



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DEL EFECTO DEL
CODOPAJE DE IONES DE NEODIMIO Y MAGNESIO
EN MONOCRISTALES DE NIOBATO DE LITIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

LILIANA DAYANARA CORONA PACHECO



DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Estudio espectroscópico del efecto del codopaje de iones
de neodimio (Nd^{3+}) y magnesio (Mg^{2+}) en
monocristales de $LiNbO_3$

Corona Pacheco Liliana Dayanara

2010

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estudio de los Sólidos	1
1.1.1. Estructura cristalina de los sólidos	1
1.1.2. Celda primitiva	2
1.1.3. Redes de Bravais	3
1.1.4. Modelos atómicos y bandas de energía en los sólidos	5
1.1.5. Espacio recíproco	6
1.1.6. Modelo del electrón casi libre	7
1.1.7. Dopantes en cristales	8
1.1.8. Procesos de absorción en los sólidos	9
1.2. Importancia del Niobato de Litio (LiNbO_3)	11
1.3. Dopantes en el cristal de LiNbO_3	11
1.4. Estudio de los dopantes de Mg^{2+} y Nd^{3+} en cristales de LiNbO_3	12
2. DESARROLLO	13
2.1. Estructura del LiNbO_3	13
2.2. Neodimio tierra rara trivalente como dopante	16
2.3. Orbitales Moleculares	20
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	23
3.1. CRECIMIENTO DE CRISTALES	23
3.1.1. Método de Czochralski	23
3.1.2. Cálculo de concentraciones	24
3.1.3. Cristales crecidos	26
3.2. Absorción óptica (Espectrofotometría)	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1. Caracterización de los Cristales	33
4.1.1. Efecto individual de los iones dopantes	33

4.1.2. Efecto simultáneo de la introducción de iones dopantes	35
5. CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	45

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	<i>Colectivo de átomos ordenados.</i>	1
1.2.	<i>Base de dos iones diferentes formando la estructura del cristal.</i>	2
1.3.	<i>Red de Bravais primer sistema de ejes cristalinos.</i>	3
1.4.	<i>Redes de Bravais del segundo sistema de ejes cristalinos.</i>	3
1.5.	<i>Redes de Bravais del tercer sistema de ejes cristalinos.</i>	4
1.6.	<i>Redes de Bravais del cuarto y quinto sistema de ejes cristalinos.</i>	4
1.7.	<i>Redes de Bravais del sexto sistema de ejes cristalinos.</i>	5
1.8.	<i>Redes de Bravais del séptimo sistema de ejes cristalinos.</i>	5
1.9.	<i>Diagrama de energía de dos bandas separadas en un sólido.</i>	6
1.10.	<i>Representación parabólica de las bandas de valencia y conducción en el espacio recíproco.</i>	7
1.11.	<i>Defectos puntuales: (a) vacancia (b) pequeño átomo intersticial (c) átomo sustitucional chico (d) átomo sustitucional grande (e) defecto Frenkel y (f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes</i>	8
1.12.	<i>Bandas de valencia y conducción en un semiconductor con dopantes, (a) semiconductor tipo-n y (b) semiconductor tipo-p.</i>	9
1.13.	<i>Muestra las transiciones interbanda en sólidos.</i>	10
2.1.	<i>Muestra la estructura del LiNbO_3.</i>	14
2.2.	<i>Muestra el borde de absorción para tres cristales estequiométrico, congruente y con defectos de Mg.</i>	15
2.3.	<i>(a) Iones del campo cristalino octaedral agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c. (b) Ejes trigonales a, b, c.</i>	16
2.4.	<i>Diagramas de Dieke para Tierras Raras Trivalentes.</i>	19
2.5.	<i>Transiciones del espectro de absorción para el ion Nd^{3+} trivalente en un monocristal de BSO y en un sistema polimérico policristalino (pmma).</i>	20
2.6.	<i>Formación de dos orbitales moleculares de el co-enlace de dos orbitales atómicos en átomos A y B.</i>	21

2.7.	<i>Simetría de la distribución de carga para los enlaces σ y π.</i>	22
3.1.	<i>(a) Contacto de la semilla con el material fundido. (b) Tiramiento.</i>	24
3.2.	<i>Gráfica y cristal de LiNbO_3 : Mg^{2+} (3 %) y Nd^{3+} (0.5 %).</i>	26
3.3.	<i>Gráfica y cristal de LiNbO_3 : Mg^{2+} (5 %) y Nd^{3+} (0.5 %).</i>	27
3.4.	<i>Intensidades que intervienen en un espectrómetro.</i>	29
3.5.	<i>Intensidad transmitida en un espectrómetro.</i>	30
4.1.	<i>Muestra los bordes de absorción para un cristal de LiNbO_3 congruente, otro con iones dopantes de Mg^{2+} y por último con iones dopantes de Nd^{3+}.</i>	34
4.2.	<i>Borde de absorción y bandas de los cristales.</i>	36
4.3.	<i>Transiciones del espectro de absorción para el ion Nd^{3+} trivalente en un cristal de LiNbO_3:Mg (0 %): Nd (0.5 %).</i>	37
4.4.	<i>Grupos de bandas en absorción para el Nd^{3+}.</i>	40

ÍNDICE DE TABLAS

3.1.	<i>Muestra el peso molar en $\frac{g}{mol}$ del $LiNbO_3$, MgO y Nd_2O_3.</i>	24
3.2.	<i>Muestra el porcentaje del peso molar en $\frac{g}{mol}$ del $LiNbO_3$, MgO y Nd_2O_3.</i>	25
3.3.	<i>Muestra los valores de las concentraciones en gramos para un cristal de $LiNbO_3$: MgO (3 %).</i>	25
3.4.	<i>Muestra los valores de las concentraciones en gramos para un cristal de $LiNbO_3$: MgO (5 %).</i>	25
3.5.	<i>Muestra los valores de los espesores de las muestras sólidas.</i>	31
4.1.	<i>Energías del borde de absorción para tres cristales congruente, con iones dopantes de Mg^{2+} y con iones dopantes de Nd^{3+}.</i>	35
4.2.	<i>Energías del borde de absorción de cristales de $LiNbO_3$ doblemente dopados.</i>	36

El estudio de las propiedades ópticas del niobato de litio (LiNbO_3) es importante ya que es un material dieléctrico hecho por el hombre que no existe en la naturaleza, es uno de los materiales más usados en amplias aplicaciones tecnológicas. Su importancia radica en las comunicaciones usando luz de un láser, en elementos de memoria, entre otros. Para que el material pueda ser utilizado de manera satisfactoria en aplicaciones tecnológicas, depende críticamente de la presencia o ausencia de defectos específicos.

Las propiedades físicas de los sólidos pueden ser cambiadas incorporando iones dopantes a su sistema cristalino. Uno de los problemas que se estudia actualmente, es el efecto de la competencia que existe en la ocupación de sitios posibles de dopantes dentro de la estructura cristalina. Por lo que se dedica este trabajo a averiguar y entender usando técnicas ópticas, que sucede con el borde de absorción del sistema cristalino del LiNbO_3 cuando se le introducen dopantes de una tierra rara trivalente neodimio (Nd^{3+}) un ion ópticamente activo y magnesio (Mg^{2+}) un ion ópticamente inerte.

En el Capítulo 1 se describen los procesos de absorción óptica directa e indirecta, obteniendo la energía del sólido en la banda prohibida del mismo para un proceso de absorción óptica. Por otra parte, se menciona que le sucede a un material en la banda prohibida o (gap) cuando se le añaden dopantes intencionalmente en su estructura cristalina.

En el Capítulo 2 se presenta de forma detallada la estructura cristalina del LiNbO_3 . De igual manera se explica que son las tierras raras trivalentes y sus transiciones entre niveles de energía debidas a la excitación del electrón en la capa f . También se describe el modelo de orbitales moleculares que se utiliza para explicar el desdoblamiento de niveles de energía al introducir dopantes en el LiNbO_3 .

En el Capítulo 3 se describe el proceso de preparación y el Método de Czochralski para obtener LiNbO_3 cristalino puro y con dopantes. También se describe el análisis espectroscópico para obtener los espectros de absorción óptica a temperatura ambiente de los cristales de LiNbO_3 con distintas concentraciones de dopantes de (Nd^{3+}) y (Mg^{2+}).

En el Capítulo 4 se presentan los resultados y el análisis del efecto individual de los dopantes de Nd^{3+} y Mg^{2+} en el borde de absorción en los cristales de LiNbO_3 . Del mismo modo el efecto simultáneo de dichos dopantes en el borde de absorción de los cristales de LiNbO_3 . Un resultado importante es la aparición de bandas adicionales de Nd^{3+} en la estructura cristalina del LiNbO_3 a partir del espectro de absorción cuando el cristal contiene una concentración de 5 % Mg^{2+} .

En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones, entre las que destacan por una parte la tendencia del borde de absorción del cristal de LiNbO_3 hacia la estequiometría debido a la presencia de iones de Mg^{2+} cuyas concentraciones van de 0 % a 3 % con respecto al cristal congruente, ya que el Mg^{2+} es un buen compensador de carga y un ión ópticamente inerte. También se muestra la distorsión del borde de absorción causada cuando el número de dopantes de Mg^{2+} aumenta en el cristal, así como, la existencia de bandas adicionales de Nd^{3+} en la estructura cristalina del LiNbO_3 asociados a la presencia del Mg^{2+} . Estos resultados se obtuvieron analizando a los cristales por absorción óptica.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Estudio de los Sólidos

Un sólido se describe como un colectivo de átomos, estructuralmente ordenado [1]. El tipo de átomos que forman el sólido y las interacciones entre ellos determina sus propiedades. La explicación del origen de cualquier emisión o generación de luz, se relaciona con transiciones entre niveles de energía en un sólido, estos niveles de energía son una característica asociada a los diferentes tipos de átomos o iones que forman el sólido.

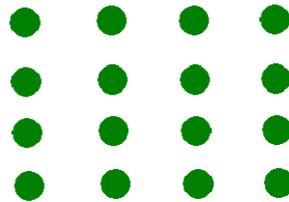


Figura 1.1: *Colectivo de átomos ordenados.*

1.1.1. Estructura cristalina de los sólidos

Cuando los metales se solidifican a partir de un estado líquido, los átomos se reorganizan en configuraciones ordenadas, llamadas cristales. La estructura de todos los cristales puede describirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina base, cuando esta base se repite en todo el espacio forma la estructura cristalina.

Una base de átomos esta unida o ligada a todo punto de la red, siendo todas las bases idénticas en composición, distribución y orientación. Por tanto se puede formar una estructura cristalina sumando una base a todos los puntos de la red.

Red + Base = Estructura cristalina

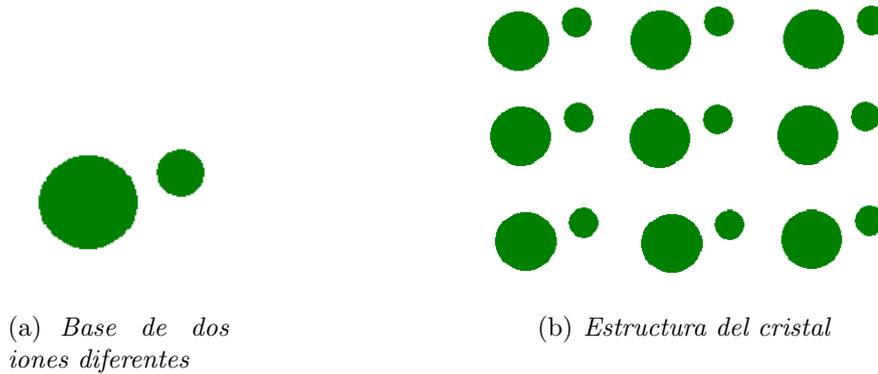


Figura 1.2: Base de dos iones diferentes formando la estructura del cristal.

1.1.2. Celda primitiva

El paralelepípedo definido por los ejes primitivos a_1 , a_2 , a_3 se denomina celda primitiva, que es un tipo de celda unidad. Una celda llenará todo el espacio mediante la repetición de operaciones de traslación del cristal adecuadas.

Existen muchos procedimientos para escoger los ejes primitivos y la celda primitiva para una red determinada. El número de átomos de una celda primitiva o de una base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada.

Una celda primitiva es una celda de volumen mínimo, el volumen de un paralelepípedo con ejes a_1 , a_2 , a_3 es:

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3|$$

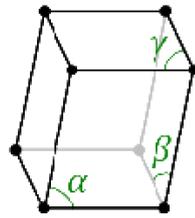
La base asociada con una celda primitiva se denomina base primitiva. No hay ninguna base que contenga menor número de puntos de los que encierra la base primitiva.

Los cristales poseen simetría traslacional, esto significa que desde cualquier punto del cristal podemos llegar a otro punto, idéntico, es decir, el entorno de cada punto de la red es igual para cualquier traslación, también poseen otras operaciones de simetría, tales como, rotación, reflexión y operación de inversión que es una rotación de π radianes seguida por la reflexión sobre un plano normal del eje de rotación.

Existe un número ilimitado de redes posibles debido a que no existe ninguna restricción natural sobre las longitudes de los vectores de translación de la red o sobre el ángulo que existe entre ellos. Por lo tanto, a_1 y a_2 tienen restricciones si se quiere una red que resulte invariante bajo una o más de estas operaciones de simetría.

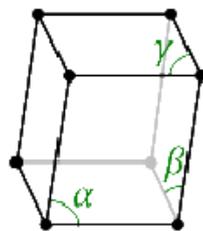
1.1.3. Redes de Bravais

Bravais propuso que en función de los parámetros de la celda unitaria, las longitudes de sus lados y ángulos que forman, existen 7 sistemas de ejes cristalinos.

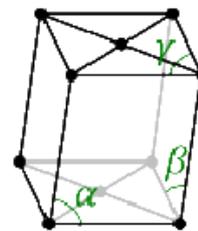


(a) *Triclínica simple* $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \frac{\pi}{2}$

Figura 1.3: Red de Bravais primer sistema de ejes cristalinos.



(a) *Monoclínica simple* $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \neq \gamma$



(b) *Centrada en las bases* $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$

Figura 1.4: Redes de Bravais del segundo sistema de ejes cristalinos.

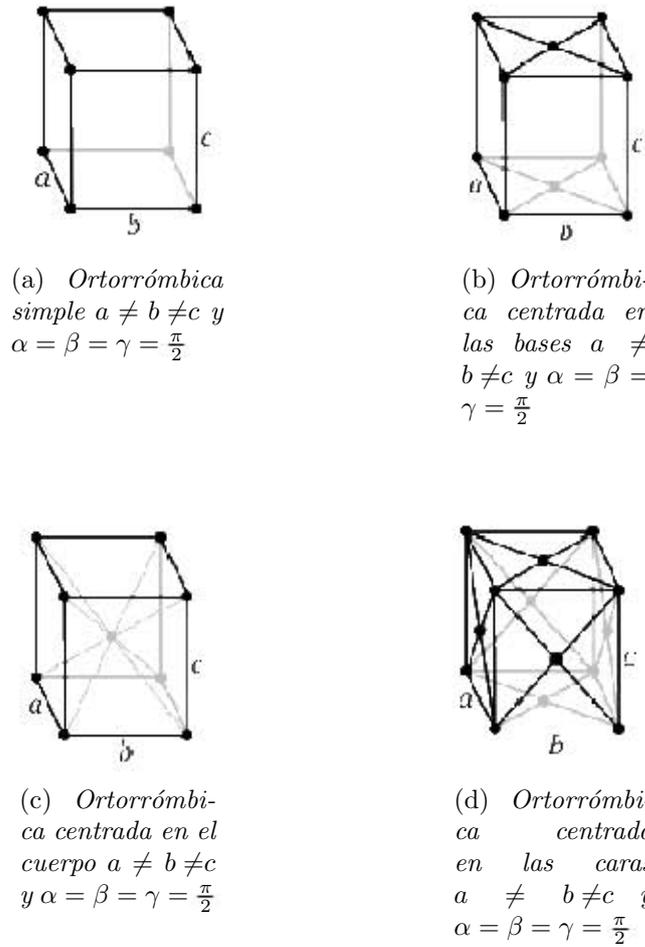


Figura 1.5: *Redes de Bravais del tercer sistema de ejes cristalinos.*

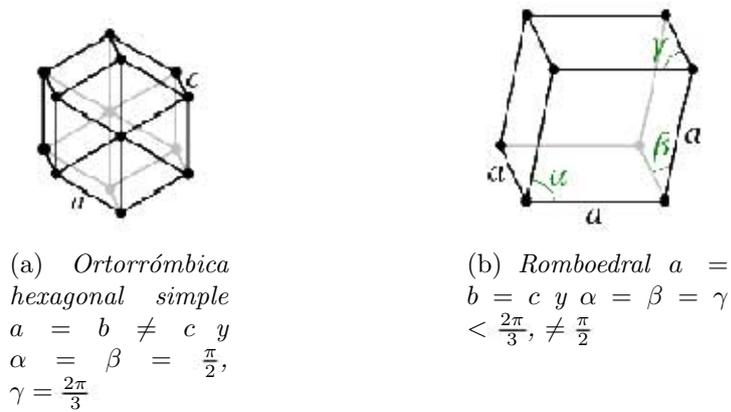


Figura 1.6: *Redes de Bravais del cuarto y quinto sistema de ejes cristalinos.*

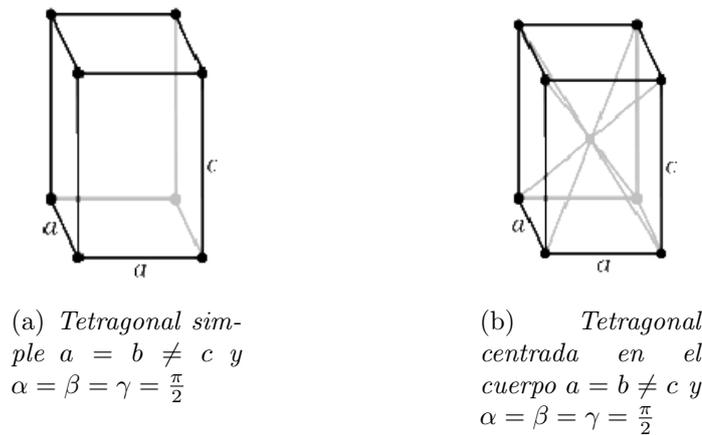


Figura 1.7: Redes de Bravais del sexto sistema de ejes cristalinos.

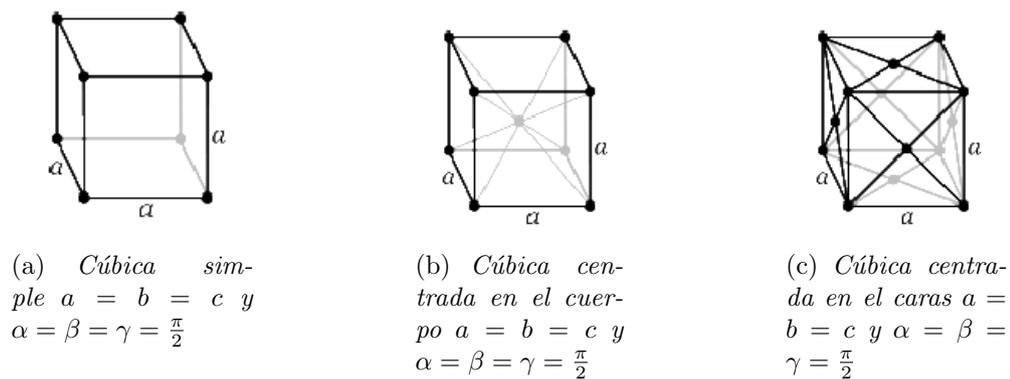


Figura 1.8: Redes de Bravais del séptimo sistema de ejes cristalinos.

1.1.4. Modelos atómicos y bandas de energía en los sólidos

Un modelo simplificado de un diagrama de energía de dos bandas separadas en un sólido se muestra en la (figura 1.9) [2]. La banda prohibida o gap (E_g) es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda inferior y el más elevado de la banda superior. La transición óptica interbanda puede ser posible, si las reglas de selección entre ellas lo permiten. La banda inferior es llamada banda de valencia y la banda superior es llamada banda de conducción. Mientras que el punto más bajo de la banda de conducción se le denomina borde de la banda de conducción; el punto más elevado de la banda de valencia se le denomina borde de la banda de valencia.

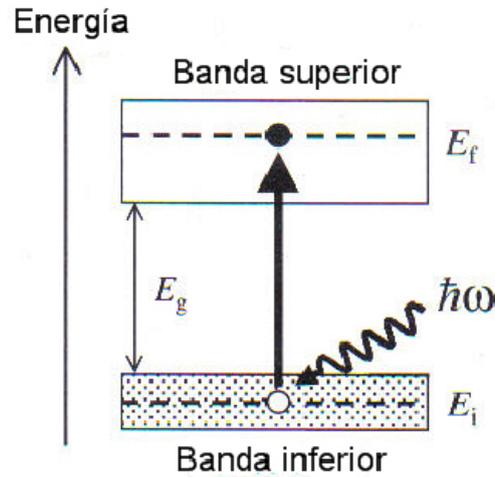


Figura 1.9: Diagrama de energía de dos bandas separadas en un sólido.

Aplicando la ley de la conservación de energía a la transición interbanda de la (figura 1.9), se observa que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

Donde E_i es la energía del electrón en la banda de valencia, E_f es la energía del estado final en la banda de conducción y $\hbar\omega$ es la energía del fotón. Como hay un rango continuo de estados de energía dentro de las bandas de valencia y conducción, las transiciones interbanda pueden ser posibles a través de un rango continuo de frecuencias. Este rango de frecuencias es determinado por los límites de las bandas de valencia y de conducción.

La diferencia de energía ($E_f - E_i$) es (E_g). Esto implica que la absorción muestra un comportamiento umbral: las transiciones interbanda no serán posibles a menos que $\hbar\omega > E_g$. Las transiciones interbanda, por tanto, dan lugar a un espectro continuo de absorción del umbral de energía más baja en E_g a un valor más alto establecido por los límite extremos de las bandas que participan. En el proceso de absorción indirecta el ancho de energía mínima de la banda gap en la estructura de bandas involucra la existencia de electrones y huecos separados por un valor de vector de magnitud k .

1.1.5. Espacio recíproco

Al estudiar procesos ópticos en los cristales, se trabaja con ondas electromagnéticas, por tanto, es útil describirlas en términos del número de onda k en el espacio recíproco, \vec{k} es

representado como un vector de onda, cuya magnitud está relacionada con la longitud de onda por la ecuación [2]:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La dirección de \vec{k} es la misma que la velocidad v , por lo tanto, en un sólido \vec{k} representa el momento de los electrones en el espacio recíproco y es una manifestación de la periodicidad del cristal. El diagrama de un sólido se representa en un espacio E vs k y su relación en el espacio recíproco es parabólica para un electrón libre.

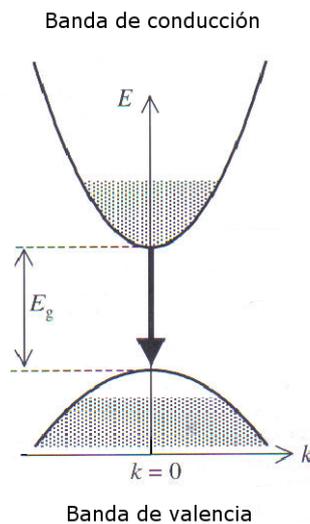


Figura 1.10: Representación parabólica de las bandas de valencia y conducción en el espacio recíproco.

1.1.6. Modelo del electrón casi libre

El movimiento de electrones y hoyos libres está determinado por la relación conocida como relación de dispersión E vs k del sólido. Si los electrones son completamente libres sólo tienen energía cinética, en este caso la dispersión E vs k esta dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

Donde $p = \frac{h}{\lambda_e} = \hbar k$ es el momento del electrón y λ_e es la longitud de onda de de Broglie del electrón. En un sólido esta relación de dispersión E vs k está modificada, porque los electrones no son realmente libres. Cada átomo posee un cierto número de electrones de valencia. Estos son los electrones en las órbitas atómicas más externas que determinan las propiedades químicas.

1.1.7. Dopantes en cristales

Los modelos anteriores sirven para cristales perfectos, pero también existen defectos en los cristales, llamados puntuales que son un cambio localizado únicamente en una posición atómica y sus átomos vecinos, entre estos defectos se encuentran (figura 1.11) [3]:

- a) Vacancias se producen cuando falta un átomo en un sitio normal.
- b) Cuando un átomo ocupa posiciones que no son ocupadas por ningún otro átomo se dice que se encuentra en una posición intersticial.
- c) Defectos sustitucionales que se crean cuando se reemplaza un átomo por otro de un tipo distinto, si el tamaño del átomo es chico la red circundante se puede contraer.
- d) Si el tamaño del átomo es grande la red circundante queda en tensión. Se puede encontrar el defecto sustitucional como un dopante agregado deliberadamente en el material.
- e) El defecto Frenkel es un par de defectos, intersticio-vacancia formado cuando un ión salta de un sitio normal de la red a un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia.
- f) Un defecto Schottky es un par de vacancias una de anión y una de catión de la red si se ha de preservar la neutralidad eléctrica del cristal.

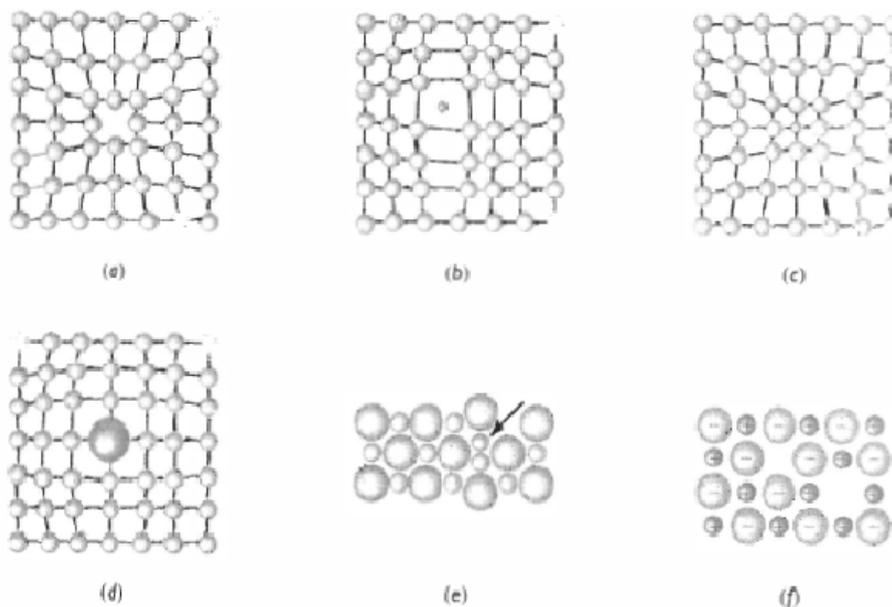


Figura 1.11: Defectos puntuales: (a) vacancia (b) pequeño átomo intersticial (c) átomo sustitucional chico (d) átomo sustitucional grande (e) defecto Frenkel y (f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes

Estos defectos alteran el esquema de bandas propuesto.

La (figura 1.12a) está relacionada con un cristal con dopaje tipo-n. En este caso, se introducen dopantes con electrones extra deliberadamente en un cristal mientras esta en crecimiento [2]. Los dopantes al tener en su capa de valencia electrones extra pueden ceder un electrón a otro átomo y caer en niveles donantes, justo debajo de la banda de conducción. Los estados electrónicos son llenados hasta niveles donantes. Los electrones en los niveles donantes pueden ser fácilmente excitados hacia la banda de conducción a temperatura ambiente, y las propiedades electrónicas para los materiales tipo-n están determinadas por estos electrones extrínsecos que aparecen por átomos de impureza.

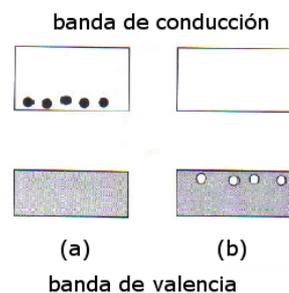


Figura 1.12: *Bandas de valencia y conducción en un semiconductor con dopantes, (a) semiconductor tipo-n y (b) semiconductor tipo-p.*

La (figura 1.12b), está relacionada con un cristal tipo-p. En este caso, se dopa al cristal con átomos que tienen una pérdida de un electrón por átomo, comparados a los átomos tetra-valentes que hacen el grueso del cristal, cada átomo dopante puede entonces aceptar un electrón de la banda de valencia, los niveles aceptores están justo por arriba de la banda de valencia, y los electrones pueden ser fácilmente excitados a estos estados vacíos a temperatura ambiente. Esto origina una población de hoyos libres en la banda de valencia que determina la conductividad eléctrica extrínseca de la muestra.

1.1.8. Procesos de absorción en los sólidos

Existen dos procesos de absorción óptica, el primero es llamado proceso de absorción óptica directa y el segundo proceso de absorción óptica indirecta. En el primer proceso, durante la transición un electrón brinca de una banda en energía más baja a una arriba absorbiendo un fotón. La creación de un electrón en el estado final implica un hueco en el estado inicial a veces se considera como la creación de un par electrón-hueco [1].

Otra distinción básica de estos dos procesos depende de la posición del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia en la zona del Brillouin, que se muestra en un diagrama de un sólido E vs k [2].

La transición óptica directa ocurre en el centro de una zona donde $k = 0$. En una transición indirecta, sin embargo, la banda de mínima conducción no ocurre en $k = 0$, pero bastante cerca de algún otro valor de k que es usualmente una zona cerca del borde o cerca de él.

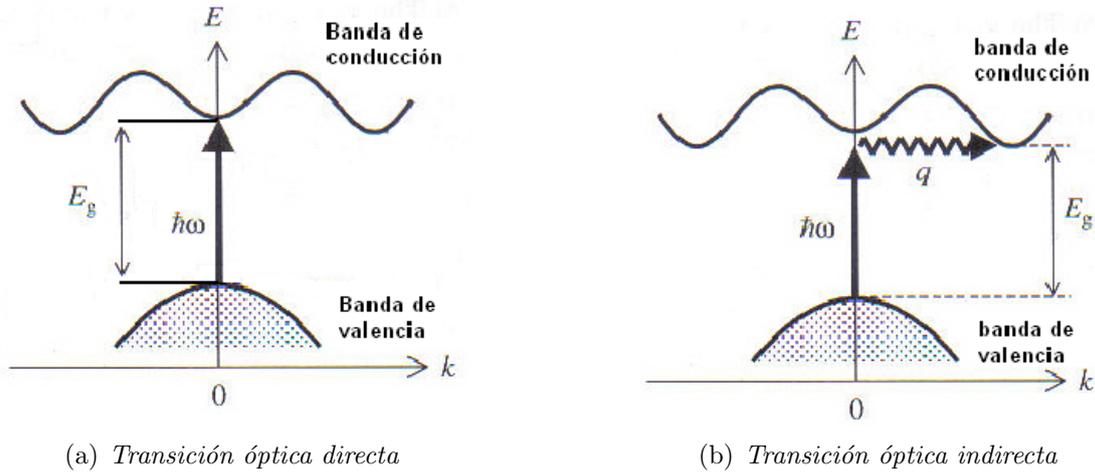


Figura 1.13: Muestra las transiciones interbanda en sólidos.

En (1.13 a) se representa el punto inferior de la banda de conducción en el mismo valor de k que el punto más elevado de la banda de valencia con un transición óptica directa vertical sin ningún cambio significativo de k , ya que el fotón absorbido tiene un vector de onda muy pequeño. La frecuencia umbral ω para absorción mediante la transición directa determina la banda prohibida de energía $E_g = \hbar\omega$.

En (1.13 b) se involucra tanto un fotón como un fonón porque los bordes de las bandas de conducción y de valencia están ampliamente separadas en el espacio k , por tanto, la energía umbral es mayor que la verdadera banda gap.

Por lo antes mencionado para la espectroscopía óptica, la energía de la banda gap en un proceso de absorción es:

$$E_g = \hbar\omega \quad (1.1)$$

pero $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ y $\omega = 2\pi\nu$

$$\Rightarrow E_g = h\nu \quad (1.2)$$

pero $\nu = \frac{c}{\lambda}$ entonces:

$$\Rightarrow E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

con $h=4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$, $c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$ y λ en nm implica que la energía del gap en electronvolts esta dada por:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.4)$$

1.2. Importancia del Niobato de Litio (LiNbO_3)

El estudio de las propiedades ópticas del Niobato de Litio LiNbO_3 es de importancia [4], ya que es un material dieléctrico hecho por el hombre que no existe en la naturaleza. Primero se descubrió como ferroeléctrico y es ahora uno de los ampliamente usados en materiales electro-ópticos. Este material ferroeléctrico tiene propiedades físicas como piezoeléctrico, coeficientes fotoelásticos, es naturalmente birrefringente, manifiesta un muy fuerte efecto fotovoltaico, etc.

Las propiedades físicas del niobato de litio son ampliamente usadas, tales como, transductores de onda acústica, filtros acústicos, moduladores de amplitud óptica, moduladores de fase óptica, entre otros usos. Además, el material tiene un alto potencial para ser utilizado en aplicaciones de óptica no lineal. Para que el material pueda ser utilizado en dichas aplicaciones, depende fundamentalmente de la presencia o ausencia de defectos específicos.

1.3. Dopantes en el cristal de LiNbO_3

Cuando se crece un cristal de niobato de litio, usualmente presenta una gran deficiencia de Li^+ en la composición congruente y por lo tanto contiene una gran cantidad de defectos intrínsecos, tales como vacancias de litio Li^+ y antisitios de litio V_{Li} , producidos para conservar la neutralidad de carga.

Como consecuencia, el cristal de LiNbO_3 [5] es un anfitrión para la incorporación de dopantes tal como una tierra rara, relativamente en grandes concentraciones. También se sabe que los dopantes pueden cambiar significativamente las propiedades físicas del LiNbO_3 .

La importancia del magnesio Mg^{2+} como dopante deriva de su aplicación óptica en el LiNbO_3 y que el daño óptico (efecto fotorrefractivo) el cual es reducido en crecimientos simples a partir de un fundido de solución congruente. Un valor relativamente grande de Mg^{2+} podría entonces ayudar a construir dispositivos ópticos, en los cuales los frentes de onda de la luz no están distorsionados por el efecto fotorrefractivo.

1.4. Estudio de los dopantes de Mg^{2+} y Nd^{3+} en cristales de $LiNbO_3$

Las propiedades físicas de los materiales pueden ser modificadas incorporando iones dopantes. Uno de los problemas que se estudia actualmente, es el efecto de la competencia que existe en la ocupación de sitios posibles de dopantes dentro de la estructura cristalina. Este efecto está relacionado con la respuesta óptica lineal y no lineal del $LiNbO_3$.

En los cristales de $LiNbO_3$ dopados con magnesio Mg^{2+} y neodimio Nd^{3+} se estudiará la posible distribución de estos dopantes en el borde de absorción del sistema cristalino. Por tanto, el ion ópticamente activo, Nd^{3+} compite con el ion ópticamente inerte Mg^{2+} en la ocupación de sitios de litio y niobio, haciendo una caracterización óptica como función de la cantidad de magnesio que se introduce en la estructura cristalina, en las regiones ultra violeta, visible e infrarroja.

En esta tesis se afirma que en los cristales de niobato de litio ($LiNbO_3$) con iones dopantes de magnesio (Mg^{2+}) cuando es crecido en proporción congruente, el efecto de estos iones es disminuir los niveles de trampa producidos en el cristal congruente por su deficiencia en litio, haciendo tender al cristal de $LiNbO_3$ a un cristal estequiométrico, en el cual no hay deficiencia en Li^+ , hecho que se debe observar en el borde de absorción del mismo.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO

2.1. Estructura del LiNbO_3

El LiNbO_3 es representado por una celda unitaria trigonal, también conocida como romboedral, en el estado ferroeléctrico los ambientes de Li^+ y el Nb^{5+} son similares (figura 2.1) ambos iones están relacionados por octaedros distorsionados de seis iones O^{2-} .

La estructura de LiNbO_3 en la fase ferroeléctrica, indica la presencia de planos que contienen triángulos de iones O^{2-} . Los cationes situados entre estos planos, Nb cerca del centro de un octaedro y el Li más alejado del centro. Debido a la similitud de los ambientes del Li^+ y el Nb^{5+} y a que el enlace $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$ es más fuerte que $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$; el niobato de litio tiene una tendencia a la no estequiometría [6].

En la(figura 2.1), se muestran arreglos octaedrales entrelazados de iones oxígeno, mismos que se repiten a lo largo de la estructura del cristal. Cada uno de estos arreglos está definido por el ion (o vacante) que ocupa el centro del octaedro y que se encuentra a lo largo del eje c , en el orden: Litio, vacante (octaedro vacío), niobio, litio, vacante, niobio, litio, etc., cada uno separado por planos de iones de oxígeno.

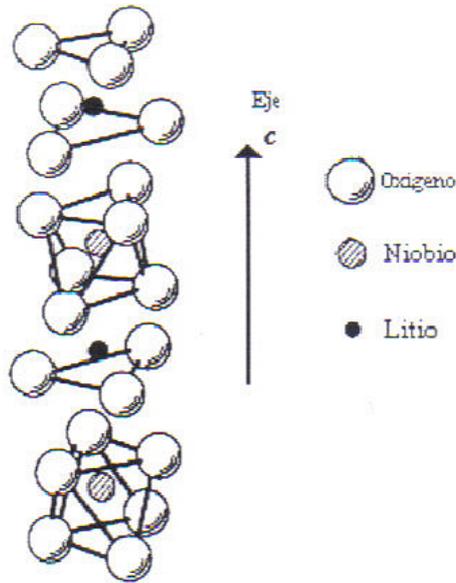


Figura 2.1: Muestra la estructura del LiNbO_3 .

El material es estequiométrico si el sitio de Li es 100% ocupado por Li, el sitio de Nb es 100% ocupado por Nb, y los sitios de oxígeno (O) son ocupados por O, es decir, hay una igual distribución de carga por todo el cristal.

El LiNbO_3 como generalmente es usado en aplicaciones, es crecido de un material fundido en solución congruente con $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}=0.942$, es decir, a esta composición el cristal tiene la misma razón $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}$ como el fundido. Entonces $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}$ también es homogénea por todo el cristal. La fórmula química para un cristal congruente es representada por $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}]\text{Nb}_{1-5x}\text{O}_3$ indicando que el Li no está en el 5.9% estos sitios son llenados por iones de Nb conduciendo a defectos antisitio Nb_{Li}^4 . La compensación de carga es lograda por un número correspondiente 4.7%, de vacantes Nb. El primer paréntesis representa a los iones localizados en los sitios de litio y el segundo a los iones localizados en los sitios de Nb, por lo que Nb_{5x} representa el porcentaje de iones Nb^{5+} que ocupan sitios de Li.

El niobato de litio no está completamente caracterizado por la fórmula LiNbO_3 debido a que hay una gran desviación en la composición estequiométrica, descrita por la razón $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}$ o Li_2O y Nb_2O_5 .

Los defectos en la estructura del niobato de litio, son los responsables de la desviación en el valor estequiométrico de la razón $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}$, estos no son conocidos realmente, los modelos propuestos tienen en común lo siguiente [7]:

- a) Las desviaciones en la razón $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}=1$ son solamente del lado con deficiencia de litio.
- b) Debe existir un mecanismo de compensación de carga debido a la deficiencia de litio.

c) A altas temperaturas se da, un intercambio de oxígeno con el ambiente.

d) Grandes desviaciones en la razón $\frac{[Li]}{[Nb]}=1$ ocurren y son energéticamente favorecidas.

Los defectos intrínsecos o estructurales son aquellos relacionados a la red cristalina anfitriona. Particularmente importante, son los defectos no estequiométricos que acomodan las desviaciones de estequiometría nominal en la congruente y a una menor extensión en los cristales cerca de la estequiometría. Esto se muestra en la (figura 2.2) [8] donde el borde de absorción de un cristal congruente de LiNbO_3 (con defectos estructurales) al agregarle impurezas de Mg^{2+} (defectos no estequiométricos) muestra un desplazamiento de pocos nanómetros hacia longitudes de onda más cortas con respecto al cristal de LiNbO_3 congruente tendiendo el borde de absorción hacia el correspondiente cristal nominalmente estequiométrico.

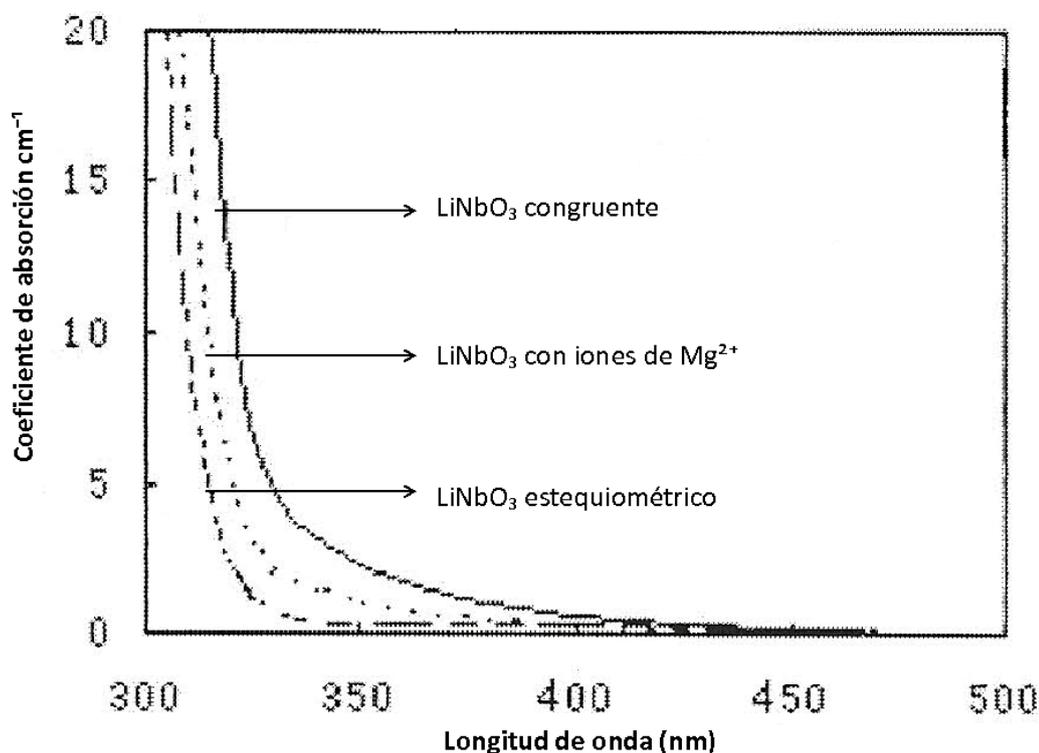


Figura 2.2: Muestra el borde de absorción para tres cristales estequiométrico, congruente y con defectos de Mg .

Dos modelos básicos han sido propuestos e investigados [10], en ambos modelos es generalmente aceptado que la deficiencia de Li^+ es compensado por un cierto número de iones Nb^{5+} localizados en sitios de Li^+ , los llamados antisitios Nb_{Li} .

En el primer modelo, la compensación de carga es a costa de vacancias de Nb (V_{Nb}). Por lo tanto los defectos de estequiometría son: Nb_{Li} (4.6 %) y V_{Nb} (3.7 %). En el segundo modelo, la compensación de carga es por vacancias de Li , V_{Li} , y los defectos de no estequiometría son ahora: Nb_{Li} (3.7 %) y V_{Li} (0.9 %).

Hay evidencia de dos sitios de Li^+ diferentes, ellos probablemente corresponden a iones en sitios regulares de Li^+ y por otro lado a iones de Li^+ en octaedros Nb^{5+} (figura 2.3), que ocasiona un aumento para un reordenamiento local de secuencias de catión a lo largo del eje c [10].

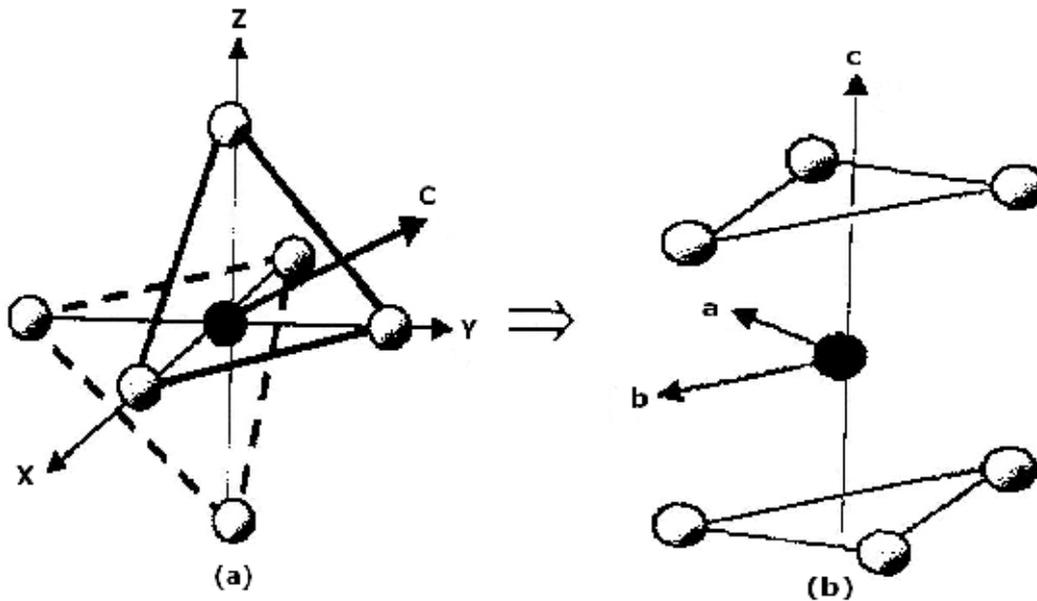


Figura 2.3: (a) Iones del campo cristalino octaédrico agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c . (b) Ejes trigonales a , b , c .

2.2. Neodimio tierra rara trivalente como dopante

Los lantánidos o también llamados tierras raras, son un grupo de elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica y se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos [10].

Esta serie de los lantánidos de configuración electrónica $[Xe]6s^24f^{n+1}$ cuando están ionizados trivalentemente, los electrones dan términos del tipo f con estado base $[Xe]4f^n$.

La regla de selección de Laporte, prohíbe las transiciones tipo f del neodimio, ya que su momento angular es $\Delta l = \pm 3$, es decir, la **probabilidad de transición dipolar eléctrica** entre estados $n l m$ y $n' l' m'$ esta dada por:

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* x \Psi_{nlm} dv$$

Se prueba que la probabilidad de transición es $\neq 0$ si $\Delta l \neq 0$.

Donde $n = 1, 2, 3, \dots$ (número cuántico principal)

$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ (momento angular)

$m = -l, \dots, +l$ (número cuántico magnético)

De tal modo que para el neodimio la probabilidad de transición es cero, por lo tanto es prohibida por Laporte. Sin embargo en algunas circunstancias puede haber transiciones que violan la regla de selección, entonces esta regla no prohíbe absolutamente transiciones que la violan, sólo que las hace improbables [9].

Por lo tanto, pueden ocurrir transiciones intraconfiguracionales, es decir, entre términos de multiplete de la misma configuración, pero transiciones a configuraciones de tipo $4f^{n+1}5d^1$, no son muy frecuentes y ocurren solamente en algunos iones divalentes. Estas últimas son muy influenciadas por la red y se les llama bandas por su ancho medio de energía. Las transiciones I, en general son líneas y la posición en energía cuando está el ión en un cristal varía poco de una red a otra. Lo que cambia de una red a otra es la intensidad, ya que la red cristalina mezcla estados en presencia de luz.

Las propiedades ópticas del neodimio se pueden estudiar con los términos correspondientes entre los electrones f , por ejemplo, el Nd^{3+} , en su capa f tiene la siguiente configuración $5s^2 4f^4$, ionizando al neodimio en la capa f quedan sólo tres electrones y la configuración para esa capa es ahora $4f^3$.

La espectroscopía define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico total L , la cual se denota:

$$L: 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$$

Denominación del estado: S P D F G H I

La suma de todos los momentos angulares $L = \sum l$ y de espín $S = \sum s$ dan lugar a los términos $^{2s+1}L_J$ con $2s + 1$ la multiplicidad de espín y $J = L + S$ cantidad de momento angular total.

Para tres electrones en la capa f y con las fórmulas antes mencionadas se obtienen los siguientes términos:

$s = 1 + 1/2 = 3/2$ con multiplicidad de espín $2(3/2) + 1 = 4$ se genera un cuádruplete

con momento angular total $L = 6$ y momento angular total $J = 15/2, 13/2, 11/2$ y $9/2$

respectivamente, por lo tanto, se forman los siguientes términos:

$${}^4\mathbf{I}_{15/2}, {}^4\mathbf{I}_{13/2}, {}^4\mathbf{I}_{11/2} \text{ y } {}^4\mathbf{I}_{9/2}.$$

Donde el estado base es ${}^4\mathbf{I}_{9/2}$ ya que es el estado con mínima energía.

Estas transiciones entre términos excitados y los términos del estado base, se presentan en los llamados Diagramas de Dieke (figura 2.4) obtenidos para tierras raras trivalentes.

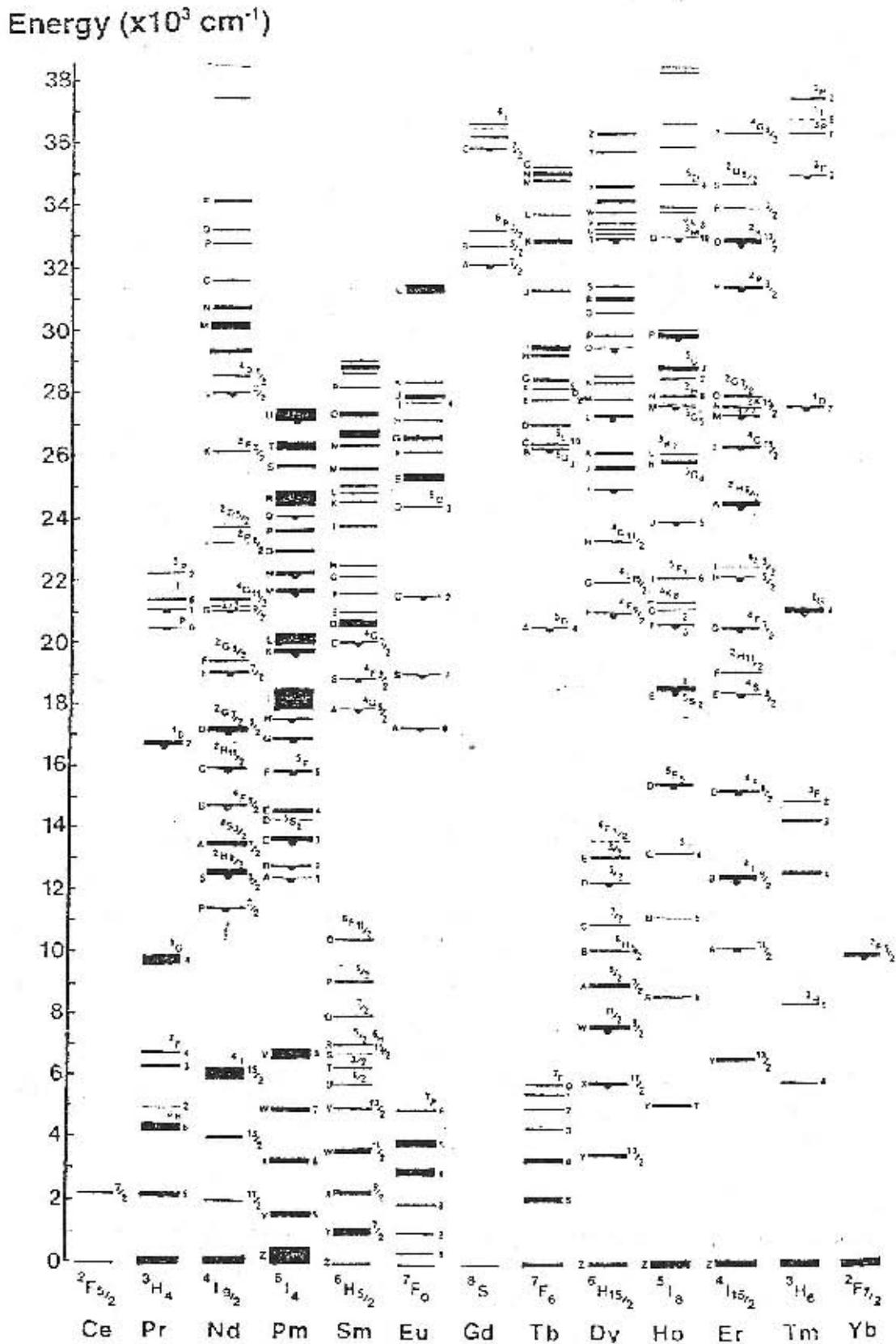


Figura 2.4: Diagramas de Dieke para Tierras Raras Trivalentes.

Como un ejemplo de la respuesta óptica de un ion de tierra rara se presenta en la (figura 2.5) [5] muestra los espectros de absorción para el ión Nd^{3+} en un cristal conocido como BSO y para el Nd^{3+} en un sistema polimérico policristalino llamado polimetilmetacrilato (pmma), del mismo modo se señalan las transiciones de energía que ocurren desde el estado base $^4\text{I}_{9/2}$ del ion Nd^{3+} . La estructura de cada multiplete espín-órbita (desdoblamiento Stark) debido al campo cristalino se nota para el cristal y no para el polímero, además las posiciones de cada multiplete son similares.

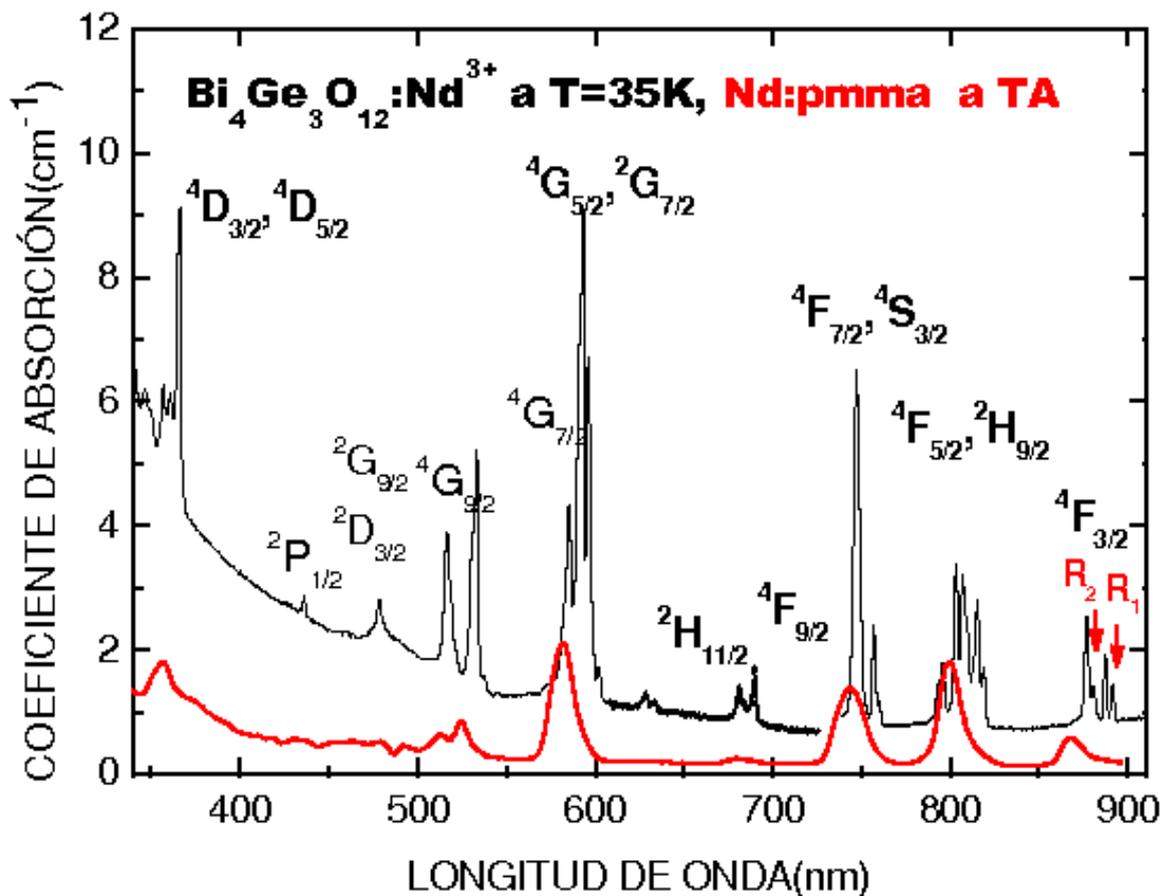


Figura 2.5: Transiciones del espectro de absorción para el ion Nd^{3+} trivalente en un monocristal de BSO y en un sistema polimérico policristalino (pmma).

2.3. Orbitales Moleculares

En la teoría de orbitales moleculares [11], los orbitales s , p y d en los átomos aislados, para los cuales corresponde el número de momento angular cuántico l de 0, 1, 2, respectivamente, son reemplazados por los orbitales moleculares σ , π , δ . Estos orbitales corresponden a la componente de momento angular sobre el eje molecular, dado en unidades de \hbar con $\lambda = 0$,

1, 2, respectivamente. Cuando $\lambda = 0$ ó (σ), corresponde a la distribución de carga distribuida simétricamente sobre el enlace molecular. (Similar al átomo libre cuando $l=0$, el cual da una distribución de carga esférica 1s sobre el núcleo).

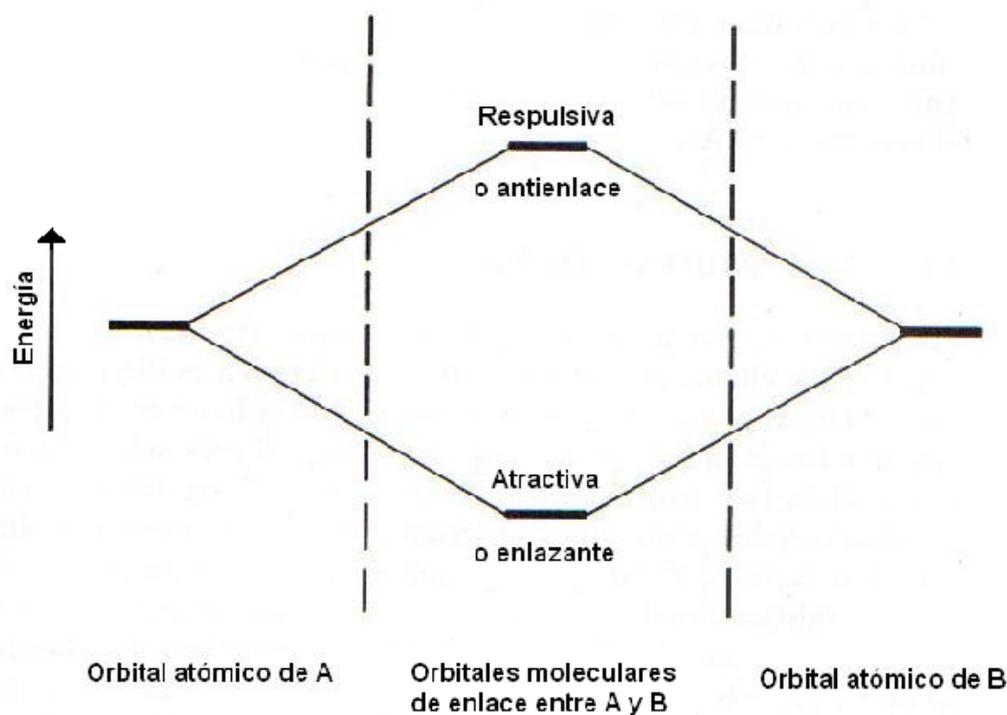


Figura 2.6: Formación de dos orbitales moleculares de el co-enlace de dos orbitales atómicos en átomos A y B.

El enlace formado del uso de estos orbitales σ entonces es simétrico sobre el eje del enlace. Cuando $\lambda = 1$, se obtiene un orbital π , en el cuál la distribución de carga está concentrada arriba y por debajo del eje internuclear (figuras 2.6 y 2.7).

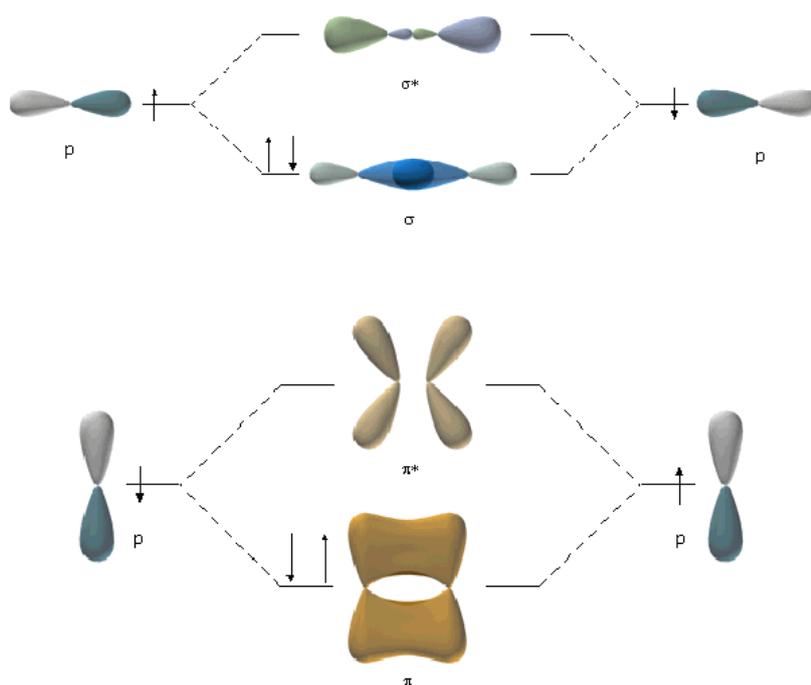


Figura 2.7: Simetría de la distribución de carga para los enlaces σ y π .

Dos orbitales atómicos, uno de cada átomo enlazado, cuyas energías son comparables en valor y poseen una gran cantidad de traslape, se juntan para formar dos orbitales moleculares. Uno de estos orbitales moleculares es menor en energía que los orbitales atómicos a partir de los cuales fue formado y, por lo tanto, da lugar a un estado atractivo. El otro orbital molecular es más mayor en energía y, por lo tanto, da lugar a un estado repulsivo. Este orbital molecular de energía mayor es llamado orbital antienlace, porque los electrones situados en este tipo de orbital disminuyen la estabilidad del enlace. Los orbitales antienlace son representados por asteriscos superíndice. El orbital molecular de energía más baja es llamado el orbital de enlace, porque los electrones situados en este tipo de orbital incrementan la estabilidad del enlace.

La ocurrencia de niveles de defectos en los materiales del tipo donante (cercano a la banda de conducción) o de tipo aceptor (cercano a la banda de valencia); es la causante de los defectos de borde observados en la absorción óptica de los materiales y ocurren si las impurezas tienen una distribución electrónica diferente a la del material.

El modelo de enlaces se usará para describir el desdoblamiento de los niveles de energía de impurezas en el sólido, debido a la introducción de impurezas diferentes en el material, de tal modo, que los estados “aceptores” del borde se desdoblaron introduciéndose a la banda de valencia, permitiendo la disminución de niveles de energía intrínsecos del sistema no estequiométrico.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. CRECIMIENTO DE CRISTALES

3.1.1. Método de Czochralski

Para el estudio de propiedades ópticas o en general de las propiedades básicas de los cristales se requiere que los materiales a estudiar tengan un proceso de preparación adecuado.

El método más utilizado para obtener niobato de litio cristalino LiNbO_3 es el método de Czochralski, el cual consiste en depositar el LiNbO_3 que se encuentra en fase sólida (polvo) en un crisol de platino, posteriormente se introduce el material en un horno para ser fundido a una temperatura de $1265\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Al LiNbO_3 y en general a cualquier material se le puede agregar dopantes en el fundente y ser incorporados durante el crecimiento del cristal.

Cuando el material [12] está fundido se pone en contacto con él por movimiento vertical un cristal de alta calidad llamado semilla del mismo material del que se hará el cristal, una pequeña parte de la semilla se disuelve al hacer contacto con el fundido, también la semilla debe girar para reducir los gradientes de temperatura en el líquido, posteriormente la semilla se sube muy lentamente, manteniendo la interfase ligeramente arriba del nivel del líquido, entonces el cristal comienza a crecer con el material que se adhiere, formándose un cristal con la misma orientación cristalina de la semilla (figura 3.1).

El diámetro constante del cristal se logra controlando la velocidad de tiro y el gradiente de temperatura.

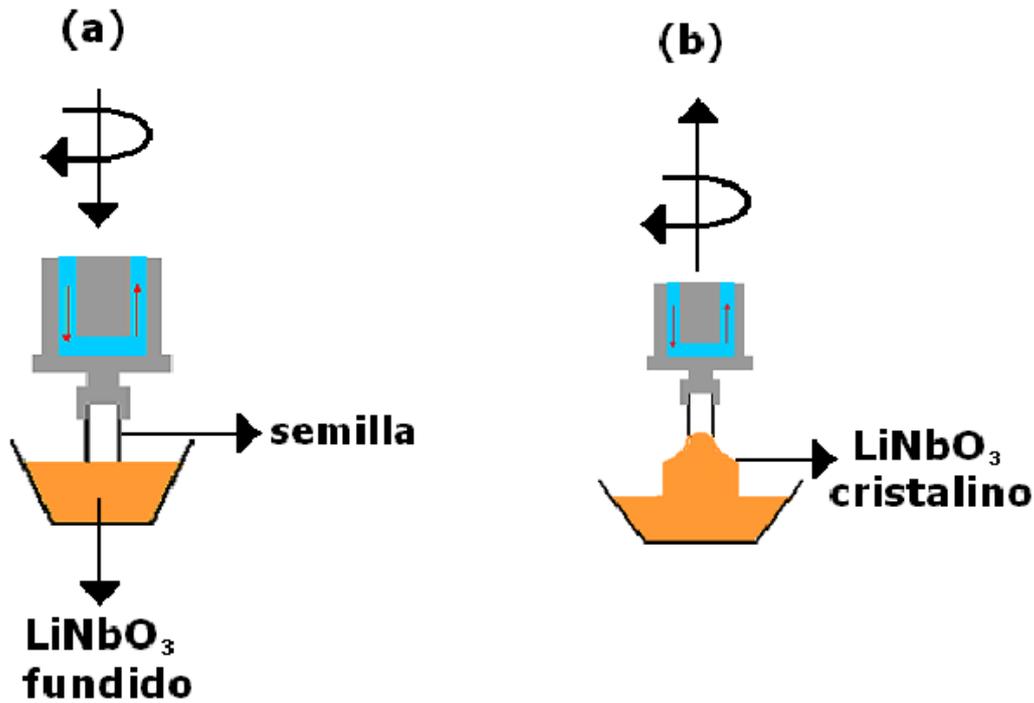


Figura 3.1: (a) Contacto de la semilla con el material fundido. (b) Tiramiento.

3.1.2. Cálculo de concentraciones

Para realizar esta tesis se crecieron dos cristales de niobato de litio LiNbO_3 con dopantes de óxido de magnesio (MgO) y óxido neodimio (Nd_2O_3), cuyas concentraciones fueron en 3% y 5% para el Mg^{2+} y 0.5% para el segundo dopante Nd^{3+} . Es decir, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(3\%) \text{Nd}(0.5\%)$ y $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(5\%) \text{Nd}(0.5\%)$ respectivamente.

El cálculo de las concentraciones se basa, en conocer primero el peso molar (un mol) de las sustancias con las que se desea impurificar el cristal.

Tabla 3.1: Muestra el peso molar en $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ del LiNbO_3 , MgO y Nd_2O_3 .

Sustancia	Peso molar ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)
LiNbO_3	147.85
MgO	40.301
Nd_2O_3	336.46

Conociendo los pesos molares en (g/mol) de cada sustancia se realiza el cálculo de los porcentajes en gramos mol para cada sustancia, por ejemplo, para un cristal de LiNbO_3 dopado con $\text{Mg}(3\%)$ y $\text{Nd}(0.5\%)$, se debe tener una concentración de niobato de litio de 96.5%, convirtiendo estos porcentajes a gramos mol (g/mol) para cada sustancia tenemos:

Tabla 3.2: Muestra el porcentaje del peso molar en $\frac{g}{mol}$ del $LiNbO_3$, MgO y Nd_2O_3 .

Sustancia	Porcentaje (%)	Peso molar ($\frac{g}{mol}$)
$LiNbO_3$	96.5	142.67
MgO	3.0	1.20
Nd_2O_3	0.5	1.68

Que da un total de 145.56 (g/mol), es decir, un mol de la mezcla.

Ahora para 70 g de mezcla que le caben al crisol, las concentraciones en gramos para las tres sustancias se calculan de la siguiente manera:

$$\frac{143,40 \frac{g}{mol}}{70gr} = \frac{142,67 \frac{g}{mol}}{LiNbO_3g}$$

Realizando el cálculo anterior para el Mg con 1.20 g/mol y Nd con 1.68 g/mol, se tiene que los pesos en gramos de las sustancias son:

Tabla 3.3: Muestra los valores de las concentraciones en gramos para un cristal de $LiNbO_3$: MgO (3 %).

Sustancia	Porcentaje (%)	Peso (g)
$LiNbO_3$	96.5	68.63
MgO	3.0	0.58
Nd_2O_3	0.5	0.80

Con el mismo procedimiento se calcularon las concentraciones en gramos para el $LiNbO_3$, Mg (5 %) y Nd (0.5 %), que se muestran en la siguiente tabla:

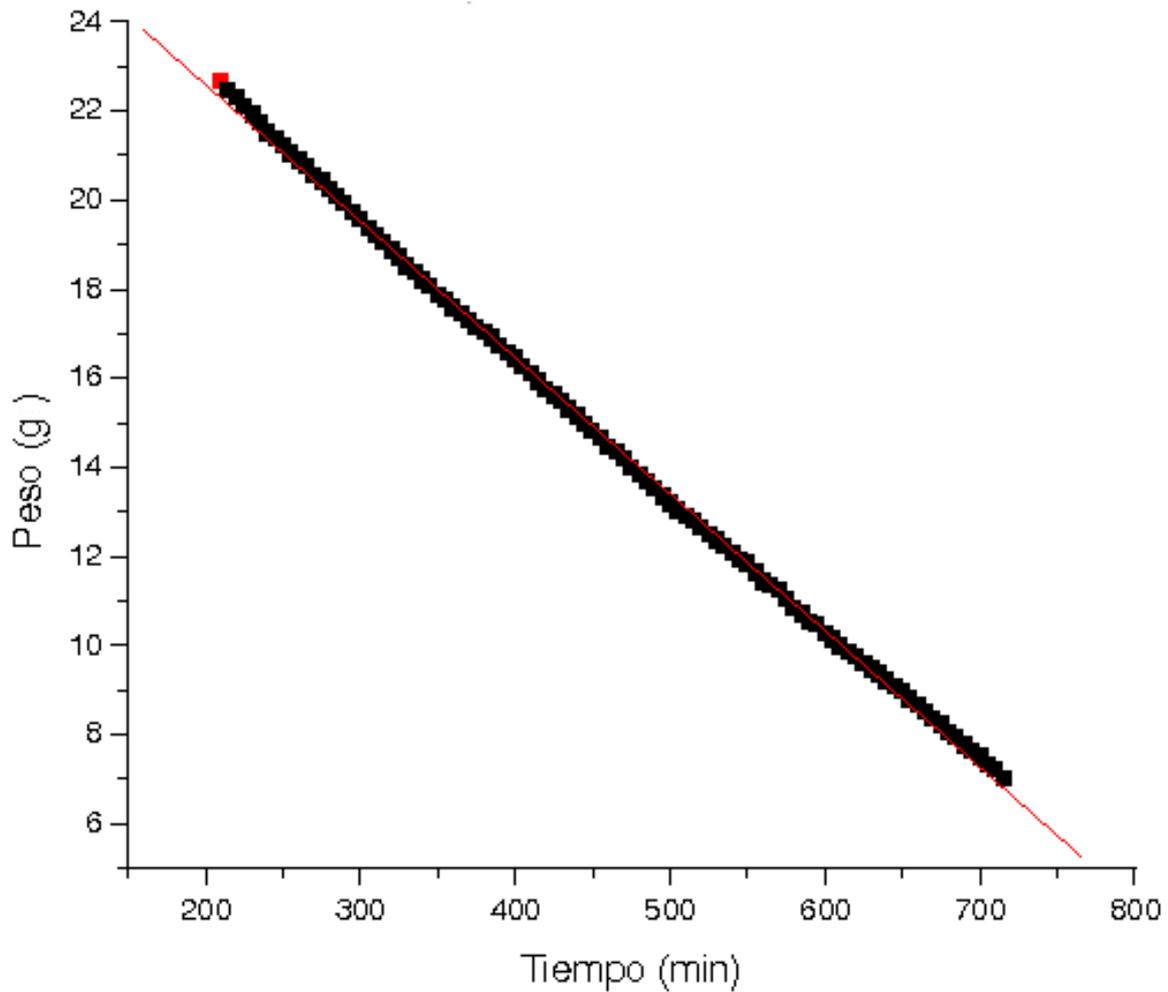
Tabla 3.4: Muestra los valores de las concentraciones en gramos para un cristal de $LiNbO_3$: MgO (5 %).

Sustancia	Peso molar ($\frac{g}{mol}$)	Porcentaje (%)	Peso (g)
$LiNbO_3$	139.71	94.5	68.19
MgO	2.01	5.0	0.98
Nd_2O_3	1.68	0.5	0.82

3.1.3. Cristales crecidos

Con el método antes explicado, se muestran a continuación los cristales de $LiNbO_3 : Mg(3\%) Nd(0.5\%)$ y $LiNbO_3 : Mg(5\%) Nd(0.5\%)$ (figuras 3.2b y 3.3b) crecidos en el horno del laboratorio, de igual manera, se muestran las gráficas del diámetro constante (figuras 3.2a y 3.3a), es decir, el control de peso ó derivada ($\Delta P_f - \Delta P_i$) con un control de temperatura.

Figura 3.2: Gráfica y cristal de $LiNbO_3 : Mg^{2+} (3\%)$ y $Nd^{3+} (0.5\%)$.

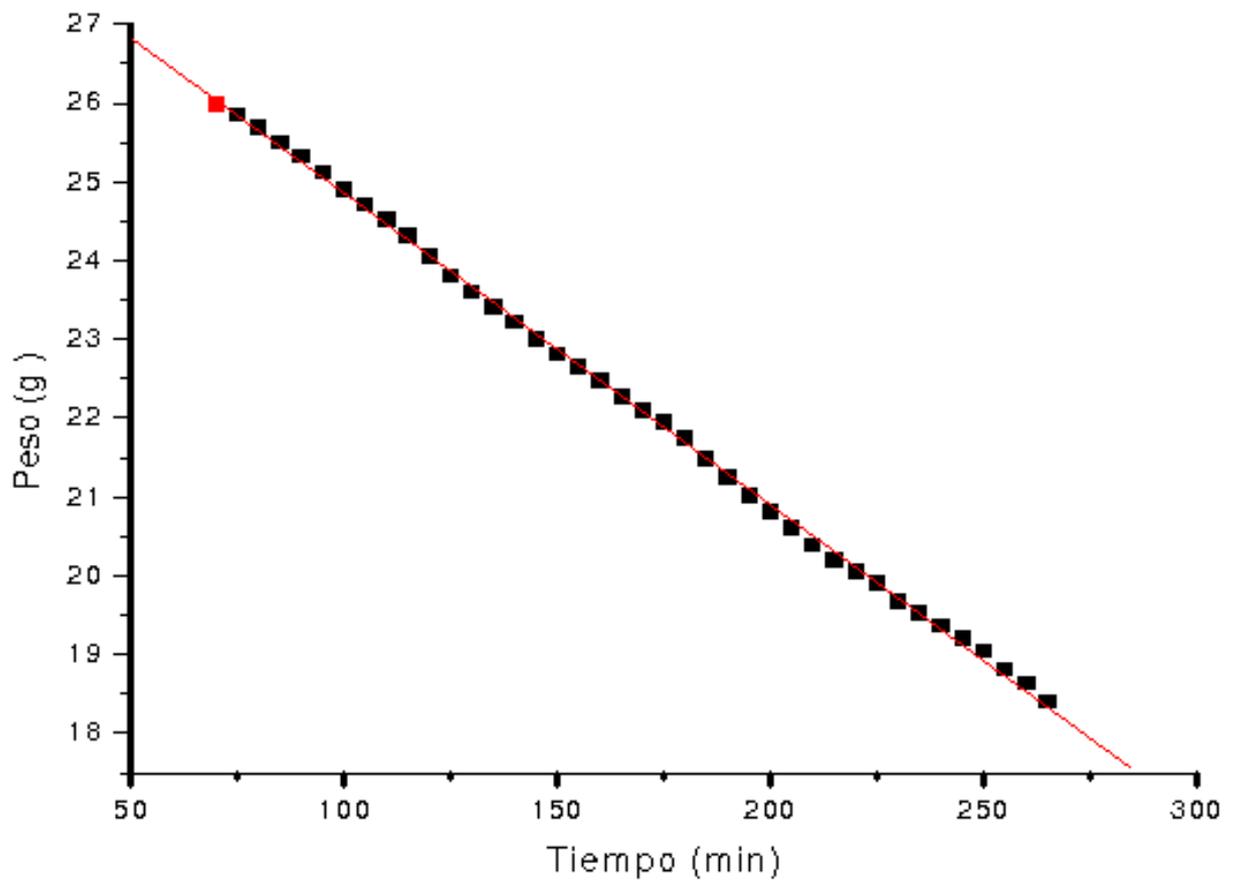


(a) Gráfica de control de peso.



(b) Foto del cristal crecido.

Figura 3.3: Gráfica y cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}^{2+}$ (5%) y Nd^{3+} (0.5%).



(a) Gráfica de control de peso.



(b) Foto del cristal crecido.

Antes de que los cristales sirvan para medidas de espectroscopía, deben pasar un proceso previo de cortado y pulido. Los cristales deben ser cortados en rodajas de aproximadamente 5mm de espesor y posteriormente ser pulidas, hasta que estén lo suficientemente transparentes, para que las rodajas ahora muestras, puedan ser utilizadas en análisis espectroscópicos.

3.2. Absorción óptica (Espectrofotometría)

El término espectroscopía se refiere al estudio y explicación de procesos luminiscentes, en particular los fotoluminiscentes: emisión fotónica debido a excitación fotónica, en el intervalo óptico de $(180\text{--}3500\text{nm})$, es decir, el espectro visible e infrarrojo (IR) cercano del espectro electromagnético.

Se puede medir la intensidad de la luz absorbida, (α, μ) , transmitida y reflejada por un material dieléctrico transparente, en general para muestras sólidas “láminas” de espesor d . Lo que se observa en los metales es la reflexión de la luz.

Como en casi todo arreglo experimental, lo que se obtiene al comparar la respuesta del sistema con la información recibida, son pistas para comprender las diversas interacciones en el sistema, siendo este sistema el LiNbO_3 con impurezas.

Los espectrofotómetro de absorción están diseñados para la obtención de espectros, dependiendo del detector existen dos tipos:

a) Fotomultiplicador: donde se realiza un barrido de la longitud de onda (λ) eligiendo una ventana de (1, 2 y 4 nm) dependiendo de qué tan monocromática se quiera la luz. Y se puede elegir una velocidad de barrido de la rejilla de 20 nm/min a 1000 nm/min.

b) Arreglo de diodos: donde se integran pulsos electrónicos dirigidos a cada diodo por el elemento dispersor.

Las magnitudes a medir en la espectrofotometría son:

Absortancia:

$$A = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha x}$$

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I$$

donde α es el coeficiente de absorción óptica y se mide en cm^{-1} .

Reflectancia:

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Transmitancia:

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

Por lo tanto $A + R + T = 1$ lo que implica conservación de energía.

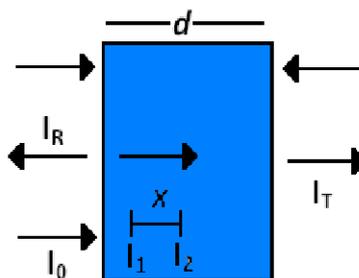


Figura 3.4: *Intensidades que intervienen en un espectrómetro.*

Una definición fundamental en los espectrofotómetros es la magnitud conocida como densidad óptica (OD) o absorbancia dada por:

$$OD = \log \frac{I_0}{I_T} = \log \frac{1}{T}$$

Un espectrofotómetro mide I_T y otra intensidad que le sirve para referencia de la intensidad incidente $I_0 = I_i$ ó $I_i = I_0(1 - R)^2$.

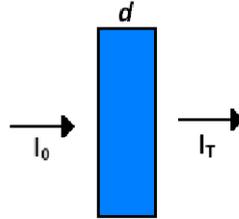


Figura 3.5: *Intensidad transmitida en un espectrómetro.*

Si se quiere conocer la intensidad transmitida se tiene que:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha d}$$

$$OD = \log \frac{I_0}{I_T} = \log e^{\alpha d}$$

Despejando el coeficiente de absorción se tiene que:

$$\alpha = \frac{(2,303) (OD)}{d}$$

donde OD es la densidad óptica y d el espesor de la muestra.

En este trabajo se estudiarán los espectros del borde de absorción para cristales con la misma concentración de Nd^{3+} pero distintas concentraciones de Mg^{2+} , es decir, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(3\%) \text{Nd}(0.5\%)$ y $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(5\%) \text{Nd}(0.5\%)$ crecidos en este trabajo, también para cristales con concentraciones de Mg^{2+} : 0%, 1% y 2%, así como $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(5\%) \text{Nd}(0\%)$, estos cristales fueron crecidos en trabajos previos en el laboratorio. Las distintas concentraciones de Mg^{2+} de los cristales se muestran en la (tabla 3.5).

Para obtener el coeficiente de absorción de las muestras, primero se midieron los espesores de las mismas, obteniendo los siguientes valores:

Tabla 3.5: *Muestra los valores de los espesores de las muestras sólidas.*

Muestra	Espesores (cm)
LiNbO ₃ congruente	0.120
Nd (0 %): Mg(5 %)	0.086
Nd(0.5 %): Mg(0 %)	0.095
Nd (0.5 %): Mg (1 %)	0.076
Nd (0.5 %): Mg (2 %)	0.081
Nd (0.5 %): Mg (3 %)	0.110
Nd (0.5 %): Mg (5 %)	0.059

Posteriormente se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras en el espectrofotómetro CARY de doble haz 500 de varian, después de obtener el espectro de absorción de algunas de ellas, los datos del espectro fueron graficados en el programa ORIGIN, realizando los calculos respectivos de multiplicar el eje (y) de las ordenas por (2.303) y dividir entre el respectivo espesor de las muestras para obtener la gráfica de (*Coficiente de absorción v.s Longitud de onda*).

Este mismo análisis se realizó con todas las muestras, las gráficas y sus resultados se presentan en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los Cristales

4.1.1. Efecto individual de los iones dopantes

En la (figura 4.1), se muestra el espectro de absorción de tres cristales de $LiNbO_3$, *congruente* ($LiNbO_3$), con iones dopantes de Mg^{2+} , es decir, Mg(5%):Nd(0%) y con iones dopantes de Nd^{3+} , es decir, Mg(0%):Nd(0.5%) respectivamente, para comprender como es que estos iones compiten de forma individual para ocupar los sitios faltantes de Li^+ en el material y como se refleja esta sustitución de iones dopantes en el borde de absorción del cristal, comparar con capítulo 2 [8].

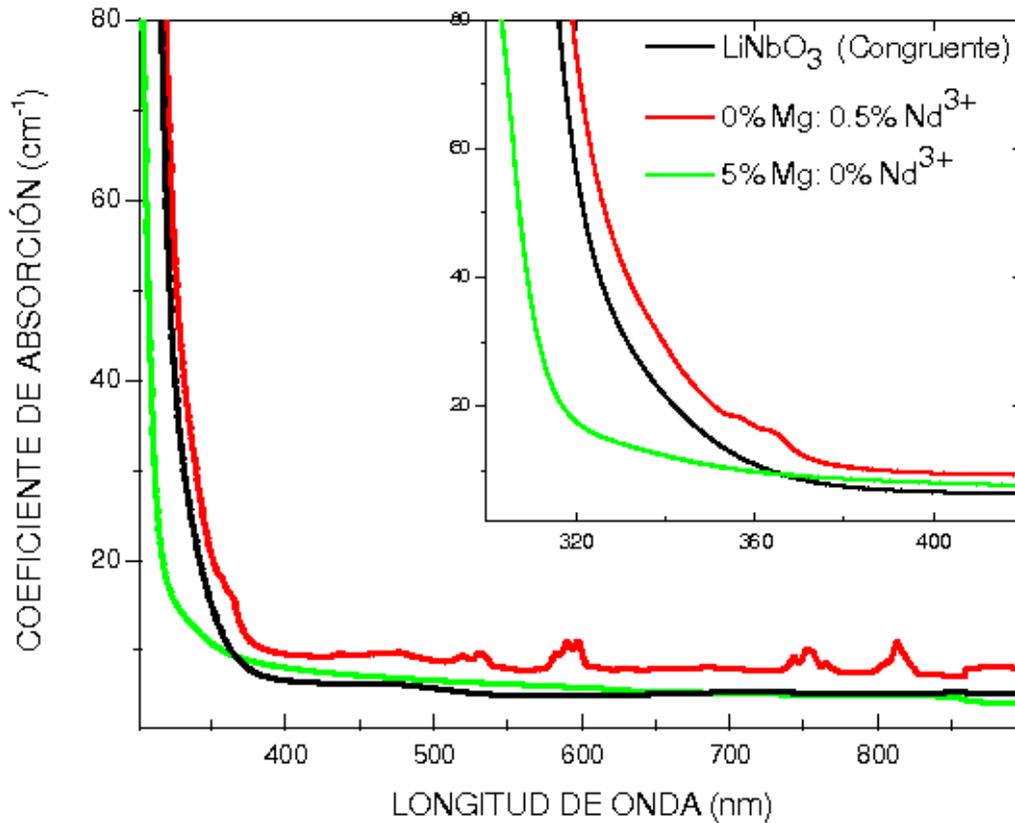


Figura 4.1: Muestra los bordes de absorción para un cristal de LiNbO_3 congruente, otro con iones dopantes de Mg^{2+} y por último con iones dopantes de Nd^{3+} .

Dado que el Mg^{2+} tiene un radio iónico de 0.57 \AA , este ion puede ocupar los sitios faltantes de Li^+ cuyo radio iónico de 0.59 \AA respectivamente, es decir, el radio iónico del Mg^{2+} es más cercano al radio iónico del Li^+ compitiendo en la ocupación de sitios faltantes con los iones de Nb^{5+} con radio iónico de 0.64 \AA , es decir, los antisitios de litio Nb_{Li} [13]. También se podría dar esta sustitución por valencias dado que el Mg^{2+} es divalente y tiene una valencia más cercana al Li^+ , este ion puede ocupar los sitios de Li^+ , si los sitios de Li^+ son ocupados ahora por el Mg^{2+} , estos defectos debidos a la presencia de magnesio en el material son los llamados defectos no estequiométricos que acomodan la red cristalina del material, tendiendo el borde de absorción hacia el cristal nominalmente estequiométrico (figura 4.1).

Este efecto se puede explicar de manera cualitativa a partir del modelo de enlaces moleculares, donde los niveles del ion dopante magnesio Mg^{2+} se desdoblan introduciéndose en la banda de valencia del material (LiNbO_3) y también a que el magnesio es buen compensador de carga eléctrica. El efecto es la perdida de niveles de defectos en la banda prohibida del material intrínsecos, por lo tanto, se tiende a un cristal estequiométrico.

Por otra parte, al incorporar iones dopantes de neodimio Nd^{3+} cuyo radio iónico es de 0.98 \AA en el cristal, estos iones pueden sustituir antisitios o sitios de Nb^{5+} con radio iónico de 0.64 \AA distorsionando la red cristalina del material, aumentando así los niveles de defectos del borde de absorción del material, como se muestra en la (figura 4.1).

Los iones dopantes de Mg^{2+} y Nd^{3+} ocasionan un cambio en la energía gap (E_g) del borde de absorción, el Mg^{2+} aumenta la energía del gap, ocasionando un corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más cortas lo que implica un menor número de niveles de defectos en el cristal tendiendo a la estequiometría del material, con respecto al cristal congruente. Mientras que Nd^{3+} disminuye la energía del gap ocasionando corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más grandes, lo que implica un mayor número de niveles de defecto en el material, con respecto al cristal congruente.

Ahora con el coeficiente de absorción óptica ($\alpha = 20\text{cm}^{-1}$) se mide la longitud de onda (λ) correspondiente de cada cristal y utilizando la ecuación (1.4) se obtienen las energías del borde de absorción de los cristales, estas energías se muestran en la (tabla 4.1).

Tabla 4.1: *Energías del borde de absorción para tres cristales congruente, con iones dopantes de Mg^{2+} y con iones dopantes de Nd^{3+} .*

Muestra	Energía (eV)
LiNbO ₃ o congruente	3.62
Nd (0.5 %): Mg (0 %)	3.57
Nd (0 %): Mg (5 %)	3.91

4.1.2. Efecto simultáneo de la introducción de iones dopantes

La (figura 4.2), muestra el efecto de introducir iones dopantes de Mg^{2+} en distintas concentraciones que van de 0% a 5% respectivamente, a excepción del 4% y con la misma concentración de Nd^{3+} , para comparar como se refleja este efecto de introducir dos iones dopantes distintos simultáneamente en el borde de absorción en los cristales de LiNbO₃, dicha comparación se hace con respecto al borde de absorción del cristal $0\%Mg^{2+}:0.5\%Nd^{3+}$, se observa el corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más cortas para los cristales cuyas concentraciones de Mg^{2+} van de 1% a 3%, lo que implica mayores energías en la banda prohibida, por lo que el material tiende hacia la estequiometría del cristal, las energías son calculadas con la ecuación (1.4) y el mismo procedimiento de la sección 4.1.1.

Para el cristal de $5\%Mg^{2+}:0.5\%Nd^{3+}$ el borde de absorción tiene un corrimiento hacia longitudes de onda mayores y la energía en la banda prohibida del cristal es menor, ver ecuación (1.4) con respecto al borde de absorción del cristal $0\%Mg^{2+}:0.5\%Nd^{3+}$, por lo que el cristal ya no tiende a la estequiometría, esto se debe a la saturación de las vacancias de Li^+ por la presencia de Mg^{2+} en grandes concentraciones, esta ion empieza entonces a ocupar sitios que distorsionan y aumentan los niveles de trampas en la banda prohibida del cristal, aumentando los defectos del borde de absorción.

La (tabla 4.2) muestra las energías del borde de absorción de cristales de LiNbO_3 doblemente dopados con Nd^{3+} y Mg^{2+} con el coeficiente de absorción óptica ($\alpha = 20\text{cm}^{-1}$).

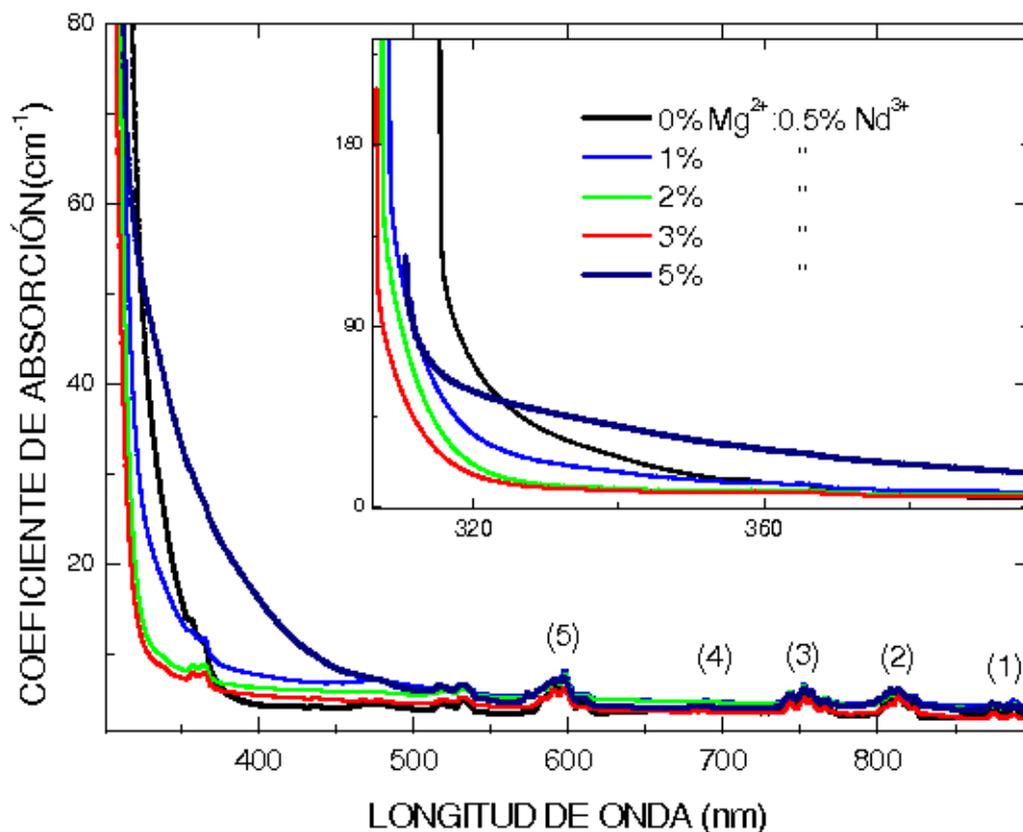


Figura 4.2: Borde de absorción y bandas de los cristales.

Tabla 4.2: Energías del borde de absorción de cristales de LiNbO_3 doblemente dopados.

Muestra	Energía (eV)
Nd (0.5 %): Mg (0 %)	3.59
Nd (0.5 %): Mg (1 %)	3.71
Nd (0.5 %): Mg (2 %)	3.87
Nd (0.5 %): Mg (3 %)	3.90
Nd (0.5 %): Mg (5 %)	3.22

De igual manera en la (figura 4.2) se observan bandas numeradas del 1 al 5, que son algunas bandas seleccionadas del espectro de absorción del LiNbO_3 con concentraciones de Mg^{2+} que van de 0 %, 1 %, 2 %, 3 % y 5 % respectivamente, para comparar los efectos del campo cristalino (desdoblamiento Stark) en los niveles electrónicos $^{2s+1}L_J$, estos son grupos

de líneas correspondientes a transiciones entre el estado base ${}^4I_{9/2}$ y estados de energía más altos $4f^3$ de la configuración electrónica del ion Nd^{3+} [14].

El primer grupo (1) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, el segundo grupo (2) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2}$, el tercer grupo (3) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}; {}^4F_{7/2}$, el cuarto grupo (4) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ y finalmente el quinto grupo (5) corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Estos grupos de transiciones se muestran de manera más clara en la (figura 4.3) para el cristal $LiNbO_3:Mg$ (0%): Nd (0.5%).

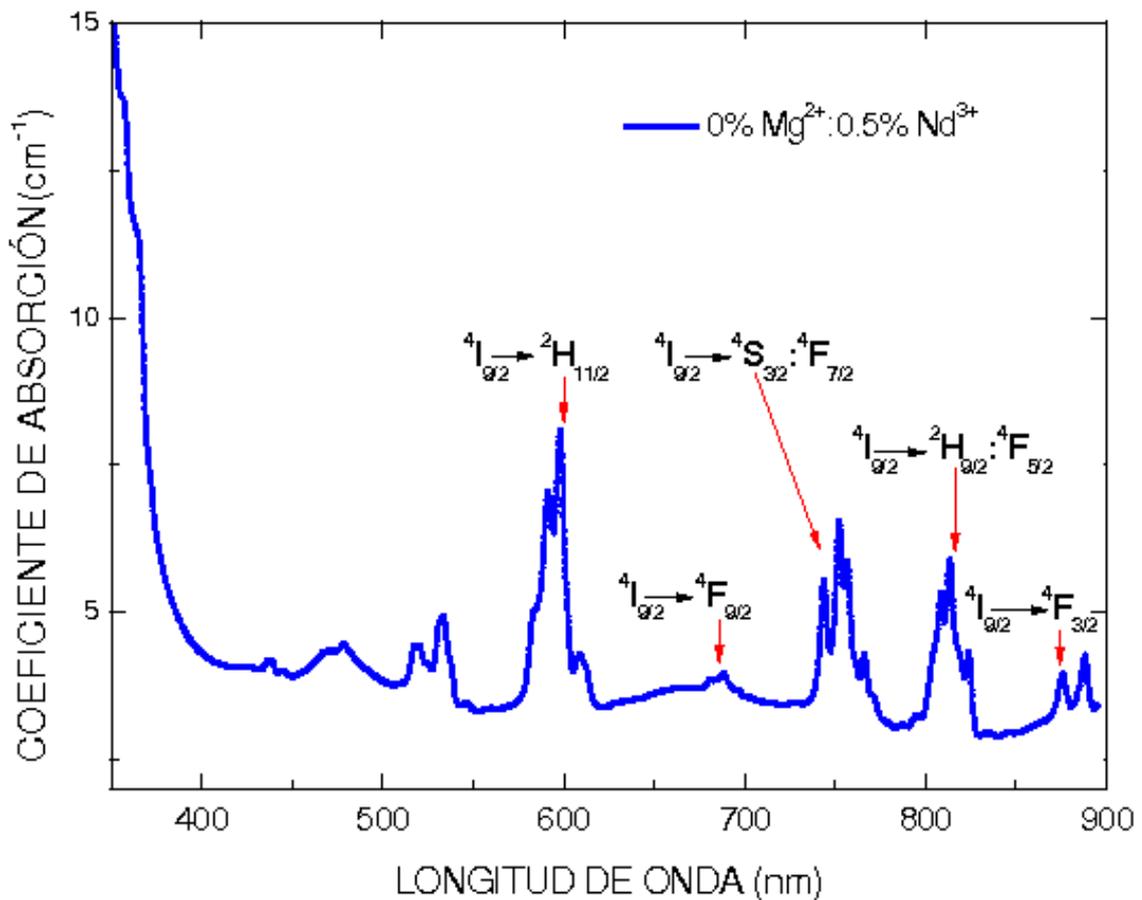
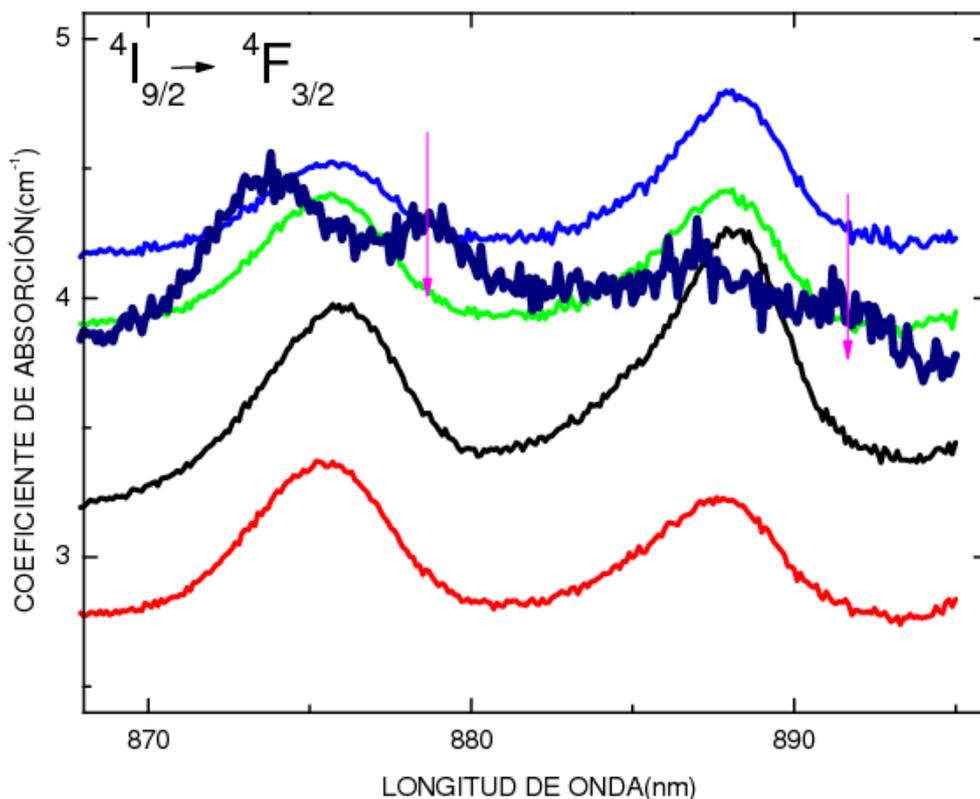


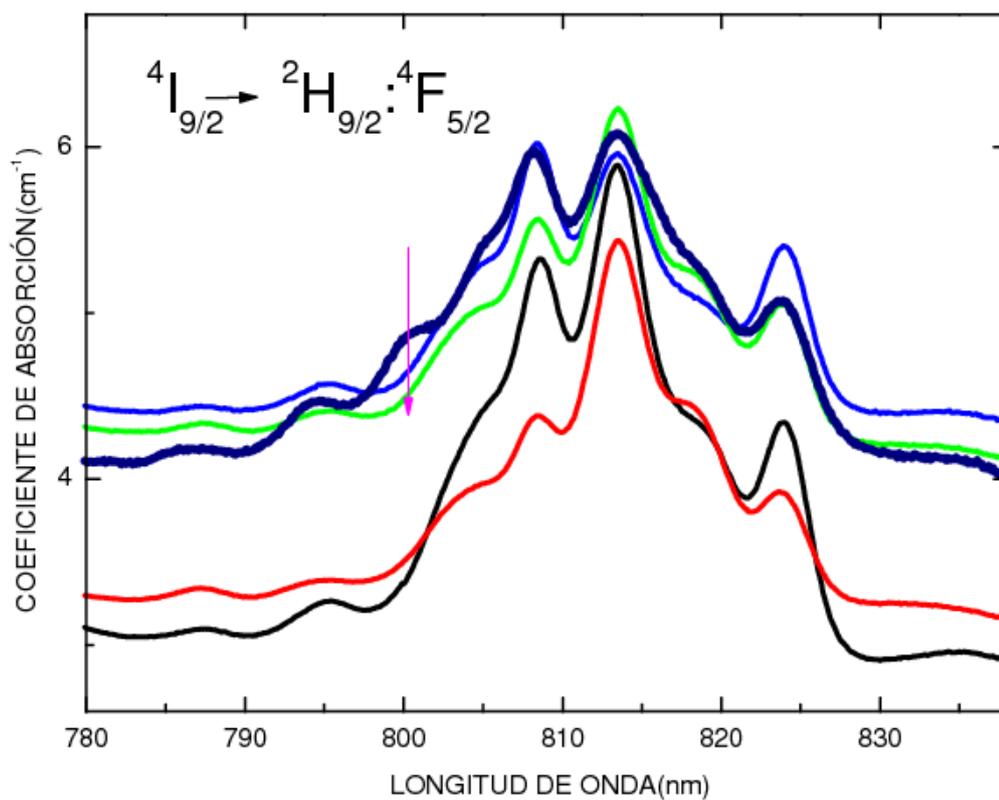
Figura 4.3: *Transiciones del espectro de absorción para el ion Nd^{3+} trivalente en un cristal de $LiNbO_3:Mg$ (0%): Nd (0.5%).*

En la (figura 4.4) se muestra un acercamiento de cada una de las bandas seleccionadas que son las transiciones de los términos $4f^3$ del Nd^{3+} entre 550 y 900 nm, con (a) que corresponde al primer grupo de bandas (b) segundo (c) tercer (d) cuarto y (e) quinto grupos de bandas respectivamente, dependiendo de la concentración de Mg^{2+} la intensidad de las líneas del desdoblamiento Stark presentan una disminución para mayores concentraciones de Mg^{2+} , siendo para el cristal $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}(0.5\%)$ donde hay una mayor intensidad, mientras que para el cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}(0.5\%)\text{Mg}(3\%)$ se observa una menor intensidad.

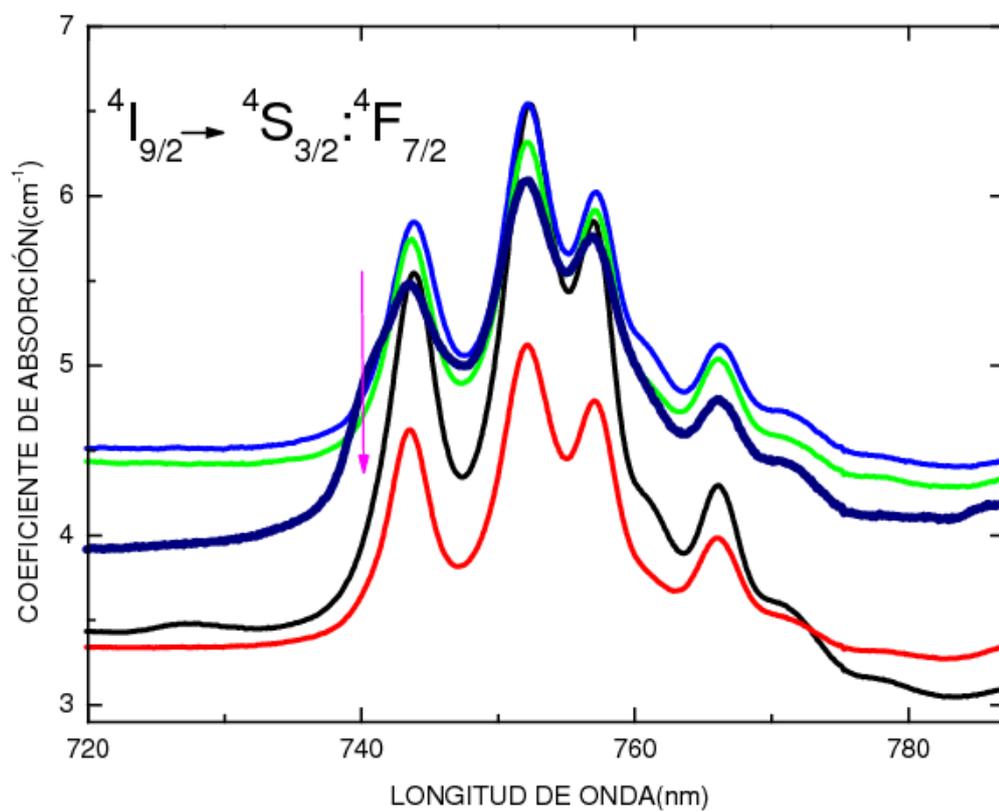
Se observa la existencia de bandas adicionales de Nd^{3+} influenciados los iones dopantes de Mg^{2+} [15]. Estos sitios se señalan para el cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}(0.5\%)\text{Mg}(5\%)$ en su correspondiente grupo de bandas.



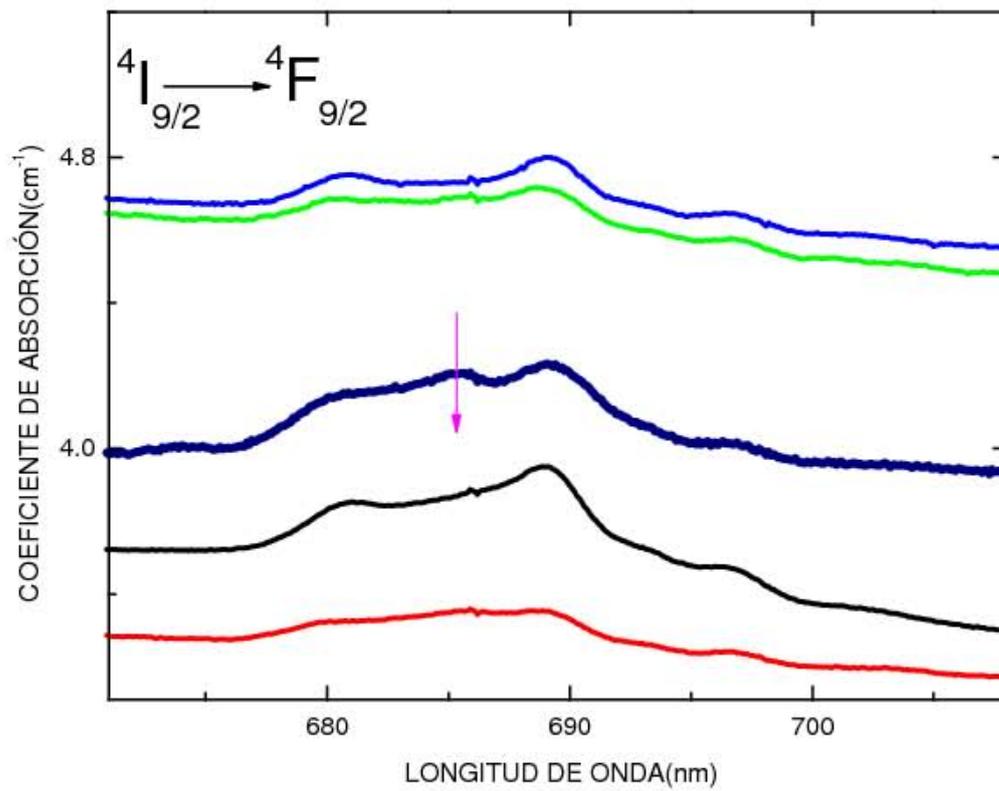
(a) Primer grupo de bandas.



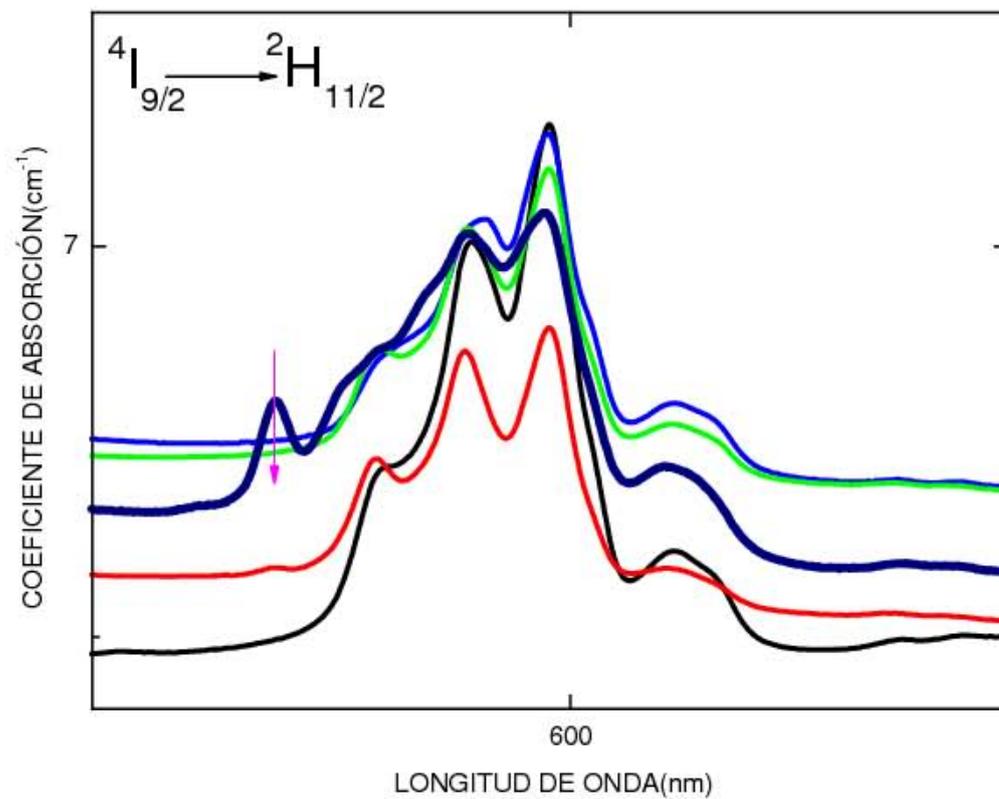
(b) Segundo grupo de bandas.



(c) Tercer grupo de bandas.



(d) Cuarto grupo de bandas.



(e) Quinto grupo de bandas.

Figura 4.4: Grupos de bandas en absorción para el Nd^{3+} .

La observación de sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de iones dopantes de Mg^{2+} , ha sido estudiada por espectros de excitación óptica. A nuestro conocimiento estas transiciones ópticas en sitios de Nd^{3+} influenciadas por Mg^{2+} han sido poco observadas por absorción óptica. El estudio de estos sitios adicionales de Nd^{3+} requieren resolver el desdoblamiento Stark de los defectos necesitando un estudio a baja temperatura [15].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Para el cristal LiNbO_3 dopado solamente con iones de Mg^{2+} y para los cristales doblemente dopados con Nd^{3+} y Mg^{2+} cuyas concentraciones de Mg^{2+} van de 1% a 3%, se obtiene que los bordes de absorción de los respectivos cristales tienden hacia un cristal nominalmente estequiométrico, con respecto al borde de absorción del cristal congruente, como en la (figura 2.2) ref [8].

Este efecto se debe a que el Mg^{2+} tiene un radio iónico de 0.57 Å, este ion puede ocupar los sitios faltantes de Li^+ cuyo radio iónico de 0.59 Å respectivamente, es decir, el radio iónico del Mg^{2+} es más cercano al radio iónico del Li^+ compitiendo en la ocupación de sitios faltantes con los iones de Nb^{5+} con radio iónico de 0.64 Å. Esto ocasiona cambios en la estructura cristalina de los defectos que afectan el borde de absorción, este cambio ocurre en la energía del borde de absorción mostrando un corrimiento hacia el azul, es decir, la energía del gap aumenta lo que implica un menor número de impurezas en el cristal, por lo que el magnesio Mg^{2+} ion ópticamente inerte es un buen compensador de carga.

Para el cristal de LiNbO_3 dopado solamente con Nd^{3+} , $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0%): Nd (0.5%), se obtiene que este ion dopante con radio iónico es de 0.98 Å, puede sustituir antisitios o sitios de Nb^{5+} con radio iónico de 0.64 Å distorsionando la estructura cristalina del material, hecho que se refleja en el borde de absorción, mostrando un corrimiento hacia el rojo con respecto al borde de absorción del cristal congruente, es decir, la energía del gap disminuye.

Se tiene que para el cristal de 5% Mg^{2+} :0.5% Nd^{3+} el borde de absorción también tiene un corrimiento hacia el rojo con respecto al cristal congruente, por lo tanto, el cristal ya no tiende a la estequiometría habiendo un mayor número de iones dopantes de Mg^{2+} , debido a la saturación de los sitios de Li^+ por la presencia de Mg^{2+} en grandes concentraciones, aumentando ahora los defectos del borde de absorción.

Por otra parte se tiene la aparición de bandas adicionales de Nd^{3+} , en la estructura cristalina del LiNbO_3 asociados a la presencia del Mg^{2+} , debido a que el Nd^{3+} es un ion ópticamente activo. El estudio de los nuevos sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de Mg^{2+} que aparecen en este tipo de material, requieren resolver el desdoblamiento Stark de

los defectos necesitando un estudio adicional a baja temperatura de un espectro de emisión. Trabajo que se realizará en el futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. KITELL, *Introducción a la física del estado sólido*, tercera edición, Reverté, España, Barcelona, 2003.
- [2] M. FOX, *Optical Properties of Solids*, first edition, Oxford University Press, New York, págs. 49–66, 2001.
- [3] D. R. ASKELAND, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, tercera edición, Universidad de Missouri, E. U., International Thomson págs. 87–89, 1998.
- [4] Z. H. HU, P. A. THOMAS y A. SNIGIREV «Letters to nature 392», *Phase-mapping of periodically doamin-inverted LiNbO₃ with coherent X-rays*, págs. 690–693, 1998.
- [5] J. M. HERNÁNDEZ, «Escuela de Verano en Física», *La visión molecular de la materia Espectroscopía de iones en sólidos*, UNAM, págs. 29–43, Julio-Agosto 2002.
- [6] O. F. SCHIRMER, O. THIERMANN y M. WÖHLECKE «Journal Physics Solids», *Defects in LiNbO₃-I. Experimental Aspects*, págs. 185–200, 1991.
- [7] S. I. MÁRQUEZ FLORES, *Luminiscencia a altas presiones en cristales de Cr, Ge:LiNbO₃*, Tesis de Maestría, UNAM, México, D.F, págs. 3–8, 2006.
- [8] J. GUO, C.B. LOU, J.W. YUAN, W.L. ZHANG, S.L. CHEN, Z.H. HUANG y G.Y. ZHANG, «Journal of Crystal Growth», *Crystal growth and characteristics of 6.5 mol% MgO-doped LiNbO₃*, págs. 427–430, 2004.
- [9] R.M. EISBERG, *Fundamentos de Física Moderna*, tercera edición, Limusa, México, págs. 454–455, 1983.
- [10] F. AGULLÓ-LOPEZ y J. GARCÍA SOLÉ, *Point defects in LiNbO₃*, Agosto 2001.
- [11] P. ANDER, A. J. SONNESSA *Principles of chemistry, An introduction to theoretical concepts*, first edition, Collier-Macmillan, Toronto, Ontario, págs. 135–142, 1968.

- [12] H. RIVEROS, J. M. OLSON *Introducción al crecimiento de cristales*, Sociedad mexicana de cristalografía, A.C., México, D.F, págs. 38–39, 2001.
- [13] R.D. SHANNON «Acta Cryst. (1976). A32», *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Delaware, U.S.A, págs. 751–767, 1976.
- [14] J. HERNÁNDEZ, E. CAMARILLO, H. LORO y H. MURRIETA «Journal of Alloys and Compounds», *Bi₄Ge₃O₁₂:Nd³⁺ and Bi₁₂SiO₂₀:Nd³⁺ A comparative spectroscopic study*, págs. 714–717, 2001.
- [15] J. O TOCHO, E. CAMARILLO, J. G SOLÉ y F. CUSSO «Lasers Applied Physics Letters, 60», *Nd³⁺ active sites in Nd:MgO:LiNbO₃*, págs. 3206–3209, 1992.