R. Lo contrario sucede con el estado 2E_g , que proviene de la misma configuración que el estado fundamental ${}^4A_{2g}$. Por tal motivo, si el primer estado excitado es el ${}^4T_{2g}$ y se origina desde él la emisión luminosa, la banda correspondiente es mucho más ancha que en el caso de que tal papel lo juegue el estado 2E . Esta última situación es la que corresponde al rubí.

Lógicamente esperamos que un aumento de la presión externa sobre un cristal con Cr^{3+} que emite en banda ancha provoque una transición al otro tipo de emisión en banda mucho más estrecha (tal como veremos, esto ocurre con el cristal $LiNbO_3: Cr$).

2.2 Efectos de la presión en los materiales.

En los campos de la física y la química, se utilizan distintas herramientas para provocar cambios significativos en las propiedades electrónicas de los materiales. Las variables termodinámicas: presión y temperatura, desempeñan un papel importante y han mostrado gran eficacia en la modificación de los materiales. Es bien conocido, por ejemplo, que el carbono al estar sometido a altas presiones y temperaturas, en regiones profundas de la Tierra, forma una estructura cristalina conocida como diamante. Fue sometiendo al elemento Hg a condiciones extremas de temperatura y presión en laboratorio, que a principios del siglo pasado se llevó a cabo el descubrimiento de uno de los fenómenos más sorprendentes de la física del estado sólido: la superconductividad.

La experimentación con altas presiones ha desempeñado un papel crucial en el estudio de la materia. Su importancia radica principalmente en la capacidad que posee para crear nuevas formas de materia, así como para alterar las propiedades de los materiales ya existentes. Materiales con características semiconductoras o aislantes pueden cambiar su comportamiento si se les aplican presiones.

Un ejemplo ilustrativo de estos cambios en las propiedades electrónicas, se muestra esquemáticamente en la figura 9. Observamos cómo las bandas de energía de un sólido semiconductor como el yodo a presión ambiente se modifican conforme se comprimen [13].

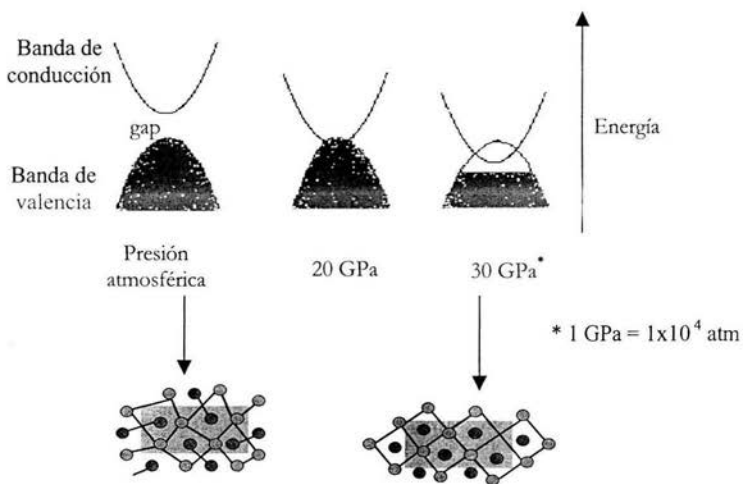


Figura 9. Cambio en las propiedades electrónicas del yodo debido a la presión

A presión atmosférica la unidad básica del cristal es una molécula biatómica. Al incrementar la presión alrededor de 20Gpa, se ha observado que las moléculas asumen una configuración de mayor orden y la brecha energética prohibida (gap) desaparece; el cristal molecular se transforma en un metal y, con alrededor de 30GPa, los átomos forman un arreglo regular y la banda de valencia se torna parcialmente ocupada, dando lugar a características de metal.

La presión se puede utilizar para generar estados de valencia intermedia, por ejemplo, en metales de transición o en elementos de las tierras raras, la generación de nuevas fases cristalográficas, la investigación de transformaciones estructurales e igualmente en la comprobación de la veracidad de predicciones teóricas. De este modo, la presión es una variable que puede utilizarse no solamente para crear nuevos materiales, sino también para entender mejor a los que ya existen.

A nosotros nos interesa principalmente los iones Cr^{3+} en un campo octaedral. El siguiente diagrama de coordenadas configuracionales (figura 10) nos muestra la distinción entre campo octaedral bajo y campo octaedral alto en complejos de cromo (recordemos que la intensidad del campo cristalino es directamente proporcional a Dq). El estado 4T_2 es representado por una línea curva sólida a presión ambiente y por una línea punteada a alta presión; las líneas verticales punteadas representan la luminiscencia de los iones cromo a altas presiones [14]. El estado 4T_2 muestra una desviación consecuencia de su dependencia con la intensidad del campo cristalino. Por otro lado, la separación de los estados 2E y 4A_2 es poco sensible al aumento del campo cristalino. Por ello, al aumentar la presión en un cristal dopado con Cr^{3+} que ocupa un campo octaedral bajo pasará, bajo la influencia de la presión, a un campo octaedral alto en donde el primer estado excitado de este ion es el 2E , por lo que la emisión será en banda estrecha.

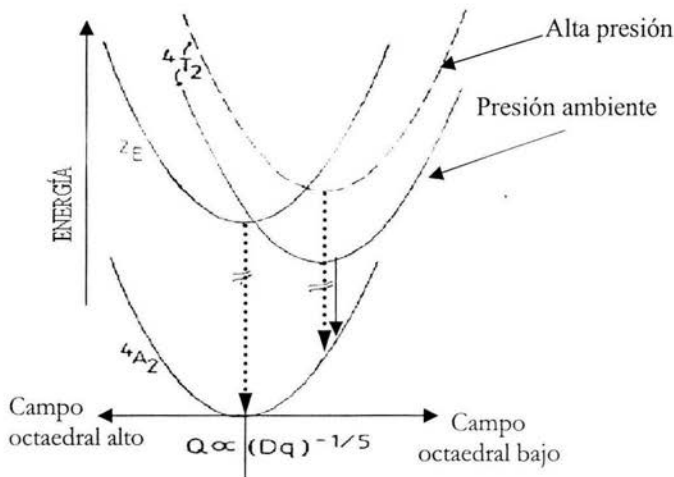


Figura 10. Diagrama de coordenadas configuracionales para un complejo octaedral de Cr^{3+} .

Capítulo III. Métodos experimentales.

3.1 Absorción óptica.

Sea I_0 la intensidad de la luz que incide sobre una muestra de espesor x parcialmente transparente. La razón de decaimiento de la intensidad de la luz por cada segmento dx que recorre la luz al ser absorbida a razón de α por unidad de longitud es: $\frac{dI}{dx} = -\alpha I$, donde α es el coeficiente de absorción óptica, siendo ésta una característica del material. Entonces, la intensidad de la luz transmitida I como función del espesor x viene dada por: $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$. Definimos la densidad óptica DO como [9]:



Figura 11. Absorbancia o densidad óptica

$$DO = A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

por lo tanto tenemos que:

$$\alpha = \frac{2.303 * DO}{x}$$

la densidad óptica DO se mide directamente en los equipos de absorción de doble haz, el esquema de este equipo se muestra en la siguiente figura.

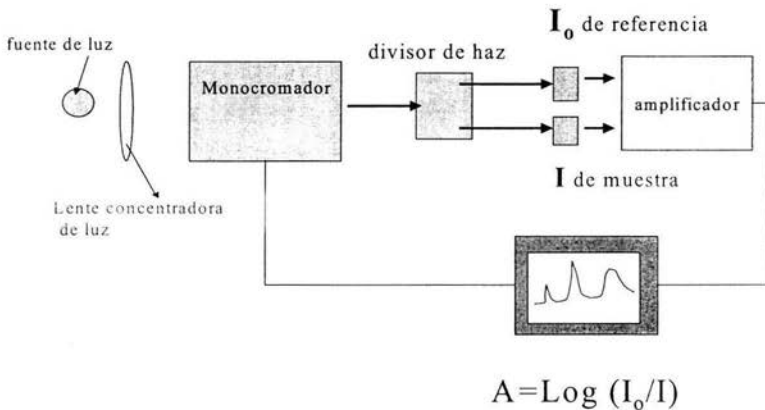


Figura 12. Esquema del espectrofotómetro de doble haz.

3.2 Luminiscencia.

La luminiscencia es el término genérico empleado para describir la emisión de radiación electromagnética después de la absorción de energía. Así, la fotoluminiscencia, que incluye fluorescencia y fosforescencia, es la emisión de luz después de que se han absorbido los fotones. La fluorescencia se produce por transiciones de energía de los electrones, que no provocan cambio en el espín del electrón, mientras que la fosforescencia produce cambio del espín, por lo que es mucho más lenta que la fluorescencia [15].

En general, la fluorescencia termina de 10^{-5} a 10^{-6} segundos después del proceso de absorción. La fosforescencia decae más lentamente en lapsos de 10^{-4} a 10 segundos. En ambos casos la vida media se define como el tiempo necesario para que la población de estados excitados decaiga hasta $1/e$ de su valor original tras apagar la fuente de excitación.

Consideremos un sistema de dos niveles: el estado base (1) y el estado excitado (2). En el momento de excitar la muestra con luz proveniente de una fuente de energía, una fracción f del total de centros que hay en la muestra será llevado de (1) a (2) y, después ocurrirá una emisión de (2) a (1). La brecha energética entre los niveles (1) y (2), es la energía de emisión, E_{foton} que viene dada por la ecuación: $E_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda}$ siendo λ la longitud de onda de la luz emitida y hc es una constante según el sistema de unidades utilizado (si E_{foton} se mide en cm^{-1} y λ en nm entonces $hc = 10^7$).

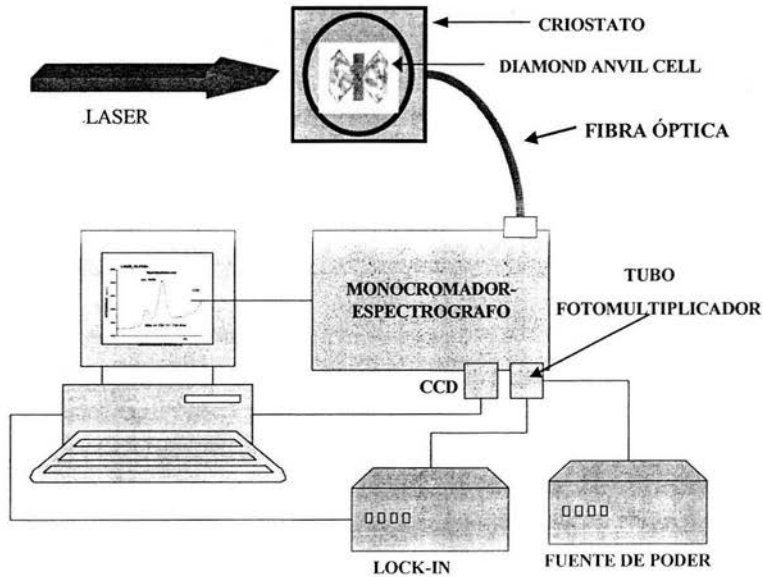


Figura 13. Arreglo experimental para las medidas de luminiscencia.

El espectro luminiscente siempre tiene longitud de onda más larga (energía inferior) que la radiación excitante. El arreglo experimental que utilizamos se muestra en la figura 13.

El montaje experimental consiste de un láser de Helio-Neón como fuente de excitación de los iones de Cr, de un criostato capaz de alcanzar temperaturas de 18K; una fibra óptica para colectar la luz de emisión y dirigirla hacia la entrada de un Monocromador/espectrógrafo, a la salida del cual hay un tubo fotomultiplicador para la detección óptica conectado a un amplificador lock-in o un CCD. Los datos son obtenidos y analizados a través de una computadora. La Diamond Anvil Cell (DAC) o celda de diamantes se utiliza para aplicar alta presión a los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ que nos interesa analizar. Estos cristales van dentro de la celda, su uso se explicará en las siguientes secciones. En el caso de las medidas de luminiscencia a presión ambiente, el montaje es idéntico al de la figura 13, pero sin la DAC.

En ocasiones también se aplican técnicas de medida de vidas medias en el estudio concreto de la luminiscencia en sólidos. Un esquema típico de esta técnica tiene las siguientes partes fundamentales: fuente de luz pulsada, detección óptica y registro. El arreglo experimental es similar al de la figura 13 y se muestra en la figura 14. La detección óptica es con un fotomultiplicador, pero ahora la excitación es con un láser YAG y el registro es con un osciloscopio digital, llegando a detectar señales inferiores a 10^{-11} s.

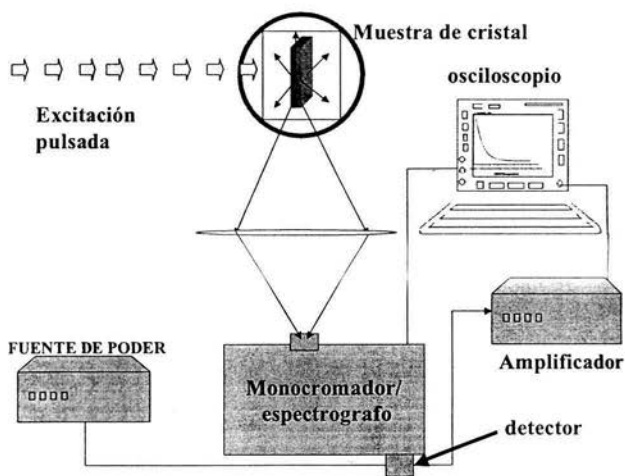


Figura 14. Arreglo experimental para la medición de vidas medias.

3.3 Celda de diamantes.

La generación de presión en un medio puede ser clasificada en dos tipos: estática y dinámica. En la primera (usada en ésta tesis), la presión aplicada al sistema se mantiene constante en determinado tiempo y en la presión dinámica, se presenta en periodos muy cortos de tiempo y es mucho mayor que la presión estática.

A través de los años se han desarrollado diversos equipos y métodos para el estudio de las altas presiones. Pero fue la invención de la celda de diamantes DAC (Diamond Anvil Cell) lo que revolucionó las investigaciones en el campo de las altas presiones. La primera celda de diamante fue diseñada y construida en la Agencia Nacional de Estándares (Van Valkenberg, 1963), y desde entonces ha permitido que científicos de varias ramas puedan estudiar las propiedades físicas y químicas de una sustancia mientras está sometida a alta compresión [16].

Una de las ventajas de la DAC es su diminuto tamaño, ya que por sus dimensiones puede ser acoplada fácilmente a otros equipos de medición. Además, la DAC posee la efectiva combinación de la dureza del diamante con su transparencia a una amplia porción del espectro electromagnético: ultravioleta, visible, infrarrojo, y rayos X. La importancia de la celda de diamantes radica en la capacidad para cambiar significativamente las distancias interatómicas o intermoleculares. Su principal componente, el diamante, es el único material que puede ser usado para alcanzar las mayores presiones estáticas, las cuales pueden elevarse más allá de los 364 GPa (la presión en el centro de la tierra).

El principio de operación de la celda es realmente simple: Un par de diamantes presionan (mediante un sistema de prensa) una lámina metálica o gasket, que sirve para empaquetar y crear la cámara de alta presión donde se coloca la muestra bajo estudio (ver la figura 15). Para formar la cámara, al gasket se le realiza un pequeño agujero, el cual es llenado con un medio transmisor de presión, siendo éste gas, líquido o polvo de partículas muy pequeñas. Los diamantes deben ser monocristales libres de inclusiones, con baja birrefringencia y notablemente más duros que los utilizados en joyería, puesto que inclusiones o defectos son núcleos potenciales para la formación de grietas bajo altas presiones, que eventualmente pueden provocar su ruptura. Para este fin, se utilizan diamantes con inclusiones de nitrógeno, lo cual les da una coloración ligeramente amarillenta.

La máxima presión que se puede alcanzar con los diamantes depende del diámetro del culet (caras de trabajo) y está dada por la relación [13]:

$$P_{\text{máx}} = 12.5/d^2 \quad \text{donde } d \text{ es el diámetro del culet en mm.}$$

La magnitud que se puede alcanzar sin que los diamantes corran el riesgo de fractura es de $0.8 \cdot P_{\text{máx}}$.

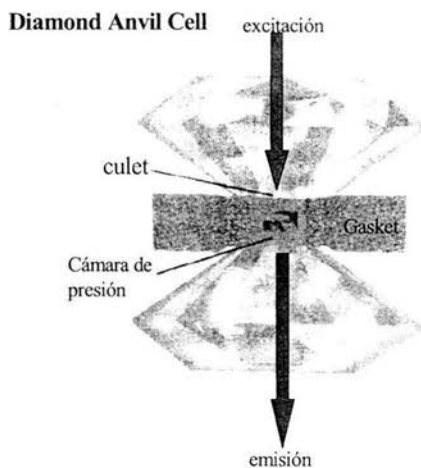


Figura 15. Celda de diamante DAC (Diamond Anvil Cell)

El gasket, es una empaquetadura de metal de iniconel o acero inoxidable con tratamiento térmico, el espesor del gasket es de $\sim 500 \mu\text{m}$.

La preparación de la cámara de presión consistió en hacer un agujero en el gasket, el cual debe de ser menor que el diámetro de los culets. Esta cámara servirá para colocar la muestra a analizar, polvo de rubí y el líquido transmisor de presión; en los experimentos realizados, el diámetro de la cámara de alta presión fue de aproximadamente $250 \mu\text{m}$. Los líquidos utilizados como transmisores de presión fueron una mezcla de metanol-etanol en proporción de 4:1 y aceite de silicio, con los que se puede trabajar con gran eficiencia hasta presiones de 10 GPa.

3.4 Medición de la Presión.

Forman (1972) y Barnett (1973) introdujeron al rubí como medidor de presión. Este método consiste en utilizar el desplazamiento que presentan las líneas R del espectro de fluorescencia del rubí en función de la presión aplicada. A presión ambiente la línea R_1 se encuentra a una longitud de onda de 6942 \AA y la línea R_2 a 6928 \AA . Ellos encontraron que la línea R_1 se desplazaba casi linealmente con la presión con un coeficiente de $d\lambda/dP = 3.64 \text{ \AA/GPa}$ (ver la figura 16). Las ventajas del uso del rubí como manómetro son: alta intensidad de fluorescencia por unidad de volumen, gran sensibilidad a las presiones aplicadas y un ancho de las líneas de fluorescencia aceptable (7.5 \AA).

La pérdida de la intensidad en el espectro de fluorescencia del rubí a muy altas presiones (100 GPa) es uno de los problemas que presenta este método. La precisión con la que se puede medir la presión usando este método es de 0.03 GPa.

Para el rango de presiones utilizadas en esta tesis (hasta 3.5 GPa) no hay grandes dificultades y la dependencia de la posición, de la línea R_1 , con la presión es lineal a primera aproximación y está dada por la siguiente ecuación [17]:

$$P(\text{GPa}) = 380.8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda(\text{nm})}{694.2} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (\text{II})$$

donde $\Delta\lambda$ es el desplazamiento de la línea R_1 del rubí (en nm) respecto de su posición a presión ambiente (694.2 nm), como lo muestra la figura 16.

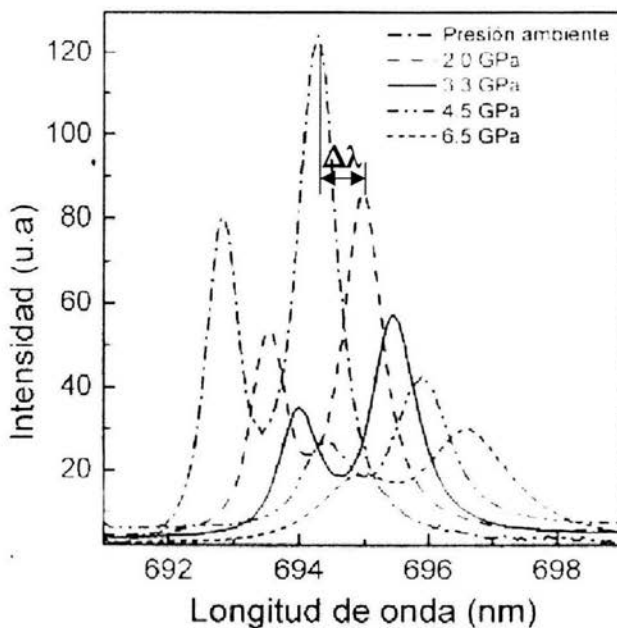


Figura 16. Fluorescencia del rubí y los cambios de las líneas R con la presión.

3.5 Operación de la celda de alta presión.

La maniobrabilidad de la celda de alta presión si bien es sencilla, necesita de gran precisión al momento de colocar el gasket y la muestra. Por su pequeño tamaño hace necesario trabajar con un microscopio de transmisión (Inoscope) de 25 ampliaciones.

El primer paso a realizar es colocar las caras de los diamantes (culets) totalmente paralelos, esto se puede comprobar con la desaparición de los anillos de Newton al observar los diamantes a través del microscopio (figura 17); se mide esa altura, la cual será la referencia.



Figura 17. Anillos de Newton.

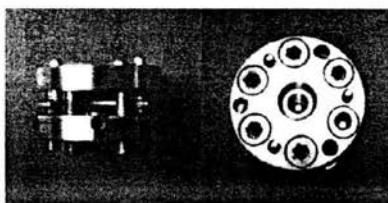


Figura 18. Vistas lateral y frontal de la celda de diamante.

Antes de utilizar la DAC, es indispensable esta alineación de las caras de trabajo de ambos diamantes. Si la compresión se lleva a cabo sin esta alineación, la consecuencia sería un funcionamiento deficiente y muy probablemente el rompimiento de uno o ambos diamantes.

Posteriormente se coloca el gasket perforado lo más limpio posible, para evitar que las partículas de polvo o del mismo metal interfieran en las medidas a realizar. Se indenta el gasket entre ~ 100 a $150 \mu\text{m}$, luego se retira la tapa superior de la celda sin mover el gasket y en ese agujero de $\sim 350 \mu\text{m}$ de altura, se coloca el polvo de rubí ($\sim 10 \mu\text{m}$), la muestra ($\sim 30 \mu\text{m}$) y el líquido transmisor de presión. Enseguida se coloca la tapa superior nuevamente lo más rápidamente posible y se atornilla. Una vez ensamblada la celda, (figura 18), hay que medir su altura y restarle la de referencia; para así saber que estamos por debajo de la medida de indentación ($\sim 300 \mu\text{m}$). Todo esto nos asegura que se ha formado la cámara de alta presión y que el líquido no se evaporará.

Una vez lista la DAC, se obtiene el espectro de fluorescencia para conocer la presión en el interior de la celda, para esto se usa la ecuación (II). El montaje experimental se muestra en la figura 13.

La DAC se utilizó para aplicar alta presión a los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, y la presión es determinada por la emisión del rubí.

Capítulo IV. Resultados y discusión.

4.1 Absorción y luminiscencia del $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$ a presión ambiente.

El $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$ presenta el siguiente espectro de absorción (figura 19), donde observamos una línea estrecha R, debida a la transición ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$. observamos también las bandas anchas de absorción ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, que aparecen en la región del visible. Superpuestas en las bandas anchas de absorción, se encuentran las líneas estrechas asociadas con las transiciones ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ [18, 19].

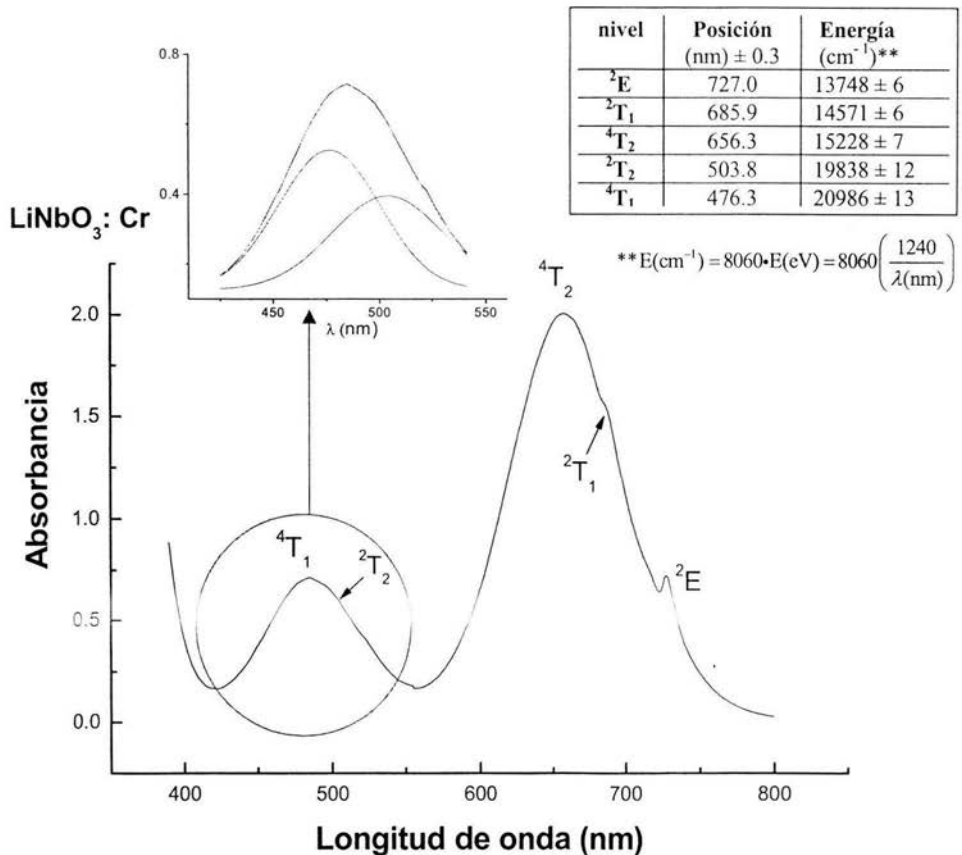


Figura 19. Espectro de absorción óptica del $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}$, a temperatura ambiente.

Para checar la validez de las transiciones asignadas aplicamos la teoría de campo cristalino octaedral de electrones d^3 . Utilizando las ecuaciones (I-6) tenemos que:

$$\Delta E (^4T_2 - ^4A_2) = -2Dq + 12Dq = 10Dq$$

$$\Delta E (^4T_1 - ^4A_2) = (-2Dq + 12B) + 12Dq = 10Dq + 12B$$

Por lo tanto, el valor energético del pico de la banda asignada a $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ es $10Dq$, el parámetro B lo podemos encontrar de la energía del pico asignado a la transición $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ y el parámetro C lo obtenemos de la energía del nivel 2E .

$$\begin{aligned} \text{Entonces } 10Dq &= 15228 \pm 7 \Rightarrow Dq = 1522.8 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1} \\ 10Dq + 12B &= 20986 \pm 13 \Rightarrow B \approx 480 \pm 2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Ahora calculamos el valor del parámetro C:

$$\Delta E (^2E - ^4A_2) = -12Dq + 9B + 3C + 12Dq = 9B + 3C = 13748 \pm 6 \Rightarrow C = 3143 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$$

La energía de los otros niveles la calculamos sustituyendo los valores de los parámetros Dq , B y C en las ecuaciones I-6 y definiendo la energía del estado base 4A_2 como cero [20].

La siguiente tabla muestra los resultados de estos valores de las energías calculadas de los multipletes del Cr^{3+} en cristales de $LiNbO_3$, usando la aproximación octaedral. Comparándolos con los valores observados experimentalmente en el espectro de absorción, vemos que ambos están en concordancia.

Nivel	Energía calculada (cm^{-1})	Energía observada (cm^{-1})
2E	13748 ± 6	13748 ± 6
2T_1	14204 ± 6	14571 ± 6
4T_2	15228 ± 7	15228 ± 7
2T_2	17886 ± 57	19838 ± 12
4T_1	20988 ± 31	20986 ± 13

El espectro de luminiscencia muestra una banda ancha (figura 20a) que ha sido identificada con la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ (ver figura 21). Además, observamos principalmente dos líneas estrechas cerca de los 730 nm (figura 20b). La intensidad integrada de estas líneas es del orden de una milésima parte de la banda ancha; estas líneas son identificadas con transiciones $^2E \rightarrow ^4A_2$ (figura 21).

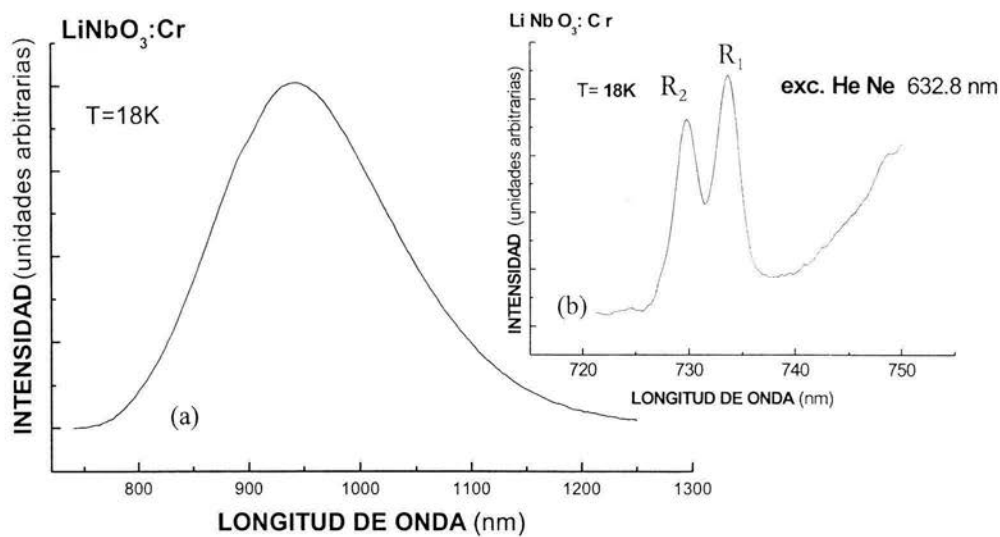


Figura 20. Espectro de luminiscencia del $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ temperatura $T=18\text{K}$; (a) banda ancha y (b) líneas R.

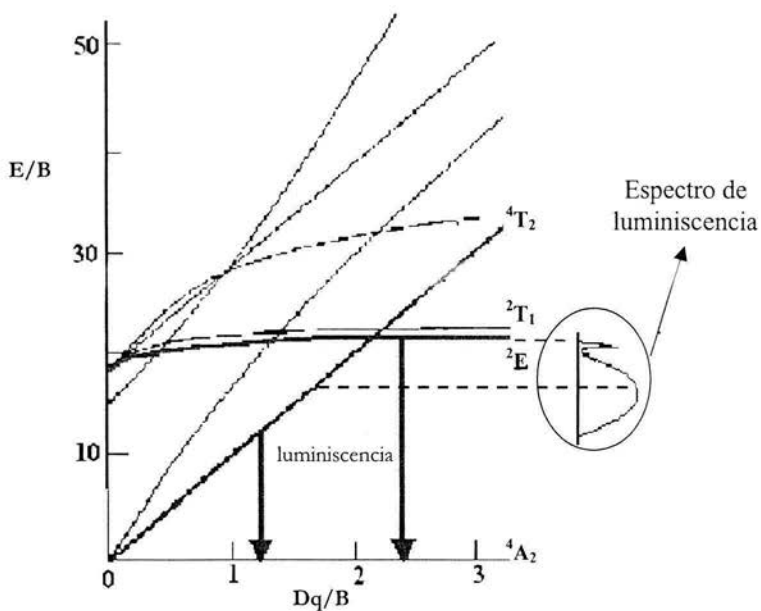


Figura 21. Identificación de las transiciones energéticas del espectro de luminiscencia, para iones $3d^3$ en bajo campo cristalino octaedral.

La línea a 733.6 ± 0.1 nm es R_1 y la línea a 729.8 ± 0.1 nm es R_2 . Las longitudes de onda de estas líneas R son totalmente diferentes de aquella medida en absorción. Estos resultados inducen a la conclusión de que en el LiNbO_3 , existen por lo menos tres distintos ambientes para el ion Cr^{3+} , que producen tres sistemas distintos de líneas R [21]. Para propósitos de identificación, la línea R_1 es designada como $R(\alpha)$, la línea R_2 como $R(\beta)$ y la línea R observada en absorción (727.0 ± 0.3 nm) es llamada $R(\gamma)$. Los correspondientes centros son referidos como α , β y γ respectivamente. Las líneas R de los centros α y β no se perciben en absorción y se ven empujadas por la banda ancha en luminiscencia, en consecuencia los picos en el espectro de absorción de las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 también se originan predominantemente del centro γ .

La transición ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ es prohibida de espín y llega a ser permitida a través de su acoplamiento con los estados de espín [11], principalmente el estado 4T_2 que es energéticamente cercano; por lo que la intensidad de la línea R está directamente relacionada con la intensidad de la transición ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$. Que en absorción la línea R relacionada con el centro γ sea muy visible, y caso contrario para los centros α y β , confirma que las bandas de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 son dominadas por iones en el centro γ .

El centro γ emite desde el nivel 2E a través de la despoblación térmica del nivel 4T_2 ; la línea de absorción $R(\gamma)$ y la banda ancha de luminiscencia (942.0 ± 0.1 nm) se originan del mismo sitio de campo débil del ion Cr^{3+} . El decaimiento de la banda ancha de emisión detectada cerca del pico se muestra en la figura 22 (obtenido mediante el montaje experimental de la figura 14), la banda tiene un tiempo de decaimiento de 10 μs , que es precisamente el tiempo de decaimiento asociado al centro γ [11].

Los resultados experimentales muestran que son tres los principales centros que contribuyen al espectro óptico del LiNbO_3 : Cr^{3+} a presión ambiente, pero es el centro de campo débil γ el que domina.

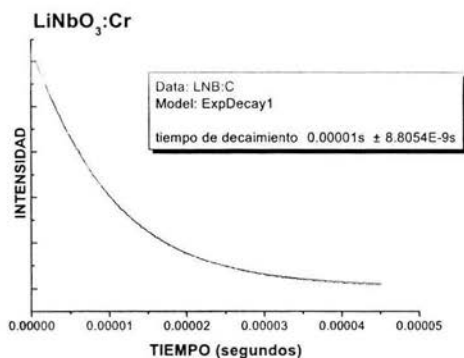


Figura 22. Decaimiento de la banda ancha de emisión.

Como el centro γ domina el espectro óptico, es razonable asumir que los centros α y β son centros γ perturbados, tal como veremos más adelante.

Aproximaciones teóricas que dependen de varios parámetros libres que se ajustan experimentalmente han fallado al momento de tratar de determinar el sitio ocupado por el Cr^{3+} en el cristal de LiNbO_3 . Esto no es de sorprender ya que las líneas R son un poco insensibles a los cambios en el campo cristalino (figura 21), los iones Nb^{5+} y Li^+ tienen similares radios orbitales, además el Cr^{3+} podría ocupar cualquiera de los dos sitios (sitio de Nb^{5+} o Li^+), ya que el número de estos sitios octaedrales es similar.

Pero generalmente los centros α , β , y γ son asociados con el Cr^{3+} ocupando sitios de Li^+ , esto debido a defectos en la composición del LiNbO_3 principalmente cuando es crecido en forma no estequiométrica, los iones de Nb^{5+} ocupan 5.9 % de sitios de Li^+ (antisitio de Nb) y una pequeña fracción (4.7%) de vacantes de Nb^{5+} se necesitan para compensar la carga. Cambios en la distribución de carga causados por los defectos influyen en los niveles de energía del Cr^{3+} . El sitio de Li^+ , mostrado en la figura 7, está rodeado por un octaedro de sitios de Nb^{5+} (primeros vecinos) y un octaedro extendido de sitios de Li^+ . Si contamos el sitio de Nb^{5+} del eje c, tenemos siete vecinos de iones Nb^{5+} y seis iones Li^+ , esta secuencia se repite a lo largo del eje c. En consecuencia, es de esperarse que algunos iones Cr^{3+} estén en vecindad con alguna vacancia de Nb^{5+} o un antisitio de Nb^{5+} . Suponiendo una distribución de Poisson para los defectos, 49% de los iones de Cr^{3+} en sitios de litio ocuparían sitios que no tendrían defectos como vecinos, 17% tendrían una vacancia de Nb y 18% un antisitio de Nb [11, 22].

Este simple modelo cumple con predecir tres centros dominantes, uno de los cuales (Cr^{3+} en sitio de Li) es mucho más común que los otros dos (vacancia y antisitio de Nb, conocidos también como sitios de Li distorsionados) que muestran un porcentaje casi igual de sitios perturbados. Las intensidades casi iguales de $R(\alpha)$ y $R(\beta)$ en el espectro de luminiscencia, hacen pensar que el número de iones Cr^{3+} en los centros α y β son aproximadamente iguales y se les asocia con sitios de litio distorsionados. Todo lo anterior lleva a la conclusión de que el centro γ es un sitio no distorsionado de Li^+ y que los centros α y β son centros γ distorsionados por la presencia de una vacancia o un antisitio Nb.

Hay que hacer notar que lo anterior es sólo una hipótesis para tratar de explicar los centros observados en el espectro óptico del LiNbO_3 . Por lo que, en el Niobato de Litio dopado con Cromo, tenemos un centro dominante de campo bajo Cr_{Li} (γ), junto con dos centros menores perturbados Cr_{Li} (α y β) detectados en luminiscencia como un par de líneas R, que deben corresponder a transiciones desde dos subniveles del estado 2E (que denominaremos 2A y E) al estado base 4A_2 del Cr^{3+} (ver el diagrama en la figura 23).

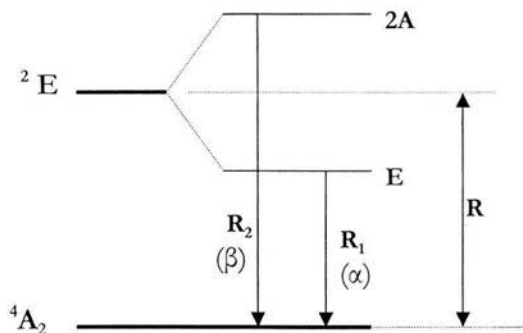


Figura 23. Esquema de emisión de los sitios α y β del Cr^{3+}

La siguiente tabla muestra un resumen de los sitios ocupados por los centros del Cr^{3+} en el cristal $LiNbO_3: Cr^{3+}$.

centro	Energía (cm^{-1})	Pico de la banda ancha de luminiscencia (cm^{-1})	Sitio ocupado
α	13624 ± 2	-----	Li (distorsionado)
β	13695 ± 2	-----	Li (distorsionado)
γ	13748 ± 6	10610 ± 2	Li

4.2 Dependencia con la presión del espectro de luminiscencia a baja temperatura.

El relativamente bajo campo cristalino que los iones de cromo experimentan en la red anfitriona de $LiNbO_3$ resulta en una banda ancha en el espectro de luminiscencia. Esta banda ancha está relacionada con la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ debido a que en campo cristalino bajo el estado 4T_2 es el primer estado excitado. La aplicación de altas presiones reduce las distancias entre el ion dopante y los ligandos, esto incrementa la intensidad del campo cristalino experimentado por los centros ocupados por el cromo; por lo que el campo cristalino bajo que sienten los iones Cr^{3+} es transformado, bajo la influencia de la presión, en campo cristalino alto en donde el primer estado excitado es el 2E . Entonces, incrementando la presión, en vez de la banda ancha de luminiscencia asociada con la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, las líneas estrechas R asignadas a las transiciones $^2E \rightarrow ^4A_2$ son observadas (figura 24).

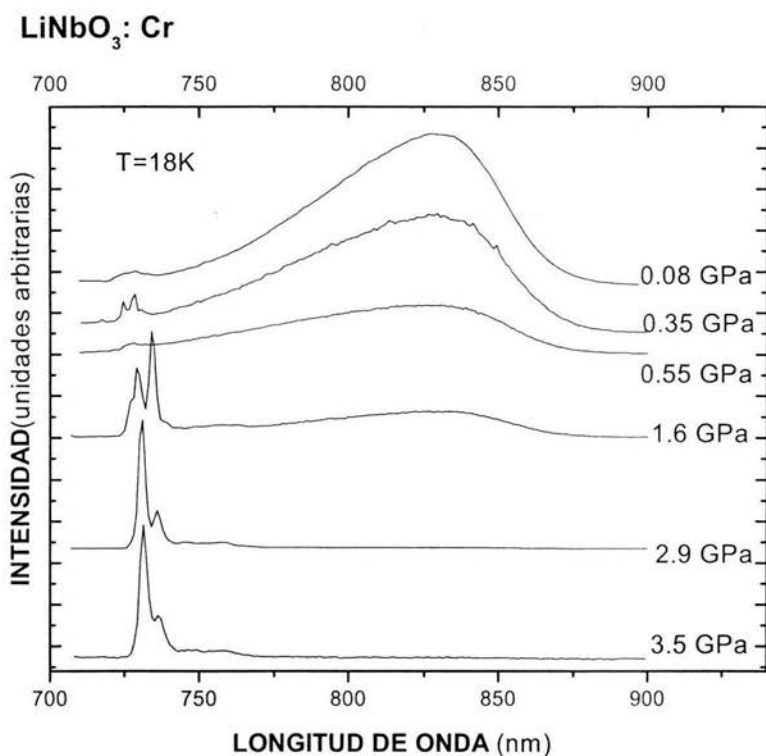


Figura 24. Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr³⁺ en cristales de LiNbO₃: Cr a temperatura T= 18 K.

La aplicación de presiones cambia profundamente el espectro de luminiscencia del LiNbO₃. Esto se muestra en los espectros de las figuras 24 y 25 (espectros de luminiscencia a temperatura de 18K y altas presiones), los cuales fueron obtenidos usando el arreglo experimental de la figura 13.

La figura 25 muestra la pequeña región de longitud de onda de las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. A una presión de 1.6 GPa tres líneas R son claramente visibles en esta región espectral (las líneas fueron marcadas, en la gráfica, como R_I, R_{II} y R^{*}). A 1.6 GPa la intensidad de la línea R^{*} excede a la de R_I, pero después la línea R_I llega a ser dominante en el espectro a mayores presiones (figura 24).

LiNbO₃: Cr

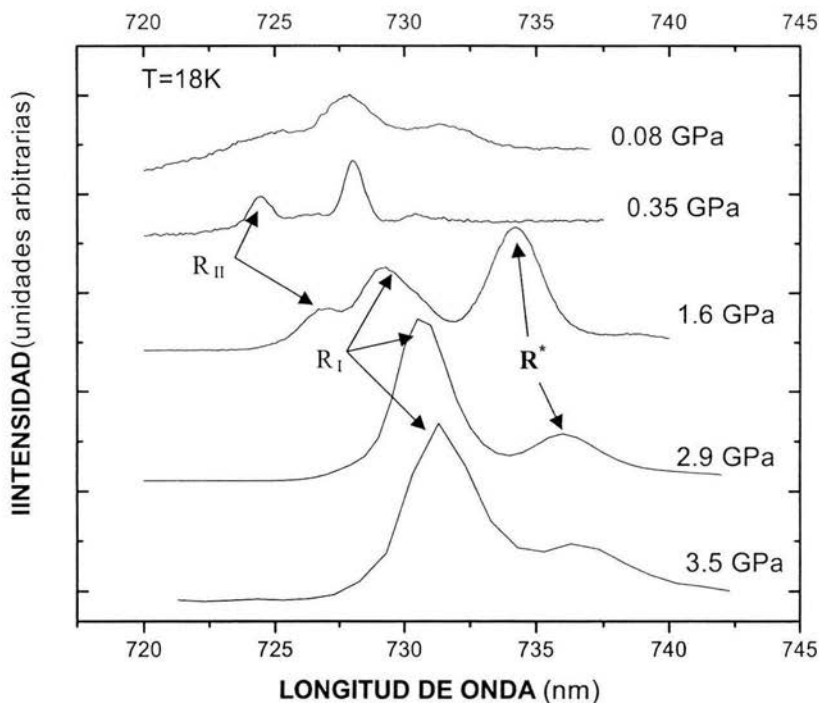


Figura 25. Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr³⁺ en cristales de LiNbO₃: Cr a temperatura T= 18 K, en la región de las líneas R.

La tabla mostrada abajo presenta las longitudes de onda y su correspondiente energía de las líneas de luminiscencia detectadas a diferentes presiones; estos valores se han graficados en la figura 26. Con el incremento en la presión, todas las líneas R exhiben un corrimiento hacia el rojo.

PRESIÓN (GPa)	R _I		R*		R _{II}	
	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4
0.08 ± 0.005	727.9	13731	730.6	13680	724.4	13797
0.35 ± 0.02	728.0	13729	731.6	13661	724.5	13795
0.55 ± 0.02	728.0	13729	732.0	13654	725.0	13785
1.60 ± 0.07	729.3	13704	734.2	13613	726.8	13751
2.90 ± 0.10	730.8	13676	736.0	13579	-----	-----
3.50 ± 0.10	731.3	13667	736.5	13570	-----	-----

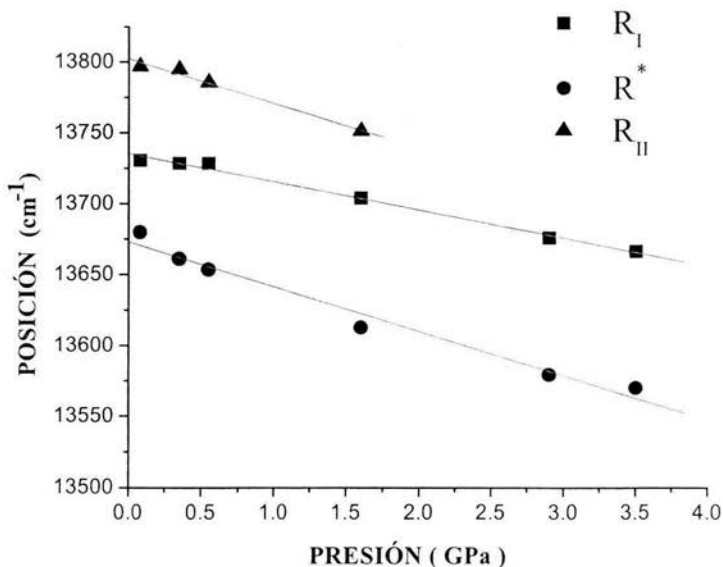


Figura 26. Posiciones espectrales de las líneas R del LiNbO₃: Cr a temperatura T= 18K como función de la presión.

Centro	dE / dP (cm ⁻¹ / GPa)	Extrapolación a P=0 (cm ⁻¹)	
R*	-31.5 ± 2.5	13673.1 ± 4.9	~ 731 nm
R _I	-19.9 ± 0.9	13735.5 ± 1.8	~ 727.6 nm
R _{II}	-31.5 ± 2.9	13802.4 ± 2.5	~ 724 nm

La extrapolación lineal a presión cero nos da la posición de estas líneas a presión ambiente, los valores obtenidos para R_I y R_{II} (727.6 nm y 724 nm, respectivamente) coinciden con el valor de la línea R(γ) que se manifiesta claramente en el espectro de absorción y que son interpretadas como líneas del Cr³⁺ en sitio de Litio [23]. La extrapolación de la línea R* a presión cero es igual a 731 nm que coincide con el valor de R(β) del centro minoritario β que es asignada a Cr³⁺ en sitio de Li distorsionado.

Las líneas R en luminiscencia no se observan en el espectro de las muestras usadas en la celda de diamantes a presión ambiente, por eso sus posiciones han sido extrapoladas; esto es debido al diminuto tamaño de las muestras $\sim 30 \mu\text{m}$ y a la relativamente baja concentración de los centros α y β , por lo que sólo la banda ancha ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, que corresponde principalmente al centro dominante γ , es la que se observa. Pero como ya vimos, a presión de 0.08 GPa las líneas R son ya visibles; incrementando la presión, la línea R_1 del centro γ incrementa su intensidad hasta llegar a dominar el espectro de luminiscencia, este incremento es a expensas de la banda ancha (figura 24). La presión provoca un desplazamiento hacia el rojo de las líneas R e induce también un desplazamiento hacia el azul de las transiciones ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$.

El hecho de que al aumentar la presión se manifiesten claramente las líneas R de los centros γ y β , ocasionando una disminución en la banda ancha hasta que ésta llega a desaparecer (2.9 GPa), es indicativo de que la banda ancha consiste del traslape y contribución de ambos sitios: β y γ , siendo este último el dominante. El sitio α , que se observa en el espectro de luminiscencia presión ambiente, no se observa en los espectros a altas presiones debido a su baja concentración y a que no contribuye a la banda ancha [24, 25].

Como se señaló en el capítulo I, la energía del intervalo ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ en iones Cr^{3+} (3d^3) está determinada principalmente por los parámetros de Racah B y C, que describen la interacción Coulombiana electrón-electrón, y en menor grado por la intensidad del campo cristalino 10Dq . El hecho de que la presión provoque un desplazamiento hacia el rojo de las líneas R de los centros del Cr^{3+} en LiNbO_3 puede ser debido a la disminución de la distancia Cr-O y a un incremento en el traslape entre los iones 3d y los ligandos. Esto resulta en la reducción del parámetro de Racah B y, en consecuencia, en la disminución de la energía de excitación ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ [23, 26].

Conclusiones.

Los principales centros en el LiNbO_3 : Cr son todos el resultado de Cr^{3+} sustituyendo a sitios de Li^+ , estos sitios se denominan α , β , y γ . La concentración del centro α es mucho menor comparada con las concentraciones de los centros γ y β , estos dos últimos centros son los que contribuyen a la banda ancha de luminiscencia de la transición ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, siendo el centro γ (sitio no distorsionado de Li^+) el de mayor concentración y el dominante en todos los espectros ópticos. Además, en el espectro de luminiscencia se observan líneas R que a presión ambiente se relacionan con los centros α y β que derivan de sitios de Li^+ que están perturbados por vacancias o antisitios de Nb cercanos. Esto muestra que hay una pequeña división en dos subniveles del estado ${}^2\text{E}$, el valor de la división es de $\sim 3.8 \text{ nm}$, que está en acuerdo con una aproximación de simetría octaedral. Por otro lado, las posiciones de las dos bandas anchas de absorción, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ determinan el color verde de los cristales de LiNbO_3 .

A presión ambiente la mayor parte de los iones Cr^{3+} en LiNbO_3 experimentan un relativamente bajo campo cristalino donde el primer estado excitado es el ${}^4\text{T}_2$, lo que resulta en una gran contribución de emisión de banda ancha en el espectro de luminiscencia. A altas presiones, en vez de banda ancha se observan líneas R debidas a la transición ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$; esto reduce las dificultades de interpretar el espectro mostrando claramente el dominio del centro γ . Este hecho concuerda con la teoría de campo cristalino para iones Cr^{3+} en un campo de simetría octaedral; el incremento de Dq cambia las energías de los estados ${}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{T}_1$ aumentándolas. Mientras que la energía del estado ${}^2\text{E}$ depende mucho menos de la distancia de los ligandos r , por lo que aumentando la presión (disminuir r) se cambia drásticamente la distancia entre ${}^4\text{T}_2$ y ${}^2\text{E}$, ya que se incrementa la intensidad del campo cristalino Dq ($\sim 1/r^5$) pasando de bajo a alto campo en donde el primer estado excitado es el ${}^2\text{E}$, tal como se deduce de los espectros obtenidos.

APÉNDICE 1

H_{cris} DE UN IÓN d EN UN CAMPO CRISTALINO DE SIMETRÍA OCTAÉDRICA.

Aplicando la condición triangular $l_1 + l_2 \geq 4$ y $k \leq 4$ la ecuación (I-4) queda como [4]:

$$H_{\text{cris}} = 4\pi Zc^2 \sum_{k=0}^4 \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \left(\sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \right) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I-4}')$$

Es un hecho que cualquier elemento de matriz $\langle n_1, l_1, m_1 | H_{\text{cris}} | n_2, l_2, m_2 \rangle$ (donde los subíndices 1 y 2 se utilizan para distinguir dos eigenestados cualesquiera de H_0), debe ser real por lo que los términos con $k = 1, 3$ deben también omitirse.

Ahora, al desarrollar el término $\sum Y_k^{m*}(\theta, \varphi)$ para cada uno de los valores de k permitidos resulta lo siguiente. Con $k = 0$, la sumatoria es diferente de cero, con $k = 2$ la sumatoria vale cero, y con $k = 4$ es igual a cero cuando $m = 1, 2, 3, -3, -2, -1$ y es diferente de cero si $m = 4, 0, -4$. Tomando en cuenta todas estas condiciones la ecuación (I-4') tendrá la siguiente forma cerrada:

$$H_{\text{cris}} = \frac{24\pi Zc^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} \text{Dr}^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4)]$$

APÉNDICE 2

CÁLCULO DE LOS EIGENVALORES Y EIGENFUNCIONES DEL HAMILTONIANO DE UN ION TIPO d EN UN ENTORNO OCTAÉDRICO.

El Hamiltoniano del campo cristalino octaédrico de un ion tipo d:

$$H_{\text{cris}} = \frac{24 \pi Z e^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4 \sqrt{\pi}}{15} D r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4)]$$

es la perturbación que afecta al ion tipo d. El primer término de la ecuación anterior es constante, con $l = 0$, y presenta simetría esférica por lo tanto no puede causar un desdoblamiento de niveles; Dicho término será omitido de la expresión de H_{cris} en los cálculos que siguen.

Apliquemos la teoría de perturbaciones a este sistema degenerado, haciendo una corrección a primer orden a la energía que consiste en calcular los elementos de matriz de H_{cris} , lo cual conecta estados $|n_1, l_1, m_1\rangle$ y $|n_2, l_2, m_2\rangle$ como sigue: ecuación (A1)

$$\langle n_1, l_1 = 2, m_1 | H_{\text{cris}} | n_2, l_2 = 2, m_2 \rangle = \frac{4 \sqrt{\pi}}{15} D \frac{105}{2} q \langle l_1 = 2, m_1 | \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right] | l_2 = 2, m_2 \rangle$$

en donde $q = 2 / 105 \langle n_1, l_1 | r^4 | n_2, l_2 \rangle$. La parte pendiente por calcular en la ecuación (A1) depende de armónicos esféricos, para esto usaremos la siguiente relación de armónicos esféricos [27]:

$$\langle l_1, m_1 | Y_k^m | l_2, m_2 \rangle = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2k + 1)}} (l_1, l_2; 0, 0 | l, 0) (l_1, l_2; -m_1, m_2 | k, -m')$$

esta relación es válida si se cumplen las siguientes condiciones:

$$(l_1 + l_2 - k) = \text{número par, y } -m_1 + m_2 = -m'$$

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En la ecuación (A1), $l_1 = l_2 = 2$, corresponde a $-2 \leq m_1 \leq 2$ y $-2 \leq m_2 \leq 2$; así también $k = 4$, corresponde a $m' = 4, 0, -4$. Para que se cumpla la condición $-m_1 + m_2 = -m'$ solo se deben considerar las ternas $[m_1, m_2, m']$ siguientes: $[2, 2, 0]$, $[2, -2, 4]$, $[1, 1, 0]$, $[0, 0, 0]$, $[-1, -1, 0]$, $[-2, 2, 4]$, $[-2, -2, 0]$. En este caso particular la relación de armónicos esféricos anterior se describe como:

$$\langle 2, m_1 | Y_4^{m'} | 2, m_2 \rangle = \frac{5}{6\sqrt{\pi}} \langle 2, 2; 0, 0 | 4, 0 \rangle \langle 2, 2; -m_1, m_2 | 4, -m' \rangle \quad (A2)$$

Los números $\langle 2, 2; -m_1, m_2 | 4, -m' \rangle$, son los coeficientes de Clebsch-Gordan (CG). Una vez que se haya calculado el CG para cada una de las ternas $[m_1, m_2, m']$, se sustituye en la ecuación (A2) obteniéndose los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \langle 2, 2 | Y_4^0 | 2, 2 \rangle &= \frac{1}{14\sqrt{\pi}} = \langle 2, -2 | Y_4^0 | 2, -2 \rangle \\ \langle 2, -2 | Y_4^{-4} | 2, 2 \rangle &= \frac{5}{14\sqrt{\pi}} = \langle 2, 2 | Y_4^4 | 2, -2 \rangle \\ \langle 2, 1 | Y_4^0 | 2, 1 \rangle &= \frac{2}{7\sqrt{\pi}} = \langle 2, -1 | Y_4^0 | 2, -1 \rangle \\ \langle 2, 0 | Y_4^0 | 2, 0 \rangle &= \frac{3}{7\sqrt{\pi}} \end{aligned}$$

Sustituyendo estos números en la ecuación (A1) para los elementos de matriz de H_{cris} obtendremos su representación matricial siguiente:

$$[H_{\text{cris}}] = \begin{bmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Dq & 5Dq & 0 & 0 & 0 \\ 5Dq & Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6Dq \end{bmatrix}$$

De donde podemos obtener los cinco eigenvalores de H_{cris} : el $6Dq$ (doblemente degenerado) y el $-4Dq$ (triplemente degenerado). Finalmente podemos encontrar los eigenestados de H_{cris} , los cuales serán denotados por:

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, \text{ estos eigenestados vienen dados por:}$$

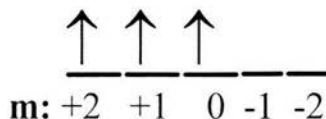
$$\left. \begin{aligned} d_{z^2} &= |n_k, 2, 0\rangle \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_k, 2, 2\rangle + |n_k, 2, -2\rangle] \end{aligned} \right\} \text{Para el 6Dq}$$

$$\left. \begin{aligned} d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_k, 2, 2\rangle - |n_k, 2, -2\rangle] \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_k, 2, 1\rangle + |n_k, 2, -1\rangle] \\ d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_k, 2, 1\rangle - |n_k, 2, -1\rangle] \end{aligned} \right\} \text{Para el -4Dq}$$

APÉNDICE 3.

ESTADO BASE DE UNA CONFIGURACIÓN d^3

Colocamos los electrones en los orbitales de forma que tengamos el mayor número de espines paralelos. De este modo, para una configuración d^3 tenemos



El término más bajo tiene tres espines paralelos, de forma que $S = 3/2$, lo que da $2S+1 = 4$. El valor máximo de $M_L = \sum m$, es 3, correspondiente a $L = 3$, un término F.

La regla de Hund: “el término con el mayor valor de S y el mayor valor de L es el que tiene la energía más baja” predice, pues, que el término (^{2S+1}L): 4F es el más bajo de una configuración d^3 .

Por lo tanto el estado base de d^3 es 4F .

APÉNDICE 4.

COMPOSICIÓN CONGRUENTE EN EL LiNbO_3

El LiNbO_3 es uno de los cuatro compuestos conocidos en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, el diagrama de fase de este sistema, en el régimen de existencia del LiNbO_3 , se muestra en la figura 27. Se observa claramente que la temperatura máxima de disolución no ocurre con la composición estequiométrica [28] sino entre 48% y 49% de Li_2O (composición congruente); por lo que para tener mayor control y facilidad en el crecimiento de cristales de LiNbO_3 se comienza con disoluciones congruentes.

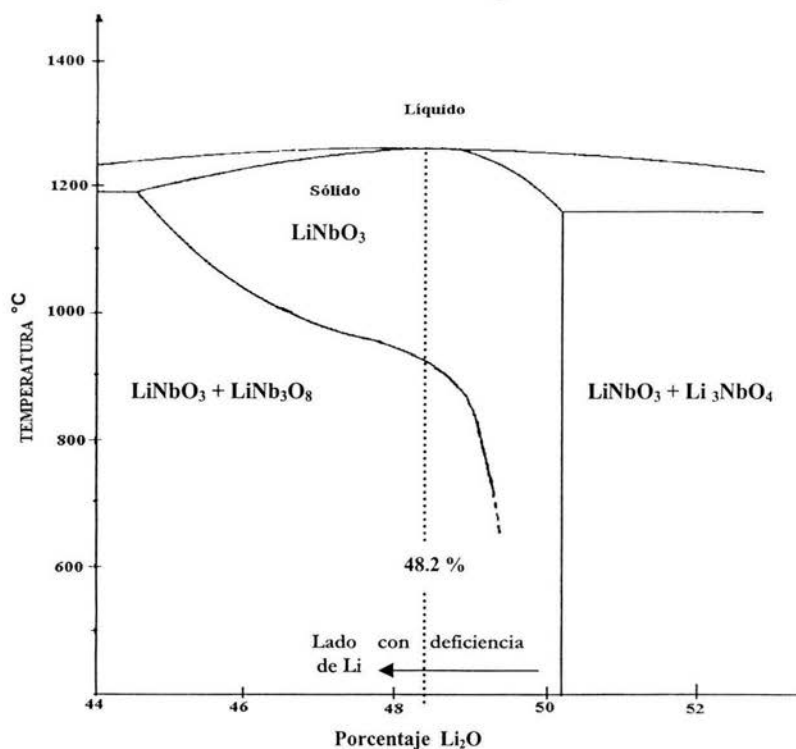


Figura 27. Diagrama de fase en el régimen de existencia del LiNbO_3 .

El niobato de Litio no está completamente caracterizado por la fórmula LiNbO_3 , ya que hay una gran desviación de la composición estequiométrica, que puede ser descrita por la razón entre Li y Nb o, como algunos autores prefieren, la razón entre Li_2O y Nb_2O_5 [29]; si bien ésta última es frecuentemente usada en los diagramas de fase, uno debe tener en mente que se trata de una idealización, que desprecia las deficiencias en el contenido de oxígeno.

Dos cálculos son comúnmente usados para caracterizar la razón Li / Nb son:

$$y = \frac{[Li]}{[Nb]} \qquad z = \frac{[Li]}{[Li]+[Nb]}$$

En estas relaciones los corchetes denotan que la cantidad del ion está dada en moles. Las relaciones entre y y z son:

$$z = \frac{y}{1+y} ; \quad y = \frac{z}{1-z}$$

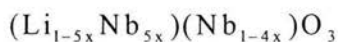
Podemos expresar la composición congruente como: $y = 0.930, z = 0.482 \Rightarrow 48.2\%Li_2O$

Los defectos en la estructura del niobato de litio, que son responsables de la desviación en el valor estequiométrico, de la razón Li/Nb no son realmente conocidos; todos los modelos propuestos tienen en común los siguientes puntos:

- (1) Las desviaciones en la razón Li/Nb=1 son solamente del lado con deficiencia de litio.
- (2) Debe existir un mecanismo de compensación de carga debido a la deficiencia de litio.
- (3) Grandes desviaciones en la razón Li/Nb=1 ocurren y son energéticamente favorecidas.
- (4) A altas temperaturas se da, de manera natural, un intercambio de oxígeno con el ambiente.

La deficiencia de Li^+ induce la ocupación de un porcentaje de sitios de Li^+ por iones Nb^{5+} (conocidos como antisitios Nb) [30].

La composición congruente es expresada por la fórmula química:



Donde el primer paréntesis indica a los iones localizados en sitios de litio y el segundo a los iones localizados en los sitios de Nb, por lo que Nb_{5x} representa el porcentaje de iones Nb^{5+} que ocupan sitios de litio.

Como $[Li]/[Nb] = 0.93$, para niobato de litio en composición congruente, tenemos que:

$$\frac{[Li]}{[Nb]} = 0.930 = \frac{(1-5x)}{(5x)+(1-4x)} = \frac{1-5x}{1+x} \Rightarrow 0.930(1+x) = 1-5x \Rightarrow$$

$$x(5+0.930) = 1-0.930 \Rightarrow x = \frac{0.070}{5.930} = 0.0118$$

Ahora como $5x = 5(0.0118) = 0.059 \Rightarrow 5.9\%$ hay aproximadamente un 5.9% sitios de Li^+ ocupados por iones Nb^{5+} .

Usando la fórmula química $(\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x})(\text{Nb}_{1-4x})\text{O}_3$ como una fórmula total tenemos que:

$$\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3 \Rightarrow \text{Li}_{0,941}\text{Nb}_{1,0118}\text{O}_3$$

Esto nos da la composición del cristal (composición congruente).

Las principales técnicas de crecimiento de cristales utilizan el proceso de crecimiento a partir de un baño de material fundido a alta temperatura. En el método de Czochralski se funde el LiNbO_3 colocado en un crisol a la temperatura de fusión (aproximadamente $1265\text{ }^\circ\text{C}$), el crisol está hecho de platino ya que, es un material que es atacado escasamente por la disolución. En el material fundido se agrega una cierta cantidad de impurezas. Un cristal de alta calidad llamado semilla, por movimiento vertical se pone en contacto (figura 28a) con el baño del material fundido, posteriormente se aplica un movimiento de rotación. Una parte de la semilla se disuelve en el baño, de esta manera su superficie exterior, la cual puede tener defectos, se elimina y el contacto en la interface está "limpio". Se continúa con el movimiento de rotación de la semilla y muy lentamente se comienza a tirar hacia arriba dicha semilla (figura 28b). El cristal comienza a enfriarse y el material fundido se adhiere, así entonces se forma un cristal con la misma orientación cristalina de la semilla.

El control riguroso de la velocidad de tiramiento y del gradiente de temperatura en la interface superficie-baño, permite mantener constante el diámetro de la barra cristalina. Además para crecer niobato de litio, no se requiere de una atmósfera especial, el aire es casi ideal [15, 31].

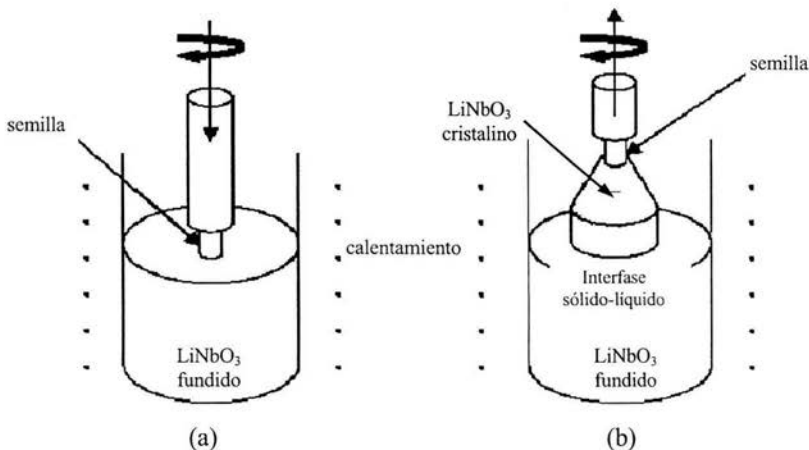


Figura 28. Método de Czochralski.

(a) Contacto de la semilla con el material fundido. (b) Tiramiento.

REFERENCIAS.

- [1] **Cotton F.** (1991): La teoría de grupos aplicada a la Química; Ed. Limusa.
- [2] **Di Bartolo B.** (1968): Optical Interactions in Solids; Ed. John Wiley.
- [3] **Ballhausen Carl** (1962): Introduction to Ligand field theory; Ed. Mc Graw-Hill.
- [4] **Hufner S.** (1978): Optical spectra of transparent rare earth compounds; Ed. Academic Press.
- [5] **Jackson J. D.** (1975): Classical Electrodynamics; Ed. John Wiley & Sons.
- [6] **Sienko M. y Plane R.** (1970): Química física inorgánica; Ed. Reverté.
- [7] **Levine Ira** (2001): Química Cuántica; Ed. Prentice Hall.
- [8] **Henderson B. and Imbusch G.** (1989): Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Ed. Clarendon Press.
- [9] **Fernández J., Cussó F., González R., y García Solé J.** (1989): Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones; Ed. Universidad Autónoma de Madrid.
- [10] **Sugano S., Tanabe Y., and Kamimura H.** (1970): Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals; Ed. Academic Press.
- [11] **Macfarlane P., Holliday K., Nicholls J. F., and Henderson B.** (1995): J. Phys.: Condens. Matter **7**, 9643.
- [12] **Lomme F., Bourson P., Fontana M., Malovichko G., Aillerie M., and Kokanyan E.** (1998): J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1137.
- [13] **Falconi R., y Escudero R.** (marzo 2003): Materiales Avanzados **1**, 31.
- [14] **Dolan J. F., Kappers L., and Bartram R.** (1986): Phys. Rev. B **33**, 7339.
- [15] **Anderson J. C., Leaver K., Rawlings R., Alexander J.** (1998): Ciencia de los materiales; Ed. Limusa.
- [16] **Sterer E., Pasternak M. P., and Taylor R. D.** (1990): Rev. Sci. Instrum. **61**, 1117.

- [17] **Jayaraman A.** (1983): *Rev. Modern Physics* **55**, 65.
- [18] **Kuck S., Fornasiero L., Mix M., and Huber G.** (2000): *Journal of Luminescence* **87-89**, 1122.
- [19] **Torchia G. A., Sanz-García J., López F. J., Bravo D., García-Solé J., Jaque F., Gallagher H. G., and Han T. P. J.** (1998): *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L341.
- [20] **Macfarlane P. I., Han T. P. J., Henderson B., and Kaminskii A.** (1994): *Optical Materials* **3**, 15.
- [21] **Lomme F., Bourson P., Boulon G., Guyot Y., Burlot-Loison R., Fontana M., Aillerie M., and Malovichko G.** (1999): *Journal of Luminescence* **83-84**, 441.
- [22] **Jaque F., Han T. P. J., Bermúdez V., and Diéguez E.** (2003): *Journal of Luminescence* **102-103**, 253.
- [23] **Basun S. A., Kaplyanskii A. A., Kutsenko A. B., Dierolf V., Troester T., Kapphan S. E., and Polgar K.** (2001): *Appl. Phys. B* **73**, 453.
- [24] **Kaminska A., Dmochowski J. E., Suchocki A., García-Solé J., Jaque F., and Arizmendi L.** (1999): *Physical Review B* **60**, 7707.
- [25] **Kaminska A., Suchocki A., Arizmendi L., Callejo D., Jaque F., and Griberg M.** (2000): *Physical Review B* **62**, 10802.
- [26] **Grinberg M., Barzowska J., Shen Y., and Bray K.** (2001): *Radiation Effects & Defects in Solids* **155**, 247.
- [27] **Cohen C.- Tannoudji.** (1977): *Quantum Mechanics Vol. 2*; Ed. John Wiley & Sons.
- [28] **Svaasand L.O., Eriksrud M., Nakken G., and Grande A.P.** (1974): *J. Crystal Growth* **22**, 230.
- [29] **Abrahams S.C., and Marsh P.** (1986): *Acta Cryst. B* **42**, 61.
- [30] **Díaz-Caro J., García-Solé J., Bravo D., Sanz-García J.A., López F.J., and Jaque F.** (1996): *Physical Review B* **54**, 13042.
- [31] **Gamboa M., Reynel H., Salazar M., García M.** (1995): *Introducción a la Física Electrónica*; Instituto Politécnico Nacional, México.