



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESPECTROSCOPIA ÓPTICA
DEL LiNbO_3 : Cr; Ge”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

CUTBERTO ZOILO RAMÍREZ MALDONADO

Tutor: Dr. Enrique Camarillo García



México, D.F.

2007



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.

A mi amada esposa Raquel, apoyo y aliento en la realización de esta maestría, quien por el esfuerzo hecho es co-autora de cuanto he realizado en este tiempo.

A mis adorados hijos: Cuauhtli,, Antonio, Aníbal y Ulises Dante.

*Con profundo cariño y agradecimiento al Dr. Juan Manuel Lozano Mejía,
Maestro de vida y de física.*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Enrique Camarillo García, amigo generoso y maestro paciente. Celebro sin límite la reanudación de nuestra relación.

Al distinguido grupo de propiedades ópticas, en el que he encontrado cálida amistad y calificado apoyo: los doctores José Manuel Hernández Alcántara y Héctor Murrieta Sánchez, la M. en C. Cristina Flores Jiménez, el Ing. Héctor del Castillo González, Ignacio Camarillo García y Laurita Martínez Martínez.

Al querido amigo Salvador Iván Márquez por su continuo apoyo, con mi admiración por su vigor espiritual.

A mi Comité Tutoral: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, el Dr. Héctor Murrieta Sánchez y el Dr. Enrique Camarillo García, siempre dispuestos a brindarme orientaciones y sugerencias.

A los miembros del Jurado de mi examen de grado, los doctores Rosalba Castañeda Guzmán, Margarita Navarrete Montesinos, Jacques Soullard Saintrais, Manuel García Hipólito y Enrique Camarillo García, quienes con gran empeño y cuidado revisaron esta tesis.

A mis profesores en la maestría.

Al M. en C. Rito Terán Olguín, Director General del Colegio de Ciencias y Humanidades, por el apoyo que me brindó en estos años, por su fraternal amistad.

A los M. en C. Javier Díaz y Rafael Martínez, por su entusiasmo, su profesional trabajo y su elevado espíritu.

Al Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que tantos universitarios hacen posible la formación de especialistas que han de ayudar al desarrollo del México moderno.

Al C. C. H., destacado hervidero de inquietudes juveniles, formador de hombres y mujeres, mi centro de realización personal.

A la UNAM, cuyos institutos de Física y Materiales tanto me dieron en esta etapa de mi vida.

CONTENIDO.

Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I. Teoría de absorción y emisión de iones	6
1.1 Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo	6
1.2 Aplicación de la teoría de perturbaciones a la absorción y a la emisión estimulada	9
1.3 Actividad óptica de iones dentro de un cristal	17
1.4 Influencia del cristal sobre las probabilidades de transición	19
1.5 Fórmula de Smakula	19
1.6 Interacciones dinámicas del ión con la red cristalina	21
1.7 Acoplamiento ión-red y forma de la banda	24
Capítulo II. Técnicas Experimentales	29
2.1 Espectroscopía de absorción	29
2.2 El coeficiente de absorción expresado en términos de magnitudes microscópicas	31
2.3 Mediciones de absorción	33
2.4 Mediciones de luminiscencia	34
2.5 Equipo adicional usado	36
Capítulo III. Resultados Experimentales. Discusión, Análisis y Crítica	38
3.1 Espectros de absorción a temperatura ambiente	39
3.2 Espectros de absorción a baja temperatura	44
3.3 Espectroscopia de Emisión. Temperatura: 18 K	52
3.4 Emisión de las líneas R	55
3.5 Discusión	57
Conclusiones	64
Perspectivas	65
Apéndice I	66
Apéndice II	68
Referencias	70

RESUMEN

Para esta tesis, se ha dispuesto de un conjunto de cristales de niobato de litio impurificado con un ion del grupo de los metales de transición: Cr^{3+} al 0.05%; además, se han agregado a los cristales de dicho conjunto cantidades crecientes de germanio, i.e. en concentraciones de 0, 1.5, 2 y 2.5%, respectivamente.

Se sabe que los iones de Ge^{4+} no tienen propiedades ópticas, o no son ópticamente activos, es decir, a causa de ellos no tiene lugar absorción ni emisión en el intervalo de la región electromagnética de 200 nm a 3500 nm, aún cuando se presenten concentraciones relativamente altas del citado elemento. En tanto que el cromo sí tiene interacción con la radiación electromagnética en el intervalo arriba citado. Así, el cromo es un ión que puede ser usado como medio para el estudio, esto es, como sonda óptica, de la influencia que pueda tener el germanio en la estructura del niobato de litio. Adicionalmente, dicho niobato de litio se obtiene como cristal a partir de una composición llamada congruente, fuera de la estequiometría, con un contenido menor de litio en relación al niobio, lo que causa defectos estructurales en el cristal.

El propósito en este trabajo es el estudio de estos cristales mediante métodos de la espectroscopia óptica, i.e. de absorción y emisión, tanto a temperatura ambiente -en absorción- como a baja temperatura: 18K, tomando en cuenta las propiedades ópticas del cromo. Se encuentra que existen al menos cuatro sitios de cromo en el mencionado niobato de litio dopado con germanio.

INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales gira en torno al desarrollo de cristales, polímeros, geles, películas, aerogeles, etc., de una variedad impresionante de sustancias; la producción de cristales, en particular, es ilustrativa, tanto por la importancia que tiene en las aplicaciones tecnológicas, como por la concurrencia que demanda de diversas disciplinas. El período de producción masiva, en cantidades crecientes, de cristales diseñados con propósitos predeterminados, ya es prolongado y no hay indicios de que pueda modificarse la tendencia; más bien es previsible lo contrario, que la tecnología moderna demande mayores cantidades y más amplia variedad de cristales especializados.

La producción de cristales tiene hoy día enorme importancia para elaborar materiales semiconductores, ferroeléctricos, fotónicos, magnéticos, superconductores de alta temperatura, etc., con aplicación de lo más diverso en las comunicaciones, procesamiento de información, sistemas micro-electro-mecánicos, dispositivos y materiales fotónicos y otros aspectos, tanto científicos como tecnológicos.

El aprovechamiento tecnológico de las posibilidades ofrecidas por los cristales de alta perfección cristalográfica, baja densidad de defectos y especificaciones particulares, según diseños previos y definidos, tanto en sus propiedades ópticas como eléctricas y de otro tipo, requiere un amplio espectro de actividades especializadas. En general, estas actividades van desde las técnicas de crecimiento, las especificaciones de la estructura, la caracterización de las propiedades mecánicas, físicas, ópticas y eléctricas, hasta el diseño de dispositivos que los incluyan.

Los cristales diseñados para funciones específicas pueden tener aplicaciones diversas, por ejemplo en transistores, leds (*light emitting diodes*), osciladores, detectores de tipo variado, láseres de estado sólido y muchas más, en cantidades y variedad crecientes. El crecimiento de cristales es el arte de controlar los cambios de fase; la solidificación puede ocurrir en torno a núcleos que alcancen el radio crítico en condiciones fisico-químicas apropiadas o bien a partir de una semilla. Para la obtención de materiales con propiedades específicas (definidas con precisión y obtenidas con estabilidad adecuada), son ventajosos los monocristales macroscópicos, crecidos a partir de un solo núcleo (semilla), mediante técnicas especializadas.

Entre los cristales que la ciencia ha diseñado está el LiNbO_3 , el cual se produce en cantidades importantes desde 1965, cuando A. A. Ballman creció monocristales exitosamente con la técnica Czochralski; este material es un ejemplo destacado de la capacidad que actualmente tiene la ciencia para crear materiales que beneficien a la sociedad, pues por una parte tiene carácter artificial y, por la otra, se ha realizado una intensa investigación para encontrar tratamientos que le permitan obtener propiedades que lo hagan aplicable de manera más versátil. Como se sabe, en los últimos poco más de cien años se ha invertido la relación que históricamente existió entre la ciencia y la tecnología, siendo la primera la que en nuestros días alimenta y orienta a la segunda, muestra de lo cual es el proceso general de producción de cristales de alta calidad.

Pocas situaciones muestran con mayor contundencia el papel líder de la ciencia con respecto a la tecnología que el diseño completo de un material inexistente en la naturaleza, el que, además, demuestra gran utilidad práctica, como es el caso de este cristal.

El niobato de litio (NL), al encontrarse en alto grado de pureza, es un material con buen grado de transparencia en el visible y buena parte del infrarrojo, pues su transmisión ocurre entre los 350 y los 5000 nm; esta propiedad es ventajosa cuando se lo usa como red que aloja iones con actividad óptica relacionada con las longitudes de onda en que el NL es transparente. Pertenece a la familia de niobatos y tantalatos, destacándose entre ellos por una cierta facilidad relativa para su crecimiento.

La primera descripción de conocimiento general del LiNbO_3 data de 1928, por el noruego N. H. Zachariassen. Sus propiedades ferroeléctricas lo hicieron atractivo; la simplificación de su producción, ya mencionada, multiplicó su investigación y actualmente hay muchos miles de artículos dedicados a su estudio. El desarrollo rápido de dispositivos de ondas acústicas superficiales ha hecho que el mercado del niobato de litio se incremente y se dice que actualmente sólo el cuarzo tiene mayor importancia económica, como material piezoeléctrico y por sus aplicaciones en los dispositivos SAW (ondas acústicas superficiales).

Se usa en televisiones y videograbadoras, en sistemas de navegación comercial y militar (gyro-chips), así como en diversas aplicaciones ópticas especializadas en convertidores de dispersión, convertidores de longitud de ondas y otros [1].

Se distingue por su facilidad para formar soluciones sólidas con cationes variados, de diferente tamaño y carga, produciéndose así materiales con diversas propiedades ópticas y eléctricas. Los límites de solubilidad de diversos iones en el NL no tienen correlación con la valencia del catión ni con su tamaño y van desde el 1% mol del óxido del catión alojado, como es el caso del Eu^{3+} , hasta un 62% mol para el MnO , al que corresponde la más alta solubilidad. Acepta diversos cationes como impurezas, con amplio intervalo de valencias, que van desde los monovalentes hasta los hexavalentes. [2].

La característica que tiene de aceptar impurezas en condiciones relativamente variadas es importante para nuestro caso, por la diferencia de propiedades que presentan sus composiciones estequiométrica y congruente, como se detallará más adelante.

En cuanto a las perspectivas de su aprovechamiento, las que impulsan en mucho el interés por las investigaciones que acerca de él se realizan, provienen de su poco frecuente combinación de propiedades físicas: ferroeléctricas, electro-ópticas, acústicas y piezoeléctricas [1].

Es importante, en el caso de este cristal, el efecto fotorrefractivo. Dicho efecto, conocido también como *daño óptico*, consiste en el cambio del índice de refracción en función de la intensidad y la frecuencia de la radiación electromagnética que por él se propague; es ventajoso en las aplicaciones en memorias ópticas, para el almacenamiento holográfico de datos, el procesamiento de señales e imágenes ópticas, la interferometría de tiempo real o en la construcción de filtros novedosos, pero es desventajoso cuando se intenta usar el niobato de litio como red para producir láseres, porque la luz transmitida pierde su coherencia, a causa del cambio del índice de

refracción; una consecuencia de este efecto es que si incide un haz luminoso puntual sobre una zona *ópticamente dañada* el haz se deforma y en la transmisión aparecen figuras oblongas en lugar de los puntos originales, por la deformación producida. Desde hace ya unos treinta años se ha reconocido que el dopamiento del NL con impurezas de hierro o de cobre eleva su sensibilidad fotorrefractiva por dos o tres órdenes de magnitud [1]. Por el efecto fotorrefractivo, se produce en la red un daño óptico irreversible que la inutiliza para su uso en la producción de láseres.

Dado que se hace necesario mejorar su sensibilidad para el almacenamiento óptico, se intenta lograrlo mediante su impurificación con iones de metales de transición, o bien controlando crecimientos estequiométricos, pues la estructura y la densidad de defectos intrínsecos influyen sustancialmente en sus propiedades ópticas. Entre las diversas líneas de investigación que sobre el niobato de litio se realizan, está la de desarrollar métodos para obtener monocristales con baja densidad de defectos.

Desde el resultado obtenido, en 1987, por Córdova-Plaza y otros [3], consistente en lograr que el sistema $\text{LiNbO}_3\text{-Nd-Mg}$ operase en su acción láser de manera estable con potencia moderada, se han orientado investigaciones a determinar las condiciones en que el sistema NL-Cr pudiera servir para la construcción de láseres sintonizables y de alta velocidad, aprovechando la banda ancha de la emisión del cromo y las propiedades electro-ópticas del niobato de litio.

Para superar la desventaja de su elevada susceptibilidad al daño óptico bajo el efecto de radiación intensa, se explora la opción de doparlo con diversos elementos, el Mg entre ellos, para inhibir el daño óptico. De modo semejante, se explora la posibilidad de lograr esa estabilización mediante el dopaje con Ge; esta alternativa está actualmente bajo consideración y es cercanamente ligada con el tema de la presente tesis.

El daño óptico es un efecto que todavía no está completamente entendido; pareciera ser el resultado de la combinación entre los defectos acumulados durante el crecimiento del cristal, a partir de un fundente no-estequiométrico, y la radiación intensa propia, por ejemplo, de un láser. Las impurezas con cuyo dopamiento se ha buscado estabilizar al LiNbO_3 son muy diversas: Mg, Zn, Sc, In; el mecanismo por el cual inhiben el daño óptico estas sustancias está en espera, todavía, de explicación. El daño óptico incide en un cambio en el índice de refracción, siendo el índice extraordinario n^e el más susceptible a la radiación.

Aunque los primeros cristales fueron crecidos por la técnica flux, desde los 60's del siglo anterior, casi toda su producción se ha basado en el método Czochralski; la materia prima de su formación son el Nb_2O_5 y el Li_2CO_3 , o bien el LiNbO_3 pulverizado, de los cuales se requiere alta pureza, tanto por tener un buen control de sus propiedades físicas y ópticas, como porque la relación de Li a Nb es susceptible de modificaciones. Grupos diferentes de investigación han tratado de usar, además de la técnica Czochralski, diferentes métodos para crecer este cristal, como el Verneuil, el Bridgman y otros, además del mencionado flux [4].

La composición del fundente que mayores ventajas ofrece para el crecimiento de cristales es la congruente, con la siguiente relación entre el litio y el niobio: $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} = 0.945$, aunque en los años recientes se han conseguido notables avances en los

procedimientos para crecer cristales con mejor estequiometría,[5] los cuales ofrecen la ventaja sobre los congruentes de tener una menor densidad de defectos, lo que mejora la estabilidad del cristal. Para apreciar mejor la importancia de esta mejoría, recordemos que se ha catalogado al NL como un sistema metaestable. Los cristales con mejor estequiometría (es decir, con una composición más cercana a la estequiométrica) presentan, además, la ventaja de producir espectros ópticos más simples que los de cristales distantes del estequiométrico, gracias a lo cual son accesibles algunas líneas o características de las bandas, difíciles o incluso imposibles de detectar en los espectros de los cristales congruentes.

Esta tesis se inscribe en el ámbito de la ciencia de los materiales, enfocada específicamente en el estudio de las propiedades ópticas del niobato de litio, codopado con Ge y Cr; el método general de su trabajo experimental ha sido el uso de cristales de LiNbO_3 , crecidos por el grupo de propiedades ópticas del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, impurificados con 0.05 % molar de Cr desde el crecimiento y codopados con diferentes cantidades de Ge: 0, 1.5, 2 y 2.5 % molar, en fundente, con el propósito de estudiar la incidencia que sobre el comportamiento óptico del cromo tiene el codopaje de la red con germanio; la causa principal de las modificaciones que se presentan en los espectros -tanto de absorción como de emisión- del cromo es que hay cambios en el entorno inmediato de las posiciones que ocupa este elemento dentro de la red huésped, cambios que se relacionan con la presencia del Ge.

Una de las características específicas del NL que influyen sobre los cambios del entorno de los átomos de cromo mencionados es la relación entre el litio y el niobio, en la red cristalina; esta relación es modificable desde el proceso de crecimiento del cristal y, en el caso de la presente tesis, se exploran los efectos que sobre tal relación tiene el codopamiento con germanio.

La razón por la cual se ha resuelto estudiar los efectos del codopamiento con Ge es la de que su carácter tetravalente lo hace interesante, en la búsqueda de impurezas que contribuyan a dar estabilidad al NL ante el efecto fotorrefractivo. Hay antecedentes de impurificación de este cristal con escandio, pero también con indio y zinc; el primer dopamiento estudiado fue con Mg, acerca del cual hay abundantes estudios. No hay antecedentes publicados de investigaciones que usen el Ge como impureza.

El objetivo de la presente tesis consiste en investigar los efectos de la presencia del Ge^{4+} , en concentraciones diferentes, sobre el comportamiento óptico del Cr^{3+} alojado en una red de NL, para contribuir al esclarecimiento de los cambios que produce en esa red la adición de iones metálicos. Este objetivo está enmarcado en la investigación global que busca combinaciones para inhibir el daño óptico asociado al efecto fotorrefractivo en la red de niobato de litio, a efecto de dar a este cristal sintético nuevas aplicaciones.

Se presentarán, primero, un conjunto de consideraciones teóricas divididas en tres partes, para exponer luego las principales técnicas experimentales y concluir con los resultados y su discusión.

CAPITULO I

TEORÍA DE LA ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE IONES

Este trabajo se refiere a la absorción y la emisión del ión Cr^{3+} , alojado en cristales de LiNbO_3 , por lo tanto es necesario considerar las propiedades del ión mismo y también las interacciones entre el ión y la estructura cristalina del material que lo aloja.

Las tres partes del capítulo sobre teoría son: la interacción entre la radiación y el ión libre, la actividad óptica del ión en una red estática y, después, el avance a la situación en que se toman en cuenta las vibraciones de la red. El presente capítulo es el que contiene la teoría; lo iniciaremos con la descripción de los conceptos y teorías fundamentales acerca de la absorción y la emisión de radiación electromagnética por iones libres.

Los átomos, y los iones en particular, pueden pasar desde su nivel energético base (*ground state*) hasta sus niveles excitados mediante mecanismos diversos, uno de los cuales depende de la incidencia de radiación electromagnética, cuyos fotones, al ser absorbidos por el átomo o ión, pueden causar la perturbación que resulta en la transición hasta el nivel excitado. Presentaremos, ahora, la teoría que describe tal proceso de excitación, así como la del proceso complementario, consistente en la desexcitación del átomo o ión, en los casos en que este cambio ocurre asociado a la creación de fotones que se incorporan al campo de radiación.

Para hacer una deducción clara de la probabilidad de que ocurra la transición entre dos niveles energéticos, inducida por la perturbación creada por el campo electromagnético, realicemos primero una descripción conceptual del proceso.

1.1. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

Originalmente el sistema -ión o átomo- se encuentra en un estado estacionario, representado por una función de onda $|\phi_n\rangle$, que es una eigenfunción de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, con energía E_n , que es, a su vez, el eigenvalor de la misma ecuación, asociado a la eigenfunción.

Cuando incide un pulso de radiación electromagnética, el sistema cambia, pues ahora se encuentra "perturbado" por el pulso. El proceso de la perturbación es transitorio; es decir, depende del tiempo, por lo cual ahora el sistema se describe por una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que tendrá sus eigenfunciones y eigenvalores, diferentes a los de la ecuación estacionaria. Estas nuevas eigenfunciones $\Psi(q,t)$, dependen del tiempo y pueden ser desarrolladas en términos de las funciones $|\phi_n\rangle$, con coeficientes $c_n(t)$, dependientes del tiempo. Durante la interacción del pulso con el sistema, la ecuación perturbada es la válida y sus soluciones quedarán sujetas a una evolución; se espera que la representación matemática sea capaz de recoger esta evolución.

Cuando la interacción cesa, el sistema vuelve a un estado estacionario, descrito nuevamente por la ecuación de Schrödinger estacionaria, con la propiedad de que sus soluciones son de nuevo funciones no perturbadas. Hay dos posibilidades ahora: que la nueva ϕ sea igual que la de antes de la perturbación, o que haya cambiado; si ocurrió lo

segundo, hubo transición, mientras que en el primer caso no la hubo. El que ocurra o no la transición, es una cuestión de probabilidad y la manera de determinar el valor de dicha probabilidad de transición desde el estado $|\phi_n\rangle$ al estado $|\phi_m\rangle$ se da por el cuadrado del valor absoluto del coeficiente $c_{nm}(t)$, que es el coeficiente de $|\phi_m\rangle$ en el desarrollo de la función $\Psi(q,t)$ vigente al final del proceso de interacción.

Pasemos ahora a formalizar la sucesión de procesos recién descritos.

Si tenemos un sistema aislado, un ión por ejemplo, y queremos conocer su energía, necesitamos construir su operador hamiltoniano. En primer lugar, el hamiltoniano del sistema aislado es independiente del tiempo \hat{H}_0 . Por otro lado, la descripción adecuada de los procesos ópticos de absorción y emisión requiere que el hamiltoniano de la interacción \hat{H} contenga una parte explícitamente dependiente del tiempo, que exprese la alteración transitoria que la radiación incidente produce sobre el ión. Consideremos primero una radiación incidente "débil", para hacer posible el tratamiento del siguiente problema mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. A lo largo de la exposición describiremos lo que entendemos por *débil*, mostrando además que un tipo de radiación como ésta es adecuada a las circunstancias en que se presentan los fenómenos que estamos analizando.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que representa el proceso de perturbación es:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)|\Psi(q,t)\rangle = i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} \quad (1)$$

en la cual hemos hecho la sustitución del hamiltoniano por:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

donde \hat{H}_0 representa al estado no perturbado y $\hat{H}_1(t)$ representa los procesos de interacción perturbativa, dependientes del tiempo.

La ecuación de Schrödinger del estado no perturbado es:

$$\hat{H}_0|\Psi_n^0\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi_n^0\rangle}{\partial t} \quad (2)$$

cuyas eigenfunciones $|\Psi_n^0\rangle$ pueden ser usadas para desarrollar las soluciones de (1), para obtener:

$$|\Psi(q,t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n^0(q,t)\rangle. \quad (3)$$

En este desarrollo los coeficientes c_n son dependientes del tiempo.

Hagamos aquí un paréntesis para precisar las ideas acerca de qué significa radiación incidente "débil". Supongamos que tenemos 10^{23} iones, de los cuales la radiación perturba a 10^{18} . Por lo tanto, la probabilidad de que los iones del estado inicial sean afectados es solamente de 10^{-5} , lo que, sin duda, puede calificarse como una baja probabilidad; sin embargo, la cantidad de iones excitados es considerable. De esta manera ilustramos el carácter débil de la perturbación y, al mismo tiempo, hacemos plausible que aún con una perturbación así, los efectos pueden ser tangibles, como lo son los fenómenos de la absorción y la emisión estudiada.

Volvamos ahora a la ecuación (1), a fin de obtener una expresión para la probabilidad de transición de uno a otro nivel.

Teníamos la función de onda:

$$|\Psi(q,t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n^0(q,t)\rangle$$

que ahora sustituiremos, en su expresión desarrollada, en la ecuación (1), para obtener:

$$\sum_n c_n \hat{H}_0 |\Psi_n^0\rangle + \sum_n c_n \hat{H}_1 |\Psi_n^0\rangle = i\hbar \sum_n \dot{c}_n |\Psi_n^0\rangle + i\hbar \sum_n c_n \frac{\partial |\Psi_n^0\rangle}{\partial t} \quad (4)$$

En seguida, despejamos $\frac{\partial |\Psi_n^0\rangle}{\partial t}$ de (2) y lo sustituimos en el último término de (4), con lo cual éste término queda igual que el primer término de la misma expresión (4), cancelándose mutuamente.

Si en esos dos términos, las series de la expresión (4) se reducen a:

$$\sum_n c_n \hat{H}_1 |\Psi_n^0\rangle = i\hbar \sum_n \dot{c}_n |\Psi_n^0\rangle \quad (5)$$

Despejamos las c_n aprovechando la ortonormalidad de las funciones $|\Psi_n^0(q)\rangle$, multiplicando ambos miembros de la ecuación (5) por $\langle \Psi_m^0 |$, para

obtener:

$$\sum_n c_n \langle \Psi_m^0 | \hat{H}_1 | \Psi_n^0 \rangle = i\hbar \dot{c}_m$$

que constituye un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \langle \Psi_m^0 | \hat{H}_1 | \Psi_n^0 \rangle \quad (6)$$

en las cuales los coeficientes, cuyo valor procuramos determinar, dependen unos de otros. Para su solución recurrimos a la teoría de perturbaciones, de la cual tomamos la siguiente aproximación.

Antes de que se iniciara la perturbación, el sistema se encontraba en un eigenestado $|\Psi_l^0\rangle$, cuya función de onda representaremos por $|l\rangle$; este eigenestado l es uno en particular de los n . Con la condición de que la perturbación sea débil, el hamiltoniano que la representa tendrá pequeña influencia sobre las eigenfunciones del sistema no perturbado, por lo tanto en el desarrollo de la función perturbada (3), el coeficiente de $|l\rangle$ tendrá un valor muy cercano a uno y todos los demás tendrán valores próximos a cero. Así, la condición de que la perturbación sea débil se expresa de esta manera: $c_l^* c_l = 1$, complementada con la condición de que estos coeficientes satisfagan: $c_n = \delta_{nl}$ [6]. Aplicando estas condiciones, es posible desacoplar las ecuaciones del sistema y obtener el siguiente resultado:

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_m^0(q,t) | \hat{H}_1 | \Psi_l^0(q,t) \rangle \quad (7)$$

con lo cual tenemos una expresión que cuantifica el cambio en el tiempo de la amplitud de la probabilidad de localizar al sistema en el estado $|m\rangle$ tras encontrarse inicialmente en el estado $|l\rangle$, lo cual está condicionado por el acoplamiento que se establezca entre $|\Psi_l^0\rangle$ y $|\Psi_m^0\rangle$ mediante la intervención de \hat{H}_1 , que representa la perturbación de $|\Psi_l^0\rangle$.

Para hacer más sencilla la expresión (7), representemos el elemento de matriz, con \hat{H}' como hamiltoniano de la perturbación, sustituyendo la l por la n , para usar la nomenclatura más frecuente, de esta manera:

$$\hat{H}'_{mn}(t) = \langle \Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_n^0 \rangle \quad (8)$$

procediendo ahora a escribir explícitamente la dependencia de c_m respecto del tiempo, tendremos:

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = \hat{H}'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad m=1, 2, 3, \dots$$

donde $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$, que proviene de las partes temporales de $\langle \Psi_m^0 |$ y $| \Psi_n^0 \rangle$ vinculadas al multiplicar (5) por la primera de éstas.

Integrando obtenemos una expresión para el conjunto de $c_m(t)$:

$$c_m(t) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \quad m=1, 2, 3, \dots$$

que para $m \neq n$ implica que $c_m(0) = 0$, y por lo tanto

$$c_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \quad (9)$$

La probabilidad de que el sistema, originalmente en el estado $|\Psi_n^0\rangle$, termine en el estado $|\Psi_m^0\rangle$ bajo el efecto de la perturbación, es decir, la probabilidad de una transición del primero al segundo estado, $P_{n \rightarrow m}(t)$, viene dada por el cuadrado del coeficiente que corresponde a $|\Psi_m^0\rangle$ en el desarrollo de la ecuación (3). Acabamos de obtener una expresión para evaluar este coeficiente, de donde podemos concluir que:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |c_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \hat{H}'_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \right|^2 \quad (10)$$

1.2. Aplicación de la teoría de perturbaciones a la absorción y a la emisión estimulada.

La causa de la perturbación que nos interesa es la radiación electromagnética incidente, especialmente en su parte óptica, por lo cual el hamiltoniano \hat{H}' que se necesita particularizar para usar la ecuación (10), es el que represente la interacción entre el haz de luz incidente y los electrones ópticamente activos del ión luminiscente.

Vamos a considerar, primero, una radiación polarizada, en la que el campo eléctrico oscila sólo en la dirección x , mientras que se propaga sobre el eje z . Si representamos la radiación

de excitación por una onda plana viajando en la dirección z y polarizada en el plano x-z, sus campos serán:

$$\vec{E} = \hat{i}E_x = \hat{i}E_{0x} \cos(\omega t - kz)$$

$$\vec{B} = \hat{j}E_x = \hat{j}B_{0y} \cos(\omega t - kz)$$

donde E_{0x} y B_{0y} son las amplitudes de cada componente de la onda.

Usaremos solamente el campo eléctrico de la onda para la exposición que sigue, porque su interacción es mucho mayor que la del campo magnético, como se muestra a continuación.

Los campos de la radiación están relacionados por $E = cB$ y la intensidad de las fuerzas que cada uno ejerce sobre un electrón con velocidad \vec{v} y carga q es

$$\begin{aligned} \vec{F}_e &= q\vec{E} \\ \text{y} \quad \vec{F}_b &= q\vec{v} \times \vec{B} \end{aligned}$$

por lo que la relación entre estas fuerzas será:

$$\frac{|\vec{F}_e|}{|\vec{F}_b|} = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{v}| |\vec{B}|} = \frac{c}{|\vec{v}|}$$

de este resultado concluimos que la interacción debida al campo eléctrico es mucho mayor que la del campo magnético. Así, por ejemplo, en el caso del átomo de hidrógeno, en su estado fundamental, la relación es de dos órdenes de magnitud, como puede verse a continuación. Partamos del valor medio de la energía cinética de dicho átomo:

$\langle T \rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$, [7] donde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ (radio de Bohr). Despejando la velocidad de la energía cinética tendremos:

$$\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\langle T \rangle}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

y la relación $\frac{c}{|\vec{v}|} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2} \cong 137$, lo que prueba que la acción del campo eléctrico es mucho mayor que la del campo magnético.

Ahora bien, regresando a la perturbación \hat{H}' , de la expresión (10), causada por la interacción del campo eléctrico E sobre los electrones ópticamente activos del ión, se tiene que la energía potencial entre el campo eléctrico y las partículas cargadas se evalúa con

$$V_{int} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

donde \vec{p} es el momento dipolar eléctrico definido por: $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$; siendo \vec{r}_i la distancia del centro del núcleo al electrón i y q_i su carga.

Así, para nuestro caso de la onda plana $V_{int} = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\vec{p} \cdot \hat{i} E_{0x} \cos \omega t = -p_x E_{0x} \cos \omega t$
 donde $p_x = \sum_i q_i x_i$ y, por lo tanto,

$$V_{int} = \hat{H}'(t) = -p_x E_{0x} \cos \omega t \quad (11).$$

Para verificar el criterio de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, estimemos la amplitud E_{0x} a partir de la intensidad I , dada por $I = \frac{c\epsilon_0 |E_{0x}|^2}{2}$, considerando una intensidad significativa de 10^4 W/m^2 : $E_{0x} \cong 10^3 \frac{\text{N}}{\text{C}}$, que sustituido en (11) y tomando $p_x = ea_0$, resulta $|\hat{H}'| \cong 10^{-26} \text{ J}$.

Estimando la energía de ionización en algunos eV, que significan aproximadamente 10^{-18} J , y comparándola con la perturbación considerada obtenemos:

$$\frac{|\hat{H}'_o|}{|\hat{H}'|} = \frac{10^{-18}}{10^{-26}} = 10^8$$

lo cual muestra fehacientemente que la perturbación, en las circunstancias típicas de los fenómenos de radiación, es muy pequeña.

Usaremos, por lo tanto, la expresión (10) sobre la probabilidad de transición:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{h^2} \left| \int_0^t \hat{H}'_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \right|^2$$

para la cual, con la ecuación (11), se establece que: $\hat{H}'_{mn}(t) = -E_{0x} \langle m | p_x | n \rangle \cos(\omega t)$

por lo que:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2}{h^2} \left| \int_0^t \cos \omega \tau e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \right|^2 \quad (12)$$

esta integral se resuelve expresando el coseno así: $\cos \omega \tau = \frac{1}{2} (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau})$; una vez realizada la integración entre los límites $(0, t)$ obtenemos el resultado:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2}{4h^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (13)$$

Esta expresión para la probabilidad de transición tiene dos características que destacamos:

- I. La primera característica es el papel que juega el momento dipolar: $\langle m | p_x | n \rangle$; es el factor que podríamos calificar como "activo", el cual determina que ocurra o no la transición, dependiendo de las propiedades comparativas entre las funciones $|m\rangle$ y

$|n\rangle$, así como de la magnitud de p_x ; de estas propiedades relativas de las funciones provienen las reglas de selección del dipolo eléctrico y la explicación física de la causa de la transición: el momento dipolar es la palanca en la que puede apoyarse la radiación, para producir un tránsito entre el estado $|n\rangle$ y el estado $|m\rangle$; los fotones que pueden vincular con mayor eficiencia estos dos estados, son aquellos que tienen la frecuencia: $\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$;

- II. La segunda característica es la siguiente: el elemento de matriz que aparece en (13) es pequeño, puesto que fue susceptible de ser tratado por el método de perturbaciones; por lo tanto, una magnitud significativa de la probabilidad ocurre cuando los denominadores del factor entre paréntesis se acerquen a cero, ya que los numeradores con exponentes están acotados. La significación de la proximidad a cero de los denominadores $\omega_{nm} + \omega$ y $\omega_{nm} - \omega$, es ω se acerca a una condición de resonancia con el resultado de que, si ω toma valores cercanos a ω_n , el primer término con exponencial tiene un pequeño valor frente al segundo, mientras que si ω toma valores cercanos a $-\omega_{nm}$ ocurre lo contrario. En estas circunstancias, nunca sucede que ambos términos tengan valores semejantes cuando la probabilidad tiene valores significativos, sino que para que $P(t)$ sea elevada, es necesario que se presente una de las dos circunstancias y la ocurrencia de una es excluyente de la ocurrencia de la otra.

Consideremos ambos casos en que ω toma valores cercanos a las dos magnitudes señaladas, por separado. En el primer caso, cuando $\omega = \omega_{nm}$, la expresión (13) se reduce a:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m|p_x|n\rangle|^2}{4h^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{nm} + \omega)t} - 1}{\omega_{nm} - \omega} \right|^2 \quad (14)$$

que se simplifica usando la transformación:

$$e^{i\alpha} - 1 = e^{i\frac{\alpha}{2}} \left(e^{i\frac{\alpha}{2}} - e^{-i\frac{\alpha}{2}} \right) = 2ie^{i\frac{\alpha}{2}} \sin \frac{\alpha}{2}$$

con cuya aplicación en la ecuación (14), se obtiene este resultado:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m|p_x|n\rangle|^2}{h^2} \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{nm} - \omega)t}{2}}{(\omega_{nm} - \omega)^2} \quad (15)$$

para el cual se ha tomado en cuenta que

$$e^{i\alpha} - 1 \cdot \overline{e^{i\alpha} - 1} = (e^{i\alpha} - 1)(e^{-i\alpha} - 1) = 2(1 - \cos \alpha) = 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}$$

Para continuar hacia la obtención de una expresión para la probabilidad de una transición dipolar eléctrica usaremos una propiedad interesante de la parte que depende de las

velocidades angulares en la expresión (15). La gráfica de $\frac{\text{sen}^2 \frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}}{(\omega_{mn} - \omega)^2}$ es:

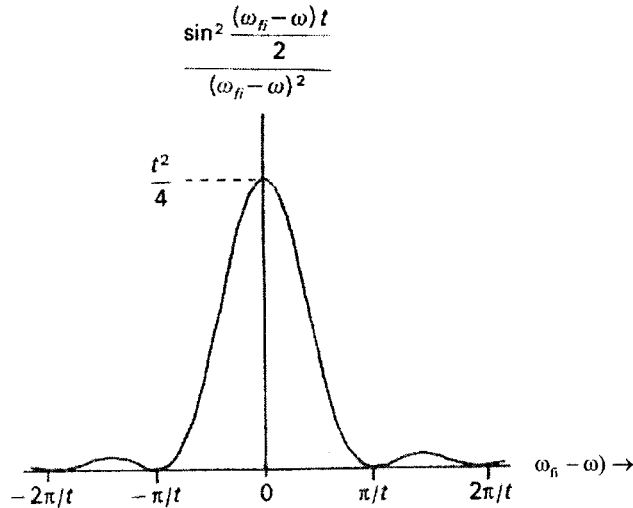


Figura 1. Gráfica de $\frac{\text{sen}^2 \frac{(\omega_f - \omega)t}{2}}{(\omega_f - \omega)^2}$ vs- $(\omega_f - \omega)$, donde se observa el rápido decaimiento de la función con pequeños desplazamientos desde $\omega_f = \omega$.

en la cual es evidente que si $\omega = \omega_{mn} = \omega_f$, se produce una situación de resonancia.

Como $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$, entonces $E_m - E_n = v_{mn}$, de aquí que v_{mn} sea denominada la *frecuencia natural* del sistema y, además, puesto que $v > 0$, debe ocurrir que $E_m > E_n$, lo que implica que en este primer caso estamos ante la *absorción* de radiación electromagnética por el átomo.

Pasemos ahora a la segunda situación, en la que $\omega = -\omega_{mn} = -\frac{E_m - E_n}{h} = \frac{E_n - E_m}{h} > 0$.

Ahora el primer término es el que tiene importancia y en tal caso: $E_n > E_m$, encontrándonos, por lo tanto, frente a la *emisión estimulada*, cuya probabilidad queda así:

$$P_{m \rightarrow n}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\omega_{mn} + \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mn} + \omega)^2}}{h^2} \quad (16)$$

Ambas expresiones, tanto la de absorción como la de emisión estimulada, describen la probabilidad de la transición causada por una radiación monocromática con una ω definida; pero en la realidad esto no ocurre; por ello, necesitamos expresiones que representen regiones del espectro, o incluso que sirvan para explicar los efectos de la radiación producida por una fuente convencional. Procederemos a expresar a las dos probabilidades en términos de la densidad de energía espectral $\rho(\omega)$, valiéndonos de esta

relación entre la energía del campo eléctrico del haz y la densidad de radiación u : $|E_{0x}|^2 = \frac{2I}{c\epsilon_0} = \frac{2u}{\epsilon_0}$ y sustituyendo u por la densidad de energía espectral $\rho(\omega)$, para obtener:

$$P_{n \rightarrow m}(t, \omega) d\omega = \frac{2\rho(\omega) |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mn} - \omega)^2}}{\epsilon_0 h^2} \quad (17)$$

donde $\rho(\omega)d\omega$ representa la energía por unidad de volumen con frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$ y $P_{n \rightarrow m}(t, \omega)d\omega$ es la probabilidad de que esa porción de energía induzca una transición.

La probabilidad total se obtiene integrando la distribución espectral de probabilidades:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \int_0^\infty P_{n \rightarrow m}(t, \omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{2\rho(\omega) |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mn} - \omega)^2}}{\epsilon_0 h^2} d\omega. \quad (18)$$

Esta integral se resuelve aprovechando que $\frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mn} - \omega)^2}$ es una función estrecha

centrada en ω_{mn} , como puede verse en la Figura 1; dada esta propiedad y que la otra función de la velocidad angular, la densidad de energía espectral $\rho(\omega)$, varía en forma suave, podemos sustituir la función $\rho(\omega)$ por su valor $\rho(\omega_{mn})$, simplificando de esta manera la integral, sacando del integrando los factores que no dependen de la variable ω :

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2\rho(\omega_{mn}) |\langle m | p_x | n \rangle|^2}{\epsilon_0 h^2} \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega$$

Puesto que el integrando es prácticamente cero en cuanto ω se aleja de ω_{mn} , como ya lo referimos a la Fig. 1, podemos, como siguiente paso hacia el cálculo de la integral, sustituir el límite inferior de la integral por $-\infty$, sin introducir un grave error y proceder a la aplicación de esta integral, ya tabulada:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sen}^2 x}{x^2} dx = \pi$$

para obtener finalmente:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\pi \rho(\omega_{mn}) |\langle m | p_x | n \rangle|^2}{\epsilon_0 h^2} t \quad (19)$$

Para la emisión estimulada se obtiene una expresión idéntica; en ellas ya no existe el factor oscilante porque se ha integrado respecto a todas las frecuencias, recogiendo así, con mayor realismo, el efecto de la radiación proveniente de una fuente convencional. Es interesante comentar la dependencia de esta probabilidad respecto al tiempo.

La proporcionalidad de estas probabilidades, expresada en (19), podría suponer un resultado absurdo si $t \rightarrow \infty$; sin embargo, la validez de esta expresión está preservada por un factor físico que consiste en que la falta de coherencia de la radiación convencional produce interferencia entre sus diferentes componentes ondulatorios, formándose así pulsos con una frecuencia más o menos constante, cuya duración es suficientemente corta, pues, por ejemplo, es de unos 10^{-11} s [8] en el caso de los pulsos que lleva una radiación de una lámpara de descarga. Esta condición permite aplicar la expresión (19).

Expresando la densidad de energía en función de la frecuencia ν_{mn} por medio

$$\text{de } \rho(\omega) = \frac{\rho(\nu)}{2\pi} \text{ obtenemos } P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | p_x | n \rangle|^2}{2\epsilon_0 h^2} t \quad (20)$$

Por último, removamos la limitación de la polarización del haz excitante, que se propagaba, recordemos, en la dirección z y estaba polarizado en el plano x - z ; ahora, en el caso general, cuando la orientación del vector \vec{E} de la radiación incidente, con respecto al momento dipolar eléctrico \vec{p} es completamente aleatoria, al promediar se incorpora un factor de $1/3$ y, por ello, resulta:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \vec{p} | n \rangle|^2}{6\epsilon_0 h^2} t \quad (21)$$

$$\text{donde } \langle m | \vec{p} | n \rangle = \langle m | p_x | n \rangle \hat{i} + \langle m | p_y | n \rangle \hat{j} + \langle m | p_z | n \rangle \hat{k}$$

y, en consecuencia, la probabilidad por unidad de tiempo con la que ocurren las transiciones será:

$$R_{n \rightarrow m} = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt} = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \vec{p} | n \rangle|^2}{6\epsilon_0 h^2} \quad (22)$$

la cual no depende del tiempo.

La probabilidad de transición por unidad de tiempo, de las transiciones que producen emisión estimulada y absorción es igual: $R_{m \rightarrow n} = R_{n \rightarrow m}$ (23)

La cantidad de átomos que participan en un proceso de absorción o emisión estimulada se calcula multiplicando la rapidez de las transiciones por el número de átomos excitados o no excitados, según el caso:

$$n_{n \rightarrow m}^{\text{abs}} = R_{n \rightarrow m} N_n \quad (24)$$

$$n_{m \rightarrow n}^{\text{est}} = R_{m \rightarrow n} N_m \quad (25)$$

y estas cantidades se relacionan con los coeficientes de Einstein así:

$$n_{n \rightarrow m}^{\text{abs}} = B_{mn} \rho(\nu_{mn}) N_n \quad (26)$$

$$n_{m \rightarrow n}^{\text{est}} = B_{mn} \rho(\nu_{mn}) N_m \quad (27)$$

Además, existe la emisión espontánea, que no se ha obtenido del tratamiento anterior a causa de que la radiación ha sido considerada clásicamente. Esta limitación se corrige cuando se cuantiza el campo electromagnético, en cuyo caso aparece como resultado de la interacción del átomo con la radiación de cero fotones [9, Cap. 21, p. ej.]. El valor correspondiente para el número de átomos que participan en el proceso espontáneo es:

$$n_{m \rightarrow n}^{\text{esp}} = A_{mn} N_m \quad (28)$$

Por el procedimiento del Apéndice 1 se concluye que los valores de los coeficientes de absorción, de emisión estimulada y de emisión espontánea de Einstein son:

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{2\pi^2 \langle m | \vec{p} | n \rangle^2 t}{3\epsilon_0 \hbar^2} \quad (29)$$

$$y \quad A_{mn} = \frac{16\pi^3 \nu_{mn}^3 \langle m | \vec{p} | n \rangle^2 t}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (30)$$

Como una población en un estado excitado decae según la siguiente ecuación, en ausencia de otro proceso que la modifique:

$$\frac{dN_m(t)}{dt} = -A_{mn} N_m(t)$$

$$\text{su evolución se rige por: } N_m(t) = N_m(0) e^{-A_{mn} t} \quad (31)$$

donde $N_m(0)$ es la población inicial. Al tiempo en que la población inicial se reduce en un factor $\frac{1}{e}$ se le llama *tiempo de vida media* y existe esta importante relación entre este parámetro y el coeficiente de emisión espontánea de Einstein:

$$\tau_m = \frac{1}{A_{mn}} \quad (32)$$

Con esta deducción de la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, terminamos la consideración de la actividad óptica de un sistema libre. En lo que sigue nos

acercaremos más a los fenómenos sobre la que versa esta tesis: los de la absorción y emisión de radiación electromagnética por iones alojados en una red cristalina.

1.3. Actividad óptica de iones dentro de un cristal.

El apartado anterior trató de los iones libres en un campo de radiación. Cuando un ión se aloja dentro de un cristal, rodeado por iones vecinos, se presentan perturbaciones de sus niveles de energía y, por tanto, en su comportamiento óptico. Dentro del cristal no sólo los iones, introducidos como dopantes, son centros ópticos, sino que son diversos los defectos que pueden tener actividad absorbente o emisora de radiación, como es el caso de los *centros de color*, consistentes en vacancias catiónicas donde queda un electrón atrapado. En seguida estaremos refiriéndonos a los centros ópticos en general.

En las expresiones que permiten cuantificar las probabilidades de transición, como se vió, aparece sistemáticamente el factor $\langle m | \vec{p} | n \rangle$, además de otros que representan elementos participantes en el fenómeno. Este elemento de matriz, llamado de transición dipolar eléctrica, representa el elemento activo que hace posible la transición, pues el momento dipolar del centro óptico es la base de su interacción con la radiación externa y, a su vez, en el interior del elemento de matriz, por así decirlo, es determinante la naturaleza de la relación entre los dos estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$. Esta es la razón por la cual los niveles de energía entre los cuales ocurre la transición constituyen una base de la cual partir para el análisis espectroscópico de una actividad óptica de absorción o emisión.

Comenzaremos por considerar el caso de la modificación que un entorno octahédrico produce sobre los niveles de energía de un ión de configuración electrónica $n d^1$. Posteriormente consideraremos el caso de la red de LiNbO_3 con Cr^{3+} que implica deformaciones respecto al entorno octahédrico y particulariza la situación general al caso de la configuración $3d^3$.

Como se sabe, hay dos métodos comúnmente usados para resolver la ecuación de Schrödinger para reflejar la interacción estática entre el ión y la red: la teoría de campo cristalino y la teoría de ligandos.

Para este trabajo, el importante es el caso del cromo introducido como impureza en el niobato de litio, donde puede sustituir a los iones Li^+ o Nb^{5+} . Del cromo, en esta situación, se forma el ión Cr^{3+} , en el que los *electrones de valencia ópticamente activos* ocupan orbitales d . Ha resultado útil la aproximación de campo cristalino para situaciones como esta; en esta aproximación se supone que la carga de los iones vecinos no penetra en la región ocupada por dichos electrones de valencia.

Consideremos el caso de los orbitales de la configuración $3d^1$, en el que no existe ningún factor de repulsión entre electrones externos; es bien sabido [10, por ejemplo] que el entorno octahédrico rompe la degeneración de los cinco orbitales d en dos niveles de energía: uno triplemente degenerado, llamado t_{2g} , que contiene a los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , y otro doblemente degenerado que comprende los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ llamado a su vez e_g .

La causa de tal separación, así como el hecho de que los dos subniveles tengan las degeneraciones mencionadas, proviene de la simetría del entorno y las propiedades de los

orbitales. Una manera de visualizar las razones de este rompimiento de la degeneración es como se ilustra en la figura siguiente:

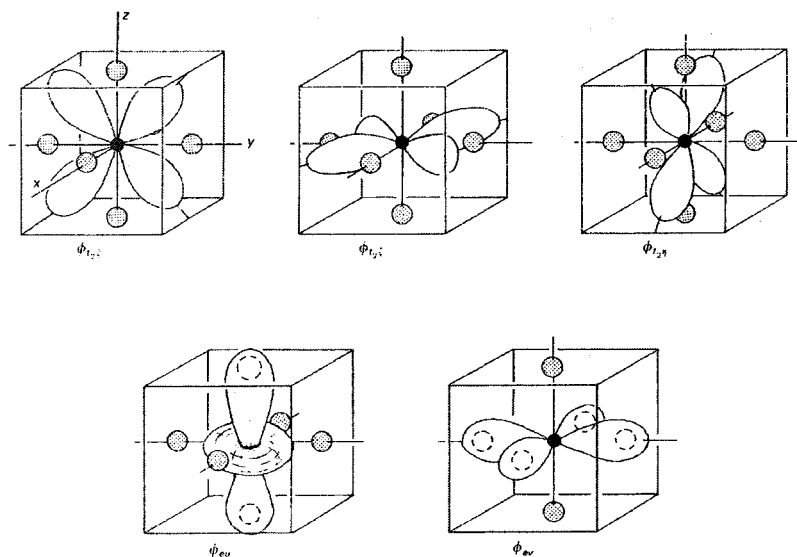


Figura 2.- Orbitales d en un entorno octahédrico

donde se observa que los tres primeros orbitales, pertenecientes al nivel t_{2g} , tienen sus lóbulos intercalados entre los iones vecinos, mientras que los dos del nivel e_g , presentados en la parte inferior de la figura, se orientan directamente hacia sus iones con una distancia de separación claramente menor que la correspondiente a los tres primeros; la repulsión entre las nubes electrónicas del ion central y de los iones ligados es mayor para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, por lo cual se les produce un más elevado nivel de energía potencial. Aunque no es tan evidente, la interacción mencionada es la misma para estos dos orbitales y por ello se mantienen degenerados. La coincidencia de la energía de los tres orbitales correspondientes al nivel t_{2g} se sugiere de la descripción basada en la Figura 2, pero además se comprueba teóricamente que así es. En resumen, ahora tenemos dos niveles con energías diferentes a la que correspondía al nivel inicial. Se ha roto la degeneración del estado original y ello es causado por la reducción de simetría del sistema, que ha pasado de la esférica correspondiente al ión libre a la octahédrica.

La diferencia de energías entre estos dos niveles ($\Delta E = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$) está dada, usando la teoría de perturbaciones, como $10 Dq$, donde $D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$ y $q = (2/105) \langle r^4 \rangle$. El factor D involucra características de los iones vecinos, pues Ze es la carga de cada uno de tales iones y a es la distancia entre el ión ópticamente activo y los iones ligados, mientras que q representa propiedades del electrón ópticamente activo (r es la posición radial del mismo con respecto a su propio núcleo).

1.4. Influencia del cristal sobre las probabilidades de transición.

La incorporación del ión ópticamente activo a una red, produce una situación muy diferente a la del ión libre, no solamente por las circunstancias del ión mismo, sino también por las condiciones en que éste ha de interactuar con la radiación incidente, tan importante para los procesos ópticos que estamos estudiando, como ha sido expuesto. Hay tres elementos a tomar en cuenta de los efectos del entorno cristalino sobre el comportamiento óptico del ión dopante:

- I. El campo eléctrico de la radiación incidente es modificado por las cargas de los iones del entorno, lo cual a su vez modifica al ión ópticamente activo, dándole así propiedades diferentes a las que tenía como ión libre.
- II. Las eigenfunciones $|m\rangle$ y $|n\rangle$ del ión central, con las que se evalúa el elemento de matriz $\langle m|\vec{p}|n\rangle$, también pueden ser modificadas por el entorno cristalino.
- III. La degeneración de los estados del ión libre puede ser eliminada en forma parcial o total.

Para recoger el primer punto, es necesario sustituir el factor $|E_0|^2$, en las expresiones para la probabilidad, ecuaciones (29) y (30), por el llamado *campo eléctrico local efectivo*, dado por: $\left(\frac{\vec{E}_{loc}}{E_0}\right)^2$, de tal manera que el hamiltoniano de la interacción es sustituido por la expresión: $\left(\frac{\vec{E}_{loc}}{E_0}\right)^2 \langle m|\vec{p}|n\rangle$ y la probabilidad de emisión espontánea, por ejemplo, se expresa ahora como [11]:

$$A_{mn} = \frac{16\pi^3 \nu_{mn}^3 n \left| \langle m \left| \left(\frac{\vec{E}_{loc}}{E_0} \right)^2 \vec{p} \right| n \rangle \right|^2}{3\epsilon_0 hc^3} \quad (33)$$

La segunda consecuencia se presenta cuando la estructura del entorno carece de simetría de inversión, pues entonces algunos términos del hamiltoniano del campo cristalino producen mezclas de estados que pertenecen a diferentes configuraciones, produciéndose así eigenfunciones sin paridad bien definida, lo cual relaja las reglas de selección de Laporte.

La tercera consecuencia, se refiere a transiciones que se hacen posibles por una reducción de simetría originada por el entorno local del ión; a estas transiciones se les llama *transiciones dipolares eléctricas forzadas*.

1.5. Fórmula de Smakula

Es una expresión de importancia práctica, que relaciona mediciones experimentales; como el espectro de absorción, con el cuadrado del elemento de matriz de la transición ($\mu_{if}^2 = |\langle f|\vec{p}|\vec{E}|i\rangle|^2$), lo que equivale a relacionar dichas mediciones con la probabilidad de transición obtenida anteriormente, en la teoría de la radiación.

Se puede demostrar (ver Apéndice 2)[11] que:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi^2 e^2}{mc} \right) \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \times f \times N \quad (34)$$

donde $\int \alpha(\omega) d\omega$ es el área bajo el espectro de absorción, N es la densidad de centros de absorción, n el índice de refracción del material huésped, m es la masa del electrón y $\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)$ el campo eléctrico local efectivo antes mencionado. Nótese que aparece un factor de proporcionalidad entre el área bajo el espectro y la densidad de centros N : f .

Este factor de proporcionalidad f , conocido como la *intensidad de oscilador*, es una magnitud que proviene de la teoría clásica de la interacción de la radiación con la materia y que ha sido redefinido en la cuántica de la siguiente forma: $f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} |\mu|^2$, donde ω_0 es la frecuencia correspondiente al pico de la banda de absorción estudiada; como lo indica su definición, la intensidad de oscilador es una magnitud directamente relacionada con el cuadrado del elemento de matriz: $|\mu_{if}|^2$. De esta relación concluimos que el área bajo la curva del espectro es proporcional a la densidad de centros y a la probabilidad de la transición.

De la definición de la intensidad de oscilador y de (33) se puede establecer una relación entre f y la probabilidad de emisión espontánea, deduciéndose la siguiente expresión:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\omega_0^2 e^2}{mc^2} \right) \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 n \right] \times f \quad (35)$$

donde ω_0 es la frecuencia angular del máximo de la banda de absorción.

Para iones en cristales de alta simetría, como es el caso del entorno octahédrico que estamos usando como referencia, es válida esta expresión para la corrección del campo

local: $\frac{E_{loc}}{E_0} = \frac{n^2 + 2}{3}$ [12], que sustituida en la ecuación (34), tras incluir los valores numéricos de las constantes involucradas, conduce a esta sencilla relación:

$$N(\text{cm}^{-3}) f = 54.1 \left(\frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right) \int \alpha(\omega) (\text{cm}^{-1}) d\omega \quad (36)$$

conocida como *fórmula de Smakula* para el proceso de absorción dipolar eléctrica, en la que n es el índice de refracción del medio y cuya validez se limita a un centro óptico octahédrico, aunque suele usarse también para centros de más baja simetría. Lo más significativo de esta fórmula es la directa relación que establece entre la densidad de centros (N), la intensidad de oscilador y la absorción, a través del coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$.

Por otro lado, una relación equivalente a la anterior, que se obtiene usando la relación entre el coeficiente de emisión espontánea y el tiempo de vida media, es la siguiente [13]:

$$f\tau_0 = 1.51 \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{n} \quad (37)$$

donde τ_0 es el tiempo de vida de la transición correspondiente y λ_0 es la longitud de onda de la radiación emitida, en el vacío.

1.6. Interacciones dinámicas del ión con la red cristalina.

El hecho de que el ión ópticamente activo esté en un sitio de alguna red que siempre vibra, tiene diversas consecuencias, como el ensanchamiento de las bandas ópticas. Aquí prestamos atención a los estados producidos en el *centro óptico*, concepto con el cual comprenderemos al ión acoplado a la red vibrante, tomado como punto de referencia, y en cuyo derredor los iones vecinos oscilan en torno a posiciones de equilibrio, lo cual afecta dinámicamente los estados electrónicos del ión ópticamente activo, al que llamaremos A; por otra parte, el entorno del ión activo se altera cuando éste cambia su estado electrónico, adoptando los vecinos, por ejemplo, nuevas posiciones promedio, pudiendo ocurrir que la descripción adecuada de sus vibraciones no sea la misma que tenían cuando el ión A se encontraba en su estado original. Llamaremos iones B a estos vecinos.

Para el tratamiento teórico de la interacción ión-red se han desarrollado dos aproximaciones, denominadas *acoplamiento débil* y *acoplamiento fuerte*; en el primer caso los movimientos electrónico del ion central y el de los iones vecinos son prácticamente independientes y la influencia de esta interacción en el espectro es poco notoria, de modo que es posible observar efectos como el Doppler que suele producir débiles bandas laterales adicionalmente a las causadas por las transiciones puramente electrónicas.

En el caso del *acoplamiento fuerte* los electrones del ión A son muy sensibles al campo externo y, como esta es la situación a la que corresponde el caso del Cr^{3+} en el LiNbO_3 , vamos a considerarlo en detalle. Para ello, nos basaremos en el *modelo de coordenada configuracional*, para cuya aplicabilidad se requieren dos condiciones:

1ª. Que para el caso en cuestión sea válida la *aproximación adiabática* (Born-Oppenheimer, 1927), consistente en suponer el movimiento de los iones suficientemente lento en comparación con el de los electrones de valencia, para que sea posible considerar que las transiciones electrónicas ocurren en un lapso de tiempo tan corto que las coordenadas nucleares son *cuasi-fijas*, con lo cual se hace posible separar los movimientos nuclear y electrónico, de manera que las eigenfunciones de los estados pueden factorizarse así:

$$\Psi = f(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \chi(\vec{R}_i) \quad \text{donde la función } f(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \text{ es la electrónica del caso estático}$$

(correspondiente a las coordenadas nucleares constantes \vec{R}_i) dependiente de las coordenadas de los electrones r_i , mientras que $\chi(\vec{R}_i)$ es la función de onda vibracional que depende exclusivamente del movimiento de los núcleos de los iones.

2ª. La segunda condición se refiere a la necesidad de limitarse a uno solo de los modos normales de vibración. Se requiere elegir un modo que sea representativo; en la literatura se destaca el consistente en una oscilación radial de los iones B, cuando éstos se retiran y acercan al ión activo, todos en fase, con una frecuencia Ω . A este modo se le conoce como modo *respiratorio* (*breathing mode*). La importancia que para el modelo de coordenada configuracional tiene la elección de un solo modo de vibración, representativo de los cambios experimentados por el ión A por efecto de la dinámica vibracional de la red, es la de asociar con el modo seleccionado una sola coordenada nuclear, llamada *coordenada configuracional* Q , correspondiente a una distancia representativa entre vecinos e ión central; la coordenada configuracional Q puede representar la amplitud promedio de uno de tales modos o una combinación lineal de varios de ellos, la cuestión es obtener un valor suficientemente representativo [14, Cap. 5].

Así, la eigenfunción se escribe: $\Psi = f(\vec{r}, Q) \cdot \chi(Q)$

con lo que la ecuación de Schrödinger depende de una sola coordenada dinámica. Los potenciales correspondientes a cada estado, se pueden representar gráficamente, ahora, de la siguiente manera:

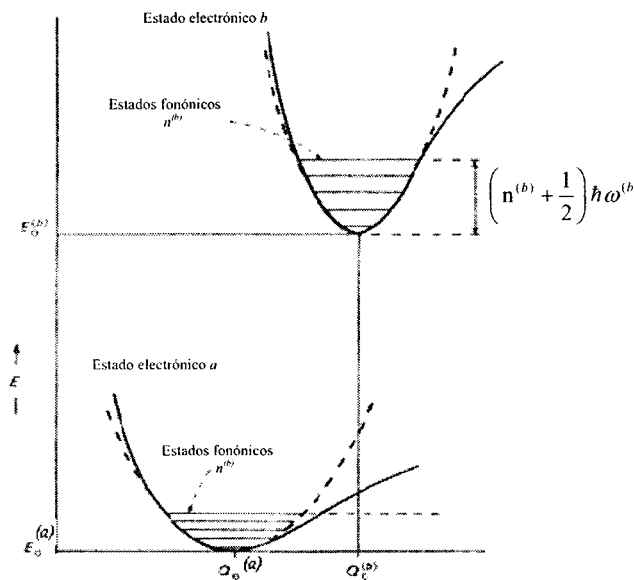


Figura 3. Diagrama de coordenada configuracional.

donde las curvas, que admiten una aproximación parabólica en sus niveles inferiores, representan la energía potencial de interacción entre los iones (que es un potencial tipo Morse) mientras que los segmentos de recta horizontal representan las energías

vibracionales permitidas (conocidos como *estados fonónicos*). Aquí se representan dos estados electrónicos: el base y uno excitado, con sus correspondientes estados fonónicos.

El potencial admite una aproximación parabólica en un rango de valores de Q , lo que implica que el centro óptico es representable por un oscilador armónico y que las energías potenciales, descritas dinámicamente y dependientes de la coordenada Q , entre los iones en los estados base y excitado son:

$$E_i(Q) = E_i + \frac{1}{2} M \Omega_i^2 (Q - Q_0)^2 \quad (38.1)$$

$$\text{y} \quad E_r(Q) = E_r + \frac{1}{2} M \Omega_r^2 (Q - Q_0')^2 \quad (38.2)$$

donde admitimos que cualquiera de los dos estados pueda ser el inicial (i) y el final (r), llamamos M a una masa efectiva de oscilación y Ω_i y Ω_r a las frecuencias vibracionales características de cada estado, las cuales no son iguales, por lo general. Claro que los niveles fonónicos (líneas horizontales), representables por una aproximación de oscilador armónico, tienen los valores:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega \quad \text{donde } \Omega \text{ es la frecuencia característica del estado.}$$

El uso del diagrama de coordenada configuracional permite explicar en buena medida la forma de los espectros y para ello es importante otra característica del oscilador armónico que se refiere a la distribución de la amplitud de probabilidad propia de los diferentes valores del número cuántico n , de forma que para valores pequeños de este número la máxima probabilidad se encuentra en la región inferior de la parábola representativa, mientras que en el caso de los valores mayores de n tal máximo se desplaza hacia los que podemos llamar puntos de retorno:

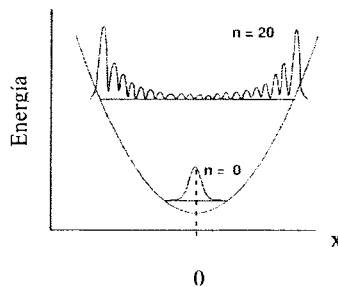


Figura 4.- Para valores pequeños de n la probabilidad es mayor cerca de $x=0$ mientras que para valores grandes se desplaza hacia los puntos extremos.

Las consecuencias de esta característica del oscilador armónico se verán un poco más adelante.

1.7. Acoplamiento ión-red y forma de la banda

Buscaremos ahora una forma de cuantificar la intensidad de la interacción entre el ión y la red. Para ello partiremos de la representación gráfica de las ecuaciones (38), del modelo de coordenada configuracional.

Nos remitiremos a la Fig. 5, donde representamos los dos estados electrónicos del modelo, suponemos una temperatura de 0 K (de modo que los electrones en el estado base se encuentren en el nivel fonónico $n=0$) y representamos las transiciones por líneas verticales basándonos en el principio de Born-Oppenheimer, que para el estado sólido es enunciada como *principio de Frank Condon*, según el cual las rápidas transiciones electrónicas ocurren sin cambio en la coordenada configuracional.

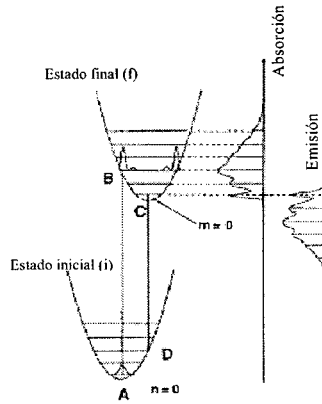


Figura 5.- Representación de estados mediante el modelo de coordenada configuracional. Las líneas verticales aluden a las transiciones electrónicas.

Si expresamos las eigenfunciones como arriba se indicó, la probabilidad de absorción desde el nivel $n=0$ a los diversos niveles m del estado excitado, es proporcional a:

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q) | \hat{H}_{int} | i(Q) \rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (39)$$

donde \hat{H}_{int} es el hamiltoniano de la interacción entre la radiación incidente y los electrones de valencia del ión activo, mientras que f e i son las funciones del nivel excitado y base, respectivamente. Las χ son, como decíamos, las funciones de onda vibracionales de los iones, excitada y base, respectivamente.

Si suponemos que las funciones electrónicas no varían mucho respecto de un valor de Q_0 , es decir $f(Q) = f(Q_0)$, podemos escribir la anterior expresión como:

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q_0) | \hat{H}_{int} | i(Q_0) \rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (40)$$

Así el factor $\langle f(Q_0) | \bar{H}_{im} | i(Q_0) \rangle$ se interpreta como el elemento de matriz correspondiente a la red rígida y el factor $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$ con la probabilidad de absorción relativa que depende importantemente del traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$, para el cual es significativa la propiedad del oscilador armónico relacionada con la amplitud de probabilidad mencionada anteriormente, pues en virtud de ella habrá un mayor traslape entre los subniveles fonónicos vinculados por la línea vertical AB, de la Figura 5, que representa una transición de absorción desde el subnivel fonónico $n=0$ del estado base hasta el subnivel fonónico del estado excitado que corresponde al cruce de la línea vertical con la parábola que representa a este último nivel..

La probabilidad total de absorción desde el sub-nivel $n=0$ del estado base, a 0 K, incluye la suma de probabilidades de transición a todos los sub-niveles $m=0,1,2,\dots$ del estado excitado, lo que podemos representar como:

$$P_{if} \propto \sum |\langle f(Q_0) | \bar{H}_{im} | i(Q_0) \rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 = |\langle f(Q_0) | \bar{H}_{im} | i(Q_0) \rangle|^2 \quad (41)$$

Por otro lado, en virtud de que las χ son un conjunto ortonormal completo, podemos concluir que:

$$\sum |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 = 1$$

de donde inferimos que la probabilidad de absorción para un modelo que incluye las vibraciones de la red, es igual a la correspondiente al caso estático, por lo cual el carácter dinámico de la red sólo tiene influencia en la forma de la banda, pero no modifica la probabilidad total de transición.

Tras esta conclusión, pasamos a los cambios que el movimiento de la red produce en la forma de la banda, lo cual es dependiente del grado de intensidad de la interacción entre la red y el ión.

Remitiéndonos a la misma Figura 5, vemos que son muy claras las transiciones de absorción de $n=0$ a $m=0,1,2,\dots$ lo mismo que las emisiones de $m=0$ a $n=0,1,2,\dots$; una línea importante es la llamada *cero-fonón*, que ocurre entre los niveles $n=0$ y $m=0$, con la misma frecuencia tanto en absorción como en luminiscencia y se caracteriza por no ser asistida por ningún fonón. Es de observarse que el máximo de ambas bandas ocurre a λ 's diferentes y que el máximo en la de absorción está en una frecuencia (lo que también equivale a decir energía) mayor que la del máximo de la banda de emisión. Este es el *corrimiento de Stokes* y su explicación es uno de los mayores logros del modelo de coordenada configuracional. Ambos valores de energías se vinculan con los mínimos valores de la coordenada Q , a los que llamaremos Q_0 en el caso del estado base y Q'_0 en el del estado excitado, los cuales corresponden a probabilidades máximas, dependientes a su vez de máximos en los factores de traslape. Estos aspectos de la forma de las bandas son también brillantemente explicados por la teoría que estamos considerando. Pero sus logros no se limitan solamente a estos aspectos de la forma.

La diferencia entre los valores mínimos de la coordenada configuracional de los estados base y excitado, $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$, es una magnitud muy importante en esta teoría que se vincula con el corrimiento de Stokes y también lo es el hecho de que un mayor valor de

este corrimiento refleja una mayor diferencia entre la intensidad de la interacción entre el ión y la red entre los dos estados electrónicos.

Un parámetro que cuantifica esta diferencia en el acoplamiento que el ión tiene con la red cuando se encuentra en un estado, en comparación con el que tiene cuando se encuentra en el otro estado, es el parámetro de *Huang-Rhys*, definido así:

$$S = \frac{\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2}{h\Omega} \quad (42)$$

El significado físico de este parámetro es el siguiente: tomamos como referencia la Fig. 6; en ella el valor $Q_0^{(a)}$ de la coordenada Q corresponde al mínimo de energía en el estado base; la máxima integral de traslape ocurre con la función de onda correspondiente al nivel fonónico m' perteneciente al estado electrónico excitado b. Llamemos E_{dis} a la energía de m' respecto del nivel mínimo (cero fonones) del estado excitado ($m = 0$). Pues bien, S es simplemente el número de niveles, dentro del estado excitado, que hay entre el mínimo

$$\left(E = \frac{h\omega}{2} \right) \text{ y el nivel } m' \text{ mencionado: } S = \frac{E_{dis}}{h\omega} = \frac{\frac{1}{2}M\Omega^2(Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})^2}{h\omega} \quad (43)$$

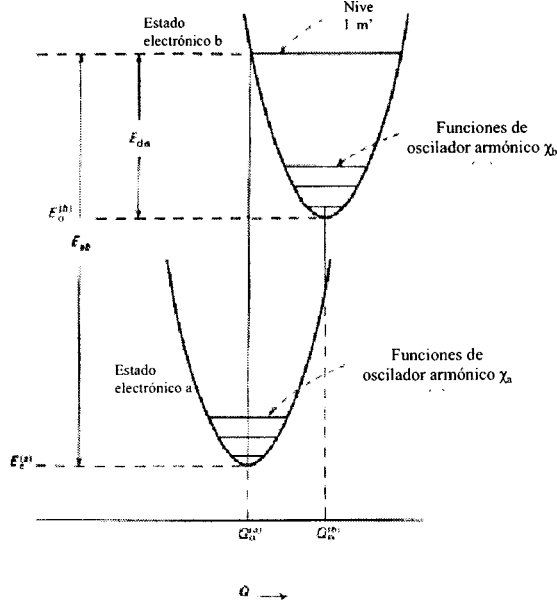


Figura 6.- Aproximación parabólica de dos estados electrónicos, base y excitado, con los sub-estados vibratorios representados por líneas horizontales.

de manera que este parámetro mide, si se quiere indirectamente, la diferencia entre la intensidad del acoplamiento ión-red del caso del estado base y el caso del estado excitado.

La magnitud del parámetro de Huang-Rhys mide sobre todo la diferencia entre ambos grados de intensidad; esta diferencia, a su vez, tiene gran incidencia en la forma de los espectros.

La forma de las bandas, tanto de absorción como de emisión, puede ser estimada gracias a la ecuación (39):

$$P_{if} (n=0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q) | \bar{H}_m | i(Q) \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$$

si se conoce el cuadrado de la integral de traslape $\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$ para cada nivel terminal m del estado excitado. La expresión que relaciona el parámetro S con los valores de traslape es:

$$\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \quad (44)$$

la cual se usa con la ecuación (39) para predecir la intensidad relativa de cada transición de absorción $0 \rightarrow m$ mediante:

$$I_{0 \rightarrow m} = \frac{S^m}{m!} \quad (45)$$

puesto que ya demostramos que la intensidad de absorción total no depende de los elementos dinámicos. Por consiguiente, el valor de m representa la fracción de la intensidad de absorción que corresponde a la línea de la transición al nivel m , lo que permite delinear la forma de las bandas ópticas, cuando menos a bajas temperaturas, para reducir las estructuras aportadas por la elevación de temperatura.

Quisiera ilustrar el significado del parámetro S con una situación relativa al Cr^{3+} , cuyo espectro de absorción muestra una banda estrecha asociada con la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, estados éstos caracterizados por un fuerte acoplamiento ión-red, pero con una intensidad muy parecida. En cambio, el mismo espectro muestra la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, de gran anchura debido a que la intensidad del acoplamiento entre el estado ${}^4A_{2g}$ es muy diferente a la intensidad del ${}^4T_{2g}$. Esto muestra lo dicho anteriormente, acerca de que el parámetro de Huang-Rhys revela sobre todo la diferencia de intensidades de acoplamiento propios de cada estado, la cual es determinante para la forma de la banda asociada a la transición correspondiente [14].

Las consideraciones hechas hasta este punto acerca de la forma de las bandas se basan en el uso de solamente un modo de vibración de la red, preferentemente el llamado modo respiratorio. Para aproximarse mejor a la forma de las bandas, hay que admitir la existencia de numerosos modos y uno de los recursos usados para ello es asignar a cada transición $0 \rightarrow m$ un ancho de línea igual a $m\hbar\Omega$, con lo que se explica exitosamente, por ejemplo, la banda ancha del Cr^{3+} , ya mencionada, de la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ en el rubí, a la que se asigna un elevado parámetro del Huang-Rhys con valor de 7.

Otro gran logro del diagrama de coordenada configuracional es la explicación de lo que ocurre con el mayor ensanchamiento de las bandas, al aumentar la temperatura del cristal. La mayor energía fonónica disponible a la temperatura superior a 0 K, produce el poblamiento de los niveles $n=1,2,3,\dots$ del estado base, de manera que al participar procesos adicionales a los considerados en 0 K existen nuevas líneas, tanto de absorción

como de emisión. Para recoger este efecto se usa la siguiente expresión, que predice un ancho de banda ΔE :

$$\Delta E(T) \approx \Delta E(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\Omega}{2kT}\right)} \quad (46)$$

donde $\Delta E(0)$ es la anchura de la que hemos hablado en 0 K, $\hbar\Omega$ es la energía del fonón de acoplamiento y k la constante de Boltzmann.

La ecuación (41) establece que el área bajo la curva de la banda óptica es independiente del acoplamiento vibracional del ión ópticamente activo con la red. Pues bien, dicha área también se mantiene constante con el aumento de temperatura, si uno se limita a las simetrías vinculadas con el centro óptico considerado como una estructura estática. Pero hay una circunstancia que modifica esta situación, consistente en la presencia de las *transiciones vibrónicas*, típicas de iones de metales de transición y que consisten en transiciones prohibidas por regla de Laporte en la red estática, pero que se hacen posibles gracias a que la acción dinámica de la red rompe la simetría de inversión presente en la situación estática. Como la mayoría de las transiciones de banda ancha de los iones de metales de transición son de carácter dipolar eléctrico, las distorsiones dinámicas de la red de simetría impar relaja las reglas de selección, por lo cual se les puede considerar a éstas como *transiciones dipolares eléctricas forzadas dinámicamente*. Como es natural, tales transiciones vibrónicas, favorecidas por la cantidad de energía fonónica disponible, son muy sensibles a los cambios de temperatura.

Cuando $S=0$ significa que $\Delta Q=0$, es decir, los mínimos de ambos estados corresponden al mismo valor de Q y la actividad óptica ocurre en torno a la línea cero-fonón; en la medida en que S aumente, se reducirá la intensidad de la línea cero-fonón y ello se compensa con la aparición de *bandas laterales vibracionales*, a energías $m\hbar\omega$ superiores a la línea cero-fonón. A valores suficientemente grandes de S , tiende a desaparecer la línea cero-fonón. Esto es congruente con la afirmación de que el parámetro de Huang-Rhys señala el número de fonones emitidos que acompañan la transición óptica y, de esta forma, es una medida de la intensidad de la interacción electrón-fonón.[15]

CAPITULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El equipo y las técnicas que se necesitan para estudiar la actividad óptica de los materiales son numerosos y complejos. La radiación que interviene en la espectroscopia puede clasificarse así: la de excitación, la reflejada, la transmitida, la emitida y la esparcida (*scattered*). De esta radiación son tres las magnitudes que la mayor parte de las situaciones exige conocer experimentalmente: la intensidad, su distribución espectral y sus cambios con respecto al tiempo.

En lo que hace al presente trabajo, las dos técnicas usadas son las requeridas para obtener espectros de absorción y la necesaria para los de emisión. Se procede a presentar una descripción general de ambas.

2.1. Espectroscopia de absorción.

En esta técnica se usa radiación electromagnética, del IR cercano hasta el UV, incluyendo, por supuesto el rango visible, para excitar transiciones entre los estados de menor a los de mayor energía. En torno a las frecuencias características de las transiciones se forman bandas de los espectros de absorción, los cuales se presentan en gráficas de intensidad absorbida contra frecuencia de la radiación (ν), o también contra la energía de los fotones absorbidos ($E = h\nu$) o, a veces, contra la longitud de onda de la radiación incidente. No es extraño encontrar que estos espectros sean graficados también en intensidad contra números de onda, tomados como recíprocos de la longitud de onda y medidos en cm^{-1} . Por usarse de manera indistinta, conviene tener a la mano, o en la memoria, la equivalencia entre estas magnitudes: $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$; $1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$; $E (\text{eV}) = 1.24/\lambda (\mu\text{m})$.

Como se expuso en el Capítulo I, la probabilidad de transición de uno a otro nivel energético se vincula con el elemento de matriz correspondiente al momento dipolar y a las eigenfunciones de los dos estados involucrados, así como a otros factores. La parte del baño de radiación incidente que es absorbida por el material constituye la porción que se resta a la energía emitida por la lámpara de excitación; de aquí que sea tan importante la elección de la lámpara, cuya producción de radiación será el referente de los aparatos que analizan la señal transmitida, para entregar el espectro. Estos aparatos se llaman espectrofotómetros y las lámparas más usadas son las de tungsteno, deuterio, hidrógeno, cuarzo y xenón.

Si se conoce la densidad de energía incidente y la transmitida, se obtiene la absorbida luego de comparar las dos anteriores. Experimentalmente se obtiene la siguiente ley, conocida como de Lambert-Beer, para describir el amortiguamiento de la intensidad de un haz que avanza en la dirección x en el seno de un medio material:

$$\frac{dI(\nu)}{dx} = -\alpha(\nu)I(\nu) \quad (47)$$

La solución de esta ecuación es: $I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)x}$, expresión que también se puede expresar de esta manera: $\alpha(\nu)x = \ln(I_0/I)$, donde $I_0(\nu)$ representa el valor de la intensidad en el punto en que se inicia la medición de x y $\alpha(\nu)$ es el *coeficiente de absorción*, una de

las magnitudes de mayor importancia en la espectroscopia, que caracteriza las propiedades de los materiales que determinan el amortiguamiento de la onda electromagnética ya mencionado.

Por supuesto que $\alpha(\nu)$ debe tener un valor máximo en ν_{mn} , como corresponde a la teoría de la resonancia en las transiciones.

A primera vista podría parecer natural usar la *absortancia*, que se define en términos de la *trasmítancia*, para evaluar el amortiguamiento mencionado de la radiación al atravesar una muestra. La trasmítancia es simplemente:

$$T = I / I_0$$

donde I e I_0 son, respectivamente, la intensidades saliente de y entrante a la muestra; en tal caso, la absortancia se define como:

$$A = 1 - T = 1 - I / I_0$$

y su significado físico es inmediato, si tomamos en cuenta que la trasmítancia es la magnitud complementaria de la absortancia, pues nos indica la cantidad de radiación que sale de la muestra, luego de la atenuación de la luz ocurrida mientras la radiación sigue una trayectoria a través de ella. La suma de ambas cantidades es igual a la cantidad de radiación que incide sobre la muestra.

Sin embargo, desde el punto de vista de las aplicaciones, tanto en el trabajo teórico como en el experimental, tiene ventajas usar la magnitud:

$$\ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = - \ln \left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right) = \ln T$$

por el mayor contraste que ofrecen las mediciones, con respecto a las de la absortancia. De la expresión para la atenuación de la radiación, ley de Lambert-Beer, vista más arriba, vemos que la magnitud recién enunciada es igual al coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ multiplicado por la distancia recorrida por la radiación dentro de la muestra. Como en espectroscopia la absorción se mide en muestras, a las que les medimos I e I_0 , luego de que la radiación cruzó el grosor d de la muestra estudiada, la relación anterior se expresa como:

$$\ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = \alpha(\nu) \times d$$

Además de esto, la tradición ha heredado la costumbre de expresar la magnitud anterior en términos de logaritmos de Briggs o de base 10, *i.e.*:

$$\ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = (2.303) \log_{10} \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right)$$

Esta magnitud es conocida como *absorbancia*, representada por A , o también como *densidad óptica*, denominada con frecuencia como *OD* por las siglas de su nombre en inglés:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = \left(\frac{1}{2.303} \right) \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = \left(\frac{1}{2.303} \right) \alpha(\nu) \times d$$

Como resultado final, la relación entre la OD o absorbancia de una muestra en particular y el coeficiente de absorción de la sustancia correspondiente es:

$$\alpha(\nu) = (2.303) A(\nu) / d. \quad (48)$$

De lo visto resulta un procedimiento para evaluar el coeficiente $\alpha(\nu)$, a partir de la absorbancia, magnitud determinable, en la mediciones de absorción, mediante los espectrómetros.

2.2. El coeficiente de absorción expresado en términos de magnitudes microscópicas.

Veamos ahora la relación entre el citado coeficiente de absorción y las magnitudes microscópicas que caracterizan una transición electrónica en un átomo dado. Usaremos para ello un modelo simple de dos niveles energéticos n y m , entre los cuales ocurre la transición, cuyos resultados tienen validez general. Llamemos N_n y N_m a sus respectivas poblaciones y convengamos en que $E_n < E_m$.

Entre estos dos niveles ocurren los procesos de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada; sin embargo, si nos concentramos en lo que ocurre a lo largo de la trayectoria de propagación del haz incidente, la emisión espontánea sobre la misma es reducida y la probabilidad de reabsorción es elevada, por lo cual sólo son significativas la absorción y la emisión estimulada; a la rapidez de ocurrencia (número de átomos que participan en cada proceso por unidad de tiempo) de cada una la designaremos como: $W_{n \rightarrow m}^{abs}$ y $W_{m \rightarrow n}^{est}$.

Las correspondientes expresiones espectrales son:

$$W_{n \rightarrow m}^{abs}(\nu) = b_{nm}(\nu) N_n u(\nu) \quad (49.1)$$

$$y \quad W_{m \rightarrow n}^{est}(\nu) = b_{mn}(\nu) N_m u(\nu) \quad (49.2)$$

donde $b_{nm}(\nu)$ y $b_{mn}(\nu)$ son los coeficientes espectrales, que se relacionan con los coeficientes de Einstein mediante estas expresiones:

$$B_{nm} = \int_0^\nu b_{nm}(\nu) d\nu$$

$$y \quad B_{mn} = \int_0^\nu b_{mn}(\nu) d\nu$$

La energía total ganada por la muestra en cada unidad de tiempo, correspondiente a la frecuencia ν es:

$$\frac{dE^{abs}(\nu)}{dt} = W_{n \rightarrow m}^{abs}(\nu) h\nu \quad (50.1)$$

pues en cada transición la radiación pierde la energía $h\nu$. La correspondiente energía ganada por el campo de radiación es:

$$\frac{dE^{est}(\nu)}{dt} = W_{m \rightarrow n}^{est}(\nu) h\nu \quad (50.2)$$

de modo que la rapidez de intercambio de energía entre el material y el campo de radiación será:

$$\frac{dE^{neta}(\nu)}{dt} = \left[\frac{dE^{abs}(\nu)}{dt} - \frac{dE^{est}(\nu)}{dt} \right]$$

donde el signo muestra que el balance energético se hace desde el punto de vista de la muestra. De lo anterior resulta que, si sustituimos (49) y (50) obtenemos:

$$\frac{dE^{neta}(v)}{dt} = [b_{nm}(v)N_n - b_{mn}(v)N_m]u(v)hv \quad (51)$$

Hagamos explícita esta relación, ya usada en párrafos anteriores: la potencia ganada por la red, durante el proceso de absorción, es la que ha perdido la radiación al cruzar el elemento de volumen; ambas cantidades difieren, por supuesto, en el signo.

De la expresión anterior deducimos, para la intensidad, esta otra:

$$\Delta I(v) = -\frac{1}{A} \frac{dE^{neta}(v)}{dt} = -\frac{[b_{nm}(v)N_n - b_{mn}(v)N_m]u(v)hv}{A} \quad \text{donde } A \text{ es, en este caso, el área de incidencia.}$$

Si usamos la densidad de población $n_n = (N_n/V) = (N_n/A \times \Delta x)$, para transformar el resultado anterior, obtenemos:

$$\frac{\Delta I(v)}{\Delta x} = -[b_{nm}(v)n_n - b_{mn}(v)n_m]u(v)hv \quad (52)$$

que en el $\lim \Delta x \rightarrow 0$, y usando la expresión conocida que vincula la densidad de energía y la intensidad: $u(v) = (I(v)/c)$, obtenemos este resultado:

$$\frac{dI(v)}{dx} = -\frac{[b_{nm}(v)n_n - b_{mn}(v)n_m]}{c} hvI(v) \quad (53)$$

Limitándonos al caso en que los niveles m y n no estén degenerados, es válida esta igualdad: $b_{nm}(v) = b_{mn}(v)$, con lo cual la última expresión se reduce a:

$$\frac{dI(v)}{dx} = -\frac{b_{nm}(v)[n_n - n_m]hv}{c} I(v) \quad (54)$$

que puede ser directamente comparada con la ley de Lambert-Beer, para desprender de tal comparación que:

$$\alpha(v) = \{b_{nm}(v)(n_n - n_m)hv\}/c \quad (55)$$

A causa de la relación de proporcionalidad que hay entre la absorbancia y el coeficiente de absorción: $A(v) = (d/2.303)\alpha(v)$, la forma de la banda de absorción debe poder asociarse a la última expresión obtenida, en la que el coeficiente espectral de Einstein b_{nm} es el único factor que puede representarla, por ser el único factor de carácter espectral de la expresión; por ello, expresamos este coeficiente así:

$$b_{nm} = g(v) B_{nm}$$

en donde $g(v)$ es una función de ensanchamiento característica de la banda espectral y B_{nm} es el coeficiente de Einstein total.

Con esta forma de b_{nm} , podemos representar al coeficiente de absorción así:

$$\alpha(v) = \frac{B_{nm}(n_n - n_m)hv}{c} g(v) \quad (56)$$

Esta es ya una expresión que relaciona $\alpha(v)$ con magnitudes microscópicas, propias del material, y con la frecuencia de la radiación.

Para las situaciones en que $\Delta E = E_m - E_n \gg 1$, puede afirmarse que $n_n \gg n_m$, por lo cual la emisión estimulada es reducida comparativamente y esta expresión para $\alpha(\nu)$ se reduce a:

$$\alpha(\nu) = \frac{B_{nm} n_n h\nu}{c} g(\nu) \quad (57)$$

la cual puede ser usada para determinar el valor de magnitudes de difícil medición experimental. Esta última ecuación es ilustrativa acerca del proceso de absorción, al mostrar que depende de B_{nm} , directamente asociado con el elemento de matriz $\langle m|\mu|n\rangle$, con la densidad de población del estado base y con la frecuencia ν . De esta manera, se expresa con claridad el modelo del proceso de absorción que se está usando, al exhibir la dependencia que el coeficiente de absorción tiene de estos factores.

Se puede enriquecer la imagen del proceso planteando una relación más directa que la anterior entre el coeficiente de absorción y n_n , mediante un parámetro de proporcionalidad que puede ser llamado *sección eficaz de absorción* $\sigma(\nu)$:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) n_n$$

en donde $\sigma(\nu)$ se interpreta como el área efectiva que cada átomo presenta al flujo incidente de fotones, la cual determina el que pueda o no ocurrir una interacción que produzca excitación del átomo, en un paralelismo con el concepto correspondiente de la teoría de la dispersión.

A partir de (57), $\sigma(\nu)$ se puede escribir así:

$$\sigma(\nu) = \{B_{nm} h\nu/c\} g(\nu). \quad (58)$$

Si nos limitamos al caso simplificado de un sistema de dos niveles, base y excitado, al que operamos con radiación de baja intensidad, lo que produce que la población del estado excitado $N_2 \ll N_1$ que es la población del estado base, obtenemos una sencilla relación entre α y σ :

$$\sigma = \alpha/N_1 \quad (59)$$

2.3. Mediciones de absorción.

Al realizar las mediciones experimentales de absorción, conviene usar un espectrofotómetro de doble haz, de los llamados de tipo CARY, para procesar la señal recibida por el detector. Ocurre que la señal saliente de la muestra lleva no sólo la información de la OD de la muestra, sino también variaciones introducidas por el equipo; los espectrofotómetros CARY hacen manejable esta circunstancia mediante el recurso de dividir el haz incidente antes de que penetre a la muestra, tomando una de tales divisiones como canal de referencia para corregir las irregularidades que provienen de los cambios en la lámpara, de la diferente eficiencia del monocromador ante las diversas frecuencias o bien de distorsiones introducidas por los elementos constitutivos del equipo, como las rejillas, los espejos, etc. Aún resuelto este tipo de dificultades, continúa el hecho de que la detección de dos haces debe hacerse con dos detectores, los cuales no pueden tener exactamente la misma respuesta ante diferentes frecuencias, lo que es una nueva fuente de información espúrea. La solución de este problema reside en la introducción de un espejo

giratorio, que durante una parte del ciclo envía la luz a uno de los canales y en otra parte del ciclo la envía al otro, orientándose luego los haces al mismo detector.

Para incrementar la sensibilidad de los equipos de medición se han desarrollado los amplificadores lock-in, comentados brevemente más adelante. Con el uso extenso de la computación, en sus diferentes aplicaciones, las técnicas experimentales han alcanzado un alto grado de sofisticación y, claro, de calificación requerida.

En la Figura 3.1 se reproduce un esquema ilustrativo de un equipo CARY de doble canal.

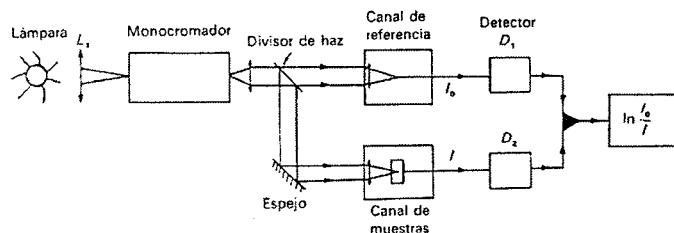


Figura 3.1 Espectrofotómetro de doble canal. Esquema general.

2.4. Mediciones de luminiscencia.

Para realizar estas mediciones es necesario practicar un bombeo óptico mediante fuentes de excitación de alta intensidad, con emisión preferentemente en el UV cercano o en la parte de la región visible de mayor energía.

Entre las mediciones de luminiscencia podemos mencionar las de emisión y excitación, consistiendo las primeras en aplicar una radiación excitadora constante y detectando el espectro de la radiación producida por la muestra a diferentes frecuencias; por otra parte, los espectros de excitación se obtienen seleccionando una frecuencia particular de la radiación producida por la muestra y, manteniéndola constante, variar la frecuencia de excitación. Un esquema que representa un montaje experimental para esta mediciones se exhibe en la Figura 3.2, consistente en una fuente luminosa de excitación, una cámara donde se deposita la muestra y dos monocromadores, uno para seleccionar las diferentes longitudes de onda con las que se excitará la muestra y el otro para descomponer la emisión radiada por la muestra en sus elementos constitutivos.

Las fuentes luminosas más frecuentemente usadas son las lámparas de xenón y de mercurio, operando en rangos que van de los 200 a los 500 W.

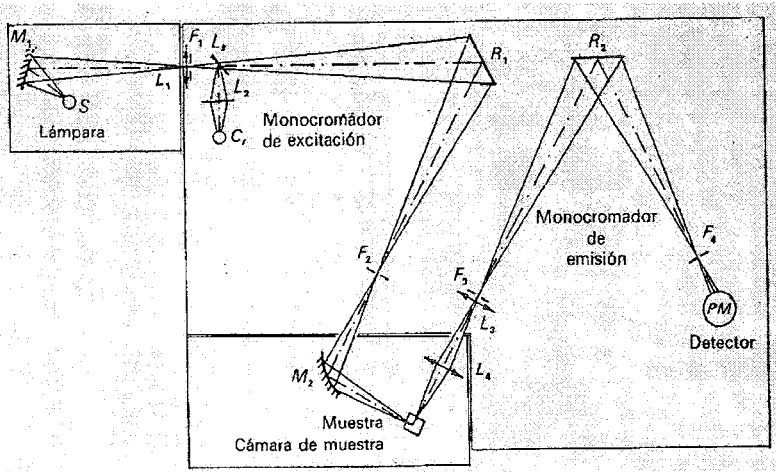


Figura 3.2 Esquema de un arreglo experimental para medir espectros de luminiscencia. Las R_i son rejillas, los M_i espejos, las F_i ranuras o slits y las L_i lentes.

Con la proliferación y abaratamiento relativo de los láseres se ha vuelto una práctica que tiende a generalizarse, la de suprimir el monocromador que en esta ilustración se denomina “de excitación”, pues con los láseres es posible conseguir una señal excitadora de buena monocromaticidad. En la actualidad son usados una amplia variedad de láseres, incluyendo los de Ar^+ , He-Ne , Kr^+ , YAG-Nd , He-Cd y otros. Estamos presenciando la multiplicación de los láseres sintonizables, hacia cuyo diseño diversificado se orienta mucha investigación básica, entre ella la que procura encontrar la forma de incrementar la resistencia del niobato de litio al daño óptico cuando funciona como red huésped de iones capaces de generar luz láser.

Una relación interesante es la existente entre el espectro de absorción y el de excitación, que pueden coincidir en el caso de cristales monodopados, mientras la densidad óptica del material estudiado sea baja, para evitar que haya saturación en la emisión de radiación.[17] Hay entre ellos una diferencia, consistente en que el espectro de absorción incluye todos los fotones que la muestra puede retener, independientemente de que luego de la absorción una parte de ellos sea re-emitida mientras que la otra sea incorporada a la red como fonones; el de excitación, en cambio, sólo comprende la parte de la radiación absorbida para ser re-emitida radiativamente. El espectro de absorción proporciona información acerca de las zonas en que los cristales tienen mejor respuesta a las excitaciones.

2.5. Equipo adicional usado.

De modo complementario, se hace una breve descripción de algunos otros dispositivos experimentales, adicionales a los que ya se han referido.

MONOCROMADORES. Sirven para seleccionar algún componente espectral de cualquier tipo de radiación; su aplicación es muy diversa, pero podemos agrupar sus usos en estas posibilidades:

- a) aislar una frecuencia específica, de un rayo policromático, para excitar una muestra de manera selectiva.
- b) Analizar la luz emitida, transmitida o dispersada por cualquier material, sujeto a una excitación de cualquier tipo.

Aunque hay variedad de monocromadores, su constitución puede esquematizarse en estas componentes: una ranura regulable de entrada, los elementos ópticos necesarios para manipular los rayos a procesar y que son básicamente lentes y espejos, el elemento dispersivo que puede ser un prisma o una rejilla de difracción y, por último, una segunda ranura regulable, esta vez de salida. Contienen además los mecanismos que su diseño requiera para hacer la selección de frecuencias requerida.

DETECTORES. Dado que en espectroscopia se opera en diferentes zonas del espectro electromagnético, en un amplio rango de frecuencias, con aplicaciones muy diversas y con gran variedad de intensidades, se requieren muchos tipos de detectores, susceptibles de ser agrupados en dos clases: los detectores fotoeléctricos y los térmicos. Los usados por nosotros son de la primera clase, los cuales aprovechan los cambios en la propiedades eléctricas de los materiales cuando la luz incide sobre ellos, específicamente la conductividad eléctrica.

Entre los detectores fotoeléctricos destacan los fotomultiplicadores, por su elevada sensibilidad y estabilidad. Su funcionamiento se basa en la liberación de electrones en un fotocátodo, sobre el cual inciden los fotones; esos electrones son acelerados en unos dispositivos intermedios llamados dinodos y finalmente llegan, en múltiplos conocidos del número incidente, a un ánodo, donde son registrados como corriente eléctrica, consistente en una amplificación de la corriente original creada en el cátodo por la luz incidente. Su capacidad para amplificar la señal detectada es excelente.

AMPLIFICADORES LOCK-IN. Es frecuente encontrar situaciones en las que la intensidad de la radiación es muy pequeña, al grado de que el *ruido* puede ser de una intensidad comparable. Para hacer manejable esta situación se han desarrollado algunos procedimientos de medición, pero también se han creado dispositivos electrónicos específicos para tal circunstancia. Uno de los dispositivos que realiza el análisis electrónico de las señales es el *amplificador lock-in*, cuyo funcionamiento se basa en la siguiente idea rectora: si sobre un material llega un haz de luz constante, la radiación emanada de ese material será también constante, excepto por las variaciones producidas por las diferentes fuentes de ruido; estas variaciones ocurren azarosamente, a diferencia de la señal de la muestra, que es constante. Se trata de separar ambos componentes de la detección de

salida, aprovechando esta importante diferencia. La manera de lograrlo es que estos aparatos generen una señal interna, "colgada" de la señal recibida de la muestra y que, procesando la interacción entre estas dos señales, depuren la información útil de las frecuencias identificadas como extrañas. Se trata de amplificadores de frecuencia selectiva y una sensibilidad extraordinaria.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

DISCUSIÓN, ANÁLISIS Y CRÍTICA.

Las medidas de absorción óptica fueron realizadas de manera inicial en un espectrómetro de arreglo de diodos con un intervalo de trabajo entre 200 y 900 nm, de marca Milton-Roy, modelo MR3000. Algunas de las medidas de baja temperatura, también de absorción, fueron realizadas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 340 y el equipo de bajas temperaturas usado fue un Air-Products de compresión de helio, capaz de obtener temperaturas de 14 K.

Nuestros cristales fueron crecidos por el método Czochralski, en el cual la semilla se pone en contacto con el fundente, ambos de niobato de litio, acompañando el proceso por una rotación y un tiro ascendente, con lo cual es posible contrarrestar algunos de los riesgos que inevitablemente se presentan durante el proceso del crecimiento. Los aspectos más importantes para la calidad y propiedades de los cristales, en este método, son: la composición del fundente, el control de la temperatura en la zona de crecimiento, el procedimiento para suministrar calor y regular la interacción térmica del sistema con sus alrededores, el mecanismo para rotar y tirar la semilla del fundente, así como el sistema de retroalimentación para controlar el diámetro del cristal.

La razón de la rotación es propiciar una convección que mantenga la concentración del fundente, en torno a las partes crecidas, lo más homogéneas y estables que sea posible, pues hay una tendencia al empobrecimiento del fundente en el componente que tenga mayor facilidad de incorporación al cristal; un factor que es necesario tomar en cuenta de manera sustantiva es la geometría (tamaño y forma) del crisol, pues ello determina muchas decisiones básicas para el proceso. La estabilidad mecánica de ambos movimientos, tanto el de tiro como el de rotación es, por supuesto, de enorme trascendencia. Los crisoles más usados son los de platino. [17]

El niobato de litio es un cristal con coeficientes de expansión térmica no-isotrópicos, por lo que el peligro de fractura es un riesgo constante durante todo el crecimiento. Los gradientes térmicos que se presentan a lo largo de ese proceso determinan los esfuerzos incorporados al cristal [18]. Conforme crece el cristal, el nivel del fundente desciende, lo que produce cambios en el gradiente térmico en la zona de interfase, por lo cual son necesarios ajustes en el sistema de calentamiento. Los gradientes requieren un control cuidadoso, pues los demasiado elevados producen dislocaciones que multiplican las fronteras de grano, mientras que los muy pequeños limitan las virtudes del método al disminuir el control sobre la forma del cristal.

Para la calidad del cristal es importante orientar cuidadosamente la semilla, a fin de evitar el crecimiento asimétrico; la calidad cristalina de la semilla tiene también consecuencias, pues, por ejemplo, sus dislocaciones se propagan al cristal. Luego del crecimiento exitoso del cristal es necesaria una etapa en la que se le somete a un lento enfriamiento, hasta conducirlo a temperatura ambiente, para evitar el agrietamiento y las fracturas originadas por los choques térmicos.

Tan sólo con la enumeración de los factores que requieren de un tratamiento cuidadoso, aún con una descripción tan breve como la hecha, se puede percibir que el trabajo de crecer cristales de calidad adecuada requiere de buena calificación.

Los cristales usados en el presente trabajo fueron crecidos en el Laboratorio de CC del Departamento de Estado Sólido del IFUNAM, por el método Czochralski. En el fundido, la concentración se formuló en todos los cristales con un contenido de 0.05% molar de Cr_2O_3 . Además, para los propósitos del presente trabajo, en la composición del fundente de las muestras se adicionó una concentración creciente de germanio, a saber: 0, 1.5, 2, y 2.5 %, molar, respectivamente. Los cristales muestran unas estrías longitudinales propias de los cristales de niobato de litio. En todos los casos, el color de los cristales es un verde relativamente intenso característico, debido a la asimilación de los iones de Cr^{3+} en los cristales.

Los cristales fueron cortados con una sierra con disco de diamante mostrando una dureza que podemos calificar como mediana, pues fueron susceptibles al corte en pocos minutos. En particular, en las muestras utilizadas para la espectroscopia óptica los cortes se realizaron tomando placas perpendiculares a la dirección de crecimiento la cual ocurre en el eje cristalino c , luego fueron pulidas con lija de agua muy fina -grado 600- y finalmente con alúmina para lograr la transparencia requerida para la adecuada realización de las medidas ópticas de absorción; además, de las caras principales se requirió pulir, al menos, uno de los cantos para medidas de emisión. Las muestras son transparentes y limpias de inclusiones u otros defectos visibles como turbidez o no homogeneidad de color, tonalidad, textura, etc. En general, el área utilizable de las muestras es de 0.25 cm^2 y su espesor varía de 1 a 2.6 mm.

En el presente capítulo serán descritos, en primer término, los espectros de absorción de las muestras antes mencionadas. Trataremos, en primer lugar, la absorción óptica a temperatura ambiente de todas las muestras para, posteriormente, presentar los resultados correspondientes, de la misma absorción, a baja temperatura, que en nuestro caso fue de 18 K.

En segundo lugar, se presentarán los espectros de emisión de las mismas muestras en dos regiones de emisión. Una, ubicada en la región óptica del infrarrojo, entre 720 y 1200 nm y otra, incluida en la anterior, pero con propiedades particulares, de 720 a 750 nm. Todo este conjunto de bandas se realizaron en baja temperatura, 18 K.

Después de la descripción de los espectros se procederá a la discusión de los resultados, tratando de inferir algunas consecuencias acerca de los efectos de la presencia creciente del germanio en nuestros cristales.

3.1 Espectros de Absorción a Temperatura Ambiente.

Para ilustrar las características principales de los espectros de absorción del sistema usado para el trabajo de esta tesis, presentaremos primero el espectro correspondiente al cristal de niobato de litio contaminado únicamente con cromo. Este espectro fue realizado a temperatura ambiente y se muestra en la Figura 4.1. El espectro de absorción

está localizado, principalmente, en la región visible del espectro electromagnético, en el intervalo de 400 a 800 nm. Son notorias por su intensidad dos bandas anchas con máximos en 482 y 655 nm respectivamente. Otro rasgo es que presenta dos bandas estrechas, localizadas en 725 nm y 727.1 nm de mucho menor anchura que las principales. Estas últimas, pequeñas en tamaño, son muy importantes, como veremos, en general, para el estudio del cromo en redes, óxidos y vidrios. En la región del ultravioleta, esto es, para las longitudes de onda menores a 380 nm, la absorción se incrementa rápidamente, pero esto no corresponde a la absorción de los iones de cromo, sino más bien es una propiedad óptica de la red, la cual se conoce como el borde de absorción de la red de niobato de litio.

En la misma Figura 4.1, la banda de alta energía, que aparece entre 424 y 560 nm, se conoce como la banda de energía 4T_1 , la cual se atribuye a la transición entre el nivel base 4A_2 y dicho nivel energético del ión cromo que está presente en un entorno octaédrico. El máximo de esta banda está situado en 482 nm. En esta figura se presenta igualmente otra banda ancha, que aparece entre 560 y 800 nm, cuyo máximo tiene lugar en 655 nm; esta otra banda es llamada la banda de energía 4T_2 por asociarse con la transición desde el mismo nivel base 4A_2 , ya mencionado, hasta el nivel excitado que le da su nombre [19]. Por otro lado, se observa una absorción pequeña y estrecha, desplegada en torno a 727.1 nm, la cual, vista en detalle, está constituida por dos bandas estrechas y débiles, a las que se conoce en la literatura como las líneas R. Cabe mencionar que la existencia de una ventana de menor absorción entre las bandas anchas, da lugar a la coloración verde que presentan en general los cristales dopados con cromo, ya que en tales bandas anchas son absorbidos los colores azul y rojo; en nuestro caso, los cristales presentan el color verdoso mencionado, lo que encuentra una explicación en la forma del espectro de absorción que se ha descrito.

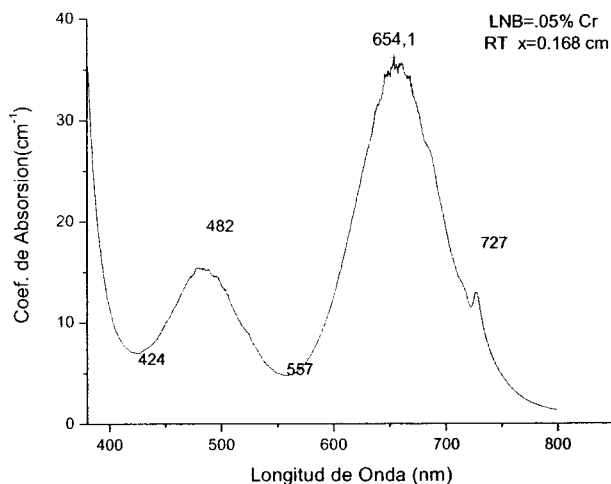


Figura 4.1.- Espectro de absorción, a temperatura ambiente, de un cristal de niobato de litio con cromo a 0.05% de concentración molar. Se marcan las longitudes de onda de los puntos de máximos en el espectro de absorción. La ordenada corresponde al coeficiente de absorción. El espesor de la muestra es de 0.168 cm.

Aunque al obtener el espectro de absorción éste se da en términos de la absorbancia o densidad óptica, un cálculo sobre los datos permite transformarlo en el coeficiente de absorción que, como se expuso en el Capítulo II, toma en cuenta el espesor de la muestra para que sea posible realizar la correspondiente comparación entre muestras de diferente espesor. El conjunto de gráficas que a continuación se presentan están elaboradas en longitud de onda contra el coeficiente de absorción, cuyas unidades son cm^{-1} .

De manera semejante a lo descrito para el caso del cristal dopado exclusivamente con cromo, los demás cristales de niobato de litio, doblemente dopados con cromo y diferentes concentraciones de germanio, por ahora también a temperatura ambiente, fueron sometidos a la medición de su respectiva absorción óptica. Tales espectros se presentan en la Figura 4.2, mostrando, como ya se dijo, el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda.

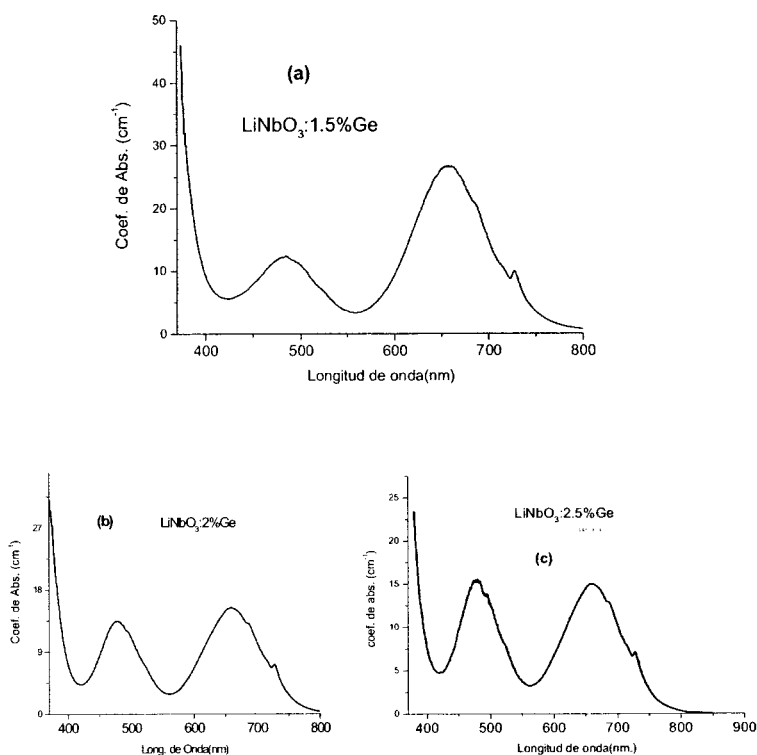


Figura 4.2.- Espectros de absorción de las muestras de niobato de litio dopadas con cromo- 0.05% molar de concentración- y germanio - en concentraciones de (a)1.5; (b) 2 y (c) 2.5 % molar, respectivamente. Los espesores de las muestras están dados en la Tabla 1 y la temperatura correspondiente es la ambiente.

Como puede verse, también los espectros con la presencia de germanio, en cantidades variables, de 1.5, 2 y 2.5 %, muestran mucha semejanza entre sí y también con el espectro descrito del cristal sin Ge.

Están presentes, en todos ellos, ambas bandas, anchas e intensas, localizadas en intervalos de longitud de onda semejantes y cuyos máximos son presentados en la Tabla 1. De igual manera, en todos los espectros, correspondientes a todas las concentraciones de germanio, aparecen las bandas estrechas, llamadas líneas R, como ya dijimos, colocadas en torno a los 727 nm. A diferencia de la semejanza en las ubicaciones, las bandas anchas 4T_1 y 4T_2 muestran una modificación en sus intensidades, tanto absolutas como relativas, con la variación de la concentración molar de Ge. Algunas de las características del conjunto de espectros se resumen en la Tabla 1.

Se nota, en la Tabla 1, que en todos los espectros las líneas R aparecen en la misma posición—en 727.2 (con un error ± 0.05) nm— para todos los cristales, aun cuando la intensidad de las mismas es pequeña. Para la banda de alta energía (4T_1) la posición del máximo es igual para todas las concentraciones, pero su intensidad muestra un crecimiento de hasta 50% aproximadamente. Mientras tanto, la banda de baja energía (4T_2) muestra una tendencia, en su intensidad máxima de absorción, a la baja, conforme aumenta la concentración de germanio. Lo más notable, en los efectos que la concentración variable de germanio tiene sobre estos espectros, es el cambio en la magnitud de las intensidades, absoluta y relativa, de las dos bandas anchas, a partir de la línea base. Este cambio es especialmente perceptible en el caso de la banda 4T_2 . En la Tabla 1, última columna, se muestra el cociente entre ambas intensidades máximas. El resultado es que para una concentración de 0% de germanio, la relación entre las intensidades es del orden de cuatro, mientras que es cercana a uno cuando la concentración de germanio es 2.5 %. Se nota, entonces, la influencia de la concentración de germanio, la cual, con su aumento, crea una tendencia clara a igualar las intensidades de ambas bandas.

En la Figura 4.3 se muestra la variación de la máxima absorción de las bandas 4T_2 y 4T_1 y, concretamente en la 4.3.c, se presenta el cociente entre ambas contra la variable independiente: la concentración del Ge en el fundente. Regresando a la estructura de las bandas anchas del espectro, podemos observar dos pequeñas bandas adicionales, superpuesta la primera a la 4T_2 , cerca de 700 nm y, la segunda, sobre la vertiente de baja energía de la 4T_1 . La primera de estas últimas bandas se asocia al nivel 2T_1 , mientras que la segunda se atribuye a la excitación hasta el nivel 2T_2 [20,21]. Debido a su muy baja intensidad y difícil cuantificación en tamaño y posición, estas minúsculas bandas, prohibidas de espín, fueron consideradas de poca relevancia para el presente trabajo.

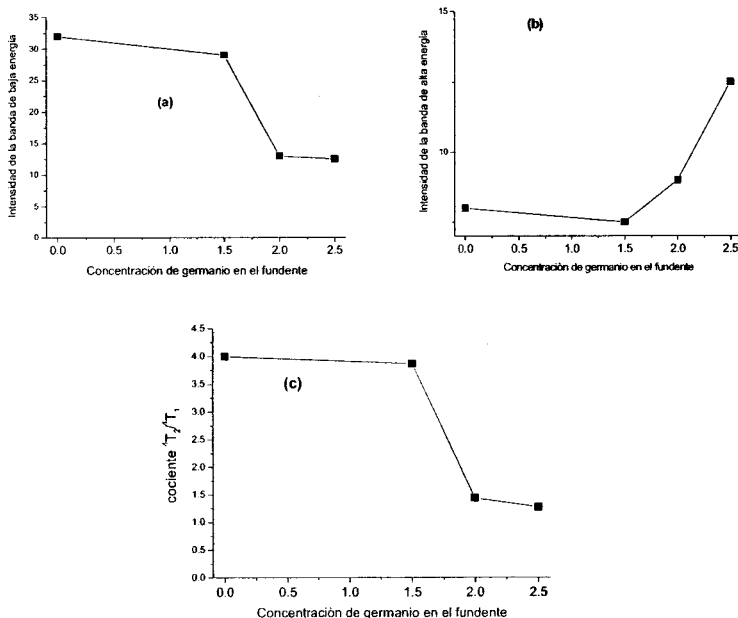


Figura 4.3.- a) Coeficiente de absorción en los máximos de la banda 4T_2 para las respectivas concentraciones de Ge. b) Coeficiente de absorción en los máximos de la banda 4T_1 para las respectivas concentraciones de Ge. y c.) Cociente de los máximos (${}^4T_2/{}^4T_1$) para las respectivas concentraciones de Ge.

Cristal (% Ge)	Espesor (cm)	Máx. (4T_1) (nm)	Máx. (4T_2) (nm)	Lineas R (nm)	I(4T_2)/I(4T_1)
0	0.168	482.0	654.1	727.1	32/8
1.5	0.19	483.1	658.1	727.1	29/7.5
2.	0.230	478.9	658.5	727.3	13/0.9
2.5	0.255	480.6	660.3	728.0	16/12.5

Tabla 1.- Datos de concentración del Ge en los cristales, así como de las posiciones de los máximos de las gráficas de absorción. La última columna se refiere al cociente de intensidad en los máximos de absorción de las columnas 4 y 3; este cociente se grafica en la Figura 4.3.c.

3.2 Espectros de absorción a baja temperatura.

Los espectros de absorción a baja temperatura -18 K- se presentan ahora para el mismo conjunto de muestras. En primer lugar, se exhibe el espectro de absorción de niobato de litio sin germanio, en la Figura 4.4. El espectro se extiende hasta 750 nm. Las bandas son menos anchas a baja temperatura con respecto a sus correspondientes a temperatura ambiente, lo que ayuda al estudio de los espectros tanto por la resolución como por las posiciones de las bandas. Las bandas anchas se extienden de manera semejante a las correspondientes a temperatura ambiente, *i.e.*, 415-550 y 550-740 nm para las 4T_1 y 4T_2 , respectivamente. La posición de los máximos se modifica ligeramente. Las líneas R – en torno a los 725.5 nm, vistas en detalle más adelante (Fig. 4.10)- se notan engrandecidas y mejor definidas. En la Tabla 2 se resume, de manera semejante al contenido de la Tabla 1, lo que ocurre a baja temperatura. Los espectros de los cristales co-dopados se muestran en la Figura 4.5. Asimismo, en la Figura 4.6, a) y b), se muestra la intensidad de las bandas 4T_1 y 4T_2 en sus máximos, también se presenta el cociente entre ambas en la Figura 4.6.c.

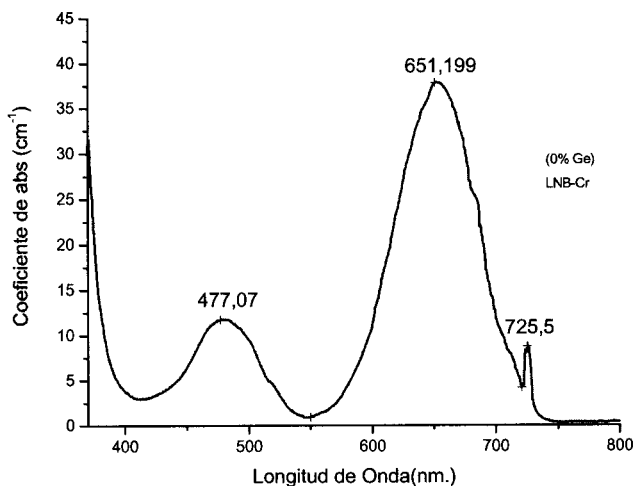


Figura 4.4.- Espectro de absorción, a 18 K, de un cristal de niobato de litio con cromo, 0.05% de concentración molar. Se marcan las longitudes de onda de los puntos de máximos en el espectro de absorción. La ordenada corresponde al coeficiente de absorción. El espesor de la muestra corresponde a 0.168 cm.

Las posiciones de los máximos de las bandas de absorción no tienen correlación con la variación de la concentración de germanio, pero las intensidades muestran un comportamiento parecido al que ya fue esbozado antes para las intensidades de las bandas y el cociente entre ellas. Se tiene una considerable sensibilidad de la banda de baja energía que tiende a disminuir a partir de 1.5% de germanio y, en cambio, la de alta energía tiende a incrementarse a partir de 1.5% de germanio. Ambas tienden hacia la misma intensidad y el cociente entre ambas, por lo tanto, tiende a uno. El siguiente conjunto de gráficas dan cuenta del comportamiento antes expresado. Hay un claro

paralelismo con el contenido de las graficas correspondientes a las mediciones a temperatura ambiente. Igualmente, se muestra el espectro de absorción del cristal con máxima concentración de germanio, i.e. 2.5%.

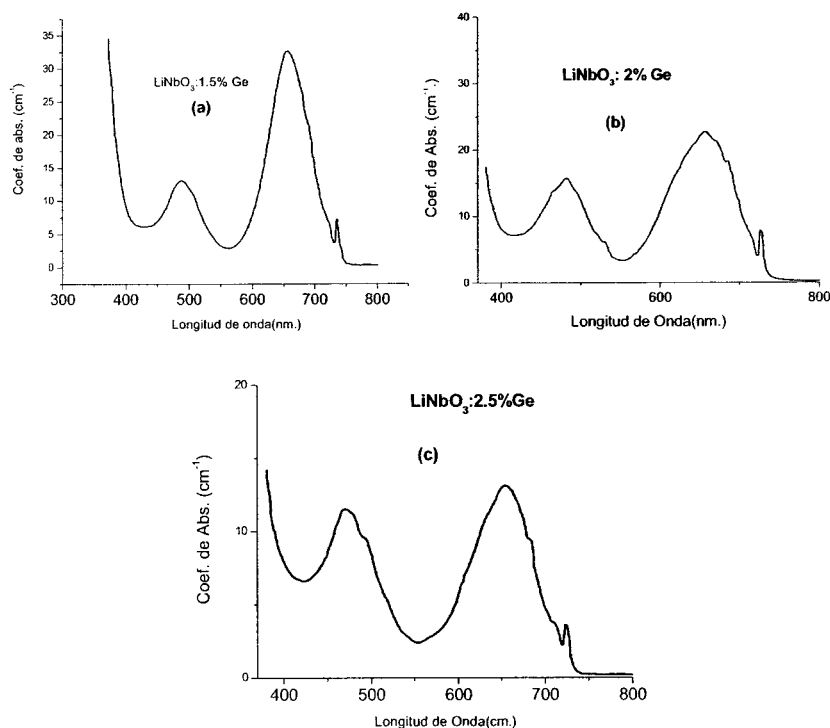


Figura 4.5.- Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de las muestras de niobato de litio doblemente dopadas con cromo- 0.05% molar de concentración- y germanio – en concentraciones diferentes de 1.5; 2 y 2.5 % molar, respectivamente. Los espesores de las muestras se indican en la Tabla 2. La temperatura fue de 18 K.

Cristal (%Ge)	Espesor (cm)	Máx ⁴ T ₁ (nm)	Max ⁴ T ₂ (nm)	Lineas R (nm)	I(⁴ T ₂)/I(⁴ T ₁)
0	0.168	482.0	654.1	727.1	24/7.5
1.5	0.19	483.1	658.1	727.1	24/7.5
2	0.230	478.9	658.5	727.3	13.6/9.8
2.5	0.255	480.6	660.3	728.0	13/11.5

Tabla 2.- Datos de concentración los cristales, así como de las gráficas de absorción a baja temperatura. La última columna se refiere al cociente de máximos de absorción de las columnas 3 y 4, el cual se grafica en la Figura 4.6.c. En esta columna se incluyen las intensidades de cada banda en los correspondientes cristales.

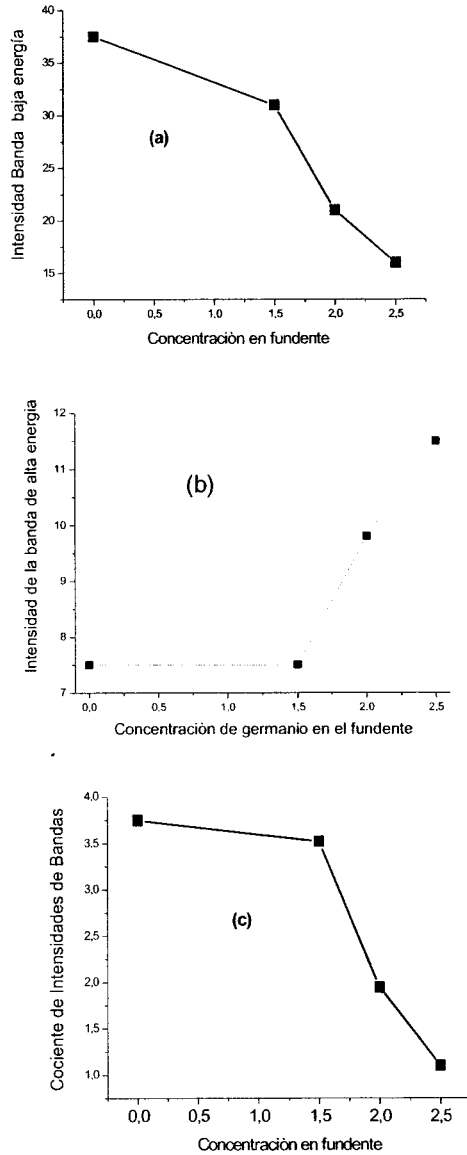


Figura 4.6.- Análisis de los espectros de 18 K. a) Coeficiente de absorción a la línea base, en el máximo de la banda 4T_2 , para cada concentración de Ge. b) Coeficiente de absorción a la línea base, en los máximos de la banda 4T_1 , para las respectivas concentraciones de Ge. c) Cociente de las intensidades de las figuras a) y b) (4T_2 : 4T_1) para las respectivas concentraciones de Ge.

Se notan ciertas características en las bandas de absorción. Las bandas de absorción 4T_2 y 4T_1 tienen tal anchura y estructura que dan la impresión de no ser una sola banda. Con el propósito de comprender la estructura de dichas bandas, ahora llevaremos a cabo una descomposición de cada una de las bandas anteriores en gaussianas. Lo haremos tanto para el caso de las bandas de alta como para las de baja energía, así como a la temperatura ambiente y a baja temperatura, 18K. Fue realizado para todas las composiciones.

En primer lugar, el cristal $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, sin germanio, a temperatura ambiente. Para ello se han de separar las bandas desde los valles o mínimos, aislando una banda de alta energía (4T_1) y una de baja energía (4T_2), la cual incluye las líneas R. También, se requiere realizar las gráficas en energía (eV); al realizar esta operación se las ve invertidas con respecto al eje horizontal. Para obtener un ajuste adecuado, es suficiente hacerlo con dos gaussianas en cada banda, como puede verse en los espectros de la Figura 4.7, tanto para temperatura ambiente como para bajas temperaturas. Esta descomposición en dos componentes de las bandas anchas se ha encontrado en otros casos de co-dopado del cromo con otros elementos [22,23]. Estas descomposiciones fueron realizadas con el programa Origin.

El centro de la gaussiana para cada una de las bandas se presenta en la Tabla 3, para temperatura ambiente. Con los datos de esta tabla se realiza la gráfica de las posiciones de los centros de las gaussianas contra la correspondiente cantidad de germanio en el fundente. Esto es, para las bandas 4T_2 y 4T_1 de baja y alta energía respectivamente, Figura 4.8.

De manera semejante se procede con la descomposición de las bandas de alta y baja energía de cada uno de los cristales, ahora para los espectros de absorción de baja temperatura. La Tabla 4 y la Figura 4.9 muestran la correspondiente dependencia de la energía de las bandas 4T_2 y 4T_1 en función del contenido de germanio en el fundente.

%Ge	4T_2 (eV)	4T_2 (eV)	4T_1 (eV)	4T_1 (eV)
0	1.89	1.89	2.45	2.59
1.5	1.88	1.88	2.44	2.58
2	1.79	1.91	2.42	2.59
2.5	1.79	1.90	2.38	2.58

Tabla 3.- Valores de la energía en los máximos de las gaussianas resultantes de la descomposición de las bandas de baja y alta energía de absorción, para cada uno de los cristales. Temperatura ambiente.

% Ge	4T_2 (eV)	4T_2 (eV)	4T_1 (eV)	4T_1 (eV)
0	1.89	2.04	2.49	2.61
1.5	1.87	1.89	2.43	2.54
2	1.86	2.01	2.55	2.72
2.5	1.87	2.02	2.41	2.6

Tabla 4.- Valores de la energía en los máximos de las gaussianas resultantes de la descomposición de las bandas de baja y alta energía de absorción, para cada uno de los cristales. Baja temperatura: 18 K.

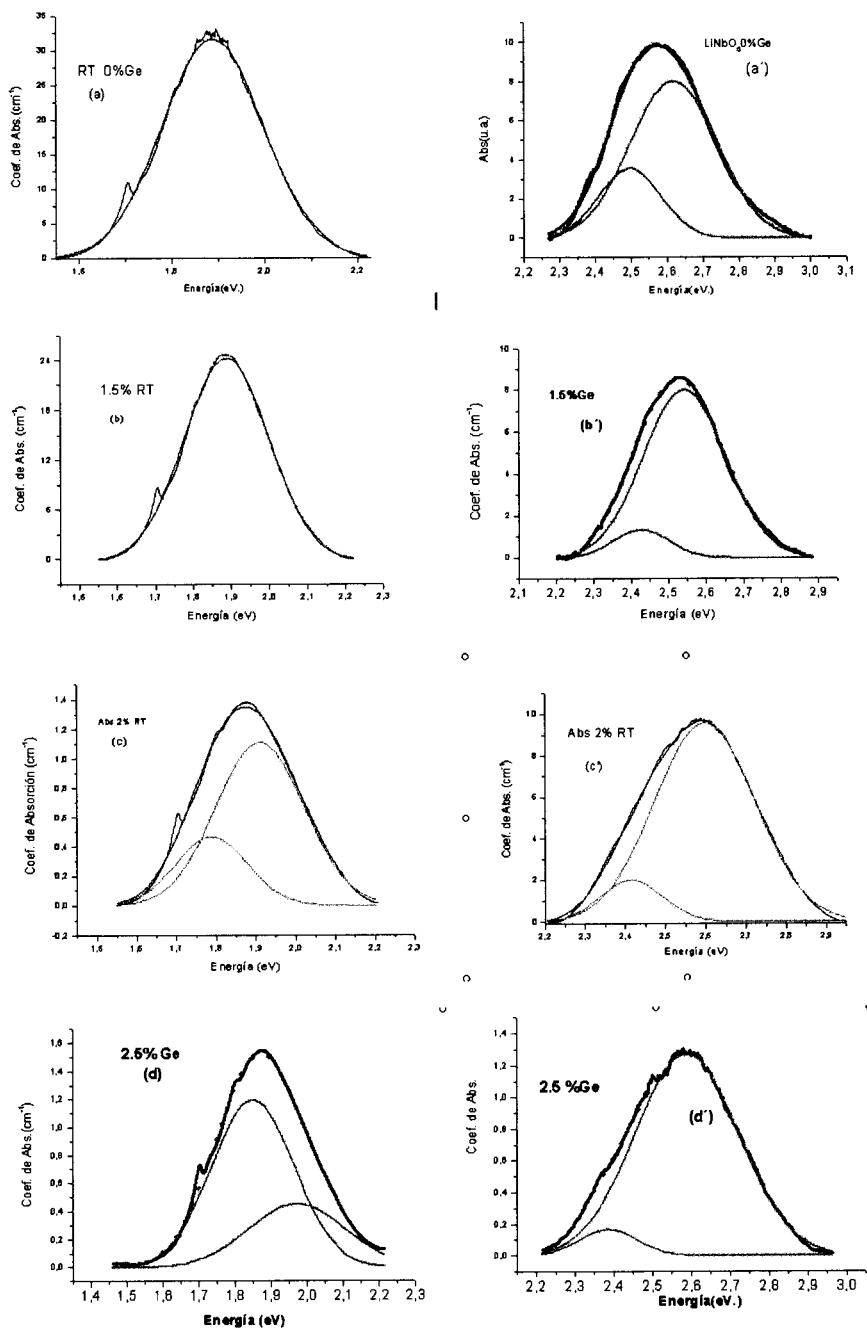


Figura 4.7. Descomposición en gaussianas de todos los espectros de absorción a temperatura ambiente.

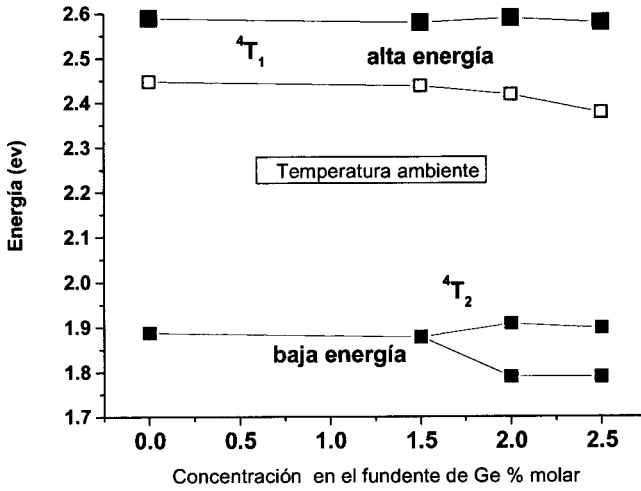


Figura 4.8.- Comportamiento de los máximos de cada una de las sub-bandas, obtenidas de la descomposición en gaussianas de las bandas 4T_2 y 4T_1 , en función de la concentración de germanio en el fundente, a partir de la Tabla 3. Datos para temperatura ambiente.

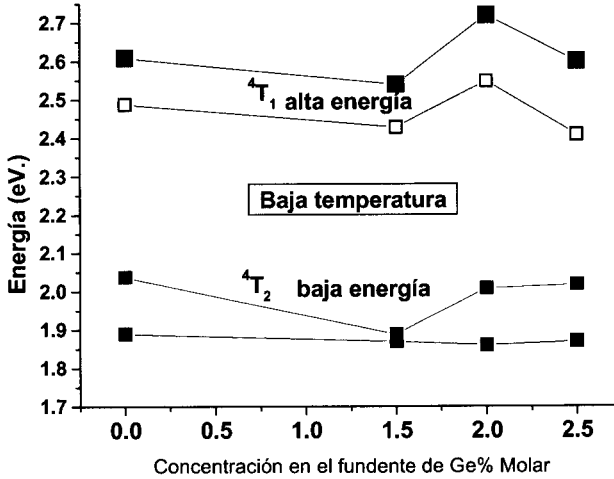


Figura 4.9. Comportamiento de los máximos de cada una de las sub-bandas gaussianas, obtenidas de la descomposición de las bandas 4T_2 y 4T_1 ; se grafican en función de la concentración de germanio en el fundente, a partir de la Tabla 4. Datos para baja temperatura.

Para terminar con la presentación de resultados de absorción óptica, es el momento de comentar el detalle de las líneas R, varias veces mencionadas. Estas líneas se observan en la región del infrarrojo, esto es de 710 a 740 nm. En la Figura 4.10 se muestran conjuntamente los espectros de todos los cristales. En todo el conjunto se observan cambios apreciables tanto en la intensidad absoluta como en la relativa de las dos líneas. Por un lado, la intensidad de ambas líneas se reduce con el aumento de la concentración de Ge; por el otro, la intensidad relativa entre ambas se invierte. La influencia de la concentración de germanio es particularmente notable en la inversión que se produce en la intensidad relativa de las líneas. Esto se muestra en conjunto en la Figura 4.11, que exhibe el comportamiento del cociente de la intensidad de ambas líneas, en función de la concentración de Ge en el fundente. Se observa un cambio de tendencia en torno a la concentración de 1.5% de Ge. Este cambio es semejante al que ya observamos al estudiar el comportamiento del cociente de intensidad de las bandas anchas 4T_2 y 4T_1 , en la Figura 4.6.c. También es de destacarse que la reducción de la intensidad de ambas líneas se acentúa conforme aumenta la concentración de germanio.

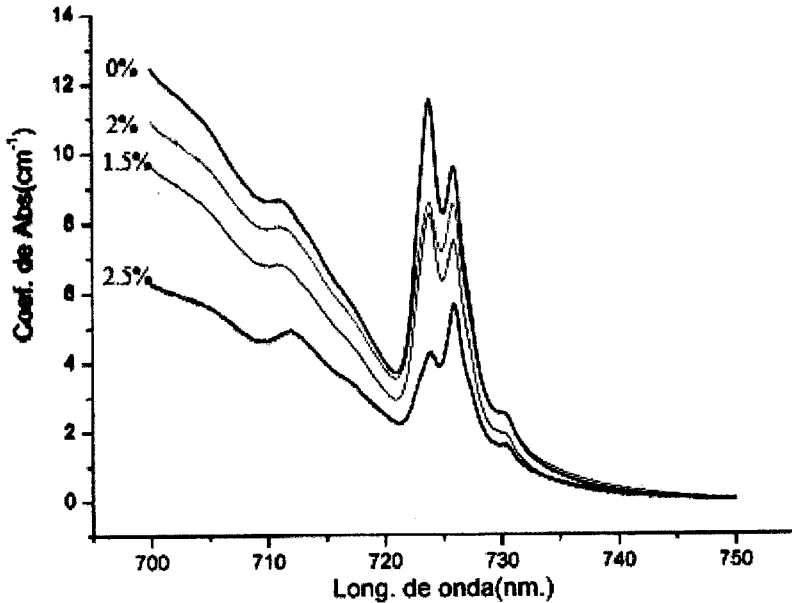


Figura 4.10.- Detalle de los coeficientes de absorción para las muestras con diferentes concentraciones de Ge y en baja temperatura. Se observa la inversión en la intensidad relativa de las dos líneas R, así como su disminución conforme aumenta la concentración.

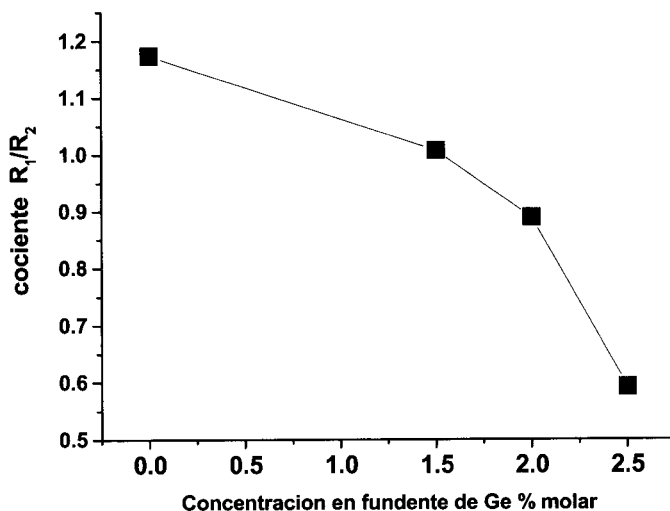


Figura 4.11.- Cociente de las intensidades de las líneas R_1 y R_2 . Se observa cierta semejanza entre el comportamiento de estas líneas y el de las bandas anchas.

Conviene en este momento realizar algunas observaciones en torno a los datos hasta ahora presentados. En particular, las gráficas en función de la concentración muestran una tendencia que conviene enfatizar. Se observa que después de la concentración de 1.5% de germanio, en el fundente, se modifica el comportamiento de la absorción así:

- a). La intensidad de las bandas de absorción se modifica cuando la concentración de germanio es mayor a 1.5%. Temperatura ambiente. (Fig. 4.3.c)
- b). La intensidad de las bandas de absorción se modifica también cuando la concentración de germanio es mayor a 1.5%. Temperatura de 18 K. (Fig. 4.6.c)
- c). Las bandas de absorción pueden ser la composición de dos sub-bandas gaussianas, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de 18 K. Para ambas temperaturas se observa un cambio en el comportamiento de la actividad óptica a partir de una concentración mayor a 1.5% de germanio. (Figs. 4.8 y 4.9)
- d). Las líneas R presentan una tendencia semejante a la que ya observamos al estudiar el comportamiento de las bandas anchas, dándose el cambio también en la concentración superior al 1.5%. Si se extrapolan las líneas de la gráfica menores a 1.5% y mayores a 2% se encuentra que la concentración de 1.8% puede ser en la que se produce la mayor acentuación de cambios (Fig. 4.11)

Con esto terminamos la presentación de los resultados de la absorción óptica. Continuamos con los resultados correspondientes a la espectroscopia de emisión.

3.3 Espectroscopía de Emisión. Temperatura: 18 K

Procedemos ahora a presentar los espectros de emisión de los cristales de niobato de litio, impurificados solamente con cromo, a la concentración de 0.05% molar en el fundente, es decir, sin germanio; estos espectros han sido obtenidos a baja temperatura, en un intervalo entre 15 y 18 K.

La emisión tiene lugar en el intervalo de longitudes de onda de 700 a 1250 nm tal como se ve en la Figura 4.12.a), es decir, ocurre en el infrarrojo cercano. Domina una banda ancha desde 700 hasta 1250 nm denominada 4T_2 , por asociarse con la transición radiativa entre el nivel excitado 4T_2 y el nivel base 4A_2 . Por su anchura, se dice que es una banda vibrónica. Además de la banda ancha, el espectro muestra unas señales débiles en intensidad, si las comparamos con la 4T_2 ; tienen longitudes de onda más cortas que la banda ancha: de 720 a 740 nm. Estas emisiones estrechas son conocidas como "líneas R". En la Figura 4.12.a) se muestran junto con la banda ancha para exhibir su posición relativa y su localización en el intervalo de emisión, así como su anchura; en la Figura 4.12.b) se las amplifica para hacer más evidente su forma y estructura. Como se observa, son tantas las diferencias entre la banda ancha y las líneas R que resulta lógico sugerir que tienen una génesis diferente.

La intensidad de las bandas estrechas es tan débil, comparada con la de la banda ancha, que se requieren elementos diferentes para su detección, pues las primeras se detectan con un tubo fotomultiplicador mientras que la banda ancha lo es con un detector de estado sólido, específicamente de germanio semiconductor, cuyo intervalo de detección llega hasta los 1800 nm, por ello dividimos el espectro en dos zonas que requieren tratamiento diferente. Estas dos zonas van de 720 a 750nm y de 700 a 1200nm. Naturalmente, la primera esta incluida en la segunda, pero, como veremos en seguida, los detalles de cada zona revelan hechos diferentes.

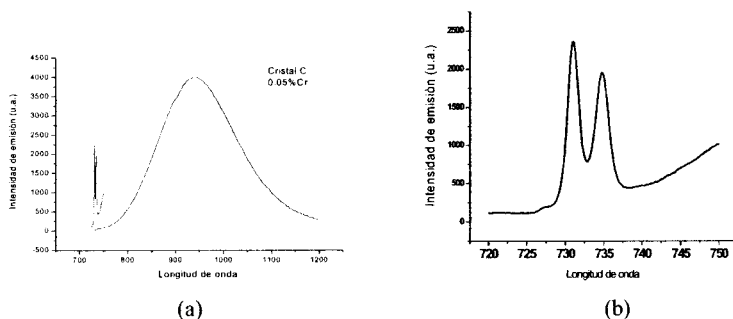


Figura 4.12. Se muestran las bandas del espectro de emisión del cromo, en un cristal de niobato de litio. En (a) se muestra la posición relativa de la banda ancha y de las líneas R; se presenta el conjunto de emisiones estrechas en la zona de 720-750 nm y también la banda ancha que se extiende hasta 1200 nm. En (b) se puede observar la estructura de las dos líneas R; obsérvese una tercera por los 727 nm. La excitación proviene de un láser de argón, modo multilinea, con longitudes de onda de 514, 488 y 457 nm, principalmente.

A continuación se presenta la banda ancha de emisión 4T_2 en unidades de energía (eV), correspondiente al cristal con 2.5 % de Ge. Para obtenerla se ha usado como medio de excitación un láser de argón multilínea, con radiaciones a 457, 488 y 514 nm principalmente. Cabe mencionar que este espectro fue corregido con respecto a las distorsiones provenientes de: detector, monocromador, espejos etc., que se originan porque cada uno de estos elementos tiene una respuesta variable respecto a la longitud de onda; los espectros de emisión han sido corregidos en relación a estos efectos.

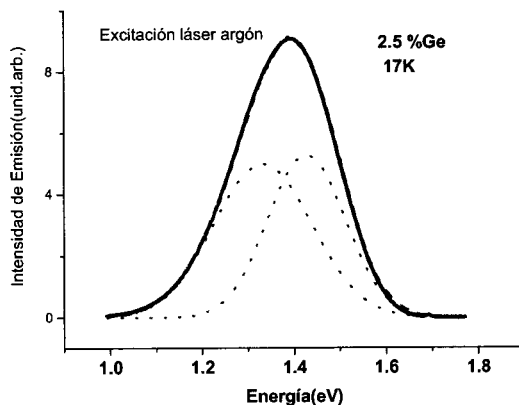


Figura 4.13.- Emisión de un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Ge}$ - 2.5% molar, obtenido a la temperatura de 17 K. La excitación fue a 632.8 nm, de un láser de Ar. Se muestra en unidades de eV. Aparece descompuesto en dos gaussianas, cuya suma se ajusta bien al espectro de emisión.

De modo semejante a lo hecho con la banda ancha de emisión del cristal con 2.5 de Ge, se procedió a analizar la banda ancha de los espectros de emisión de cada uno de los demás cristales, excitados con un láser de YAG $:\text{Nd}^{3+}$ pulsado en la longitud de onda de 532 nm. Todas estas bandas anchas tienen en común el no ser simétricas, lo que sugiere que en realidad son la superposición de dos bandas de energía. Luego de proceder a su descomposición, resultó evidente que dos gaussianas son suficientes para el ajuste. Así, el espectro de todos los cristales, desde 0% hasta 2.5%, muestra el requerimiento de usar dos bandas gaussianas para lograr el ajuste adecuado, tanto para la excitación con láser YAG:Nd como con el láser de argón. Los resultados de estas descomposiciones se usaron para elaborar la Figura 4.14.

En dicha figura se despliegan las posiciones en energía de las dos gaussianas en que fue descompuesta la banda ancha de emisión, en los términos comentados en el párrafo anterior. La Figura 4.14.a) se refiere a la excitación con el láser YAG:Nd, mientras que la 4.14.b) presenta los resultados de la excitación con el láser de argón. Se puede observar a través de ambas gráficas que los espectros tienen un comportamiento semejante en lo que se refiere a las tendencias con relación a la concentración de Ge. Para completar el estudio, con los datos de las descomposiciones y el área de las respectivas bandas, se calculó la energía promedio o baricentro del espectro de emisión completo, obteniéndose el resultado de que tal parámetro se mantiene constante ante la variación de la concentración de germanio y, además, es semejante para las dos

excitaciones mencionadas, correspondiendo a 1.36 eV en el caso de la excitación con el láser YAG:Nd y 1.37 eV para el de argón, los cuales difieren en menos de 1%.

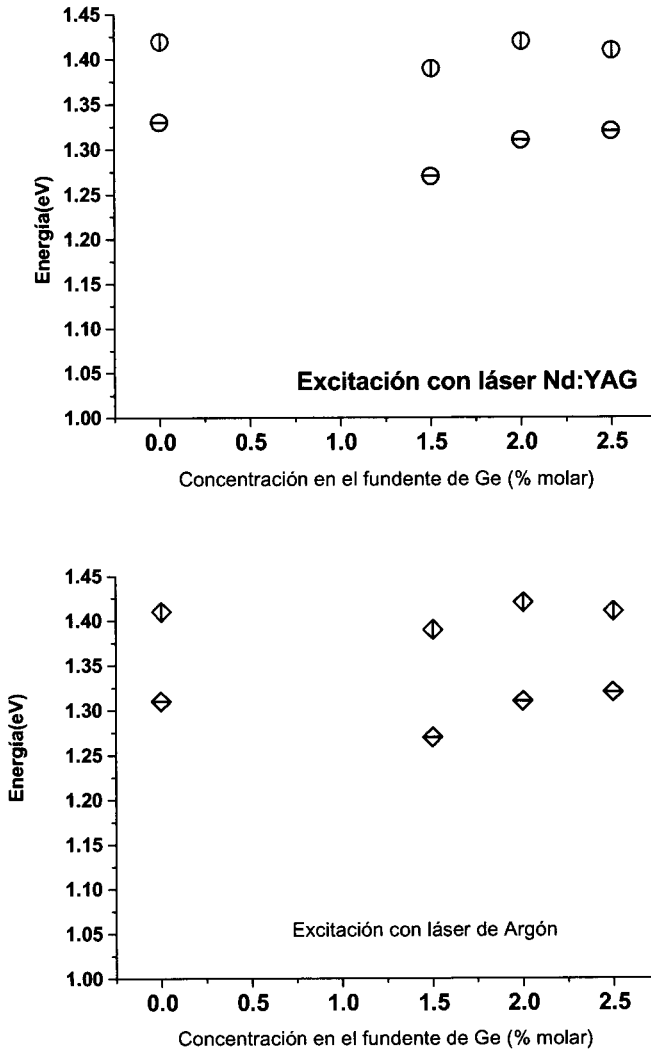


Figura 4.14. a). Energía de los máximos de las dos bandas gaussianas de las bandas de emisión excitadas con el láser de YAG:Nd. Se grafican contra la concentración de Ge en cada cristal.
 Figura 4.14. b). Máximos de la energía de las dos bandas gaussianas en que se descompone cada banda de emisión excitada con el láser de argón multilínea. El máximo de la energía se grafica contra la concentración de Ge en cada cristal. Se observa un cambio de pendiente después del 1.5% de concentración.

3.4 Emisión de las líneas R.

Las líneas R están situadas en el intervalo de 720 a 740 nm. Como puede ser observado en la Figura 4.15, dos de ellas están bien resueltas y una menor es apenas visible. En este trabajo se ha seguido sistemáticamente el estudio de estas líneas R en función de la concentración de germanio en niobato de litio con cromo. Se trata de un conjunto de varias líneas; en nuestro caso se notan hasta tres líneas R: en 730.9, 734.8 y, la extremadamente débil, en 727.3 nm.

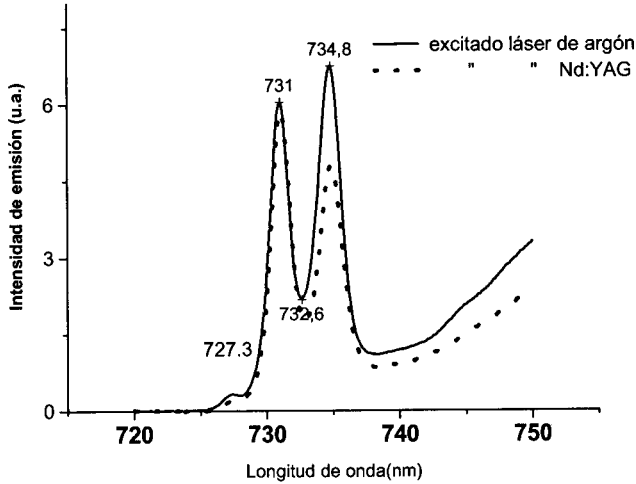


Figura 4.15. Emisión del cristal $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ a temperatura de 18 K. Los dos espectros corresponden a excitaciones diferentes: 514.5 y 488 nm., respectivamente. Obsérvese que las intensidades son diferentes entre sí con cada longitud de excitación.

Las líneas R de los tres cristales con Ge se presentan en la figura 4.16. Se ha usado como excitación la radiación de los dos láseres ya mencionados: YAG y Ar; fueron obtenidos a la temperatura de 18 K. Se notan algunas semejanzas: dos líneas principales y una menor que se excita particularmente con el láser de argón. Por otro lado, la intensidad relativa de las líneas se modifica entre los diferentes cristales y con la excitación láser usada. En general la posición en longitud de onda no depende del contenido de germanio, lo cual es natural debido a que las líneas R son bastante estables en su posición.

Por otro lado, se observa que las bandas tienen una intensidad relativa que es una función más sensible a la frecuencia de excitación que al cambio en la concentración de Ge.

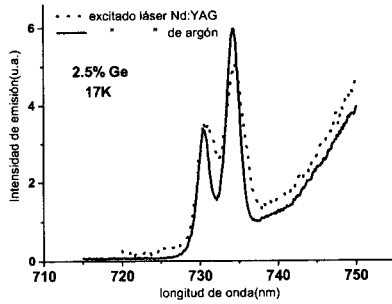
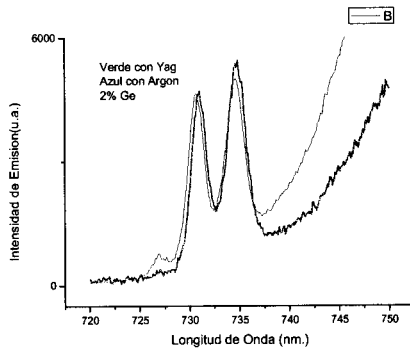
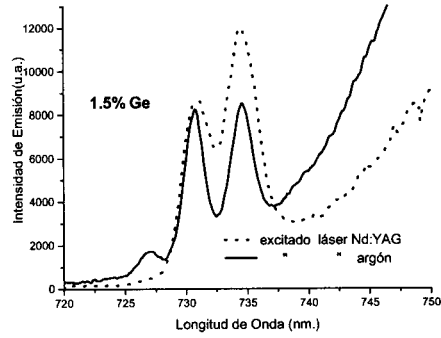


Figura 4.16 Las líneas R de los cristales con 1.5, 2.0 y 2.5% de germanio. Todas fueron tomadas a 18 K y con las excitaciones de los láseres de YAG:Nd a 532 nm y de Argón en modo multilinea. En el caso del láser de argón es muy notoria la activación de una banda en 727 nm.

Discusión.

Para avanzar hacia la comprensión de los espectros de emisión y absorción de los iones de cromo trivalentes en un cristal, recordemos que los iones se alojan en una red de manera que desplazan a un ión de la misma. En el caso del niobato de litio los iones disponibles para ser reemplazados por el Cr^{3+} son los de litio y niobio, los cuales son univalentes y pentavalentes, respectivamente. En ambos casos, dichos iones tienen un entorno octahedral con una distorsión que los desvía de dicha simetría.

El primer estudio del sistema $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$ realizado por Glass [24], por medio de absorción óptica, llevó a concluir que los iones de cromo entran en la red en la posición de niobio. Los datos relativos a los radios iónicos y a la distancia del ión niobio a los oxígenos vecinos apoyaban tal propuesta. En este primer estudio la atención se concentró en las bandas anchas del espectro de absorción. Mas tarde, gracias a los trabajos de Weiyi *et al* se destacaba la observación de las líneas R.

El entorno de los iones de litio se caracteriza porque los iones de oxígeno son sus primeros vecinos, en tales posiciones que en primera aproximación forman un arreglo octaédrico con el ión de litio en el centro. Aunque una forma más realista es considerar ese arreglo con una distorsión que reduce la simetría del sitio hacia una trigonal. El niobio tiene también un entorno semejante a un octaedro distorsionado, aunque las distancias a los oxígenos son algo mayores que en el caso del litio. Los iones impureza de cromo tienen entonces la posibilidad de ser alojados en una u otra posición: la del litio o la del niobio. [25]

Para tener una mayor precisión en las expresiones, aclaremos que en este trabajo usaremos el término *ión huésped* para referirnos a los iones que, perteneciendo a la red, no determinan su estructura; en nuestro caso, los iones huésped son el Cr^{3+} y el Ge^{4+} .

En verdad, ha sido motivo de intensas discusiones el asunto de identificar las posiciones en que se alojan los iones huésped, particularmente los de metales de transición y de tierras raras, casi siempre trivalentes, como el caso del cromo que nos ocupa. El problema no es sencillo, de ahí que haya sido motivo de interesantes controversias. Ello puede visualizarse al reparar en la relativa complejidad de los espectros que hemos presentado; la literatura es testimonio de la intensa investigación destinada a resolver dicho problema.[26]

El punto de vista actual [27 y 28, por ejemplo] es que los iones de cromo entran en forma sustitucional en sitios de litio. Para el presente trabajo se han agregado diversas concentraciones de germanio, destinado también a alojarse en los sitios de la red que le sean favorables, ya sea ocupando un sitio de niobio, o bien -lo que resulta ser más probable- alojándose en un sitio vacante de litio, representado así: \square_{Li^+} , o aún tomando un antisitio, definido, como decíamos, por la ocupación por un Nb de una vacancia de litio, expresado sintéticamente por: Nb_{Li^+} .

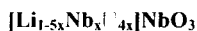
El problema de interpretar los espectros de la espectroscopía óptica nos lleva a tener cierto conocimiento de la composición del cristal, así como a conocer los radios iónicos y cargas de los componentes químicos del mismo. Los cristales de niobato de litio suelen crearse con una composición no estequiométrica. Es decir, aunque su fórmula se establece como LiNbO_3 -lo que indica que contienen una cantidad igual de

litio que de niobio-, esto no es así. Aún teniendo un fundente con una composición estequiométrica, el proceso de crecimiento ocurre de manera no estequiométrica. Lo que sí es posible realizar para tener un crecimiento congruente es una preparación particular del fundente con una cantidad menor de litio, de tal manera que la razón $[Li]/[Nb]$ sea menor que uno, específicamente con un valor de 0.945. A esta relación de litios a niobios se la conoce como composición congruente.

Debido a este déficit de litio, el cristal de composición congruente contiene una cierta cantidad de defectos estructurales. En particular, se presenta un número importante de sitios de litio que no tienen el ión Li^+ que correspondería; así que resultan en vacancias de litio, las que se denotan como V_{Li^+} . Además, algunas posiciones que debieran contener un ión de litio están ocupadas por un ión de niobio Nb^{5+} ; esta es la razón de su designación, ya mencionada, de antisitios, los cuales se denotan como Nb_{Li^+} .

Dada la abundancia de V_{Li^+} , [29] existe una cierta facilidad para la incorporación tanto de germanio como de cromo en los sitios mencionados, durante el crecimiento de los cristales. Considerando que la diferencia de concentraciones del Cr (0.05 %) y la del Ge (1.5 %, la menor) es tan grande, 0.05/1.5 o mayor, nos permitimos suponer que procesos como el de esta eventual competencia son esencialmente independientes de la concentración variable del germanio. En otras palabras, la diferencia en el grado de aceptación que la fase sólida tiene respecto a la que tiene la fase líquida para cada uno de los iones –conocida como coeficiente de segregación– no es modificada tampoco por la variable independiente: la concentración de Ge. Es procedente señalar que en este trabajo no se midió la concentración real de las impurezas en los cristales.

Por otro lado, la ecuación estequiométrica del niobato de litio es $LiNbO_3$, en la que la razón de litio a niobio es uno, esto es: $[Li]/[Nb]=1$. Un cristal de los que se realizan en un crecimiento Czochralsky requiere de una relación diferente, como ya fue mencionado, es decir de una relación definida como $[Li]/[Nb]=0.985$, con una carencia de litio. Considerando que el litio es monovalente y el niobio pentavalente, se escribe la siguiente expresión química [30,21]:



mediante la cual se indica que, estructuralmente, los sitios de litio pueden tener tres modalidades, a saber: sitio de litio ocupado, como debe corresponder, por un ión de litio; la segunda opción es un ión de niobio en sitio de litio –llamado antisitio– y, como tercera posibilidad, un sitio de litio no ocupado por ningún ión, lo que suele llamarse una vacancia. La valencia del niobio es 5+ y la del litio 1+, lo que para el caso del niobio alojado en sitio de litio significa un excedente de carga que, a su vez, se compensa con sitios vacantes. Las posiciones de niobio no se ven afectadas en este modelo y así está escrito en la expresión formulada. De esa forma se indica que los iones ajenos a la red son alojados más fácilmente en las vacancias de litio o bien desplazando a los antisitios, particularmente cuando las concentraciones son relativamente bajas, quedándose la subred de niobios intacta, al menos para un margen o intervalo de concentraciones no muy elevadas de los contaminantes o impurezas. Sobre todo en el caso de bajas concentraciones del elemento que modifica la ocupación de las vacancias de litio –el Ge en nuestro trabajo– se ha documentado que los iones “adicionales” se alojan preferentemente en las vacancias del litio del NL congruente, [31 y 29].

Así, se espera realizar un llenado de los sitios del paréntesis de la fórmula química anterior, hasta que se agoten estos sitios o defectos disponibles, alojando a los iones huésped del presente estudio: de cromo y de germanio. Podemos suponer, primero, un proceso en el que el aumento de germanio obligue a la reducción del número de vacancias de litio disponibles; un segundo proceso consistirá en la reducción progresiva de antisitios, por la ocupación probable que lleva a cabo el Ge, en lugar de que lo hagan los iones de Nb. Por lo tanto, se desprende que puede existir una concentración particular de germanio que resulte suficiente para establecer una compensación eléctrica y, esencialmente, ocupar con germanio -y cromo- los defectos de litio presentes en la composición congruente del niobato de litio, *i. e.* una concentración de germanio que hace posible llenar prácticamente la totalidad de defectos. Esta sugerencia es coincidente con los resultados encontrados en los procesos de impurificación con Mg, Zn y Sc, en cuyos casos se ha reconocido una concentración umbral, debajo de la cual hay evidencias de que los cationes adicionales tienen preferencia sobre el cromo en la ocupación de las vacancias de Li [32]. Adicionalmente a estas consideraciones, se espera que tal concentración ocurra en el intervalo de concentraciones de germanio llevadas a cabo en el juego de cristales del presente trabajo. Este mecanismo tiene semejanza con el ocurrido cuando al NL dopado con Cr^{3+} se agrega Mg [33]. En este caso, en que se adiciona Mg, la existencia de la concentración umbral se ha encontrado tanto en cristales de composición congruente como estequiométrica, aunque en este último caso el umbral es significativamente más reducido que en la composición congruente [34].

Por esto, podemos tomar como hipótesis de trabajo la de que los iones de cromo tienen mayores posibilidades de alojarse en la red en posición de litio, y que la misma tendencia ocurrirá con los iones de germanio. Como resultado, tendríamos al cromo en un sitio que es, en primera aproximación, de entorno octahedral; por esta razón, los espectros de absorción, tanto de temperatura ambiente como de baja temperatura, tienen forma semejante a la de los espectros del óxido de aluminio -dopado con cromo- conocido más bien como rubí. Es también el caso del cromo en la esmeralda o en la alejandrita.

El germanio no tiene actividad óptica y, por lo tanto, no se observará ninguna absorción o emisión que provenga de sus iones. Además, el rango de la transparencia de la red de niobato de litio condiciona que el borde de absorción se detecte aproximadamente en 370 nm -a causa de que la trasmisión del LiNbO_3 ocurre entre este valor y 5000 nm-. De esta suerte, tan sólo este borde y las bandas de absorción del cromo estarán presentes en tales espectros de absorción.

Los niveles de energía de los iones de Cr^{3+} en una posición de un octaedro de iones de oxígeno, ha sido objeto de estudio por Tanabe y Sugano [35]; el resultado de los cálculos obtenidos por ellos se muestra en la Figura 4.17. En dicha figura se muestran a la izquierda los niveles de ión libre, con su respectivo término en acoplamiento Russell-Saunders, representado en el eje de las ordenadas. En el eje de las abscisas, se grafica el campo cristalino, en el cual se encuentra inmerso el ión de cromo y cuya intensidad se cuantifica con el parámetro Dq , normalizado respecto al parámetro de Racah B, de manera que el eje se escala en unidades de Dq/B . El estado base del ión Cr^{3+} , que es el 4F siete veces degenerado, bajo la acción del campo cristalino se divide en tres niveles de energía, dados como 4T_2 , 4T_1 y el estado base 4A_2 . El nivel excitado 2G , por acción

del mismo campo, se rompe en los estados 2T_1 y 2E ; para la interpretación de este espectro, hay que tomar en cuenta otros estados, como el 2T_2 y el 2A_1 .

Con el diagrama de Tanabe y Sugano se muestra que, dependiendo de la intensidad del campo cristalino, algunos niveles de energía son muy sensibles a los cambios de la intensidad del campo cristalino, como es el caso de los niveles 4T_2 y 4T_1 ; no ocurre lo mismo con los niveles 2T_1 y 2E , provenientes del término 2G , que son menos dependientes de la intensidad de campo cristalino Dq . Así se pone de manifiesto en las tablas presentadas en la sección anterior, donde se incluyen las posiciones de las bandas de absorción.

Las posiciones de 4T_2 , 4T_1 y 2E en energía no se modifican notoriamente con la concentración de germanio. Pero la intensidad relativa sí se modifica con dicha concentración, como intentaremos ver en lo que sigue.

El diagrama, en la Figura 4.17, permite la identificación de las bandas presentes en el espectro de absorción. Las bandas anchas son las bandas 4T_2 y 4T_1 , cuya presencia tiene lugar no sólo en el niobato de litio -con cromo- sino también en otros cristales como el rubi: óxido de aluminio con cromo. En la misma Figura 4.17 se puede ver un espectro de absorción correspondiente al óxido de aluminio con cromo, así como su espectro de emisión, el cual tiene una estructura muy simple pues se trata de sólo un par de líneas cuyas longitudes de onda son 692 y 694 nm, aproximadamente.

De manera semejante, el diagrama de Tanabe y Sugano puede ser usado para la interpretación de los espectros de absorción de la serie de cristales de niobato de litio con cromo como elemento ópticamente activo, ya que no se detecta absorción ni emisión atribuible al germanio. Ahora bien, las bandas 4T_1 y 4T_2 han sido reconocidas en las Figuras 4.1 y 4.2 de este capítulo; como se ha discutido, permanecen prácticamente en la misma posición, mientras que se modifica su intensidad relativa con la concentración diversa del germanio. Se nota, en los mismos espectros, una fuerte tendencia a decrecer de la banda de baja energía. Esta tendencia parece acentuarse entre los puntos relativos a las concentraciones 1.5% y 2%. El acentuamiento es más bien súbito, como podemos desprenderlo del análisis de las Figuras 4.3.c y 4.6.c, en las cuales el cociente de intensidades entre ambas bandas cambia de manera comparable a un brinco de escalón, tanto a temperatura ambiente como con baja temperatura.

Siguiendo con estas bandas, las tablas 3 y 4 dan cuenta de las posiciones de las subbandas gaussianas, pertenecientes a las bandas anteriores; el resultado de tales tablas se resume en las gráficas 4.8 y 4.9, para las temperaturas ambiente y baja, respectivamente. En ellas puede notarse un cambio de comportamiento también entre los puntos de concentración 1.5 y 2%. Hemos encontrado que esta modificación, entre el 1.5 y el 2 % es sistemática, en todos los cambios que se pueden vincular con nuestra variable independiente: la concentración de Ge.

Las muchas veces mencionada concentración del germanio tiene una influencia más notoria en los espectros de absorción concentrados en la Figura 4.10. Ahí, el detalle de las líneas R en absorción muestra una tendencia semejante al cambio localizado entre las dos concentraciones dichas, ya que las dos bandas estrechas inician con una cierta intensidad, para el caso del cristal con 0 % de Ge, en el que la intensidad de la línea R1 (en 724 nm) es mayor que la intensidad de la línea R2 (en 727 nm); pero en la medida

en que la concentración del germanio aumenta, la intensidad de ambas decrece pero, lo más importante, se invierte la intensidad relativa entre las dos, siendo su cociente ahora menor que uno como se muestra en la Figura 4.11, en la que se grafica este cociente entre las intensidades de ambas R en función de la concentración del Ge. El cambio de pendiente se percibe entre 1.5% y 2%, pudiéndose localizar más específicamente en una concentración en torno a 1.8%.

Por lo que hace a la emisión, consideramos dos regiones importantes: una correspondiente a la banda ancha de emisión y la otra relativa a las líneas estrechas, mostradas ambas en la Figura 4.12. Ambas regiones de la emisión pueden ser comprendidas si tomamos en cuenta el diagrama de Tanabe y Sugano. Para ello establecemos, primero, que el nivel emisor radiativo será el que tenga la menor energía en el ión o centro activo del que estemos estudiando su espectro de emisión.

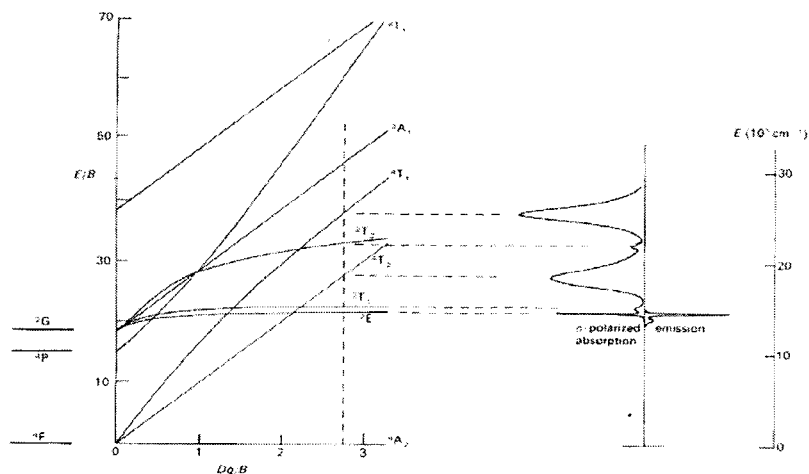


Figura 4.17. Diagrama de Tanabe y Sugano para el ión cromo 3^+ en un entorno octaédrico. Los ejes de este diagrama están normalizados con la variable B – uno de los coeficientes de Racah. El eje de las abscisas representa el campo cristalino Dq y el de las ordenadas representa la energía E. El campo cristalino de valor cero corresponde a la energía de ión libre Cr^{3+} . Como ejemplo de su uso se muestra a la derecha un espectro de absorción y uno de emisión de Cr^{3+} en óxido de aluminio para el llamado campo fuerte. Para un valor de Dq/B igual a 2.2 se cruzan los niveles 2E_g y ${}^4T_{2g}$; a la derecha de dicho punto el nivel de menor energía es el 2E_g , el cual será el nivel emisor de radiación, generando las bandas estrechas que llamamos líneas R, lo que se muestra a la derecha en esta figura; se dice que ésta es una radiación de campo alto por tener un Dq/B mayor al del punto de cruce. Si el nivel de menor energía es el ${}^4T_{2g}$, la emisión produce bandas anchas, y entonces se dice que el nivel emisor es de campo bajo, por ser su Dq inferior al del punto de cruce.

El nivel excitado más bajo puede ser el 4T_2 ó el 2E , dependiendo de cual sea el Dq que caracterice a la transición, como se desprende del diagrama de Tanabe y Sugano, que presenta la variación de los niveles del ión Cr^{3+} en función de la intensidad de campo cristalino determinada mediante el valor Dq/B. La banda ancha e intensa proviene de la

transición entre el estado excitado ${}^4T_{2g}$ y el nivel base, ${}^4A_{2g}$. Se dice que se trata de un sitio o un nivel de energía de campo cristalino bajo. Se trata de una transición intraconfiguracional de electrones *d*, permitida de espín. Cuando se excita alguna de las bandas de absorción, por ejemplo la 4T_1 , tiene lugar un decaimiento no radiativo hasta el nivel 4T_2 y la emisión desde este nivel de energía da lugar a la banda ancha en la emisión. Cuando el campo cristalino sea bajo, es decir, inferior al punto de cruce, el estado excitado con energía menor es el 4T_2 y da lugar a la banda ancha de emisión antes mencionada. La anchura de esta banda se debe al carácter de espín-permitida de la transición que la origina –a diferencia del caso de las líneas R. A esta emisión debe el cromo alojado en NL su prometedora candidatura para fungir como material para construir láseres sintonizables de estado sólido [15].

Por otro lado, para un ión de cromo con un Dq/B mayor a 2.2 el nivel de menor energía es el 2E , tal como se muestra en la Figura 4.17, desde el cual la emisión será una línea estrecha. En el caso de las líneas R del cromo se observan 2 ó 3 líneas en la región de longitudes de onda corta respecto de la banda ancha de los espectros de emisión, es decir, cerca de 720 -740 nm [20].

Como puede observarse en la figura 4.12, en la emisión aparecen tanto la banda ancha como un conjunto de emisiones estrechas. Han sido separadas sólo para mayor claridad en su manejo y visualización, por tener intensidades tan diferentes. La banda ancha, asociada con la transición ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, no es una banda sencilla sino una banda compleja, resultado de la superposición de dos componentes de energías algo diferentes y que suelen aparecer para todas las concentraciones. Cada banda gaussiana puede asociarse con la presencia de iones de cromo que emiten formando sub-bandas centradas en diferentes energías, porque corresponden a un campo cristalino diferente en cada caso, ubicados en una posición determinada en el diagrama que representa el campo cristalino a que están sometidos los iones, si seguimos las conclusiones que en su ya clásico trabajo presentaron Tanabe y Sugano. Se infieren, de esta forma, dos posiciones diferentes de cromo en sitios de campo bajo.

En general, los sitios más abundantes en la red, como hemos argumentado más arriba, son los defectos de litio (vacancias y antisitios). La banda ancha se adscribe a la actividad óptica de centros emisores de cromo en sitio de litio; tales sitios se denotan como Cr_{Li} . Estos sitios son abundantes en la red y ello corresponde a la intensidad de la banda ancha. A estos sitios se les suele llamar $Cr(\gamma)$ [36, p. ej.]. Aparentemente estamos detectando dos bandas anchas, a partir de los resultados que obtuvimos mediante la descomposición en gaussianas.

Por otro lado, para las líneas R se establece que tienen su origen en la transición radiativa ${}^2E_2 \rightarrow {}^4A_{2g}$, que es una transición prohibida de spin, lo que se vincula con la estrechez de esas bandas. Si la temperatura es suficientemente baja se impide poblar el nivel cercano 2T_2 lo que podría dar lugar a otras líneas posibles.[37]

Si la degeneración del nivel excitado 2E , que es doblemente degenerado, se rompiera por fuertes distorsiones en la red, ello daría lugar a una separación de unos 70 cm^{-1} , lo cual se detectaría en los espectros de emisión, ya que se han obtenido a una temperatura suficientemente baja -20 K- como para evitar que las vibraciones térmicas enmascaren una resolución de esa magnitud. Hemos obtenido una sola línea en tales espectros, lo cual permite desechar la hipotética posibilidad anterior, ya que 1 K equivale a 0.7 cm^{-1}

el enmascaramiento térmico solamente explicaría pérdidas de resolución del orden de unos 15 cm^{-1} .

También se puede asociar la multiplicación de las líneas R con la aparición de nuevos niveles, que se hacen posibles por distorsiones trigonales sobre el ión, lo cual produce, con la reducción de la simetría, una ruptura de la degeneración del nivel 2E_2 , dos veces degenerado. Sin embargo, si la temperatura es suficientemente baja, sólo el nivel inferior en energía -aún en el caso de un estado desdoblado por rompimiento de la degeneración- será el nivel emisor. Por otro lado, el hecho de observar que las intensidades de las líneas R se modifican en cierta medida dependiendo de la frecuencia de la fuente de excitación - *i.e.* usando el láser de argón o el láser de YAG:Nd, excitándose más una línea R que la otra- da pie a establecer que cada una de las líneas R corresponde a una posición de emisión en el diagrama, antes citado, de Tanabe y Sugano y que esas posiciones son cercanas en intensidad de campo cristalino, esto es, en la variable Dq/B que se usa en los diagramas citados. Tendremos, de acuerdo con esto, dos sitios asignados a cada una de las dos líneas R más intensas y uno, que parece ser pequeño en abundancia, en vista de la débil intensidad de la emisión, ubicado en 727.4 nm . Un resultado ilustrativo de este proceso es el obtenido al ejercer altas presiones sobre un cristal de NL con Cr y Ge, pues las líneas R se vuelven más intensas e incluso aumenta su número en el espectro de emisión [38].

La abundancia de defectos, característica de la composición congruente, puede aumentar, en alguna medida, la complejidad de la red del cristal. Los centros que dan lugar a las líneas R se pueden asignar a sitios de litio, ya que son los sitios mayoritarios, pero no necesariamente se reduce todo al caso de los sitios γ , en el cual los cromos se encuentran en posiciones de litio no perturbadas. Es perfectamente admisible suponer que los copiosos defectos pueden crear nuevos sitios a partir de los γ , al producir tensiones en la red en torno a ellos; este es un factor que lleva esos sitios a una posición de campo alto, arriba del punto de cruce. De esta manera, contamos con nuevos sitios que se encuentran perturbados por elementos presentes en la red. De hecho, se han hecho planteamientos [20 y 28] acerca de la posibilidad de que un cromo en sitio de litio sea perturbado -además de que su nivel 2E sea desdoblado por la reducción de simetría de su entorno- por imperfecciones locales de la red y así pase a campo alto, al tiempo que su nivel excitado de menor energía es el ${}^2E_{2g}$, del cual ocurre una emisión que corresponderá a una línea estrecha. Las dos líneas R se pueden asociar a la actividad óptica de cromos en sitios perturbados por su entorno. Se designan como sitios α y β . Las líneas R, en resumen, corresponden a dichos sitios de litio, ocupados por iones de cromo: Cr^{3+} , que son perturbados por vacancias ubicadas en las proximidades de su entorno.

CONCLUSIONES

1. En el presente trabajo se han estudiado de manera sistemática las propiedades de emisión y absorción de cristales de niobato de litio con 0.05% de cromo, en función de la concentración del germanio, la que se varió desde 0 hasta 2.5 % molar, en el fundente. Se observan modificaciones en la actividad óptica del cromo, dadas por la intensidad de las bandas de absorción del Cr^{3+} , en función de la concentración del germanio en el cristal.

2. El Cr^{3+} resulta ser una sonda óptica adecuada para realizar estudios en torno a los defectos estructurales que tienen lugar en el niobato de litio no estequiométrico -es decir, de composición congruente- por cuanto que su actividad óptica es sensible a los cambios de su entorno, en este caso originados por la diferente concentración de germanio.

3. El seguimiento sistemático de las bandas de absorción, así como su descomposición en gaussianas, denota modificaciones con la concentración de germanio en el cristal; la concentración de Ge que se encontró más específicamente asociada con cambios en la absorción fue la de 1.8 % molar. La comparación con efectos semejantes logrados mediante el codopaje con otros iones de diferente valencia, como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} o In^{3+} , sugiere que la concentración de 1.8 % se puede vincular con un llenado de vacancias de litio así como la ocupación de otros defectos, es decir de los antisitios.

4. La espectroscopia de emisión del Cr^{3+} , analizada en la zona de banda ancha y en la correspondiente a las líneas R, revela la existencia de cuatro sitios, dos detectables en la región de banda ancha y dos más asociados con la emisión de las líneas R; las primeras son asignadas como de campo cristalino bajo y las segundas como de campo cristalino alto. Una minúscula banda, también R, nos sugiere la posibilidad de un quinto sitio, igualmente ubicado en campo alto. Los cambios en las intensidades de estas bandas parecen asociarse con diferencias en la población de estos sitios, derivadas, a su vez, de la diferente concentración de germanio.

PERSPECTIVAS.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que sería ventajoso hacer estudios del comportamiento óptico del cromo en el NL, usando las técnicas de EPR, de alta presión hidrostática y de espectroscopia óptica de polarización.

Por otro lado, el estudio de los cristales con una composición más cercana a la estequiométrica que la de los usados en este trabajo, puede dar más información sobre los procesos aquí estudiados. Esto último haría conveniente incrementar los esfuerzos en el área del crecimiento de cristales. Cada una de las técnicas mencionadas permitiría obtener diferentes resultados a comparar con los obtenidos en este trabajo.

También es de plantear la conveniencia de indagar los efectos del codopaje del NL-Cr con Si^{4+} , i.e. en lugar del Ge^{4+} , dado el carácter isovalente de ambos iones. Puesto que el radio iónico del Si^{4+} es menor, sería de suponerse que su admisión en los cristales sea más fácil, durante el crecimiento, que la correspondiente al germanio aquí estudiado. Con mejor asimilación del codopante serían esperables cambios más perceptibles.

Por último, como un complemento a lo anterior, el estudio de la fotoconductividad y de los índices de refracción, así como la realización de espectroscopia Raman, en el conjunto de cristales estudiados en el presente trabajo, podría ayudar a develar el origen de los cambios ocurridos con la concentración de germanio, pudiéndose así consolidar los resultados aquí encontrados.

APÉNDICE 1

Para realizar la deducción de una expresión para el coeficiente de emisión espontánea de Einstein A_{21} , nos basaremos en un modelo en el cual el sistema sólo puede tener dos niveles: el 1 que corresponderá al estado base y el 2, representando al excitado. La población de cada uno será N_1 y N_2 , respectivamente.

La probabilidad de transición absorbente será: $u_\nu B_{12}$, por lo cual el número de transiciones del estado base al excitado va a ser:

$$dN_{12} = B_{12} u_\nu N_1,$$

mientras que el número de transiciones de radiación forzada, estimulada o inducida es:

$$dN_{21}' = B_{21} u_\nu N_2.$$

Es importante hacer notar que cuando un átomo recibe un baño de radiación se le está modificando de tal manera que no sólo se le induce a pasar de un estado base a otro excitado, sino que también se le induce a la transición opuesta.

La emisión espontánea se define como la que ocurre sin radiación incidente, por lo cual su valor debe ser:

$$dN_{21}'' = A_{21} N_2$$

donde A_{21} es el coeficiente que determina la probabilidad de que ocurra la emisión espontánea, para el cual deduciremos una expresión en este Apéndice.

Puesto que hay dos procesos o mecanismos de desexcitación, el número total de átomos en los cuales ocurre un tránsito de sus electrones desde el nivel excitado al base queda representado por:

$$dN_{21} = (A_{21} + B_{21} u_\nu) N_2.$$

Seleccionamos ahora una situación en la que se haya establecido el equilibrio, en la cual el número de átomos que son excitados es el mismo que el de los desexcitados:

$$dN_{12} = dN_{21}$$

por lo cual podemos hacer esta afirmación:

$$B_{12} u_\nu N_1 = (A_{21} + B_{21} u_\nu) N_2$$

de la cual se deduce:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{u_\nu B_{12}}{A_{21} + B_{21} u_\nu} \quad (\text{A 1-1}).$$

Un sistema de muchos átomos en el que hay tantos casos de excitación como en sentido opuesto, es un sistema en equilibrio estadístico, al cual se puede aplicar la relación de Boltzmann que dice que para un sistema que puede ocupar los estados de energía E_1 , E_2 , ..., E_m , ... la probabilidad de que se encuentre en el estado E_m es:

$$W_m = C g_m e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

en donde g_m es el peso estadístico del estado, que toma en cuenta la degeneración del mismo. Puesto que esta relación vale para todos los estados del sistema, podemos deducir de ella esta otra razón entre las dos poblaciones de los niveles que estamos

considerando:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}}{g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}} \quad (\text{A 1-2});$$

procedemos ahora a igualar los segundos miembros de (A 1-1) y (A 1-2), obteniendo:

$$\frac{B_{12}u_\nu}{A_{21} + B_{21}u_\nu} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

Recordemos que u_ν es la densidad de energía de la radiación incidente. En seguida la despejaremos de la última expresión, pues vamos a igualar su equivalencia con la densidad de energía definida por la ley de Rayleigh-Jeans. Para ahorrar pasos, sustituiremos $(E_2 - E_1)$ por su valor en frecuencia: $h\nu$,

$$u_\nu = \frac{A_{21}g_2}{B_{12}g_1 e^{kT} - B_{21}g_2} \quad (\text{A 1-3})$$

Hemos obtenido una expresión con demasiadas incógnitas; parairlas despejando, necesitamos mayor información y vamos a obtenerla, en parte, considerando situaciones límite. Primero consideremos lo que ocurre si $T \rightarrow \infty$; en esta condición, la densidad de energía debe también tender a infinito, lo que en la expresión (A 1-3) equivale a que el denominador tienda a cero, es decir, tomando como 1 el límite de la exponencial, se obtiene:

$$B_{12} = (g_2/g_1) B_{21},$$

Lo cual constituye el primer resultado, pues establece una relación sencilla entre los dos coeficientes de transición "forzada". Sustituyendo este resultado en (A 1-3), deducimos esta otra ecuación:

$$u_\nu = \left(\frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12}} \right) \frac{1}{e^{kT} - 1} \quad (\text{A 1-4})$$

Como segunda situación límite, consideremos aquella en la cual $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$; por ello, la exponencial se puede expresar, tomando sólo la primera aproximación, de esta forma:

$$e^{kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

la que sustituimos en (A 1-4), para deducir:
$$u_\nu = \left(\frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12}} \right) \frac{kT}{h\nu} \quad (\text{A 1-5})$$

Esta expresión es muy útil para nuestro propósito, pues para el mismo rango de frecuencias es aplicable la ley de Rayleigh-Jeans, que establece que:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (\text{A 1-6})$$

de (A 1-5) y (A 1-6), igualando sus segundos miembros, obtenemos:

$$\frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

De esta ecuación es inmediato expresar A_{21} en términos de los dos coeficientes B:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{g_1}{g_2} \right) B_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21}$$

APÉNDICE 2

Partimos de la definición de la sección transversal σ de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{P}{I_p} \quad (\text{A 2-1})$$

donde P es la probabilidad de transición e $I_p = \frac{I}{h\omega}$ es el flujo de fotones de la radiación incidente.

Incorporemos ahora la probabilidad de absorción, para el modelo de dos niveles [10]:

$$P = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c h^2} I |\mu|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (\text{A 2-2})$$

donde I es la intensidad de la radiación incidente, c la velocidad de la luz en el vacío, μ el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico, n el índice de refracción del medio absorbente y δ es la función de Dirac para el valor $\Delta\omega = (\omega - \omega_0)$ que mide el grado de proximidad de la ω de la radiación a la frecuencia característica de la transición.

Si sustituimos (A 2-1) en (A 2-2), procurando obtener una expresión para σ , obtendremos:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c h} |\mu|^2 \omega_0 g(\Delta\omega) \quad (\text{A 2-3})$$

en la cual ω_0 es la frecuencia característica de la transición y la función δ de Dirac ha sido sustituida por una función de forma $g(\Delta\omega)$.

Si usamos la siguiente expresión para el coeficiente de Einstein A para la emisión espontánea :

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi h \epsilon_0 c^3} |\mu|^2$$

para escribir σ en función de este coeficiente, nos resulta:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 c^2}{n^2 \omega_0^2} A g(\Delta\omega).$$

Ahora procede integrar sobre el rango de frecuencias correspondiente a la banda de

absorción, para obtener:
$$\int \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi^2 c^2}{n^2 \omega_0^2} A \int g(\Delta\omega) d\omega = \frac{\pi^2 c^2}{n^2 \omega_0^2} A \quad (\text{A 2-4})$$

De lo cual podemos deducir una expresión para el coeficiente de absorción, usando la relación: $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N$, donde N es la población del nivel base. Haciendo la

sustitución se obtiene:
$$\int \alpha(\omega) d\omega = N \frac{\pi^2 c^2}{n^2 \omega_0^2} A \quad (\text{A 2-5})$$

Por último, usaremos la expresión siguiente para A :

$$A = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2\omega_0^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 n \right] f$$

para sustituirla en (A 2-5), obteniendo:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{n} \right] fN$$

que es la expresión buscada.

REFERENCIAS

1. WONG, K.K.: "Properties of Lithium Niobate"; INSPE, The Institution of Electrical Engineers; London; 2002.
2. VILLAFUERTE CASTREJÓN, M.E.: "Estudio de las soluciones de los ferroeléctricos LiNbO_3 y LiTaO_3 "; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; 41[3] 325-332; 2002.
3. CÓRDOVA-PLAZA, J. *et al.*: IEEE J. Quantum Electron. **QE-23**, 262 (1987).
4. JUNDT and FOULON: "Boules of LiNbO_3 congruently grown by the Czochralski technique".
5. MALOVICHKO, G.I. *et al.*: Applied Physics A 56, 103-108 (1993).
6. FAYER, M. D.: "Elements of Quantum Mechanics"; Oxford University Press; New York; 2001.
7. LEVINE: "Química Cuántica"; Prentice Hall; Madrid; 2001.
8. REQUENA, A. y ZÚÑIGA J.: "Espectroscopía"; Pearson Prentice Hall; Madrid; 2004.
9. SÁNCHEZ DEL RÍO, C. (Compilador): "Física Cuántica"; Ediciones Pirámide; Madrid; 1997.
10. DI BARTOLO, B.: "Optical Interactions in Solids"; John Wiley & Sons, Inc.; 1968.
11. GARCÍA SOLÉ, J., BAUSÁ, L.E, and JAQUE, D.: "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids"; John Wiley & Sons; 2005.
12. FOX, M.: "Optical Properties of Solids"; Oxford University Press; New York; 2001.
13. LUMB, M. D. (Editor): "Luminescence Spectroscopy"; Academic Press; 1978.
14. HENDERSON, B. and IMBUSH, G.F.: "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids"; Clarendon Press; Oxford; 1989.
15. SHIUNOYA, Y.: "Phosphor Handbook"; CRC Press; 1999.
16. FERNÁNDEZ, J., CUSSÓ, F., GONZÁLEZ, R. y GARCÍA SOLÉ, J.: "Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones"; Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid; 1989.
17. LAUDISE, R.A.: "The Growth of Single Crystals"; Prentice-Hall; Englewood Cliffs; 1970.
18. TSUKADA, T. *et al.*; J. Cryst. Growth (Netherlands) vol. 180 (1997) p. 543.

19. BALLHAUSEN, C.J.: "Introduction to Ligand Field Theory"; McGraw-Hill Book Company, Inc. ; 1962.
20. MACFARLANE, P.I. *et al.* : J. Phys.: Condensed Matter 7 (1995) 9643.
21. DÍAZ-CARO, J. *et al.* : Optical Materials 10 (1998) 69-77.
22. JAQUE, D. *et al.* : Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 155, pp. 235-239 (2001).
23. DIAZ-CARO, J. *et al.* : Journal of Luminescence 72-74 (1997) 177-178.
24. GLASS, A. M.; The Journal of Chemical Physics, Vol. 50, Nr. 4; 1501-1510. (1969).
25. ABRAHAMMS, S.C. and MARSH, P. : Acta Cryst. (1986). B42, 61-68.
26. MALOVICHKO, G. *et al.* : Physical Review B, Volume 59, Number 14 ; 1999-II.
27. BASUN, S. A. *et al.* ; Applied Physics B 73, 453-461 (2001).
28. LHOMMÉ, F. *et al.* ; Journal of Luminescence 83-84 (1999) 441-445.
29. TORCHIA, G.A. *et al.*: Journal of Physics: Condensed Matter 10 (1998) L341-L345.
30. RÄUBER, A.: "Chemistry and Physics of Lithium Niobate"; Volume 1 of "Current Topics in Materials Science"; North-Holland Publishing Co.; 1978.
31. DIAZ-CARO, J. *et al.*: Physical Review B 54, 18 (1996) 13 042-13 046.
32. NEVADO, R. *et al.*: Materials Letters 52 (2002) 1-4.
33. CAMARILLO, E. *et al.*: Physical Review B (1992) 4600.
34. TORCHIA, G.A. *et al.*: Chemical Physics Letters 288 (1998) 65-70.
35. SUGANO, S., TANABE, Y. and KAMIMURA, H.: "Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals"; Academic Press; New York (1970).
36. KAMINSKA, A. *et al.*: Physical Review B 62,16 (2000) 10 802-10 811.
37. DIEROLF, V., *et al.*: Radiations Effects & Defects in Solids, Vol. 155, pp. 241-246 (2001).
38. MÁRQUEZ F., Salvador; "Tesis para la obtención del grado de maestría en ciencias"; UNAM; México, D.F.; 2006.