



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
(INSTITUTO DE FÍSICA)**

**GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO EN NANOCRISTALES DE  
NIOBATO DE LITIO: ANÁLISIS CUANTITATIVO EN TÉRMINOS DE  
LA LONGITUD DE ONDA, ENERGÍA, POLARIZACIÓN Y ÁREA  
EFECTIVA DE EXCITACIÓN**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
**OSWALDO SÁNCHEZ DENA**

**TUTOR PRINCIPAL**  
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**  
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM  
DR. CRESCENCIO GARCÍA SEGUNDO  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, UNAM

México, D.F. Enero de 2016



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.

*Yo por bien tengo que cosas tan señaladas, y por ventura nunca oídas ni vistas, vengan a noticia de muchos, y no se entierren en la sepultura del olvido, pues podría ser que alguno que las lea halle algo que le agrade, y a los que no ahondaren tanto los deleite; y a este propósito dice Plinio que no hay libro, por malo que sea, que no tenga alguna cosa buena. Mayormente que los gustos no son todos unos, mas lo que uno no come, otro se pierde por ello; y así, vemos cosas tenidas en poco de algunos, que de otros no lo son. Y esto para que ninguna cosa se debería romper ni echar a mal, si muy detestable no fuese, sino que a todos se comunicase, mayormente siendo sin perjuicio y pudiendo sacar della algún fruto; porque, si así no fuese, muy pocos escribirían para uno solo, pues no se hace sin trabajo, y quieren, ya que lo pasan, ser recompensados, no con dineros, mas con que vean y lean sus obras, y si hay de qué, se las alaben. Y a este propósito dice Tulio: <<La honra cría las artes>>.*

*Lazarillo de Tormes*

# HOJA DE DATOS 1

## Sustentante

Oswaldo Sánchez Dena

Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Maestría

[ossdena@gmail.com](mailto:ossdena@gmail.com)

## Comité tutorial

### Tutor principal

Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda

Investigador Titular B

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Física

[reyes@fisica.unam.mx](mailto:reyes@fisica.unam.mx)

### 1er miembro

Dr. Alejandro Crespo Sosa

Investigador Titular A

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Física

[crespo@fisica.unam.mx](mailto:crespo@fisica.unam.mx)

### 2do miembro

Dr. Crescencio García Segundo

Investigador Asociado C

Universidad Nacional Autónoma de México

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

[cg.segundo@gmail.com](mailto:cg.segundo@gmail.com)

# HOJA DE DATOS 2

## Sinodales

- 1. Dr. José Manuel Hernández Alcántara** (Presidente)  
Investigador Titular C  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Instituto de Física  
[josemh@fisica.unam.mx](mailto:josemh@fisica.unam.mx)
- 2. Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda** (Primer vocal)  
Investigador Titular B  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Instituto de Física  
[reyes@fisica.unam.mx](mailto:reyes@fisica.unam.mx)
- 3. Dr. Raúl Escamilla Guerrero** (Segundo vocal)  
Investigador titular A  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
[rauleg@unam.mx](mailto:rauleg@unam.mx)
- 4. Dr. Manuel Fernández Guasti** (Tercer vocal)  
Profesor Titular C  
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa  
Departamento de Física  
[mfg.xanum@uam.mx](mailto:mfg.xanum@uam.mx)
- 5. Dra. Citlali Sánchez Áke** (Secretario)  
Investigador Titular A  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico  
[citlali.sanchez@ccadet.unam.mx](mailto:citlali.sanchez@ccadet.unam.mx)

## Trabajo escrito

Generación de segundo armónico en nanocristales de niobato de litio: Análisis cuantitativo en términos de la longitud de onda, energía, polarización y área efectiva de excitación

2016 || 124 páginas

# AGRADECIMIENTOS

Por todo su amor y compañía, en lo próspero y en lo adverso, en la salud y en la enfermedad, dedico este trabajo a mi esposa Graciela. A mis padres, suegros, hermanos, y *teich*.

Hace poco más de dos años, cuando era menester elegir un programa de estudios de posgrado, sagazmente mi tutor me propuso como primera opción el Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM). En aquel entonces, recién graduado de Físico de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con el pecho inflado como el de un pavorreal, y portador de todos los prejuicios bien conocidos, me vi renuente en hacerlo. Incluso me sentí ofendido, y recuerdo bien haber dicho que nada me haría más infeliz en la vida. Hoy me doy cuenta de cuan equivocado estaba.

Estoy agradecido con la vida y su caprichosa forma de enseñar, por llevarme a través de los vasos comunicantes hasta mi actual estado emocional. Contento, realizado como persona, y sumamente motivado con mi tema de investigación. Mi paso por el PCeIM ha sido más que grato y placentero; he aprendido a aprender. Estoy agradecido también con aquellas personas decisivas en mi decisión de estudiar la maestría en el PCeIM: mi esposa, mi tutor el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, y mis incondicionales amigos Luis Carlos e Hiram.

Igualmente quiero expresar mi gratitud con el pueblo de México, que a través del programa de becas del CONACyT ha brindado un apoyo económico fundamental durante estos dos años. Gracias a este apoyo me ha sido posible llevar una vida digna y equilibrar las necesidades personales con las profesionales. ¡Gracias México! No sólo por los dineros, también por tu herencia histórica y cultural... Gracias también por los recuerdos del porvenir.

Con mi Comité Tutorial, los doctores Alejandro Crespo Sosa y Crescencio García Segundo. Con la Dra. Emma Vianey García Ramírez por toda su ayuda en el Laboratorio de Óptica de Superficies del Instituto de Física, UNAM. Con el Dr. José Rurik Farías Mancilla, investigador de la Universidad Nacional Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ), por haberme introducido en este fascinante mundo de los cerámicos, y por todas sus atenciones prestadas durante mi estancia de investigación en dicha institución. Gracias también a su grupo de investigación, encabezado por el Dr. Pierre Giovanni Mani González, y sus estudiantes: César, Eva, Karina, Isis y Omar. Me acuerdo también del *Yuggi*. A todos ellos, y de los que se me escapa su nombre, gracias por haber hecho de mi estadía en la UACJ algo muy ameno. Los llevo en el corazón y espero nos sigamos viendo pues queda mucho trabajo por hacer.

Por último, no me olvido de mis compañeros del posgrado. En primer instancia de aquellos por quienes tengo un profundo aprecio y respeto, Erasto y Karina. Luego, *la banda*, personalidades



sin igual e interesantes seres humanos: *Rojo*, Germán, *Pajarito* (*carpintero que vuela de tuna en tuna* 🎵🎵🎵), *Pachis*, *Barbie*, Jonathan, Asael, Calixto, Angie, Leticia, Martha, Adriana, *Lalo*, Javitt, *Santi*, Alejandro Werner y el *Gerry*. Y cómo olvidarme del gran *Dacamogo*.

# RESUMEN

Tres muestras de niobato de litio nanocristalino fueron obtenidas de manera independiente, por medio de la mecano-síntesis de los precursores carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), seguida de un proceso de sinterizado de estado sólido a diferentes temperaturas y tiempos. Las muestras resultantes se obtuvieron en forma de polvos, su estructura y composición química (estequiométrica) fueron verificadas por medio de las técnicas de Difracción de Rayos-X y Espectroscopia Raman, respectivamente. Para cada muestra se hizo un estudio preliminar en donde se investiga la respuesta de segundo armónico, proceso óptico no lineal caracterizado por el doblado en la frecuencia (aumento en dos) de la luz que incide sobre un medio óptico no lineal. El estudio preliminar se realizó en un rango de longitudes de onda de excitación de 800-1300 nm, con pasos de 10 nm, en el cual se fijaron la energía y polarización de la onda fundamental, así como el área de excitación. Luego, la muestra que presentó mayor intensidad en la señal convertida o eficiencia de conversión, fue sometida a posteriores experimentos, con el fin de obtener información acerca de la dependencia de su respuesta de segundo armónico en función de los siguientes parámetros: energía y polarización de la luz incidente, y el área efectiva de excitación.

Los resultados obtenidos revelan que para todas las muestras, la intensidad de la señal convertida no presenta una tendencia totalmente creciente o decreciente conforme se incrementa la longitud de onda de excitación, sino que aumenta y decrece en el rango estudiado, estando el máximo alrededor de 1070 nm (535 nm) en lo que respecta a la onda fundamental (armónica). Se observó también que la eficiencia de conversión aumenta a medida que se disminuye, en promedio, el tamaño de cristalita. A una longitud de onda fundamental fija de 1070 nm, y en lo que respecta a la muestra sometida a posteriores experimentos, se observó que su respuesta de segundo armónico no presenta una dependencia clara en el ángulo de polarización de la luz incidente, mientras que es muy sensible a cambios en la energía de la luz incidente y a cambios en el área efectiva de excitación. La tendencia es no lineal en ambos casos y creciente (decreciente) para un aumento en la energía de la luz incidente (área efectiva de excitación).

El presente trabajo de tesis está constituido por tres grandes bloques o pedazos, denominados como partes. Cada parte se puede considerar como unidad del todo, pero ha sido escrita de manera que no es estrictamente necesario leer una parte para leer otra. Dicho de otra manera, cada parte es consistente con el resto de la tesis y consigo misma. Se invita pues a leer la tesis completa a aquél que disponga del tiempo, y que así lo considere conveniente. Por otro lado, se reconoce que hoy día estamos todos inmersos en una sociedad en la que el tiempo apremia, de manera que si usted ya está familiarizado con los conceptos y bases teóricas del tema –PARTE I—, y conoce el método



de síntesis (mecanosíntesis) y las técnicas de caracterización, Difracción de Rayos-X y Espectroscopia Raman –PARTE II—, entonces bien puede ir directo a la PARTE III, en donde se describen las condiciones experimentales y los pormenores relacionados con los desarrollos experimentales que se llevaron a cabo, se presentan y discuten de manera simultánea los resultados obtenidos, y se plantean las conclusiones de este trabajo. Arriba, en el primer párrafo de este resumen, ya se ha dado un breve recuento de toda la información presente en la PARTE III. Independientemente de sus intereses, a todo lector se le sugiere leer la Introducción, situada al inicio de la PARTE I. Finalmente, es preciso mencionar que este trabajo se ha logrado gracias a una colaboración de investigación científica entre la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ), encabezada por el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda (Investigador Titular B del Instituto de Física, UNAM) y el Dr. José Rurik Farías Mancilla (Investigador Titular C del Departamento de Física y Matemáticas, UACJ).

# CONTENIDO

HOJA DE DATOS 1	I
HOJA DE DATOS 2	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	V
CONTENIDO	VII
ACRÓNIMOS	XI

## VII

### PARTE I

#### PANORAMA GENERAL

#### ESTRUCTURA DE LA TESIS

#### CONCEPTOS Y BASES TEÓRICAS

Introducción.....	1
Estructura de la tesis.....	7
Capítulo 1	
Fenómeno Óptico No Lineal.....	10
1-1 Descripción clásica.....	11
1-2 Descripción cuántica.....	15
Capítulo 2	
Generación de Segundo Armónico.....	16
2-1 Optimización de la Generación de Segundo Armónico.....	18
2-1-1 Empatamiento de fases.....	19
2-1-2 Cuasi-empatamiento de fases.....	24
2-2 “El desorden es el nuevo orden”.....	26

2-3 Generación de Segundo Armónico en Nanoestructuras.....	29
2-3-1 Partículas provenientes de un material no-centrosimétrico.....	30
2-3-2 Contribución volumétrica.....	32
2-3-3 Contribución superficial.....	34
2-3-4 Dispersión de la onda armónica.....	35
Capítulo 3	
Niobato de litio.....	37
3-1 Grupos de simetría puntual y ferroelectricidad.....	38
3-1-1 El grupo de las perovskitas $ABO_3$ .....	38
3-1-2 Distorsiones Jahn-Teller.....	41
3-1-3 Llenado fraccionario de sitios intersticiales y estructuras básicas en óxidos.....	42
3-2 Estructura y propiedades del niobato de litio en bulto.....	45
3-3 El niobato de litio bajo el contexto de un cerámico.....	49
Bibliografía (PARTE I).....	51
PARTE II	
TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	
Capítulo 4	
Síntesis.....	56
4-1 Cerámicos Derivados de Precursores.....	57
4-2 ‘Grinding’-‘Milling’-‘Alloying’.....	58
4-3 Mecanosíntesis.....	60
4-3-1 Precursores.....	61

4-3-2 Molinos.....	62
4-3-3 Variables del proceso.....	64
4-4 Mecanismos de la mecano-síntesis.....	66
4-5 Sinterizado.....	68
4-5-1 Sinterizado de estado sólido.....	69
4-5-2 Crecimiento de grano.....	71
Capítulo 5	
Caracterización.....	74
5-1 Ecuación de Scherrer (Difracción de Rayos-X).....	76
5-2 Composición química por Espectroscopía Raman.....	79
Bibliografía (PARTE II).....	82
PARTE III	
DESARROLLOS EXPERIMENTALES	
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
CONCLUSIONES	
Capítulo 6	
Desarrollos experimentales.....	85
6-1 Síntesis.....	85
6-2 Caracterización.....	86
6-3 Respuesta de Segundo Armónico.....	87
Capítulo 7	
Resultados.....	91
7-1 Caracterización.....	91
7-2 Respuesta de Segundo Armónico.....	93

Conclusiones.....	101
Bibliografía (PARTE III).....	103
Apéndice A.....	104
Apéndice B.....	108

# ACRÓNIMOS

(En orden alfabético)

BPR	razón de masa medio-moliente:muestra ('ball-to-powder weight ratio'): 65, 66, 86
BT	titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ): 2, 3
CEFs	cuasi-empatamiento de fases: 8, 25, 26, 28, 29
CO	campo óptico: 11, 13-15
DRX	Difracción de Rayos-X: 9, 10, 76, 78, 86, 91, 93, 108
EFs	empatamiento de fases: 8, 21-26, 28, 29, 35, 47, 80
EM	electromagnético: 11, 14, 17
FWHM	anchura a media altura ('full width at half maximum'): 77, 78, 80, 81, 91, 93
GSA	Generación de Segundo Armónico: 1, 2, 5-8, 10, 15-19, 21, 23, 24, 26-31, 35-37, 69, 88, 90, 91, 94, 98-104
HNPs	nanopartículas armónicas ('Harmonic Nanoparticles'): 4, 5, 8, 26-29, 36
HOMO	último orbital molecular ocupado ('highest occupied molecular orbital'): 41, 42
HRS	Dispersión Hyper-Rayleigh ('Hyper Rayleigh Scattering'): 36
JTSO	(distorsiones) Jahn-Teller de segundo orden: 8, 41, 42
LN	niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ): 1-3, 5-10, 22, 25, 26, 29, 30, 33, 37, 38, 40-42, 44-49, 56, 57, 59, 69, 75, 79-82, 85-87, 91-94, 102-104, 106-108, 110
LUMO	primer orbital molecular desocupado ('lowest unoccupied molecular orbital'): 41, 42
MA	aleación mecánica ('mechanical alloying'): 58-60

MAQ	mecano-activación química: 59, 106
MM	molienda mecánica: 58, 59
MS	mecanosíntesis: 9, 58-62, 64, 85, 86
ONL	Óptica No Lineal: 7, 10, 11, 27
OPG	generador óptico paramétrico ('optical parametric generator'): 3, 88-90, 99
PDC	Cerámicos Derivados de Precursores ('Precursor-Derived Ceramics'): 9, 56, 57, 79
PONL	Proceso óptico no lineal: 7, 13-15, 17
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ('Scanning Electron Microscopy'): 78
SNL	susceptibilidad no lineal: 3, 5, 23, 31, 32
TEM	Microscopía Electrónica por Transmisión ('Transmission Electron Microscopy'): 78
VTE	Equilibrio por Transporte de Vapor ('Vapor Transport Equilibration'): 79

# PARTE I

## PANORAMA GENERAL

### ESTRUCTURA DE LA TESIS

### CONCEPTOS Y BASES TEÓRICAS

1

## Introducción

En el presente trabajo se aborda, de manera simplificada, el problema general del proceso de conversión de la luz en lo que respecta a su frecuencia, y en materiales a la nanoescala. La simplificación de todo problema científico, es decir el ir de lo general a lo particular, se da a diferentes niveles que pueden ser tan variados y complejos como se pueda pensar. Pensemos por ejemplo, en el problema general ya mencionado y fijemos nuestra atención exclusivamente en el material (nanoestructurado). ¿Cuántas variables intrínsecas que describen al material podemos imaginar? Composición química, estructura, fase termodinámica, dimensiones, geometría... ¿Será acaso que todos los materiales nanoestructurados poseen la cualidad de convertir la luz incidente con frecuencia  $\omega_1$  en luz con frecuencia  $\omega_2$ ? La respuesta es no. Y dentro de la categoría de materiales nanoestructurados que sí poseen dicha cualidad, ¿los mecanismos presentes en el proceso de conversión de la luz son los mismos para nanoestructuras metálicas y nanoestructuras semiconductoras? ¿Cristalinas y amorfas? ¿Estequiométricas y congruentes? ¿Oxidadas y reducidas? La respuesta a estas preguntas también es no, y esta es la razón principal, el estímulo, la esencia de este trabajo de tesis.

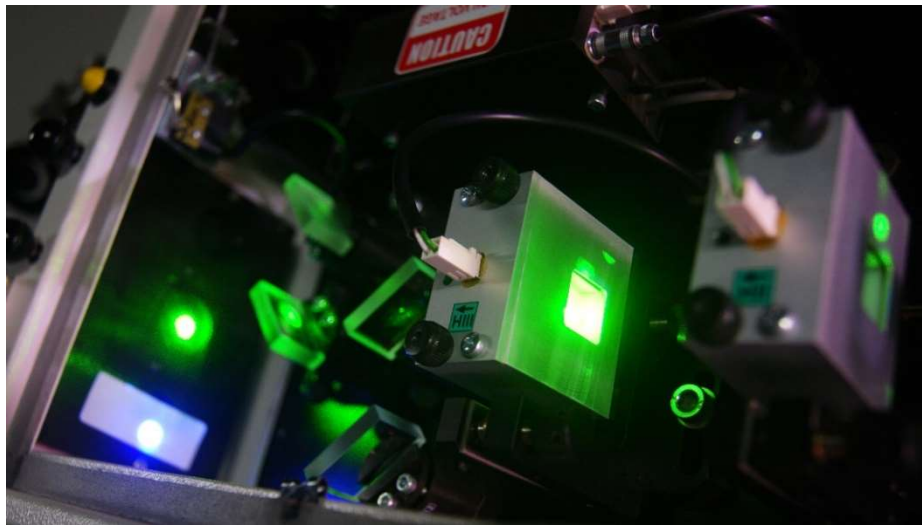
Se trata de una investigación científica de carácter experimental cuyo objetivo concreto es obtener información que nos permita describir satisfactoriamente, en un futuro no lejano, el proceso de Generación de Segundo Armónico (GSA) en nanocristales de niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ , LN). Así pues, en este caso particular la simplificación del problema general radica en dos aspectos fundamentales: 1) el proceso de conversión en la frecuencia de la luz involucrado se origina a partir de la respuesta óptica no lineal de segundo orden del material, y 2) el material en cuestión es un material al cual, en bulto, se le atribuyen una gran variedad de propiedades físicas y químicas de relevancia industrial y comercial,



de manera que pertenece a más de una subclase de materiales pero bien se puede clasificar, para fines prácticos y acorde al enfoque del presente trabajo, como un óxido metálico no-centrosimétrico.

La GSA es un proceso óptico no lineal en el cual la luz incidente sobre un medio se ve alterada debido a su interacción (especial) con la materia, dando lugar a la existencia de luz (respuesta óptica del medio) que posee el doble en frecuencia respecto a la luz incidente. Dicho de otra manera, es el proceso en el cual dos fotones de una onda incidente con frecuencia  $\omega$  se combinan de manera eficiente tal que la creación espontánea de un fotón de frecuencia  $2\omega$  ocurre [1, 2]. Debido a esto, a dicho proceso también se le conoce como doblado de frecuencia y resulta ser que, considerando únicamente materiales no nanoestructurados, es el más estudiado de los procesos ópticos no lineales por la comunidad científica dedicada a la investigación en ciencia básica. Asimismo, es el más utilizado en aplicaciones tecnológicas, especialmente en la fabricación de sistemas LASER modernos así como en el diseño de dispositivos opto-electrónicos [3].

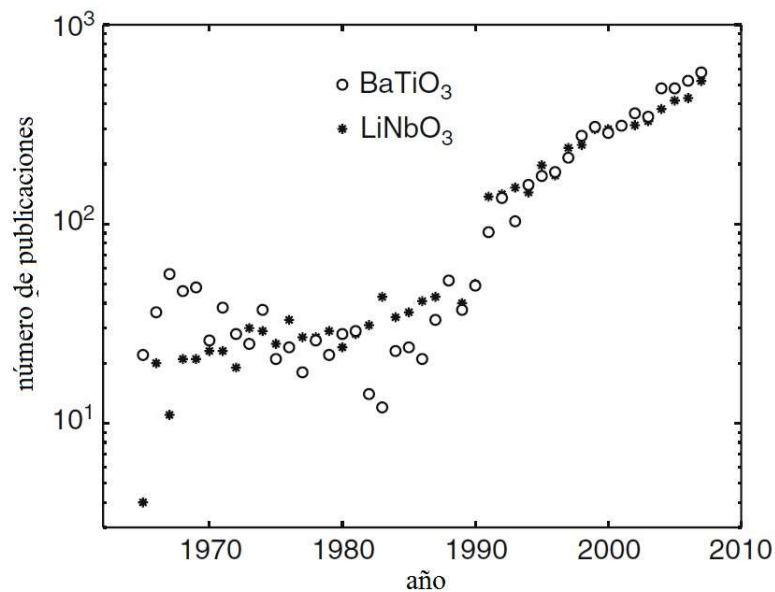
2



**Fig. I-1.** Vista interior de un sistema LASER marca EKSPLA PL2143, instrumento de trabajo fundamental en el Laboratorio de Óptica de Superficies del IFUNAM. Debido a la operación de un sistema LASER, la luz emitida posee cualidades muy específicas como una banda espectral bien definida (angosta); la GSA mediante el uso de cristales no lineales permite la posibilidad de trabajar con luz de diferente frecuencia a la fundamental. En este caso, luz de 1064 nm es convertida en armónicos, segundo (532 nm, verde) y tercero (355 nm, azul), mediante el uso de cristales no lineales KDP.

Por otra parte, bien se podría argumentar que el LN tiene su lugar asegurado en el figurado “salón de la fama de los materiales.” Es un súper material cuya versatilidad ha impulsado su exitosa carrera tanto en el área de ciencias básicas como en el ancho mundo de los dispositivos electrónicos/ópticos [4]. Una forma efectiva de cuantificar el éxito de una rama de investigación científica es analizando el número de publicaciones en revistas científicas arbitradas en un periodo de tiempo, anualmente por ejemplo. *T. Volk* y *M. Wöhlecke* han rastreado los trabajos dedicados al LN y al titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) publicados entre 1965 y 2007, según la base de datos del *WebOfScience* [4, 5]. En la

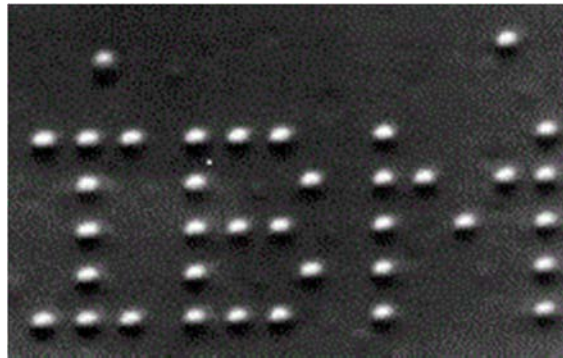
figura I-2 se puede apreciar una clara ventaja del BT sobre el LN hasta 1970. Luego ambos siguen una similar monótona y creciente tendencia; esto probablemente se deba al hecho de que tuvieron que pasar 15 años antes de que *A. A. Ballman* lograra crecer grandes cristales de LN mediante la técnica de Czochralski, explican los autores [4, 6]. En lo referente a las aplicaciones tecnológicas, el LN se emplea en capacitancia de alta constante dieléctrica, transductores y motores ultrasónicos, sensores de seguridad, piroeléctricidad, piezoelectricidad, transductores en diagnóstico médico, celdas Pockels, grabado óptico, y dispositivos SAW (derivado del inglés, “Surface acoustic wave”) por mencionar sólo algunos [7-14]. Además posee una alta susceptibilidad no lineal (SNL) de segundo orden y su costo es extremadamente reducido comparado con otros materiales no lineales, por lo que es un buen candidato para la fabricación comercial de diversos dispositivos no lineales, como los osciladores ópticos paramétricos (OPG, derivado del inglés “*Optical Parametric Generator*”) [15].



**Fig. I-2.** Ambos, LN (LiNbO<sub>3</sub>) y BT (BaTiO<sub>3</sub>), poseen propiedades físicas muy semejantes y pertenecen a la familia de los óxidos ferroeléctricos. Históricamente, la manifestación de la ferroelectricidad fue observada por primera ocasión en el BT; por esta razón se considera al BT como material precursor del LN. No obstante es tal la versatilidad del LN que en la actualidad ambos materiales mantienen una competencia pareja en producción científica, tanto en ciencia básica como en aplicaciones tecnológicas. Adaptada de la referencia [4]. © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.

Ahora bien, la materia a la nanoescala y su aún indescifrable comportamiento ha acaparado la atención de las principales ramas del conocimiento científico: física, química, biología, medicina e ingeniería. La nanociencia es el estudio de los procesos que ocurren en las estructuras del tamaño entre 1 y 100 nanómetros, las cuales se conocen como nanoestructuras [16,17]. Por su parte, la nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales a escalas nanoscópicas y los usa para alguna aplicación práctica. En la nanotecnología se conjuntan la física, la biología, la química y la ingeniería, y su objetivo es comprender, caracterizar, manipular y explotar las

características físicas de la materia a la nanoescala, con el fin de generar innovaciones tecnológicas, teniendo en consideración un impacto social y ambiental. Las áreas en las que la nanotecnología tiene aplicaciones, consumadas y potenciales, son muy variadas, como en la industria farmacéutica, de cosméticos, de construcción, de comunicaciones, electrónica y de computación, automotriz y aeroespacial, entre otras [17]. Se trata de una tecnología clave que constituye una de las áreas que aportará el mayor desarrollo en el siglo XXI. Será el detonante de un nuevo desarrollo tecnológico a nivel mundial, equiparable a la revolución industrial del siglo XVIII, pues las posibilidades de creación de nuevos materiales y dispositivos a partir de átomos y moléculas parecen ilimitadas [18].



**Fig. I-3.** Emblema de la corporación IBM obtenido en 1989 mediante la manipulación de treinta y cinco átomos de Xénon individuales. Junto con la invención del Microscopio de Efecto Túnel (1981) y del Microscopio de Fuerza Atómica (1986), este logro experimental es considerado por algunos como el origen de la nanociencia y nanotecnología [19-21]. *Adaptada de la referencia [21]. © IBM.*

En fin, la interdisciplinariedad que se requiere para abordar el problema de esta tesis tiene nombre y apellidos: ÓpticaNoLineal ÓxidoMetálico Nanociencia Nanotecnología. O bien, Nanociencia ÓpticaNoLineal Nanotecnología ÓxidoMetálico, o cualquier combinación que pueda venir en mente. Y su madre es la Ciencia de las Superficies pues engloba a todas estas disciplinas<sup>1</sup>. El punto es que, en efecto, las nanopartículas armónicas (HNPs, derivado del inglés ‘Harmonic Nanoparticles’)<sup>2</sup> constituidas por óxidos metálicos son en realidad indescifrables, todavía. Una gran cantidad de trabajos experimentales en el tema se ha consumado en la última década, donde entre otros, se han estudiado los siguientes óxidos metálicos nanoestructurados: KNbO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> (BFO), LiNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (BBO), KTiOPO<sub>4</sub> (KTP), ZnO, NaNbO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub>, Sr<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>30</sub> y A<sub>6</sub>M<sub>2</sub>M’<sub>8</sub>O<sub>30</sub> [23-26]<sup>3</sup>. En más de un caso, los parámetros de estudio han sido predominantemente el método de síntesis, el tamaño promedio de la cristalita, la composición química del nanocrystal, y en

<sup>1</sup>Es interesante como *K. W. Kolasinski* incluso asevera que la Ciencia de las Superficies siempre se ha tratado de la ciencia a la nanoescala, insinuando a la vez a la primera como principal promotora de la segunda [22].

<sup>2</sup>Por HNP se entiende cualquier nanoestructura capaz de convertir la frecuencia fundamental de la luz ( $\omega$ ) en cualquiera de sus armónicos: segundo ( $2\omega$ ), tercero ( $3\omega$ ), etcétera.

<sup>3</sup>Dos cosas: 1) BFO, BBO y KTP son cristales muy utilizados en procesos de conversión en la frecuencia de la luz y mejor conocidos bajo estas siglas, y 2) la referencia [23] es medular para este trabajo de tesis, es un excelente ‘review’ que ha servido como punto de referencia y, de aquí en adelante se hará alusión al mismo, ya sea directa o indirectamente.

muy pocos casos, la frecuencia de excitación. Sin embargo, el problema de fondo radica en la discrepancia de los resultados. No hay tal cosa como una tendencia general que permita intuir los mecanismos involucrados que dan lugar a la Generación de Segundo Armónico (GSA) en HNPs de este tipo; variaciones no sustanciales en el método de preparación y/o en las dimensiones de los nanocristales de igual composición química, por ejemplo, manifiestan tendencias diametralmente opuestas. Este es el caso de niobato de litio (LN) a la nanoescala, que siendo sintetizado por el método de sol-gel ('LiNbO<sub>3</sub>-xerogels'), presenta una tendencia de incremento en la eficiencia de conversión (cantidad de luz doblada en frecuencia) conforme se incrementa el tamaño promedio de la cristalita (250-1760 nm), según *S. Lisinski et al.* [27]. En cambio, en el presente trabajo se reporta que para nanocristales de LN sintetizados por mecanosíntesis, seguida de un proceso de sinterizado, la eficiencia de conversión aumenta a medida que se disminuye el tamaño promedio de la cristalita (50 y 80 nm).

La tendencia reportada por *S. Lisinski et al.* ha sido corroborada experimentalmente por *E. Martín-Rodríguez et al.*, en cuyo caso los nanocristales de LN, sintetizados vía la técnica sol-gel de Pechini, poseen dimensiones de alrededor de 60 y 240 nm [25]. Cabe mencionar también que dicha tendencia incluso se predice dentro del marco teórico formulado para HNPs no-centrosimétricas, pues de acuerdo con *F. -P. Brevet*, se demuestra que bajo condiciones específicas la hiperpolarizabilidad cuadrática se escala con el volumen de la partícula [28]<sup>4</sup>. La tendencia opuesta, es decir un aumento en la señal de segundo armónico con una disminución en las dimensiones del nanocrystal se ha reportado previamente para Sr<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> y Sr<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>30</sub> [24]. Una posible explicación de ambas tendencias radica en catalogar a las HNPs en dos clases: de dimensiones cercanas a la longitud de coherencia del material y de dimensiones significativamente menores a dicho parámetro, que para el LN es alrededor de 2.9 μm [29]. Intuitivamente la longitud de coherencia representa la distancia en el material para la cual todas las ondas generadas dentro del mismo interfieren constructivamente, y por esta razón se ha sugerido que para HNPs con dimensiones comparables a esta cantidad, la eficiencia de conversión incrementa con el tamaño promedio de las HNPs [25]. Dicho razonamiento no necesariamente es cierto para HNPs con dimensiones mucho menores respecto a dicho parámetro, que dicho sea de paso, es una propiedad intrínseca del material y es altamente sensible a la frecuencia de la luz que se propaga a través del medio; en este caso sumamente interesante cabe la posibilidad de que la contribución superficial domine a la volumétrica —pues se puede separar la contribución total a la GSA en HNPs en estas dos— de manera que la eficiencia de conversión aumente conforme se disminuye el tamaño promedio de las

---

<sup>4</sup>La referencia [28] también es una obra de trascendental importancia para el desarrollo de esta tesis. Una gran cantidad de ideas han sido tomadas de ella, especialmente cuando se trata de encuadrar un marco teórico que describa la GSA en nanoestructuras, no-centrosimétricas. La hiperpolarizabilidad cuadrática es una cantidad física equivalente a la susceptibilidad no lineal (SNL) de segundo orden, pero a nivel microscópico. Ambos términos se precisan más adelante cuando se proporcionen las bases teóricas relacionadas con la GSA.

HNPs [28]. Nótese que en efecto, en el estudio efectuado por *Lisinski et al.*, se utilizaron ‘xerogels’ con dimensiones (0.250-1.76  $\mu\text{m}$ ) más cercanas a la longitud de coherencia del LN (2.9  $\mu\text{m}$ ), en tanto que en el estudio que aquí se presenta, los nanocristales poseen dimensiones (0.05 y 0.08  $\mu\text{m}$ ) muy por debajo de dicho valor. Circunstancialmente, en el trabajo de *E. Martín-Rodríguez et al.*, ambos casos han sido estudiados (0.06 y 0.240  $\mu\text{m}$ ), lo cual indica que otro aspecto importante a considerar es el *rango de tamaños de los nanocristales*.

Variaciones en otros aspectos del estudio de la GSA en nanocristales óxido-metálicos no-centrosimétricos, como la composición química del material y la frecuencia de excitación, también dan lugar a discrepancias en los resultados que, como consecuencia, dificultan la tarea de elaborar un marco teórico que describa de manera general esta versión simplificada del problema más general, a saber el rol de las nanoestructuras de LN en el doblado de frecuencia, estimulado por la presencia de un proceso óptico no lineal de segundo orden. Estos otros aspectos no son menos importantes que el ya descrito, pero aquí se opta por no indagar más en ello. Se prefiere pues entrar en materia de estudio, no sin antes justificar la *razón de ser* de esta tesis.

Los resultados que aquí se presentan, aunque vastos, representan tan sólo la fase inicial de un plan de trabajo más grande, el cual se espera ejecutar durante el periodo de estudios de doctorado. Se han planteado objetivos ambiciosos a largo plazo. En primer lugar, poder establecer una base teórica consistente con todos los resultados experimentales, obtenidos y por obtener, de manera que se puedan predecir comportamientos específicos acerca de la GSA en LN nanocristalino. Por ejemplo, la meta principal es que la información que se obtenga permita el lograr incrementar sustancialmente la eficiencia de conversión de este sistema, pues todavía es muy baja (no se sabe con certeza pero ha de andar alrededor de no más del 20 %) comparada con su análogo en bulto (cercano al 100 %)<sup>5</sup> [28, 30]. El hecho de que la eficiencia de conversión de esta clase de materiales sea tan baja no los hace menos interesantes para el campo de las aplicaciones tecnológicas pues, debido a sus diminutas dimensiones, tanto la orientación del material respecto a la luz incidente como su temperatura, se vuelven parámetros irrelevantes. No más pero tampoco menos. La idea de tener un material tan delgado como se quiera y que dobla la frecuencia de la luz, sin necesidad de mecanismos extra (siempre indeseables) que tengan que controlar la posición y la temperatura del material, es muy atractiva. Y aquí la razón del segundo gran objetivo a largo plazo.

---

<sup>5</sup> La eficiencia de conversión para cristales no lineales en bulto se tiene muy bien caracterizada; entre otras cosas, se sabe que depende fundamentalmente en la posición relativa del cristal con la incidencia del haz de excitación, la temperatura y pureza del cristal. En cambio es interesante que tratándose de estos materiales cristalinos a la nanoescala, no se reporten valores o estimaciones de la eficiencia de conversión en la literatura existente, sino que más bien se limita a reportar tendencias, es decir si aumenta o disminuye en función de cierto parámetro de estudio. Esto, como se verá más adelante, se debe a la complejidad del concepto a nivel microscópico.

Una vez que se haya encontrado la versión óptima del material, es decir aquél cuyo tamaño promedio de cristalita, composición química, método por el cual fue sintetizado, etcétera, optimice a la GSA, se intentarán fabricar diversos tipos de arreglos con el fin de explotar alguna aplicación tecnológica específica. Entre éstos figuran guías de onda, películas delgadas, ‘nanowires’ (espagueti nanométrico) y rejillas de difracción. Y todo esto sí se sustenta en algo. Resulta ser que cuando se sintetiza al material por medio de un método alternativo, el material en verde, es decir antes del proceso de sinterizado con el cual se obtiene la fase cristalina del material, se puede cristalizar de manera muy localizada mediante el sinterizado con luz LASER enfocada con un objetivo de microscopio (ver el Apéndice B). Este es un descubrimiento relativamente reciente en nuestro grupo de investigación y no se sabe si ya ha sido previamente reportado, o no. Lo que sí es seguro, es que se puede explotar para fabricar las guías de onda y demás arreglos superficiales. Y lo más importante es que también se puede utilizar para estudiar la dinámica del proceso de GSA en nanocristales de LN, lo cual nos proporcionaría un mejor entendimiento del proceso. ¿Cómo se haría esto? Sobre el LN en verde, se haría incidir luz con longitud de onda en el infrarrojo, 1064 nm por ejemplo, pero pulso por pulso. En algún momento, el material pasará de ser amorfo a cristalino y empezará a emitir luz en el visible, detectable y monitoreada en el tiempo (número de pulsos).

Por último es preciso hacer énfasis en que todo esto es trabajo a futuro, sustentado en los resultados obtenidos hasta el momento. Se considera que los resultados que aquí se presentan son suficientes en cantidad y calidad como para sustentar una tesis de maestría en el programa de estudios del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales (PCeIM).

## Estructura de la tesis

Hasta aquí sólo se ha presentado un panorama general que circunscribe, y en cierta manera justifica, el presente trabajo de tesis. En las líneas que subsiguen se presenta la forma en que ha sido organizada la información que le constituye. En la mención de cada uno de los temas o subtemas se da una breve descripción de los aspectos más relevantes que se tratarán en los mismos.

En lo que resta de esta PARTE I, se “pulirán” algunos de los conceptos ya mencionados, se describirán algunos más, y se discutirán los aspectos que conformen el marco teórico de esta tesis. En el Capítulo 1 se empieza por introducir el concepto de *Óptica No Lineal* (ONL) de manera intuitiva, y se presentan las principales características que la distinguen de la óptica convencional o, si se prefiere, lineal. Luego, se precisa la noción de *fenómeno óptico no lineal* a partir de dos diferentes marcos teóricos: la electrodinámica clásica y la mecánica cuántica.

En el Capítulo 2 se describe de manera general la *Generación de Segundo Armónico* (GSA), junto con otros procesos ópticos no lineales (PONLs) de segundo orden, íntimamente relacionados con éste. Se hace énfasis en la importancia de optimizar la GSA para el caso de cristales en bulto, a través de dos técnicas fundamentales: 1) *el empatamiento de fases* (EFs), y 2) *cuasi-empatamiento de fases* (CEFs). Se define también el parámetro *longitud de coherencia*, prestando especial interés en su interpretación práctica, sobre todo en el contexto de *materiales desordenados*. Se plantean a las *nanopartículas armónicas* (HNPs) como materiales desordenados y se presentan algunos aspectos del marco teórico formulado por F. -P. Brevet (referencia [28]), para describir a la GSA en HNPs con partículas provenientes de un *material no-centrosimétrico*. La idea principal que se trata de plasmar en esta discusión es la de considerar a la GSA total como constituidas por dos tipos de contribuciones que provienen tanto del *volumen* así como de la *superficie* de las HNPs. Por último, se establece que la luz convertida se emite en todas direcciones debido al inherente fenómeno óptico de *dispersión*, haciendo en la práctica, extremadamente complejo determinar la *eficiencia de conversión*.

En el Capítulo 3 se da una descripción detallada del niobato de litio (LN) en bulto. En primer lugar, se justifica su definición tal y como ha sido planteada en la parte introductoria de la tesis, es decir un *óxido metálico no-centrosimétrico*. Inmediatamente después se opta por una definición alternativa, más adecuada para el enfoque que se le da al resto del capítulo, esto es se define al LN como un *ferroeléctrico tipo- $ABO_3$  con octaedros de oxígeno* (A=Li; B=Nb). Bajo el contexto de dicha definición, se construye –conceptualmente– la estructura del LN a partir de estructuras tipo *perovskita  $ABO_3$  distorsionadas*. Se asocian dichas distorsiones con la movilidad de los iones centrales en las estructuras tipo perovskita  $ABO_3$ , lo cual las denota como *distorsiones geométricas electrónicamente estimuladas*, y se justifica su origen por medio del formalismo de las *distorsiones Jahn-Teller de segundo orden* (JT<sub>SO</sub>). Luego se introduce el concepto de *llenado fraccionario de sitios intersticiales* y se describen las diferentes combinaciones de llenado fraccionario que conllevan a una fácil esquematización de las estructuras deformadas de interés, entre éstas, la del LN. Después se describe con gran detalle la estructura del LN en su fase ferroeléctrica no-centrosimétrica, en donde se podrá observar que el LN crecido por técnicas convencionales (método de Czochralski) es inherentemente *deficiente en iones Li*. Por tanto, un modelo más realista de la estructura del LN en fase ferroeléctrica es aquel en donde se considera un defecto de llenado ('stacking fault'), caracterizado por una incorporación parcial de iones Nb en sitios Li (existencia de *anti-sitios Nb*). El modelo es conocido como el *modelo del sitio Li con vacancia* ('Li site vacancy model'). Se describen también algunas de las propiedades físicas, generales y ópticas, del LN, y cómo influye en ellas la composición química del cristal crecido, es decir si es *estequiométrico* o *congruente*. Esta PARTE I finaliza con el Capítulo 3, en donde por último, se trata al LN bajo el contexto de un *cerámico*.

La PARTE II está devota a la discusión de las bases teóricas y descripción de las técnicas experimentales, relacionadas tanto con la síntesis como con la caracterización (estructura y composición química) de los materiales estudiados. En el Capítulo 4, como punto de partida, se define a los nanocristales de LN estudiados como *Cerámicos Derivados de Precursores* (PDC, derivado del inglés ‘Precursor-Derived Ceramics’), lo cual justifica el hecho de considerar su síntesis como el resultado de la combinación de dos procesos independientes: *molienda* y *sinterizado*. Luego, se describe de manera detallada al proceso de *mecanosíntesis* (MS), técnica perteneciente al proceso de molienda, mediante la cual se logró la obtención de los *materiales en verde*, es decir las muestras de LN pero sin la fase cristalina presente. Se establece exactamente qué se entiende por MS, pues existen otros términos afines que pueden o no, ser equivalentes, evitando de esta manera ambigüedad en el uso posterior del término. Se describen sus principales componentes: *precursores*, *molino*, y *variables del proceso*. Se le dedica una sección a cada uno de estos elementos, en donde entre otras cosas, se describen diferentes *reacciones químicas* de reducción en polvos con óxidos metálicos, el principio operacional del *molino de alta energía SPEX*, y las posibles variaciones, junto con sus correspondientes consecuencias, de algunas de las variables del proceso de mayor interés. Después se sigue con la descripción, en términos generales, del proceso de *sinterizado de estado sólido*, en donde se logra la obtención de la fase cristalina en cada uno de los materiales sintetizados. Se discuten también algunos de los aspectos de los criterios decisivos, geométricos y de alrededores, para el crecimiento o *contracción de poros*. Por último, se plantea una discusión acerca de los mecanismos físicos involucrados en el *crecimiento de grano*, resaltando las principales diferencias entre crecimiento de grano normal y *crecimiento de grano anormal*; dicha discusión se plantea en términos estadísticos, es decir con base en las características y su evolución con el tiempo de sinterizado de las correspondientes *distribuciones de tamaños de grano*.

En el Capítulo 5 se plantean las *aproximaciones* realizadas para caracterizar a los materiales sintetizados, en lo que se refiere a su *estructura atómica* y *composición química*. La descripción de las técnicas, *Difracción de Rayos-X* (estructura) y *Espectroscopía Raman* (composición química), se omite por razones prácticas; se proporcionan diversas referencias en donde se pueden consultar sus fundamentos y principios básicos. En lo que respecta a la Difracción de Rayos-X (DRX), se plantea la *ecuación de Scherrer* que permite *estimar el tamaño promedio de cristalitas* en el polvo, a partir de información extraída directamente de los *patrones de difracción* obtenidos experimentalmente. Por otro lado, se describe el método propuesto por *G. I. Malovichko et al.* para determinar la composición química del LN, con base en el cálculo de la *concentración de iones Li presente en el cristal*, y a partir de la información contenida en los *espectros Raman*.



En la PARTE III se describen las condiciones experimentales y los pormenores relacionados con los *desarrollos experimentales* que se llevaron a cabo (Capítulo 6), y se presentan y discuten de manera simultánea los *resultados obtenidos* (Capítulo 7). Finalmente, se dan las *conclusiones* de este trabajo.

Por último, se anexan dos *apéndices*. En el primero se incluye el *ajuste teórico* de un resultado particular a la *ecuación fundamental* que describe la GSA en un medio no lineal macroscópico. Dicha información se agrega debido al satisfactorio acuerdo encontrado entre los resultados experimentales y el marco teórico correspondiente, pero se omite del cuerpo de la tesis debido a que aún no se comprenden por completo ni las aproximaciones realizadas ni sus implicaciones. En el segundo apéndice se presentan los resultados obtenidos recientemente, durante una *Estancia de Investigación corta* en la *Universidad Autónoma de Ciudad Juárez*. Específicamente, se sintetizaron 24 muestras distintas de LN por medio de un *método de síntesis alternativo*. Se presentan algunos de los resultados obtenidos (DRX y Raman) y se describe, de manera muy superficial, el método de síntesis. A la fecha no se han realizado los experimentos relacionados con su respuesta óptica no lineal (GSA), y por esta razón dicha investigación no se considera parte de la tesis, pues apenas se encuentra en su fase inicial.

10

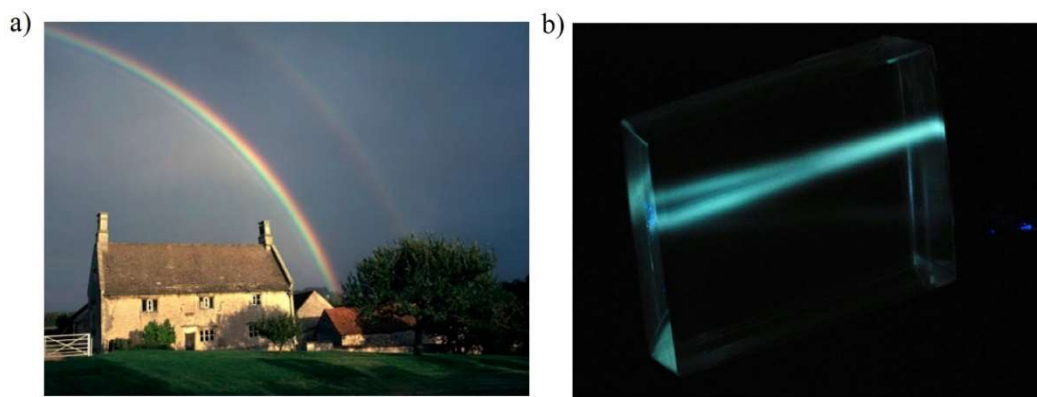
## Capítulo 1

### Fenómeno Óptico No Lineal

En el campo de estudio de la óptica en general se trabaja bajo la consideración de que existen materiales que poseen ciertas *propiedades ópticas*, las cuales se manifiestan dependiendo de *cómo* se presenta la luz dentro y sobre las fronteras del material. Toda propiedad óptica conocida se atribuye y/o se deriva de cada fenómeno óptico básico que se manifieste: reflexión, propagación (refracción, absorción, luminiscencia, dispersión) y transmisión [31]. Por ejemplo, la *birrefringencia* es una propiedad de los materiales que se identifican por tener una dependencia de su índice de refracción en la dirección y polarización de la luz incidente, con  $\lambda$  fija. Otro ejemplo claro es el de la *dispersión cromática*; cuando se hace incidir luz blanca dentro de un prisma, la luz emergente se descompone en colores — caracterizados por su respectiva longitud de onda  $\lambda$ — debido al fenómeno de dispersión, teniendo como resultado un índice de refracción que depende de  $\lambda$ .

Desde sus inicios y hasta la fecha la óptica convencional es la disciplina derivada de la física que se dedica, en gran parte, a estudiar los fenómenos y propiedades ópticas que se manifiestan en los materiales debido a la presencia de la luz. En cambio, intuitivamente se dice que la Óptica No Lineal (ONL) es la disciplina que estudia los *cambios* de dichas propiedades ópticas en los materiales, dada

su interacción con *luz de alta intensidad*; típicamente sólo un sistema LASER es capaz de generar luz suficientemente intensa como para modificar las propiedades ópticas de un material. La ONL difiere de la óptica específicamente en el hecho de que a los *parámetros ópticos* —que se le asignan a los materiales para describir a los fenómenos y propiedades ópticas: reflectancia, transmitancia, índice de refracción (ordinario y extraordinario), coeficiente de absorción, entre otros— ya no se les considera como constantes respecto a la intensidad de la luz aplicada, sino como dependientes de tal cantidad física [31]. Dicho de otra manera, en la ONL los fenómenos y propiedades ópticas son *no lineales* en el sentido de que ocurren cuando la respuesta del material a un campo óptico aplicado depende de manera no lineal en la magnitud del *campo eléctrico*, esto es, elevado a una potencia mayor a la unidad.

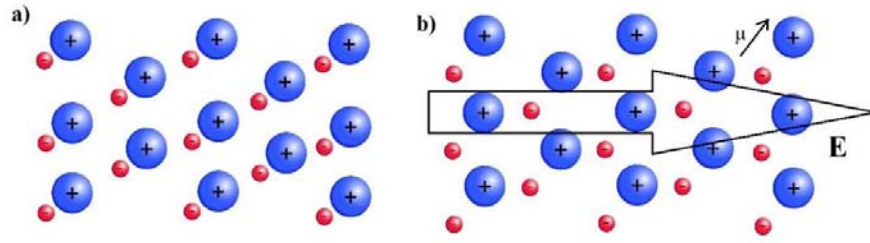


**Fig. 1-1.** Ejemplos básicos de propiedades ópticas de los materiales que se atribuyen a uno o más fenómenos ópticos básicos. (a) El arcoíris sobre la presumiblemente casa de Isaac Newton es un bello ejemplo de la dispersión cromática de la luz presente en la naturaleza. (b) Propagación de luz láser con cierta polarización lineal y  $\lambda=405$  nm a través de un rectángulo de 20 cm de calcita pulida, como visualización del fenómeno de doble refracción o birrefringencia. *Figuras adaptadas de las referencias [32] y [33]; © Taylor & Francis 2014 y Julie Siebel 2015, respectivamente.*

## 1-1 Descripción clásica

En la descripción clásica de la interacción entre luz y materia, el campo óptico (CO) o perturbación óptica se describe como una onda electromagnética (EM) plana, y el acoplamiento entre ésta y el medio, caracterizado por su polarización eléctrica  $\mathbf{P}$ , es a una primera aproximación, una colección de dipolos eléctricos [34]. Cuando una perturbación óptica se propaga a través de un material dieléctrico, la oscilación del campo eléctrico ejerce una fuerza de polarización sobre las partículas cargadas del medio, cambiando su configuración electrónica de alguna manera. Dicho cambio se interpreta como una redistribución de cargas debida a la presencia del campo eléctrico y que resulta en una colección de momentos dipolares eléctricos inducidos  $\mathbf{p}$ , tal y como se muestra en la figura 1-2. Es de esperarse que las partículas cargadas oscilen en el tiempo acorde a la oscilación del campo eléctrico, y por ende, que actúen como antenas microscópicas de las cuales se transmita radiación EM; por supuesto, la frecuencia de la onda transmitida será la misma que la de la onda plana aplicada [35]. Consecuentemente, en caso

de existir momentos dipolares permanentes dentro del medio, éstos no se tomaran en cuenta pues no oscilarán a frecuencias ópticas.



**Fig. 1-2.** Esquematización de la respuesta de un medio dieléctrico debida a la aplicación de campo eléctrico. (a) En ausencia del campo. (b) En presencia del campo.

La polarización eléctrica se define como el promedio del momento dipolar (inducido) neto por unidad de volumen y está dado por la siguiente ecuación<sup>6</sup>

$$\tilde{\mathbf{P}} = N \langle \tilde{\mathbf{p}} \rangle \tag{1.1}$$

donde  $N$  es el número de los momentos dipolares (microscópicos) por unidad de volumen. Pero introduciendo explícitamente al tiempo, vemos que la capacidad del campo eléctrico,  $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ , para movilizar a las partículas cargadas se expresa en términos de la polarización lineal  $\tilde{\mathbf{P}}_L(t)$  [1]

$$\tilde{\mathbf{P}} \approx \tilde{\mathbf{P}}_L(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{\mathbf{E}}(t) \tag{1.2}$$

Esta ecuación es meramente una aproximación a primer orden, dando cabida a la presencia de efectos no lineales asociados con magnitudes del campo eléctrico elevado a potencias mayores a la unidad. A la constante  $\epsilon_0$  se le conoce como la permitividad eléctrica en el vacío y  $\chi^{(1)}$  es la *susceptibilidad eléctrica* lineal. La descripción completa del fenómeno, es decir la igualdad en la ecuación, se obtiene mediante su generalización, desarrollando en series de potencias a la polarización con respecto a  $\tilde{\mathbf{E}}(t)$

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \tilde{\mathbf{P}}_L(t) + \tilde{\mathbf{P}}_{NL}(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \tilde{\mathbf{E}}(t) + \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{\mathbf{E}}^3(t) + \dots] \tag{1.3}$$

en donde las cantidades  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  se conocen como *susceptibilidades ópticas no lineales* de segundo y tercer orden, respectivamente. Estas susceptibilidades adquieren su naturaleza tensorial al

<sup>6</sup>En el contexto de la óptica, los campos vectoriales eléctrico y magnético son funciones dependientes del tiempo que varían rápidamente. En lo consecutivo se usara la tilde ( $\sim$ ) para denotar cantidades que varíen rápidamente en el tiempo. Aquellas cantidades que sean constantes o que varíen lentamente en el tiempo se escribirán sin la tilde.

momento de considerar la naturaleza vectorial de los campos; en este caso  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ ... se convierten en tensores de segundo orden, tercer orden... y así sucesivamente [1]. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la presencia de una polarización de segundo orden, definida como  $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2$ , son distintos de aquellos que se presentan como resultado de la presencia de una polarización de tercer orden,  $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{\mathbf{E}}^3$ . Nótese por ejemplo, que la susceptibilidad lineal  $\chi^{(1)}$  es, en principio, mucho mayor a los coeficientes de términos no lineales  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ...,  $\chi^{(m)}$ . Visualicemos esto con la ayuda de una estimación simple de órdenes de magnitud para el caso común en el que los procesos ópticos no lineales (PONLs) deban su origen principalmente a la movilidad de los electrones en un átomo. Cuando la amplitud del campo aplicado  $\tilde{\mathbf{E}}$  es del orden de la del campo eléctrico dentro de un átomo

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad (1.4)$$

donde  $e$  es la carga del electrón y  $a_0^2$  el radio de Bohr para el átomo del hidrogeno. Es de esperarse que el primer término no lineal de  $\tilde{\mathbf{P}}_{NL}$  (i.e  $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}$ ) sea comparable al asociado a  $\tilde{\mathbf{P}}_L$ . Considerando condiciones de no resonancia, se puede estimar que  $\chi^{(2)}$  sea del orden de  $\chi^{(1)}/E_{at}$ , y que  $\chi^{(3)}$  sea del orden de  $\chi^{(1)}/E_{at}^2$ . Teniendo en cuenta que para materia condensada  $\chi^{(1)} \approx 1$ , y recordando que  $E_{at} = 5.14 \times 10^{11}$  V/m, se tiene que

$$\left. \begin{aligned} \chi^{(2)} &\approx 1.94 \times 10^{-12} \frac{m}{V}, \\ \chi^{(3)} &\approx 3.78 \times 10^{-24} \frac{m^2}{V^2} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

Aunado a esto, también se ha observado que los PONLs de segundo orden sólo se presentan bajo la ausencia de la *simetría de inversión espacial* en la frontera de un cristal, esto es, en cristales *no-centrosimétricos*; los PONLs de tercer orden pueden ocurrir tanto en medios centro-simétricos como no centro-simétricos [36]. Ahora bien, al escribir las ecuaciones (1.2) y (1.3), se ha supuesto que la polarización al tiempo  $t$  sólo depende del valor instantáneo de la magnitud del campo eléctrico, lo que a la vez implica que sólo se satisfacen para el caso particular de un medio no lineal sin pérdidas de energía y no dispersivo ('lossless and dispersionless nonlinear medium') [1]. En un caso más general, donde se considere un material dispersivo y/o que presente pérdidas de energía, se debe considerar la naturaleza vectorial del campo eléctrico. De esta manera, tanto el campo eléctrico como la polarización total del medio se vuelven dependientes de la posición y del tiempo/frecuencia del CO aplicado. Así la ecuación (1.3) se escribe de manera más general en la siguiente forma

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (1.6)$$

en donde, de manera conveniente, la suma se efectúa en la componentes frecuenciales positivas y negativas del CO, pues en esencia se ha efectuado una transformada de Fourier que relaciona la dependencia temporal con la frecuencial. Asimismo, se definen las componentes del *tensor susceptibilidad* de segundo orden,  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ , como las constantes de proporcionalidad que relacionan a la amplitud de la polarización no lineal con el producto de las amplitudes en las otras componentes del campo eléctrico, es decir [1]

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.7)$$

en donde los índices  $ijk$  denotan las componentes espaciales de los campos. La notación  $(nm)$  indica que al hacer la suma sobre  $n$  y  $m$ , el valor de la suma  $\omega_n + \omega_m$  se queda fijo, a pesar de que cada componente,  $\omega_n$  y  $\omega_m$ , sí cambien. El producto  $E(\omega_n)E(\omega_m)$  se asocia con la dependencia temporal  $e^{-i(\omega_n + \omega_m)t}$ ; una contribución de la polarización no lineal oscilando a una frecuencia  $\omega_n + \omega_m$ . Análogamente, se definen las componentes del tensor susceptibilidad de tercer orden,  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m)$ , de acuerdo con la siguiente ecuación [1]

$$P_i(\omega_o + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (1.8)$$

La razón por la cual la polarización eléctrica del medio juega un papel preponderante en la descripción clásica de los PONLs, se debe a que una polarización que varía en el tiempo puede actuar como una fuente de nuevas componentes del campo electromagnético (EM). Esto se observa en la ecuación de onda no homogénea para medios ópticos no lineales [1]

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}_{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (1.9)$$

Esta ecuación expresa el hecho de que, cuando el término al lado derecho de la ecuación es diferente de cero, hay cargas aceleradas, y de acuerdo con teorema de *J. Larmor*, estas inducen nuevas componentes de la polarización eléctrica, no presentes en la radiación incidente [37]. Nótese que en

ausencia de fuentes, la ecuación describe el caso simple de una onda propagándose libremente a través de un medio con índice de refracción lineal  $n = \sqrt{\epsilon^{(1)}}$  y a velocidad  $v = \frac{c}{n}$ .

## 1-2 Descripción cuántica

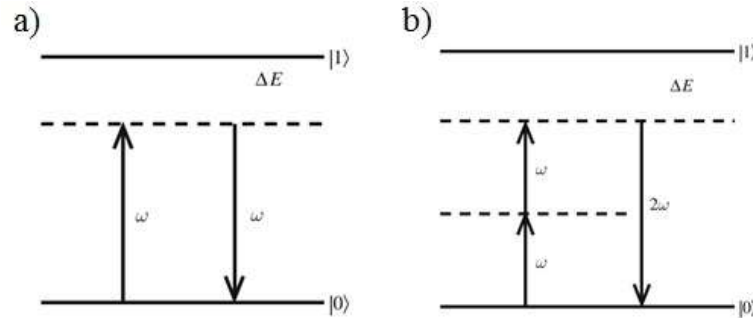
Cuando se considera a la luz como un flujo de fotones, su interacción con la materia se describe como una dispersión de los fotones debida a la presencia de los electrones en los átomos o moléculas del material. Cada fotón porta un momento lineal  $p = \frac{E}{c}$ , que en el instante de interacción es transferido parcialmente a las moléculas. Los electrones permanecen ligados a los átomos en las moléculas y para el caso de bajas intensidades del CO aplicado, por razones prácticas este proceso se considera como una dispersión elástica, es decir se conserva la energía, y por ende, la frecuencia de los fotones dispersados será la misma que la de los fotones incidentes [35]. En el instante de la interacción los fotones se consideran como *absorbidos* y a las moléculas como alcanzando un *estado de excitación virtual*, cuya energía es intermedia respecto a los estados estacionarios del sistema. No obstante, la duración temporal de esta interacción o el tiempo de vida  $\tau$  del estado virtual, es suficientemente pequeño como para no violar la relación de incertidumbre

$$\tau \Delta E \leq \frac{\hbar}{2} \tag{1.10}$$

en donde  $\Delta E$  denota la diferencia de energía entre el estado virtual de la molécula y su estado excitado más cercano al mismo. Si se representa a la molécula mediante un sistema de dos niveles, el estado virtual estará a un nivel energético cercano al estado  $|1\rangle$ . La relajación del sistema, es decir la transición del estado virtual hacia el estado base  $|0\rangle$ , se interpreta como la *emisión espontánea* de los fotones dispersados, y se asocia con procesos ópticos lineales. Para altas intensidades del CO aplicado la radicación incidente incrementa la probabilidad de interacciones multi-fotónicas simultáneas, es decir dos o más fotones se “destruyen” y absorben por una molécula en un mismo proceso cuántico. En este caso, la frecuencia de los fotones dispersados no es la misma de los fotones absorbidos. Por ejemplo, dos fotones de frecuencia  $\omega$  (cada uno) se pueden destruir, “creando” un tercer fotón de frecuencia  $2\omega$ ; este es el caso de la Generación de Segundo Armónico (GSA), principal proceso óptico no lineal (PONL) de segundo orden y tema central de este trabajo de tesis [35].

A partir de estos principios básicos se pueden describir una gran cantidad de interacciones multi-fotónicas cuando se considera incidencia de fotones de diferentes frecuencias. Sin embargo, es importante mencionar que cuando  $\Delta E \rightarrow 0$ , los procesos ópticos resultantes de la interacción no se pueden considerar como de dispersión instantánea debido a que se debe considerar absorción en el

estado excitado de la molécula  $|1\rangle$ ). El tratamiento teórico en la descripción cuántica de la interacción luz-materia requiere de la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo mediante métodos de aproximación descritos en la teoría cuántica de perturbaciones, entre otras consideraciones. Este tema está fuera del alcance de del presente trabajo de tesis y, si se desea abordarlo, en las referencias [1] (Cap. 3, págs. 135-185) y [35] (Cap. 3, págs. 10-27) se discute detalladamente.



**Fig. 1-3.** (a) Dispersión elástica de fotones incidentes con frecuencia  $\omega$ . (b) GSA en donde se involucran dos fotones incidentes de frecuencia  $\omega$  y se genera un fotón de frecuencia  $2\omega$ . Figuras adaptadas de la referencia [35]; © Springer 2006.

## Capítulo 2

### Generación de Segundo Armónico

Se ha mencionado que cuando una onda EM se propaga a través de un medio óptico no lineal, es decir un medio donde su polarización eléctrica depende no linealmente del campo eléctrico, se generan ondas de frecuencias diferentes a la de la onda incidente. El caso más conocido es de la Generación de Segundo Armónico (GSA), en donde ondas con frecuencia  $2\omega$  se generan a partir de ondas incidentes con frecuencia  $\omega$ , dada su interacción con un medio no lineal para el cual  $\chi^{(2)} \neq 0$ .

Considérese la contribución de segundo orden en la polarización no lineal del medio  $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2$ . Y supóngase también el caso más simple en el que la luz incidente se compone de una sola frecuencia  $\omega$ , para el cual la magnitud del campo eléctrico está dada por

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E \cos(\omega t) \tag{2.1}$$

en donde, al introducirse en la polarización, y haciendo uso de la identidad trigonométrica  $\cos^2(A) = \frac{1+\cos(2A)}{2}$ , se tiene

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} [1 + \cos(2\omega t)] \quad (2.2)$$

Entonces se puede ver que la polarización no lineal de segundo orden se compone de una contribución de frecuencias cero (primer término) y una de frecuencia  $2\omega$  (segundo término). De acuerdo con la ecuación de onda de un medio no lineal (1.9), puesto que la segunda derivada temporal del primer término se desvanece, éste no induce una nueva componente frecuencial de la polarización eléctrica; no obstante, genera un proceso conocido como *rectificación óptica*, en el cual se crea un campo eléctrico estático en el medio no lineal. El segundo término describe una respuesta óptica con una frecuencia  $2\omega$  y se interpreta como la polarización eléctrica inducida con frecuencia de segundo armónico. Ahora bien, la GSA se puede considerar como el caso particular de otros PONLs de segundo orden, a saber la *generación por suma y diferencia de frecuencias*. Considérese por ejemplo, un campo eléctrico con dos frecuencias,  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , incidiendo en un medio no lineal caracterizado por una  $\chi^{(2)}$  distinta de cero. En este caso el campo eléctrico se escribe de la siguiente manera [1]

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c \quad (2.3)$$

Suponiendo nuevamente que la contribución de segundo orden está dada por  $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2$ , encontramos que la polarización no lineal de segundo orden está dada explícitamente por

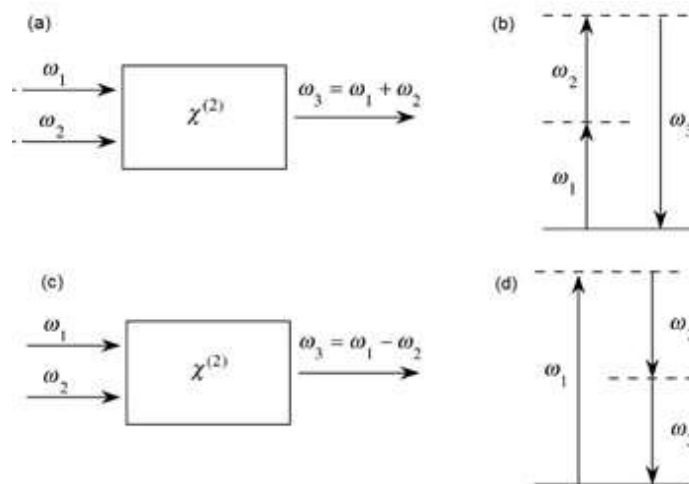
$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [ & E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c] \\ & + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Las dos primeras componentes representan la generación de segundo armónico para cada frecuencia  $\omega_i$ , la tercera componente representa la suma de frecuencias, la cuarta componente representa la diferencia de frecuencias, y la última tiene que ver con la rectificación óptica. Utilizando la notación empleada en las ecuaciones (1.7) y (1.8), es posible escribir fácilmente algunos de estos procesos en términos del tensor susceptibilidad de segundo orden:

$\chi_{ijk}^{(2)}(0, \omega, -\omega)$	Rectificación óptica
$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$	Generación de segundo armónico
$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)$	Generación de suma de frecuencias
$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, \omega_2)$	Generación de diferencia de frecuencia



Aunque hay cuatro componentes con frecuencia distinta de cero, y en principio todas se dan simultáneamente, en general no más de una de estas componentes estará presente con intensidad apreciable, ya que la polarización no lineal sólo produce una respuesta significativa si se satisface una condición experimental conocida como *empatamiento de fases* ('optical phase-matching'), la cual no puede satisfacerse para más de una frecuencia, al mismo tiempo. Desde el punto de vista ondulatorio, lo que determina cuál de los procesos se da es la suma coherente de todas las ondas generadas a través del medio no lineal [15]. Al propagarse el haz de bombeo (luz incidente), se generan una multitud de ondas secundarias de frecuencias diferentes a lo largo del medio no lineal y, debido a la dispersión cromática del índice de refracción, cada onda tiene una velocidad de propagación que depende, entre otras cosas, de su frecuencia. Para una frecuencia dada, la fase relativa entre las diferentes ondas generadas a lo largo del medio no lineal, dependerá de la velocidad de propagación de estas ondas y de la fase de la onda de bombeo en el lugar donde son generadas, que a su vez depende de la velocidad de propagación de la onda de bombeo. El empatamiento de fases es una de las técnicas experimentales con las que se optimiza el proceso de GSA, es decir se estimula de manera preponderante a dicho proceso sobre cualquier otro. Pero no es la única. En la siguiente sección se discuten las principales técnicas para optimizar la GSA para cristales en bulto.

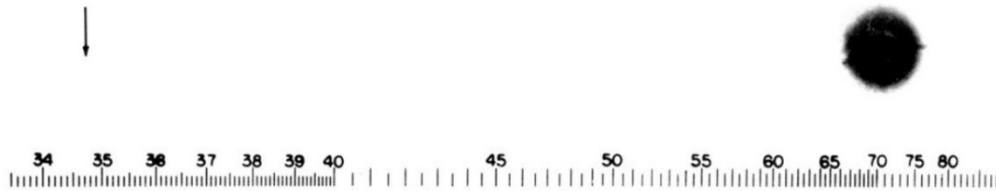


**Fig. 2-1.** (a) Esquema de la interacción en el proceso de suma de frecuencias (b) Descripción de la suma de frecuencias por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles. (c) Esquema de la interacción en el proceso de diferencia de frecuencias. (d) Descripción de la diferencia de frecuencias por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles. *Adaptada de la referencia [1]; © Elsevier 2008.*

## 2-1 Optimización de la Generación de Segundo Armónico

Dice *S. E. Spiketrov* que en la primera observación experimental de la generación de *armónicos ópticos* (*P. A Franken et al.*, 1961), el proceso óptico no lineal no estaba empatado en lo que respecta a la fase

(‘phase-matched’), teniendo como resultado una señal de respuesta (segundo armónico) débil. “Tan débil —enfatisa— que se dice que los editores de aquel momento del ‘*Physical Review Letters*’ —revista donde *P. A. Franken et. al* reportaron su descubrimiento— mal interpretaron la manifestación del fenómeno, plasmado sobre una película fotográfica, atribuyéndoselo a un ruido de señal sin relevancia y de manera cuidadosa removieron el pequeño ‘spot’ presente en la película fotográfica, que fungía como evidencia irrefutable de la primera observación de la GSA” [30, 38]. Esta anécdota, más allá de ser graciosa, resalta la importancia de optimizar de manera eficiente al proceso de conversión en la frecuencia de la luz. Para cristales en bulto y hasta la fecha, existen dos alternativas: empatamiento de fases y cuasi-empatamiento de fases. Enseguida se describen por separado cada una de estas.



**Fig. 2-2.** Figura mostrada en el mencionado artículo de *P. A. Franken et. al.*; en algún sitio cercano a la flecha vertical debió estar el ‘spot’ correspondiente a la señal de segundo armónico, removida por los editores de la revista. *Adaptada de la referencia [38]; © Physical Review Letters 1961.*

### 2-1-1 Empatamiento de fases

Se inicia esta sección haciendo un simple cálculo, para el cual es necesario utilizar un resultado previamente reportado en la literatura. Por simplicidad supóngase el caso de una onda plana de amplitud  $E^{(\omega)}$  y frecuencia  $\omega$ , linealmente polarizada. Asíumase también un medio infinito y que la onda plana se propaga en la dirección  $Z$ . Entonces la ecuación de onda (1.9) se reescribe como [28, 39]

$$\frac{\partial E^{(2\omega)}}{\partial z} = -\frac{i\omega}{2n^{(2\omega)}c} \chi^{(2)} (E^{(\omega)})^2 \quad (2.5)$$

en donde también se ha realizado la aproximación conocida como ‘*slowly varying envelope approximation*’. Debido a que se trata de una onda plana, las amplitudes de los campos bien pueden tener la siguiente forma

$$\left. \begin{aligned} E^{(2\omega)} &= A_1 e^{-i(k_{2\omega}z - 2\omega t)}, \\ E^{(\omega)} &= A_2 e^{-i(k_{\omega}z - \omega t)} \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

De manera que la ecuación diferencial parcial (2.5) se convierte en la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{dA_1}{dz} + ik_{2\omega}A_1 = -\frac{i\omega}{2n^{(2\omega)}c}\chi^{(2)}(A_2)^2e^{i\Delta kz} \quad (2.7)$$

en donde se ha definido  $\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}$ . Despreciando el segundo término e integrando para un medio no lineal de longitud  $L$

$$A_1 = -\frac{i\omega}{2n^{(2\omega)}c}\chi^{(2)}(A_2)^2 \int_0^L e^{i\Delta kz} dz$$

$$A_1 = -\frac{i\omega}{2n^{(2\omega)}c}\chi^{(2)}(A_2)^2 \left( \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{i\Delta k} \right) \quad (2.8)$$

Utilizando la expresión general para el vector de Poynting [1]

$$I_j = 2n_j\epsilon_0c|A_j|^2 \quad (2.9)$$

y, siendo que

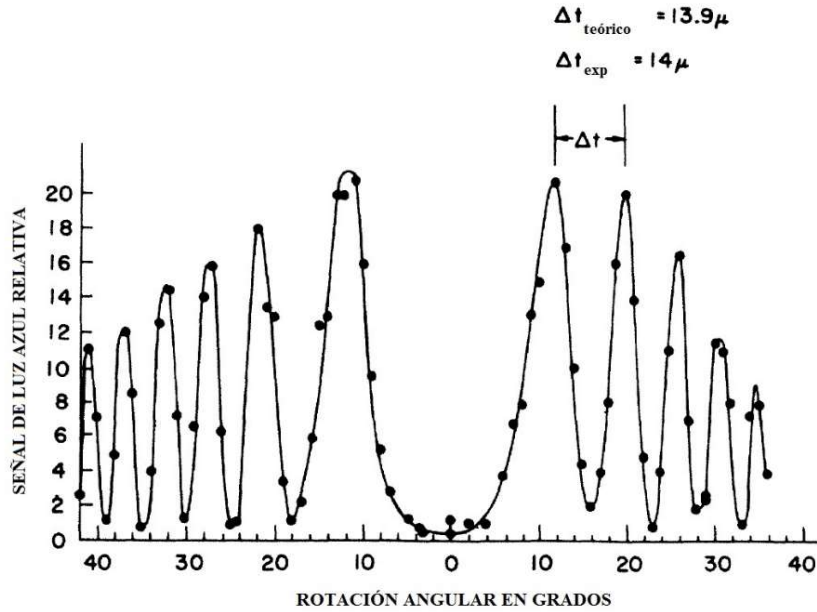
$$\left| \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right|^2 = L^2 \left( \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta kL} \right) \left( \frac{e^{-i\Delta kL} - 1}{\Delta kL} \right) = 2L^2 \frac{1 - \cos \Delta kL}{(\Delta kL)^2} = L^2 \frac{\text{sen}^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} \quad (2.10)$$

se obtiene la expresión mostrada en [28]

$$I^{(2\omega)} = \frac{\omega^2 L^2}{8\epsilon_0 c^3 n^{(2\omega)} (n^{(\omega)})^2} |\chi^{(2)}|^2 (I^{(\omega)})^2 \left( \frac{\text{sen} \frac{\Delta kL}{2}}{\frac{\Delta kL}{2}} \right)^2 \quad (2.11)$$

En donde la forma exacta del término  $|\chi^{(2)}|^2$  depende explícitamente en la elección del estado de polarización lineal respecto a la orientación del cristal no lineal. El último término de la ecuación denota que la intensidad de la onda doblada en frecuencia es una función que oscila acorde a la cantidad  $\Delta k$ , y predice una desviación del máximo en dicha intensidad siempre que la condición  $\Delta k = 0$  no se

satisfaga<sup>7</sup>. Este comportamiento oscilatorio fue corroborado experimentalmente por primera ocasión en 1962, por *P. D. Maker et al* (figura 2-3). El experimento se considera como uno de los experimentos fundamentales en GSA, y consistió en monitorear la intensidad de la señal armónica saliente de un cristal de cuarzo, en función del ángulo de rotación del cristal, es decir en función de la longitud efectiva de propagación  $L$ ; como fuente se utilizó un sistema LASER pulsado de rubí [40].



21

**Fig. 2-3.** Franjas de Maker, primera evidencia experimental de la necesidad de empatar, en lo que respecta a la fase, a las ondas involucradas, fundamental y armónica, en el proceso de GSA. *Adaptada de la referencia [40]; © Physical Review Letters 1962.*

La condición  $\Delta k = 0$  implica que

$$\mathbf{k}_{2\omega} = 2\mathbf{k}_{\omega} \tag{2.12}$$

donde  $\mathbf{k}_{\omega}$  y  $\mathbf{k}_{2\omega}$  son los vectores de onda de los haces de bombeo y del segundo armónico, respectivamente. Cuando se cumple esta ecuación se dice que se tiene la condición de empataamiento de fases (EFs). Si los haces son colineales, utilizando la siguiente relación de dispersión

$$|\mathbf{k}| = \frac{\omega n(\omega)}{c} \tag{2.13}$$

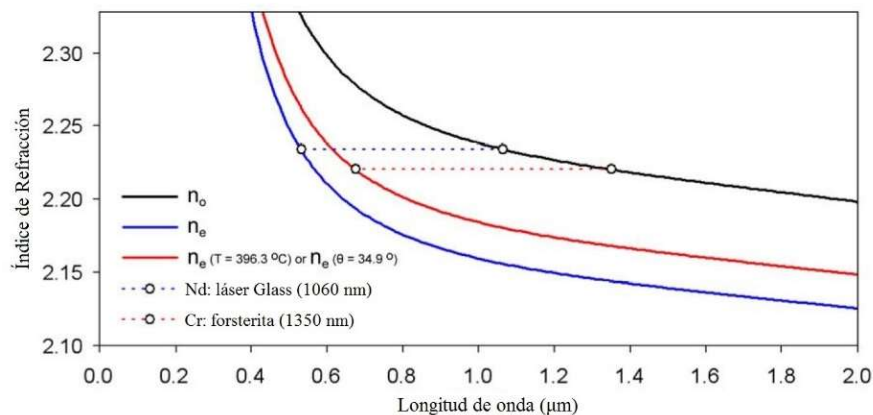
<sup>7</sup> Es necesario recordar que un resultado importante del cálculo infinitesimal es  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\text{sen } x}{x} = 1$ .

donde  $n(\omega)$  es el índice de refracción a la frecuencia  $\omega$  y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, la ecuación (2.12) se reduce entonces a

$$n(2\omega) = n(\omega) \quad (2.14)$$

De no cumplirse la ecuación anterior, las ondas generadas en diferentes partes del medio no estarán en fase, por lo que la interferencia no será constructiva. Debido a la dispersión cromática del índice de refracción, es imposible que se cumpla la ecuación (2.14) en un medio isótropo [15]. Sin embargo, el EFs sí se puede obtener en medios no lineales anisótropos, tales como los cristales uniaxiales, que son birrefringentes, es decir tienen dos índices de refracción distintos y cuyos valores dependen de su dirección de propagación con respecto a los ejes cristalinos del medio. Escogiendo adecuadamente la dirección de propagación de los haces es posible tener, por ejemplo, un índice ordinario a la frecuencia  $\omega$ , igual al índice extraordinario a la frecuencia  $2\omega$ , logrando de esta manera el EFs.

Experimentalmente la condición de EFs comúnmente se obtiene, para cristales uniaxiales, mediante el ajuste del ángulo  $\theta$ , definido por el eje óptico del cristal y el haz de propagación del bombeo, y/o mediante la temperatura del cristal. Para el caso del niobato de litio (LN), en general se prefiere fijar  $\theta$  y variar la temperatura del cristal, principalmente por dos razones: 1) la birrefringencia del LN es muy sensible a cambios en la temperatura, y 2) resulta ser que para valores de  $\theta$  diferentes de  $0$  y  $90^\circ$ , y por razones técnicas que tienen que ver con los vectores de Poynting ( $\mathbf{S}$ ) y de propagación ( $\mathbf{k}$ ) del “rayo” extraordinario, la eficiencia de conversión disminuye de manera significativa debido a la ineficacia en el traslape espacial de los haces involucrados [1]. Así, la condición de EFs se puede lograr en LN, fijando  $\theta = 90$ , mientras se varía la temperatura del cristal [1, 41].



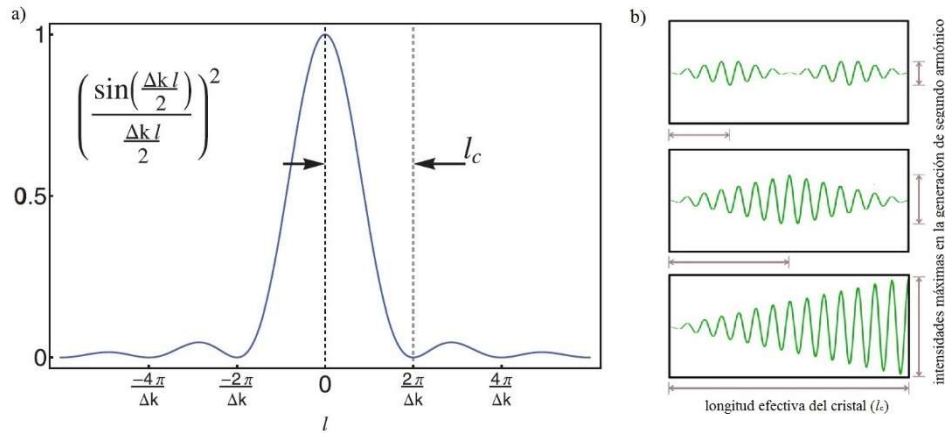
**Fig. 2-4.** El LN a una  $T=32^\circ\text{C}$ , es capaz de empatar una onda fundamental de  $\lambda=1060\text{nm}$  con su correspondiente onda armónica. Para  $\lambda=1350\text{nm}$ , el EFs se logra ajustando  $\theta=34.9^\circ$  o  $T=396.3^\circ\text{C}$ . Adaptada de la referencia [41]; © Bryan D. Wood 2009.

En principio, el EFs también se puede lograr aprovechando el fenómeno de dispersión anómala en materiales que presentan gran absorción óptica [1]. Esto es, bajo condiciones de resonancia existe una zona espectral muy angosta en donde el índice de refracción del material tiende a disminuir conforme se incrementa la frecuencia [31]. Dado que un material podría absorber luz de manera considerable para una frecuencia, digamos  $2\omega$ , y no hacerlo para la otra, es decir  $\omega$ , la igualdad en los índices de refracción podría lograrse ya que, en un caso dicho parámetro disminuye con la frecuencia, en tanto que en el otro aumenta. No obstante, el uso de medios no lineales anisótropos es el método principal para lograrlo, incluso para los procesos más complejos de suma y diferencia de frecuencias, ya sea que se trate de *EFs tipo I* o *EFs tipo II* [42-44].

Se concluye esta sección definiendo un parámetro de gran relevancia para las secciones que subsiguen. En la ecuación (2.11) se puede ver que para valores  $\Delta k \neq 0$ , el primer mínimo en la intensidad de la onda armónica se obtiene cuando  $\frac{\Delta k L}{2} = \pi$ . Entonces resulta conveniente definir una longitud óptima para la eficiencia de conversión en donde las polarizaciones de las ondas, fundamental y armónica, se encuentren desfasadas por una cantidad de  $\pi$  radianes. A este parámetro se le denota como *longitud de coherencia*, y se define como

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{2|\Delta n|} \quad (2.15)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de la onda del haz de bombeo y  $\Delta n = n(2\omega) - n(\omega)$ . La longitud de coherencia corresponde a la longitud dentro del material para la cual la intensidad de la señal de segundo armónico cae dramáticamente a cero. ¿Qué significa esto? Si se tiene por ejemplo, un haz de bombeo con  $\lambda = 1064$  nm y un material para el cual  $\Delta n \approx 0.01$ , entonces  $l_c \approx 53.2 \mu m$ , es decir, si bien se puede tener una material de esta índole tan ancho como se quiera, digamos 1 mm, únicamente los primeros  $53.2 \mu m$  del material serán efectivos en la GSA. Por esta razón, materiales con grandes longitudes de coherencias son deseados, aunque siempre hay que tener en cuenta la magnitud de la susceptibilidad no lineal (SNL) de segundo orden del material. Nótese por ejemplo, cómo grandes longitudes de coherencia se obtienen a medida que  $\Delta n$  tiende a cero. Dicho parámetro es una propiedad intrínseca de cada material, y usualmente es del orden de decenas de micrómetros [28].

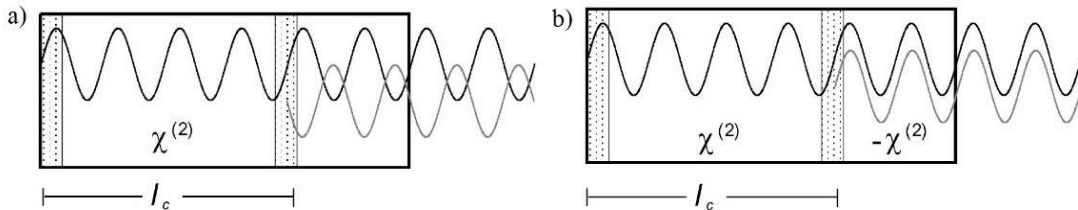


**Fig. 2-5.** (a) Término oscilatorio de la ecuación (2.11); desviaciones de  $\Delta k = 0$  influyen en la intensidad de la señal convertida, la cual se vuelve insignificante a partir de una distancia  $l_c$  del material (longitud de coherencia). (b) Simulación de la propagación de intensidad de la onda armónica para diferentes casos de longitud efectiva del cristal. Figuras adaptadas de las referencias [3] y [41]; © The American Ceramic Society 2011 y Bryan D. Wood 2009, respectivamente.

### 2-1-2 Cuasi-empatamiento de fases

Para un material anisótropo dado, el intervalo de frecuencias en donde se puede dar el EFs por lo general no es muy grande. Es necesario pues recurrir a diferentes materiales para obtener diferentes frecuencias o longitudes de onda. Existe otra técnica para obtener una alta eficiencia de conversión, llamada cuasi-empatamiento de fases (‘quasi-phase-matching’), que consiste en alternar periódicamente la fase de las ondas generadas a lo largo del medio no lineal [1, 10, 15, 45].

Se sabe que dentro de un medio no lineal con  $\chi^{(2)} \neq 0$  y en donde se involucre el proceso de GSA, las ondas generadas interferirán de manera constructiva siempre que  $L \leq l_c$ , donde  $l_c$  es la longitud de coherencia del material, dada por la ecuación (2.15). Supóngase ahora que una onda incide sobre un medio no lineal en donde no se da el EFs. Si de alguna manera se pudiera invertir la fase de las ondas cada distancia  $l_c$ , entonces todas las ondas generadas por el medio interferirían constructivamente. Esto se puede lograr si en vez de usar un medio homogéneo, se usa uno en donde  $\chi^{(2)}$  cambia de signo periódicamente cada distancia  $l_c$ , como se muestra en la figura 2-6 (b).



**Fig. 2-6.** (a) En un medio homogéneo las ondas generadas por dos regiones separadas una distancia  $l_c$ , están desfasadas por  $\pi$  radianes. (b) En un medio en donde el signo de la no linealidad del medio se alterna cada distancia  $l_c$ , las ondas generadas por dos regiones separadas por ésta misma distancia, estarán en fase. Figuras adaptadas de la referencia [15]; © Revista Mexicana de Física 2002.

Sea  $\Lambda$  la periodicidad de alternación del signo de  $\chi^{(2)}$ , en este caso dada por

$$\Lambda = 2l_c \quad (2.16)$$

La condición de CEFs está dada entonces por [15]

$$\frac{2\omega}{c} |\Delta n| = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.17)$$

o equivalentemente

$$|n(\lambda) - n(\lambda/2)| = \frac{\lambda}{2\Lambda} \quad (2.18)$$

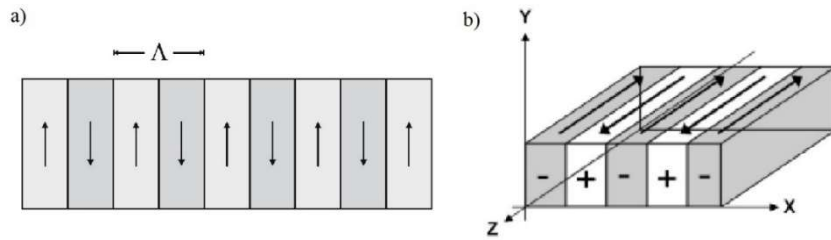
en donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de bombeo. En resumen, en el caso de CEFs lo que determina qué frecuencias o longitudes de onda se generan de forma eficiente en el medio es la periodicidad  $\Lambda$ . La técnica de CEFs presenta varias ventajas sobre el EFs, pero la principal es que se puede alterar el medio a conveniencia para obtener el proceso no lineal deseado. Incluso es posible generar varios procesos no lineales simultáneamente o en cascada; por ejemplo, generar dos ondas sintonizables y luego generar el segundo armónico de una de ellas en el mismo cristal, simplemente introduciendo dos periodicidades diferentes en la estructura de dominos ferroeléctricos. Esto es imposible de lograr utilizando la técnica de EFs [15].

Existen algunos materiales que poseen un gran coeficiente no lineal, pero con una birrefringencia tal que no es posible lograr el EFs a las frecuencias deseadas. Sin embargo, la no linealidad sí puede ser aprovechada utilizando CEFs. Por otro lado, es relativamente fácil variar el signo de  $\chi^{(2)}$  en medios ferroeléctricos. Los ferroeléctricos son medios anisótropos que poseen un momento dipolar espontáneo que sólo puede apuntar hacia algunas direcciones privilegiadas, y que puede ser girado  $\pi$  radianes mediante la aplicación de un campo eléctrico<sup>8</sup>. Resulta ser que en los ferroeléctricos, tanto la magnitud como el signo de  $\chi^{(2)}$ , dependen de este momento dipolar. Aplicando pues un campo eléctrico en las regiones adecuadas del cristal, se invertirá periódicamente la polarización espontánea y consecuentemente se obtendrá una alternación espacial del signo de la no linealidad en el medio [15].

---

<sup>8</sup> Aún no se han discutido las propiedades del LN, pero aquí cabe mencionar que es un material ferroeléctrico y es comúnmente utilizado para la obtención de la condición de CEFs.





**Fig. 2-7.** Esquematzación de una estructura periódica de dominios ferroeléctricos. (a) 2-D. (b) 3-D. Figuras adaptadas de las referencias [4] y [10]; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008 y Wiley 2004.

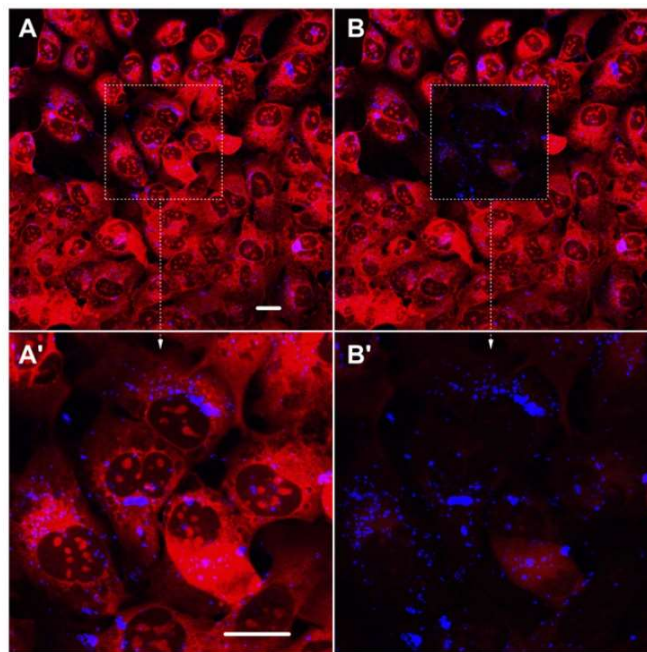
La idea del CEFs data desde 1962, cuando se sugiere, en el artículo publicado por *Armstrong et al.*, el corte fino de un medio no lineal en varios segmentos, los cuales se alternen periódicamente mediante un giro de  $180^\circ$  [46]. Asimismo, una gran cantidad de métodos han sido propuestos para fabricar estructuras donde se logra el CEFs [15, 47-49]<sup>9</sup>. Los fundamentos de la ferroelectricidad y alternación de la polarización por dominios ferroeléctricos ('Ferroelectric Switching') han sido, y siguen siendo, grandes temas de investigación científica. La cantidad de trabajos dedicados a estos temas es abrumadora, y no es el objetivo de este trabajo de tesis profundizar más en ello. No obstante, sí se menciona, en caso de mayor interés, que en la referencia [4] hay un capítulo (séptimo) completamente devoto al tema, en donde entre otras cosas, se profundiza en una discusión fenomenológica, se plantean diversos modelos que describen al problema, se presentan los principales resultados para el caso del LN, y se proporcionan una gran cantidad de referencias especializadas que indagan en alguno u otro aspecto del tema de investigación.

## 2-2 "El desorden es el nuevo orden"

La palabra clave en el título de esta tesis es *nanocristales*, pues se trata de un material cristalino a la nanoescala pero amorfo o *desordenado* a la macro y micro escala. La discusión previa acerca de las técnicas para optimizar la GSA sólo aplica para cristales en bulto, es decir un cristal a cualquier escala. Ya sea que se trate del empatamiento de fases (EFs) o del cuasi-empatamiento de fases (CEFs), las ondas generadas en un cristal interfieren constructivamente debido a las condiciones experimentales ya mencionadas, pero debido también al hecho fundamental de que hay suficiencia en las dimensiones del material. Dicho de otra manera, las fases de las ondas se empatan porque ¡cuentan con el espacio necesario para hacerlo! En cambio se dice que en nanopartículas armónicas (HNPs) la GSA no se puede empatar en lo que respecta a la fase ('cannot be phase matched'), debido a que el tamaño característico del medio no lineal es mucho menor que su propia longitud de coherencia [27, 28]. Esto a la vez implica que tanto la orientación de las HNPs (nanocristales en este caso) respecto a la propagación del haz de bombeo como la temperatura del material, dejan de ser relevantes.

<sup>9</sup> Por mencionar sólo algunos.

La GSA en nanoestructuras o *materiales desordenados* es un hecho, y no una simple conjetura o predicción teórica. Es tan real que en 2006, una gran cantidad de grupos de investigación científica de todo el mundo decidieron enfocar su trabajo al estudio del efecto, con el fin de explotarlo para una aplicación práctica, a saber, como mecanismo eficiente de contraste óptico para la adquisición de imágenes en células y/o tejido biológico [23]. Hoy día, ‘*bio-imaging*,’ ‘*cell-imaging*,’ y ‘*multi-photon microscopy*,’ son términos que son, o están cercanos a ser, una realidad y por esto, las HNP se presentan como una alternativa dentro del campo de la biomedicina que acomete con reemplazar a los marcadores biológicos fluorescentes [50-54]. Otras fascinantes aplicaciones tecnológicas relacionadas con la GSA en nanoestructuras, potenciales y existentes, se detallan en la referencia [23].



**Fig. 2-8.** Imágenes de células en epitelio respiratorio, obtenidas mediante fluorescencia de la membrana celular (rojo) y por HNP de  $\text{KNbO}_3$  (azul). Las imágenes se obtuvieron antes (A), (A') y después (B), (B') de diez minutos de barrido ráster ('long raster scan'), limitado al área mostrada por el rectángulo. Se puede apreciar cómo la señal de fluorescencia desaparece después de los diez minutos, mientras que la señal de segundo armónico permanece constante. La escala de las barras es 20  $\mu\text{m}$ . *Adaptada de la referencia [23]; © IOP Publishing Ltd 2015.*

¡Y todo comenzó con un buen artículo de divulgación científica! El término *material desordenado* para referirse a un material poli-cristalino que consiste de un gran número de dominios cristalinos con gran aleatoriedad en su tamaño, forma y orientación, y que convierte la frecuencia de la luz, comenzó a cobrar fuerza en 2004, año en el que se publicaron dos artículos trascendentales para el desarrollo de la investigación científica en HNP<sup>10</sup>. Coincidentemente ambos artículos se escriben en el mismo

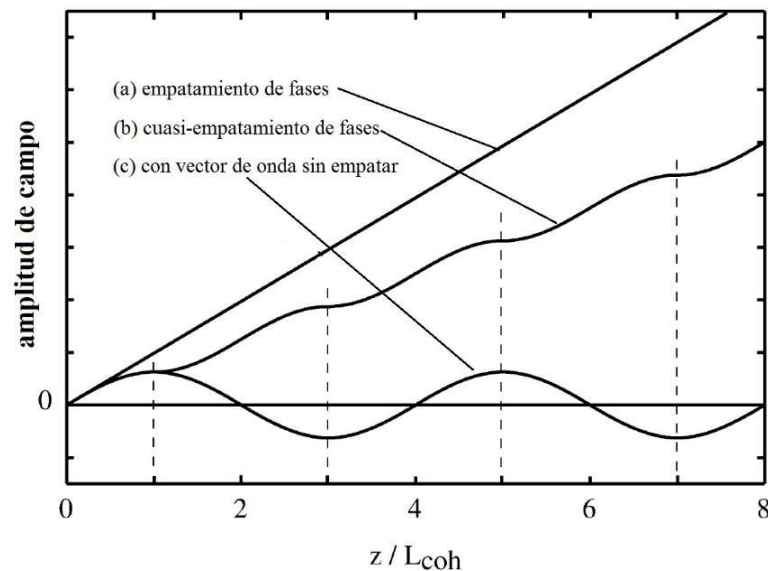
<sup>10</sup>No se sabe exactamente cuándo se origina el término en el contexto de la ONL, pero para el año 2004 ya se venía implementando. En la presente investigación, la publicación más antigua que lo utiliza es la escrita por *E. Yu. Morozov et al.*, en 2001 [55].

volumen de la revista 'Nature' y en ambos se plantea la posibilidad de tener procesos de conversión eficientes en materiales isótopos: GSA (*S. E. Skipetrov*, ref. [30]) y diferencia de frecuencias (*M. Braudier-Raybaut et al.*, ref. [56]). En lo que respecta al presente trabajo, el artículo redactado por *S. E. Skipetrov*, y titulado "Disorder is the new order," se considera de mayor trascendencia porque se discute específicamente la GSA, aparte de que en el mismo se incluye una discusión detallada del trabajo realizado por *M. Braudier-Raybaut et al.* Dada su relevancia, enseguida se resumen los principales aspectos que se tratan en el artículo de *S. E. Skipetrov*:

- 1) Para cristales en bulto, las formas más viables para optimizar la GSA son mediante las técnicas de EFs y CEFs. No obstante, hay limitantes importantes. El EFs sólo se puede lograr en materiales anisótopos, haciendo muy restrictivo el uso de materiales en GSA. Dicha restricción se aligera para el caso de CEFs, pero "la tecnología requerida para fabricar este tipo de materiales es, desafortunadamente, de alto costo y poco accesible."
- 2) El EFs se puede dar de manera indirecta en materiales desordenados, y por esta razón, el término utilizado es *cuasi-empatamiento de fases aleatorio* ('random quasi-phase-matching'), introducido por *M. Braudier-Raybaut et al.*, o *cuasi-empatamiento de fases estocástico* ('stochastic quasi-phase-matching'), introducido por *E. Yu. Morozov* y *A. S. Chirkin* (ref. [57]).
- 3) "Las ondas convertidas en frecuencia se generan por los diversos dominios cristalinos, y adquieren su fase de manera aleatoria, de manera que no interfieren ni constructivamente ni destructivamente. La intensidad total de la onda generada es la suma de intensidades que provienen de dominios individuales, e incrementa linealmente con el número de dominios o la longitud de la muestra."
- 4) "Es claro que el CEFs aleatorio es menos eficiente que el "verdadero" EFs, porque éste último se beneficia de la interferencia constructiva que presentan las ondas generadas en diferentes partes del medio no lineal. No obstante, supera a cualquier proceso donde no se presente el EFs ('phase-mismatched process'), es decir donde la interferencia de ondas parciales es destructiva." (Ver figura 2-9).
- 5) "El CEFs aleatorio no requiere del crecimiento de grandes cristales, y tampoco requiere, ni de la alineación crítica de un arreglo óptico ni de alta precisión en la ingeniería de muestras *microestructuradas*. Esto podría hacer de la Óptica No Lineal, una tecnología accesible a un mayor número de usuarios potenciales."

De 2004 a la fecha, el tema de investigación científica ha crecido y evolucionado considerablemente. También se ha ramificado de manera importante pues en lo que respecta a la GSA, el término material desordenado también ha evolucionado hacia HNPs, en donde el prefijo *nano* y el

adjetivo *armónicas*, son el común denominador del tema de investigación, pero la diversificación reside en *partículas*, ya que éstas pueden ser metálicas (metales nobles, metales de transición, esféricas, prolatas), semiconductoras (partículas, puntos cuánticos), óxido-metálicas (no-centrosimétricas, centrosimétricas), etcétera. Por otro lado, es importante notar que todavía no se cuenta con un marco teórico que explique satisfactoriamente el origen de la GSA en HNPs, que permita establecer una estrategia para optimizar la GSA o incrementar la eficiencia de conversión para esta clase de materiales desordenados. Así pues, el campo de investigación sigue más que abierto también en el rubro de ciencia básica, a pesar de todos los esfuerzos dirigidos hacia un mejor entendimiento del problema [28, 58-65].



**Fig. 2-9.** Comparación de la eficiencia de conversión en varios tipos de condiciones de empatamiento de fases;  $L_{coh} = 2/\Delta k$ . (a) EFs,  $\Delta k = 0$ . (b) CEFs,  $\Delta k \neq 0$ . (c) Sin empatamiento de fases ni modulación periódica del signo de la no linealidad. Presumiblemente, la eficiencia de conversión proveniente de materiales desordenados es mayor que la correspondiente a la curva (c). *Adaptada de la referencia [1]; © Elsevier 2008.*

### 2-3 Generación de Segundo Armónico en Nanoestructuras

En esta sección únicamente se consideran los aspectos teóricos de mayor interés, previamente discutidos en la literatura, según el enfoque que se le ha dado al presente trabajo de tesis. Una de las principales características que definen a la presente investigación es el material estudiado, es decir el LN en fase nanocrystalina. En bulto y a temperatura ambiente el LN es un medio no lineal no-centrosimétrico, por lo que la GSA se ve favorecida respecto a medios que sí presentan una simetría de inversión espacial, pues el proceso de conversión se efectúa en todo el volumen del material, siempre y cuando se esté dentro de los confines de su longitud de coherencia, según se ha mostrado en la sección 2-1-1. Por otro lado, la *hipótesis fuerte* de este trabajo –así como la hipótesis que implícitamente se

hace en los trabajos existentes en la literatura, ya sean teóricos o experimentales— es que si bien las principales propiedades físicas y químicas del material nanoestructurado en cuestión, pueden diferir drásticamente respecto a su análogo en bulto, a ambas escalas serán equivalentes en cuanto a su composición química y su estructura, siempre y cuando se sometan a las mismas condiciones experimentales. Dicho de otra manera, el LN y su correspondiente estructura con carácter no-centrosimétrico, macroscópicamente hablando, sigue siendo LN con la misma estructura y el mismo carácter no-centrosimétrico a la nanoescala. Por esta razón, la discusión está específicamente dirigida a la GSA en nanoestructuras cuyas partículas provienen o se derivan de un material no-centrosimétrico. Asimismo, también es importante mencionar que la discusión que aquí se presenta no es más que una versión simplificada del trabajo escrito en 2010 por *F. -P. Brevet*, titulado “*Second Harmonic Generation in Nanostructures*” (ref. [28]), y es fiel a éste tanto en materia como en forma<sup>11</sup>. Así pues, aunque no se está proporcionando nueva información, sí se están planteando las bases necesarias para intentar concebir una interpretación plausible de los resultados obtenidos en este trabajo.

### 2-3-1 Partículas provenientes de un material no-centrosimétrico

Debido a que no existe una descripción formal de la estructura del medio no lineal a la nanoescala, en la presente discusión primero se considerará la respuesta de segundo armónico resultante de una sola partícula, y la respuesta total será simplemente la superposición o suma de dicha respuesta individual sobre el total de las partículas. Además, puesto que la razón entre el tamaño característico de la partícula,  $a$ , y la longitud de coherencia,  $l_c$ , es mucho menor a uno, tanto la orientación de la partícula respecto a la dirección de propagación, como el estado de polarización de la onda fundamental incidente, se vuelven despreciables en el régimen óptico lineal. Esto significa que en la propagación lineal de las ondas, fundamental y armónica, no se considera la naturaleza anisótropa de las nanopartículas. Por ejemplo, en el caso de partículas provenientes de cristales uniaxiales, se considera un mismo índice de refracción óptica para ambas ondas, es decir no se discute ni el carácter ordinario ni extraordinario de los haces que describen la propagación de las ondas. No obstante, la orientación de la partícula sí se considera. Se tiene pues que

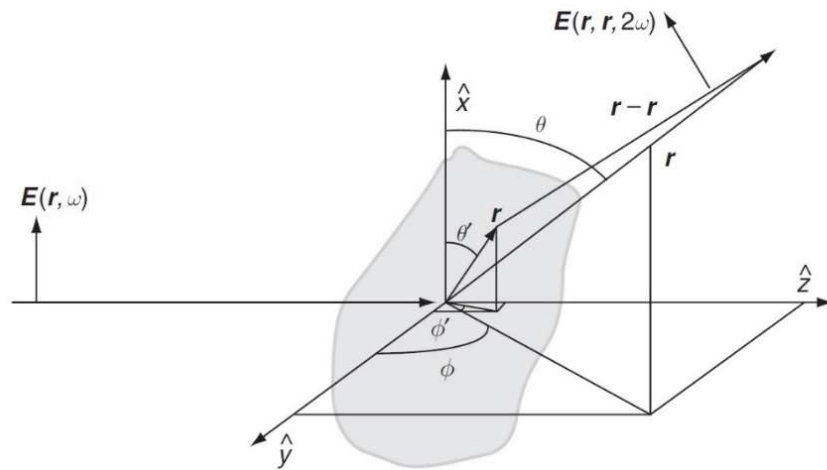
$$\frac{\Delta k L}{2} \propto \frac{a}{l_c} \ll 1 \quad (2.19)$$

<sup>11</sup>Actualmente, *F. -P. Brevet* es investigador del *INSTITUTE LUMI `RE MATIÈRE*, en la universidad de Lyon, Francia. Posee un gran dominio del tema de investigación, pues ha trabajado por más de diez años en la misma dirección [66].

lo cual implica que el último término de la ecuación (2.11) tiende a uno, es decir  $\frac{\text{sen } x}{x} \approx 1$ . Ahora bien, supóngase que la partícula es irradiada por una onda fundamental plana, linealmente polarizada, y sea  $\gamma$  el ángulo de polarización de la onda plana incidente, observado desde el marco de referencia del laboratorio (figura 2-10). Si la luz convertida se detecta en la dirección  $\hat{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}$ , definida por la pareja de ángulos  $(\theta, \phi)$ , entonces la componente del campo eléctrico en la onda plana incidente está dada por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) = E_0 \hat{e} \exp[-i(\omega t + \mathbf{k}^{(\omega)} \cdot \mathbf{r}')] \quad (2.20)$$

en donde se define  $\hat{e} = \hat{x} \cos \gamma + \hat{y} \text{sen} \gamma$  pues implícitamente se ha asumido que la onda incidente se propaga a lo largo del eje Z, con polarización lineal al ángulo  $\gamma$ ; el eje X se ha definido como la dirección vertical dentro del marco de referencia del laboratorio.



**Fig. 2-10.** Esquema de la configuración geométrica utilizada para describir la GSA proveniente de partículas individuales. La detección se hace en la dirección  $\mathbf{r}$ , y la posición de cualquier punto situado en el volumen de la partícula está definida por  $\mathbf{r}'$ . Adaptada de la referencia [28]; © Elsevier B. V. 2010.

Bajo la aproximación de dipolo discreto, una sola nanopartícula se describe como un ‘*ensemble*’ de dipolos no lineales inducidos por la excitación a la frecuencia fundamental, que radian ondas a la frecuencia armónica [67]. Y debido a que el medio no queda invariante ante una operación de inversión espacial, la aproximación de dipolo discreto es aplicable, teniendo que

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}', \Omega) = (E_0)^2 \mathbf{T}(\hat{r}') \boldsymbol{\beta}' * \hat{e} \hat{e} \exp[-2i(\omega t - \mathbf{k}^{(\omega)} \cdot \mathbf{r}')] \quad (2.21)$$

para un dipolo no lineal ubicado en la posición  $\mathbf{r}'$ . En la ecuación (2.21), el dipolo no lineal  $\mathbf{p}(\mathbf{r}', \Omega)$  se describe en el marco de referencia del laboratorio, y se hace uso de la contraparte microscópica de la susceptibilidad no lineal (SNL) de segundo orden,  $\chi^{(2)}$ , la *hiperpolarizabilidad*

cuadrática  $\beta'$ . Por tanto, el tensor  $T(\hat{r}')$  es un tensor de cambio de coordenadas, encargado de la transformación del marco de referencia microscópico (partícula) hacia el marco de referencia del laboratorio; sus elementos no son más que funciones seno y coseno de los tres ángulos de Euler necesarios para hacer un cambio de marco de referencia. Efectuando la suma sobre todos los dipolos no lineales presentes dentro del volumen de la partícula, se tiene la polarización adquirida por la partícula

$$\mathbf{p}(\boldsymbol{\Omega}) = \int_{V'} \mathbf{p}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}) dV' = (E_0)^2 \exp[-i2\omega t] \int_{V'} \mathbf{T}(\mathbf{r}') \boldsymbol{\beta}' dV' * \hat{e}\hat{e} = (E_0)^2 \boldsymbol{\beta}_{L,m} * \hat{e}\hat{e} \quad (2.22)$$

32

en donde  $\boldsymbol{\beta}_{L,m}$  representa la hiperpolarizabilidad cuadrática de la partícula, integrada sobre el volumen de la partícula  $V'$ . Así pues, es fácil ver que bajo una *superposición coherente completa* de todos los dipolos no lineales,  $\boldsymbol{\beta}_{L,m}$  se escala con el volumen de la partícula. Si  $N$  el número total de dipolos no lineales individuales contenidos en la partícula, entonces la superposición coherente completa se define como

$$\boldsymbol{\beta}_{L,m} = N\boldsymbol{\beta}' \quad (2.23)$$

La coherencia total se obtiene para un nanocrystal perfecto, mientras que la presencia de defectos en el nanocrystal da lugar a una expresión de la forma  $\boldsymbol{\beta}_{L,m} = \alpha\boldsymbol{\beta}'$ , con  $\alpha < N$ . En la ecuación (2.22) se ha omitido la dependencia espacial del campo eléctrico debido a que también se ha asumido que el tamaño característico de la partícula ( $a = V^{1/3}$ ) es mucho menor que la longitud de la onda fundamental, es decir se tiene que  $\frac{a}{\lambda} \ll 1$ . Asimismo, únicamente se ha hecho uso del campo eléctrico fundamental, sin tomar en cuenta la existencia de posibles efectos de campo local, despreciando de esta manera ciertos factores de corrección presentes en la misma hiperpolarizabilidad de la partícula.

### 2-3-2 Contribución volumétrica

La integral de volumen en la ecuación (2.22) se puede descomponer de la siguiente manera

$$\int_{V'} \mathbf{p}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}) dV' = \int_{V_0'} \mathbf{p}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}) dV' + \int_{S'} \mathbf{p}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}) dV' \quad (2.24)$$

Es decir, la polarización total a frecuencia armónica emitida por los dipolos no lineales presentes en una partícula se puede considerar como proveniente de dos contribuciones distintas, una volumétrica

(primera integral) y una superficial (segunda integral). Como se trata de una partícula no-centrosimétrica, la principal contribución en la señal de segundo armónico proviene del volumen mismo de la partícula, y por tanto es de esperarse que la magnitud de la hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad de volumen,  $\frac{\beta_{L,m}}{V}$ , sea comparable con la magnitud de la SNL de segundo orden,  $\chi^{(2)}$ , proveniente de su análogo macroscópico. Sin embargo, la hipótesis no necesariamente es verdadera para sistemas con tamaños característicos del orden de nanómetros. Cristales inorgánicos como el LN, poseen una  $\chi^{(2)}$  del orden de  $10^{-7}$  esu [68]. Por tanto, la magnitud de  $\beta_{L,m}$  para partículas con diámetros alrededor de los 10 nm, debería ser de alrededor de  $10^{-2}$  a  $10^{-2}$  esu. Una gran cantidad de materiales no-centrosimétricos se han estudiado como CdS, CdSe, ZnS, y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; resulta ser que todas las hiperpolarizabilidades cuadráticas medidas, en efecto, caen en el rango de valores esperados, con magnitudes alrededor de  $10^{-27}$  esu para partículas cuyo diámetro es de aproximadamente de 2 a 3 nanómetros [69]. No obstante, en los resultados reportados se puede observar una gran dispersión en los valores de  $\beta_{L,m}$  respecto al tamaño característico de las partículas. Esto claramente indica que es necesario considerar otro tipo de fenómenos que puedan contribuir a la magnitud de la hiperpolarizabilidad cuadrática.

Una contribución a considerar está ligada con los efectos de dimensión finita, observados para partículas muy pequeñas cuyo diámetro es tan sólo de unos cuantos nanómetros. Esto es particularmente cierto en puntos cuánticos semiconductores, para los cuales la brecha energética ('band gap') está directamente relacionada con las dimensiones de la partícula [31, 70]. Por otro lado, el confinamiento cuántico de la partícula tiene un efecto directo en la magnitud de la transición entre las bandas de conducción y de valencia. Considerando a un sistema de dos niveles, la hiperpolarizabilidad cuadrática se describe en función del momento dipolar,  $\mu$ , el cambio de momento dipolar dado entre los estados base y excitado,  $\Delta\mu$ , la brecha energética,  $E_g$ , y la energía propia del fotón incidente,  $E_0 = \hbar\omega$ . Si  $\mu$  y  $\Delta\mu$  son colineales, el elemento tensorial en esta dirección común es

$$\beta' = \frac{3\mu^2\Delta\mu E_g^2}{2(E_g^2 - E_0^2)(E_g^2 - 4E_0^2)} \quad (2.25)$$

Si además las frecuencias, fundamental y armónica, están ambas distantes de la frecuencia de resonancia, se tiene que para una transición entre las bandas valencia-conducción, el denominador en la ecuación (2.25) es prácticamente constante, independientemente de la energía del fotón. Esto es cierto, siempre y cuando las energías asociadas a ambas frecuencias estén por debajo de la brecha energética que caracteriza al material, y en este caso, se dice que el proceso de conversión es

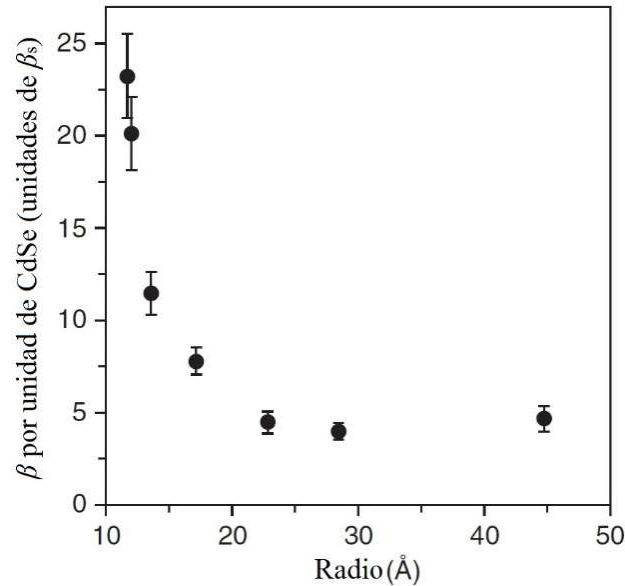


esencialmente no resonante. En cambio si  $E_0^{(2\omega)} = 2\hbar\omega > E_g$ , la hiperpolarizabilidad cuadrática incrementa de manera resonante, teniendo como consecuencia un cambio dramático en la intensidad de segundo armónico. Con la disminución efectiva del tamaño de la partícula, tanto el momento dipolar,  $\mu$ , como el cambio en el mismo,  $\Delta\mu$ , incrementan debido a un mejor traslape entre las funciones de onda correspondientes a electrones y huecos, y debido también al movimiento coherente del excitón. Experimentalmente, el incremento de la hiperpolarizabilidad por unidad de volumen, que corresponde a una disminución efectiva del tamaño de la partícula, se ha observado para CdS y CdSe [71, 72]. Un comportamiento similar se ha observado en la presente investigación.

### 2-3-3 Contribución superficial

Además, para el caso de partículas muy pequeñas con diámetros menores a los 10 nm, se ha observado que el incremento de la hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad de volumen es significativamente mayor a lo esperado. Esto se atribuye a una contribución que proviene de la superficie de las partículas, la cual surge de la combinación de dos efectos: 1) el rompimiento de la simetría de inversión justo en la superficie de la partícula, y 2) una desviación de la forma centrosimétrica de la partícula. En la superficie de la partícula los alrededores de los átomos superficiales conforman un medio intrínsecamente no-centrosimétrico. Consecuentemente, se da lugar a una polarización neta en los enlaces de los átomos. Entonces una hiperpolarizabilidad cuadrática superficial surge; su origen y magnitud difieren de su análogo proveniente del material en bulto. La hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad atómica es diferente en la superficie de la partícula, tanto en términos de simetría como de magnitud, comparada con la correspondiente al volumen de la partícula. Aunque es importante tener en cuenta que esta llamada contribución superficial sólo se manifiesta en el caso en que la partícula posee una forma no-centrosimétrica, es decir la hiperpolarizabilidad cuadrática superficial se anula siempre que a la forma de la partícula se le pueda atribuir una simetría de inversión.

El efecto superficial se vuelve significativo a medida que se disminuyen las dimensiones características de la partícula, y su magnitud puede ser determinante en la eficiencia de conversión del material. Como ejemplo, una  $\beta_{L,m}$  por unidad atómica de  $1.63 \times 10^{-28}$  esu, ha sido determinada para partículas de ZnS con diámetro de 2.5 nm, en contraste con el correspondiente valor de  $3.6 \times 10^{-29}$ , determinado para el material en bulto y por unidad atómica [73]. Otro ejemplo importante es el trabajo realizado por *M. Jacobsonh* y *U. Banin*, en donde se reporta la  $\beta_{L,m}$  por unidad atómica para partículas de CdSe con una distribución de diámetros que va de 1 a 5 nm (figura 2-11) [74]. Como en el caso de las partículas de ZnS, el incremento efectivo en la hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad atómica se atribuyó a una contribución superficial que aumenta en magnitud conforme se disminuye el diámetro de las partículas.



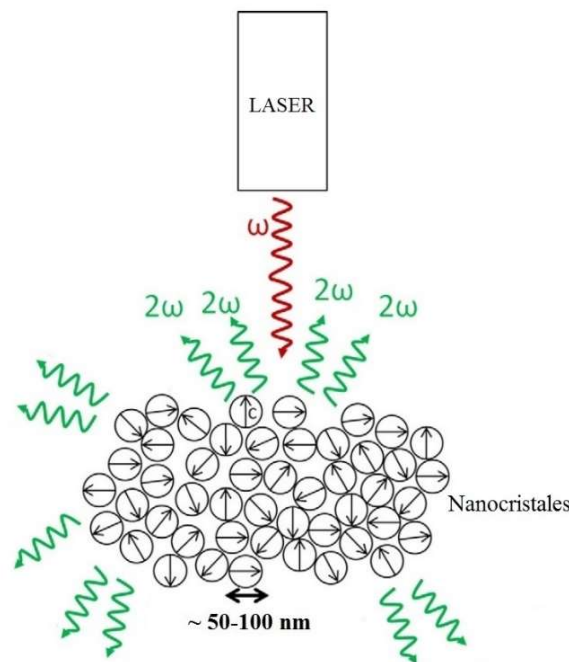
**Fig. 2-11.** Dependencia de la hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad atómica en partículas de CdSe. Adaptada de la referencia [74]; © American Chemical Society 2000.

El origen superficial de la hiperpolarizabilidad cuadrática es la principal contribución a la GSA en sistemas no-centrosimétricos y con dimensiones de tan sólo unos cuantos nanómetros. Asimismo, debido al incremento efectivo en la frontera superficie-volumen, existe una alta sensibilidad en lo que respecta al medio que rodea a las partículas y las propiedades superficiales de las mismas, independientemente de la no-centrosimetría de las partículas. Dicha sensibilidad debe ser estudiada a fondo pues es de mayor interés para el campo de las aplicaciones tecnológicas.

### 2-3-4 Dispersión de la onda armónica

Por simplicidad, en el formalismo discutido en esta sección sólo se han considerado partículas individuales, aisladas de otras partículas y de un medio material como un sustrato, por ejemplo. En la práctica las señales armónicas provenientes de partículas individuales son tan pequeñas que no es posible detectarlas, aunque en la literatura se pueden encontrar al menos dos fuentes en donde se reportan las mediciones de GSA en partículas individuales de plata, depositadas en un sustrato [75, 76]. El rol del sustrato no es fácilmente incorporable en el formalismo dado y podría alterar la configuración geométrica de la partícula. Además, gran parte de los trabajos experimentales existentes se han dedicado al estudio de grandes ‘ensembles’ de partículas distribuidas de manera aleatoria dentro de una matriz sólida, como el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o bien, en un medio líquido. La aleatoriedad se presenta tanto en la posición como en la orientación de las partículas y, debido a esto, la señal armónica no se da en alguna dirección preferencial, como en el caso de cristales en bulto que satisfacen la condición de empatamiento de fases (EFs), sino que es dispersada en todas las direcciones.

La dispersión óptica es un fenómeno en el cual la intensidad de la luz —que se propaga a través del medio— disminuye con respecto a la intensidad de la luz incidente. Este fenómeno difiere del de absorción en que la energía sí se conserva, es decir el número de fotones incidentes es igual al número de fotones transmitidos, pero la luz transmitida en la dirección de propagación es menor debido a que la luz que se propaga a través del medio, lo hace en todas las direcciones posibles. La frecuencia de la luz re-emitida puede o no cambiar. Se dice que la dispersión es elástica si la frecuencia se conserva e inelástica si la frecuencia cambia [31]. En el caso particular de la GSA en nanoestructuras o materiales desordenados, la dispersión involucrada es inelástica y es mejor conocida como *dispersión no lineal* o Dispersión Hyper-Rayleigh (HRS, derivado del inglés ‘Hyper Rayleigh Scattering’). HRS es también el nombre de una técnica experimental, originalmente desarrollada para determinar la hiperpolarizabilidad cuadrática promediada sobre todas las posibles orientaciones de moléculas suspendidas en una solución acuosa [77, 78]. La técnica se puede adaptar para medir la respuesta de segundo armónico, promediada en todas las direcciones y orientaciones posibles de nanocristales, bajo ciertas aproximaciones [79, 80].



**Fig. 2-12.** Esquemización de la dispersión en la luz convertida por HNPs o nanocristales. Las dimensiones de los nanocristales han sido exageradas para una mejor visualización; en un esquema más realista se debería poder ver que la longitud de la onda fundamental es aproximadamente un orden de magnitud mayor al tamaño característico del nanocrystal, y que la longitud de la onda armónica es exactamente la mitad de la fundamental. *Adaptada de la referencia [25]; © Elsevier V. B. 2010.*

En este trabajo de tesis no se utilizó HRS, pero esto no cambia el hecho de que la respuesta de segundo armónico haya sido dispersada en todo el espacio y, como consecuencia, que la señal detectada

sea tan sólo una fracción de la señal emitida (total) a la frecuencia armónica. Esto imposibilita el determinar la eficiencia de conversión del material, en el sentido estricto del término. La eficiencia de conversión se define como

$$\eta = \frac{I(2\omega)}{I(\omega)} \quad (2.26)$$

en donde se consideran la totalidad de ambas intensidades. Por esto, en el caso típico en que la detección se hace con un dispositivo de dimensiones finitas, no es posible detectar la totalidad en la intensidad a frecuencia armónica, de manera que no se puede determinar  $\eta$  de manera directa. No obstante, es posible estimarla haciendo las aproximaciones adecuadas (ver Apéndice A).

37

## Capítulo 3

### Niobato de litio

Se ha mencionado que debido a la gran variedad de propiedades físicas y químicas que se le pueden atribuir al niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ; LN), éste se puede clasificar en más de una subclase de materiales. Y en particular, aparte de su estructura cristalina, la definición o descripción del LN varía según la propiedad que se desee discutir a fondo. En efecto el LN es al mismo tiempo un: dieléctrico, cristal uniaxial, cerámico, óxido metálico, ferroeléctrico, piroeléctrico, piezoeléctrico, foto-refractivo y medio no lineal no-centrosimétrico, entre otros, quizás<sup>12</sup>. La exacerbación o detrimento de cualquiera de las propiedades asociadas a cada uno de estos términos se puede obtener mediante el control en la presencia de defectos puntuales, ya sean intrínsecos (estructura) o extrínsecos (impurezas), que generalmente surgen de una desviación de la composición estequiométrica del material [4].

Aquí se ha preferido describir al LN como un óxido metálico no-centrosimétrico. Esto se ha hecho principalmente por dos razones: 1) relacionar al material a la nanoescala con otros óxidos metálicos nanoestructurados previamente estudiados en relación con la GSA (ver la introducción, p. 4), mostrando así el alcance del tema de investigación, y 2) la relevancia del término *no-centrosimétrico* para la discusión de la GSA en este tipo de materiales. Empero, la importancia del LN es más palpable si se discute su carácter ferroeléctrico en términos de la estructura cristalina de un medio. Bajo dicho

---

<sup>12</sup>Seguramente la lista de propiedades asociadas al LN es más grande, pero al momento se desconocen cuáles serían el resto de estas propiedades.

contexto, se puede utilizar la definición del LN mayormente encontrada en la literatura, esto es, el LN es un *ferroeléctrico tipo- $ABO_3$  con octaedros de oxígeno* (A=Li; B=Nb) [4, 8-9].

### 3-1 Grupos de simetría puntual y ferroeléctricidad

En términos de estructura cristalina, el concepto de ferroeléctricidad se relaciona fuertemente con los conceptos piezoelectricidad y piroelectricidad. Veamos cómo. En 3-D toda estructura cristalina se puede clasificar en 32 clases distintas o grupos de simetría puntual, derivados de cinco operaciones de simetría (elementos de simetría) fundamentales: 1) identidad (objeto), 2) rotación de orden n (eje de rotación de orden n), 3) reflexión (plano de simetría), 4) inversión (centro de simetría), y 5) rotación impropia de orden n (eje de rotación impropia de orden n) [81]. A la vez, los 32 grupos puntuales se clasifican en siete sistemas cristalinos básicos, los cuales se enlistan en orden ascendente de grado de simetría: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal y cúbico. 21 de los 32 grupos puntuales de simetría son no-centrosimétricos, que es una condición necesaria para la manifestación de la piezoelectricidad, pero sólo 20 son piezoeléctricos. De estas 20 clases cristalinas piezoeléctricas, 10 poseen propiedades piroeléctricas. En comparación con la polarización eléctrica de los piezoeléctricos, producida bajo aplicación de presión o esfuerzos mecánicos, la polarización eléctrica de los piroeléctricos surge de manera espontánea, dadas ciertas condiciones específicas en la temperatura del material, y se caracteriza por ser permanente. Debido a que esta polarización varía con la temperatura, a la respuesta del material se le denota como piroelectricidad [82].

El grupo ferroeléctrico es un subgrupo de los cristales piroeléctricos. Por un lado, ambos materiales son similares pues poseen un momento dipolar intrínseco  $\mathbf{P}_s$ , llamado *polarización espontánea*. Pero por otro lado, son distintos porque en el caso de los ferroeléctricos  $\mathbf{P}_s$  puede ser invertido mediante la aplicación de un campo eléctrico [15]. Entonces aquellos materiales que puedan definirse como ferroeléctricos deberán satisfacer: 1) la presencia de una polarización espontánea, y 2) la reversibilidad de la polarización en presencia de un campo eléctrico.

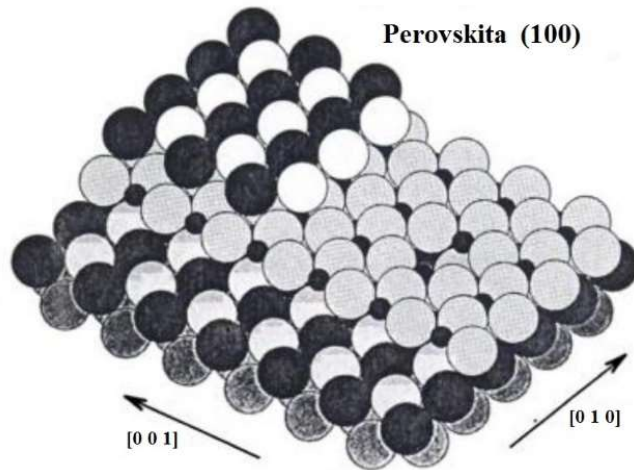
#### 3-1-1 El grupo de las perovskitas $ABO_3$

El grupo de los materiales ferroeléctricos se divide en cuatro subcategorías: perovskitas, pirocloros, materiales tipo tungsteno-bronce ('tungsten-bronze'), y estructura tipo estrato de bismuto ('bismuth layer structure') [83]. El grupo de las perovskitas es el más importante pues una gran cantidad de óxidos adoptan dicha estructura cristalina [84, 85]<sup>13</sup>. La fórmula química general de las perovskitas es

---

<sup>13</sup>Una gran versatilidad se asocia con la familia de las perovskitas óxido-metálicas, pero quizás el ejemplo más notorio es el papel que juega en los superconductores cerámicos de alta temperatura con base en cupratos, pues a éstos se les atribuye una estructura tipo perovskita distorsionada. El campo de investigación científica cobró gran importancia en 1987, cuando *M. K*

$ABO_3$ , en donde A es un catión grande con número de coordinación 12 (alcalino, alcalinotérreo o lantánido), B es un catión de menor tamaño con número de coordinación 6 (por lo general, un metal de transición) [85]. La superficie ideal de una estructura tipo perovskita se muestra en la figura 3-1. La superficie está ligeramente desviada respecto al plano cristalográfico (100), de manera que se puedan apreciar los dos tipos de planos (100) que existen, los cuales alternan su composición periódicamente entre AO y  $BO_2$ . Ambos planos son electrostáticamente neutros ya que, en la perovskita, los cationes tipo-A son  $A^{2+}$  y los tipo-B son  $B^{4+}$ ; los aniones se consideran como  $O^{2-}$ .

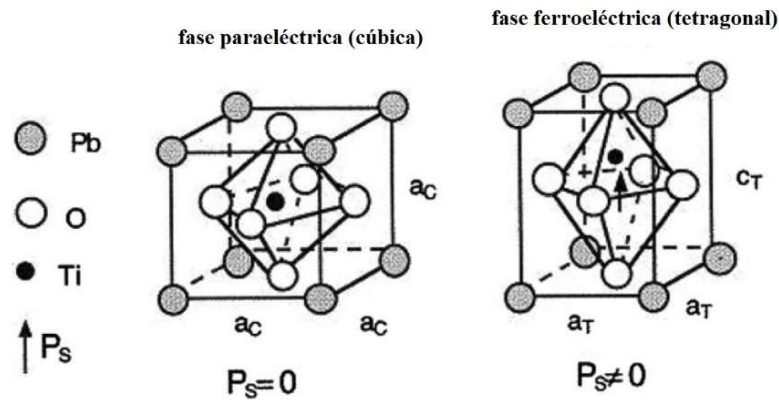


**Fig. 3-1.** Esquemización de una superficie ideal en una estructura tipo perovskita  $ABO_3$ . Los círculos grandes y oscuros representan a los sitios A mientras que los círculos pequeños color negro representan a los sitios B. Se muestran otros planos (100) por debajo de la superficie, junto con el defecto puntual tipo vacancia-O, en el plano  $BO_2$ . Adaptada de la referencia [84]; © Cambridge University Press 1994.

La gran mayoría de los ferroeléctricos sufren una transición de fase estructural ferroeléctrica-paraeléctrica con un incremento significativo en su temperatura<sup>14</sup>. Y resulta ser que la simetría de la fase estructural paraeléctrica siempre es superior a la de la fase ferroeléctrica [82]. La temperatura a la cual se da la transición de fase se conoce como temperatura de Curie,  $T_C$ , y según el material ferroeléctrico, puede variar desde la temperatura característica del nitrógeno líquido ( $\sim -200$  °C) hasta alrededor de los 1000 °C [83]. La figura 3-2 es una esquematización de la celda unitaria del titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ), que a bajas temperaturas presenta una fase ferroeléctrica con estructura tipo- $ABO_3$  tetragonal, y que a temperaturas por arriba de  $T_C$  presenta una fase paraeléctrica con estructura tipo  $ABO_3$  cúbica.

*Wu et al.*, lograron sintetizar el primer cerámico YBCO en alcanzar el estado superconductor de la materia a una temperatura crítica por arriba de los 77 K [86].

<sup>14</sup>Los paraeléctricos se distinguen de los ferroeléctricos y de los piroeléctricos en que su momento dipolar no es permanente, sino inducido. El material se polariza eléctricamente sólo en presencia de un campo eléctrico externo; el efecto desvanece cuando se deja de aplicar el campo eléctrico.



**Fig. 3-2.** El titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) posee una estructura tipo perovskita con un octaedro formado por los cationes  $\text{Pb}^{2+}$  (sitios A), que es cúbica para la fase paraeléctrica, y tetragonal para la fase ferroeléctrica. *Adaptada de la referencia [83]; © Elsevier 2008.*

El estado ferroeléctrico de la materia en este tipo de estructuras cristalinas se debe al desplazamiento de sus iones centrales (sitios B); en el caso del titanato de plomo, la reversibilidad en la polarización eléctrica es causada por la movilidad de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  mientras que en el caso del LN se debe a la movilidad de los iones  $\text{Nb}^{5+}$ . En muchos casos la movilidad de los iones centrales también ocasiona una ligera desviación de la estructura ideal, que se denota como *distorsión geométrica electrónicamente estimulada*. Este es un efecto muy peculiar en las perovskitas pues se estima que únicamente alrededor del 10% adoptan la estructura cúbica ideal [87].

En efecto, el LN posee una estructura tipo  $\text{ABO}_3$  o perovskita, pero distorsionada. Y para poder describir su estructura sin ambigüedad, primero es necesario establecer las bases que describen a los mecanismos que dan lugar a distorsiones en la estructura de un material. Retomando ahora la definición del LN como un óxido metálico no-centrosimétrico, aquí es preciso entrar en más detalle y decir que el carácter metálico del compuesto, es decir el niobio (Nb), no es común sino de transición. El hecho de que el Nb sea un metal de transición implica que en su estructura tiene alguna capa de orbital-d parcialmente llena, cuyos electrones están íntimamente relacionados con el estado de oxidación del metal [81]. Es decir, óxidos  $d^n$ , con  $1 \leq n \leq 9$ , son potencialmente susceptibles a oxidarse o reducirse. En particular, la configuración  $d^0$  representa al mayor estado de oxidación posible, es decir el catión no puede aceptar más oxígenos, aunque sí los puede donar [84]. ¿Qué tiene que ver todo esto con el LN? Pues resulta ser que el Nb es un ion  $d^0$ , y agregando el hecho de que también es el ion central en la estructura del LN (distorsionada), las distorsiones presentes en su estructura se describen por medio de una *distorsión Jahn-Teller de segundo orden* [88]. En la siguiente sección se describen las distorsiones Jahn-Teller. Para un mejor entendimiento de estos conceptos, es necesario tener un buen dominio de varios aspectos de la química física inorgánica como enlace químico, iónico y covalente, hibridación y Teoría de Orbitales Moleculares.

### 3-1-2 Distorsiones Jahn-Teller

Existen ciertas combinaciones en la configuración electrónica de un catión, y en la geometría de los enlaces de su correspondiente compuesto químico, que lo hace a éste último, electrónicamente inestable en comparación con ciertas distorsiones geométricas de menor simetría. El teorema de Jahn-Teller dictamina que cualquier molécula con geometría diferente a la lineal y con un HOMO<sup>15</sup> parcialmente lleno y degenerado, sufre una distorsión estructural que remueve la degeneración del sistema y disminuye su nivel energético [89]. A este tipo de distorsión geométrica electrónicamente estimulada, se le conoce como distorsión *Jahn-Teller de primer orden*, y los casos más representativos ocurren para una coordinación octaédrica, ya sea un ion  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) o un ion  $d^4$  ( $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ) [88].

En cambio, una distorsión *Jahn-Teller de segundo orden* (JTSO) se define como una distorsión estructural que surge de un cambio energético de segundo orden en el HOMO [90]. Éstas difieren de las de primer orden en el hecho de que su HOMO está completamente lleno. Aunque en principio casi cualquier molécula puede experimentar una distorsión de este tipo, lo cierto es que sólo ocurre en moléculas cuya diferencia energética LUMO-HOMO es pequeña<sup>16</sup>. Tratándose de óxidos metálicos, las distorsiones JTSO más comunes se pueden clasificar en dos categorías: 1) aquellas en donde se involucra un catión  $d^0$  con coordinación octaédrica ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ), y 2) aquellas en donde se involucra algún ion con configuración electrónica  $s^2p^0$  ( $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Te^{4+}$ ) [88]. Claramente la más importante, según el enfoque de esta tesis, es la primera pues ya se ha mencionado que el Nb—carácter metálico del niobato de litio ( $LiNbO_3$ , LN)— es un catión  $d^0$ .

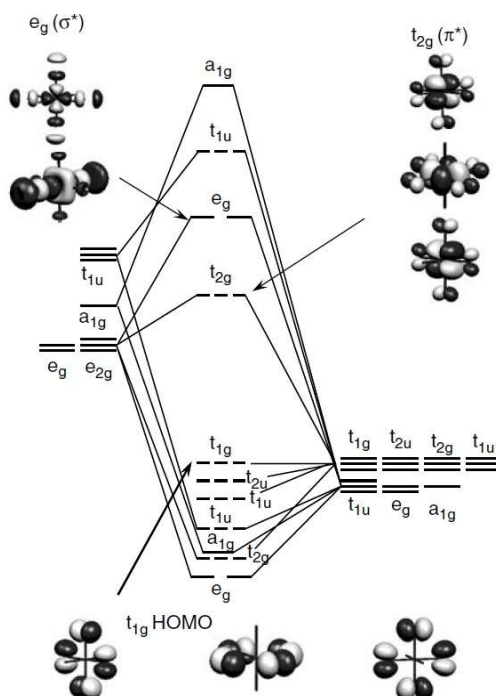
Las distorsiones JTSO se caracterizan por el desplazamiento neto del catión central (sitios B) del centro del octaedro ideal, formado por los cationes tipo-A en  $ABO_3$ . El desplazamiento puede efectuarse a lo largo del eje de simetría  $C_4$ , dirigido hacia una de las esquinas del octaedro, a lo largo del eje de simetría  $C_2$ , dirigido hacia una de los bordes del octaedro, o bien a lo largo del eje de simetría  $C_3$ , dirigido hacia una de las caras del octaedro (o hacia algún lugar situado en medio de estos dos). El efecto de la distorsión es el de una disminución en la simetría de los sitios iónicos, permitiendo así la formación de orbitales híbridos por interferencia o traslape entre los orbitales d (con simetría  $t_{2g}$ ) desocupados y los orbitales 2p ocupados del oxígeno [88]. Por otro lado, se intuye que la magnitud de la distorsión incrementa conforme disminuya la diferencia entre los niveles energéticos que correspondan a dichos orbitales. Para el caso particular de los cationes  $d^0$  con coordinación octaédrica, se ha encontrado que la magnitud de la distorsión JTSO incrementa de acuerdo con la siguiente secuencia:  $Zr^{+4} < Ta^{+5} < Nb^{+5} < W^{+6} < V^{+5} < Mo^{+6}$ , mientras que el comportamiento del  $Ti^{+4}$

<sup>15</sup>Último orbital molecular ocupado (HOMO, derivado del inglés ‘highest occupied molecular orbital’).

<sup>16</sup>Primer orbital molecular desocupado (LUMO, derivado del inglés ‘lowest unoccupied molecular orbital’).



presenta una distribución muy amplia [91]. Otro aspecto importante a tomar en cuenta es que este tipo de distorsión JTSO no se presenta en el caso en que el catión  $d^0$  tiene una coordinación tetraédrica. Esto se puede atribuir a las diferencias energéticas LUMO-HOMO relativamente grandes, que resultan de una coordinación tetraédrica [88].



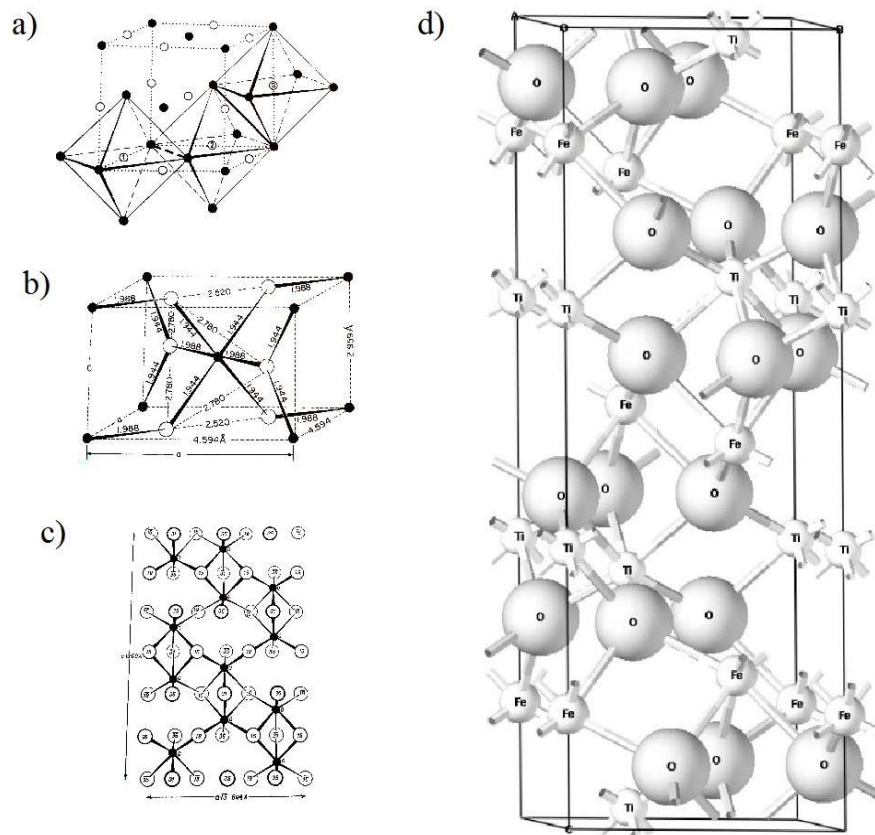
**Fig. 3-3.** Diagrama de orbitales moleculares del ion  $(TiO_6)^{8-}$ , en donde se muestra el nivel correspondiente de los orbitales desocupados en la capa  $d$  ( $t_{2g}$ ), que en este caso coincide con el primer estado de anti-enlace de la molécula. Adaptada de la referencia [88]; © Taylor & Francis Group 2006.

En resumen, la estructura tipo perovskita distorsionada no es tan común para el grupo principal de los óxidos metálicos como lo es para el grupo de los óxidos metálicos de transición. Esto se debe principalmente a la ausencia del carácter  $\pi$  en los enlaces de los óxidos metálicos, lo cual hace menos favorable, en términos de estabilidad, a la perovskita respecto a otro tipo de estructuras. Mientras que interacciones fuertes de carácter iónico favorecen a la perovskita, la presencia de enlaces- $\sigma$  (carácter covalente del enlace) favorece estructuras en donde los ángulos M-O-M se desvían de manera significativa de una geometría lineal –se distorsionan—, tal y como sucede con la estructura tipo *ilmenita* ( $FeTiO_3$ ) [88].

### 3-1-3 Llenado fraccionario de sitios intersticiales y estructuras básicas en óxidos

La ilmenita es un ejemplo importante de una estructura perovskita distorsionada, semejante a la estructura del LN y basada en la estructura con superior simetría tipo *corindón* ( $BO_3$ ; B=Al, Ti) [92]. Una manera simple de visualizar las distorsiones presentes en dichas estructuras es considerando un

llenado fraccionario de los sitios intersticiales que conforman al octaedro. Así pues, en el caso del corindón, el cual se basa en una red cristalina hcp<sup>17</sup> formada por los aniones, los cationes tipo-B sólo ocupan 2/3 partes de los sitios disponibles en el octaedro. De manera similar, la estructura tipo *rutilo* ( $\text{BO}_2$ ; B=Zr, Ti, Sn, U) se deriva de un arreglo geométrico hcp formado por iones óxidos, llenando sólo 1/2 de los sitios disponibles en el octaedro, causando un cambio de fase estructural hexagonal-cúbica ( $\text{ZrO}_2$  y  $\text{UO}_2$ ) o hexagonal-tetragonal ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ ) [84]. En cambio, nótese que las estructuras ideales, es decir no distorsionadas, se obtienen siempre que se tiene un llenado completo de los sitios intersticiales, como es el caso de la sal común ( $\text{NaCl}$ ), en donde todos los sitios del octaedro se llenan de manera no fraccionaria en una red cristalina fcc<sup>18</sup> (figura 3-4 (a)).



**Fig. 3-4.** Ejemplos de estructuras con llenado completo y fraccionario de sitios intersticiales. (a)  $\text{NaCl}$ ; fcc con llenado completo. (b) Rutilo (llenado fraccionario); las longitudes de enlace corresponden al caso específico del  $\text{TiO}_2$ . (c) Corindón (llenado fraccionario); proyección del plano (2110) del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde los números indican las alturas de los oxígenos por arriba o debajo del plano del Al. (d) Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ); hcp con combinación de llenado fraccionario, 1/3 cationes tipo-A ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y 1/3 cationes tipo-B ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Figuras adaptadas de las referencias [93] (a, b, c) y [92]; © The American Physical Society 1994 y Elsevier 2003, respectivamente.

<sup>17</sup>Hexagonal con empaquetamiento compacto (hcp, derivado del inglés ‘hexagonal-close-packing’).

<sup>18</sup>Cúbica centrada en las caras (fcc, derivado del inglés ‘face-cubic-centered’).

Las estructuras de la ilmenita y el LN, se derivan de la estructura tipo corindón en el sentido en que la red cristalina es también hcp, pero en estos casos hay dos tipos de cationes que pueden llenar de manera fraccionaria los sitios intersticiales del octaedro. La manera en que se acomodan los cationes tipo-A y tipo-B en  $ABO_3$ , es decir las fracciones de cada uno de estos en el llenado, influye directamente en la estructura que se tenga. Como se puede observar en la figura 3-4 (d), toda estructura tipo ilmenita se caracteriza por una combinación de llenado fraccionario de sitios intersticiales;  $1/3$  para cada tipo de catión. Por ello es común representarla con el alternado periódico de sitios intersticiales o planos cristalográficos, esquematizado por una cadena  $\cdots Fe - Ti - \square \cdots Ti - Fe - \square \cdots$ , en donde  $\square$  denota un octaedro vacío (vacancia), es decir sin átomo central y sin oxígenos [92]. Como se verá más adelante, aunque semejante, la estructura del LN no se describe exactamente de esta manera, y por esto se dice que su estructura pertenece a la familia *pseudo-ilmenita* [4]. Por último, aquí es preciso mencionar que un mismo compuesto químico puede tener estas fases estructurales, tal y como es el caso del  $FeTiO_3$ , que adopta una estructura tipo ilmenita, pseudo-ilmenita o perovskita, según su temperatura y presión, siendo la tipo ilmenita la estable bajo condiciones de presión atmosférica [92].

**Tabla. 3-1.** Estructuras de algunos óxidos metálicos en bulto. *Adaptada de la referencia [84]; © Cambridge University Press 1994.*

Fórmula química	Coordinación	Nombre	Simetría	Ejemplos
$B_2O$	2: lineal	cuprita	cúbica	$Cu_2O$
	4: tetraédrica	antiflourita	cúbica	$Na_2O$
BO	6: octaédrica	sal común	cúbica	MgO, NiO
	4: tetraédrica	zincblenda	cúbica	No hay
		wurtzita	hexagonal	ZnO
	4: planar	PdO	tetragonal	PdO
		tenorita	monoclínica	CuO
	4: piramidal	PbO	tetragonal	SnO, PbO
$B_3O_4$	Dos B6 (oct); un B4 (tet)	espinela	Cúbica	$Fe_3O_4$
$B_2O_3$	6: Octaédrica	corindón	Hexagonal	$\alpha - Al_2O_3, Ti_2O_3$
$BO_2$	8: cúbica	fluorita	cúbica	$ZrO_2, UO_2$
	6: octaédrica	rutilo	tetragonal	$TiO_2, SnO_2$
$B_2O_5$	5+1: distorsionada	$V_2O_5$	ortorrómbica	$V_2O_5$
$BO_3$	6: octaédrica	$ReO_3$	cúbica	$ReO_3, WO_3$
				(variantes distorsionadas)
	6: distorsionada	$MoO_3$	monoclínica	$MoO_3$
$ABO_3$	B6, A12	perovskita	cúbica o distorsionada	$SrTiO_3, BaTiO_3, Na_xWO_3$
	B y A6 (oct)	ilmenita	trigonal	$FeTiO_3, LiNbO_3$

### 3-2 Estructura y propiedades del niobato de litio en bulto

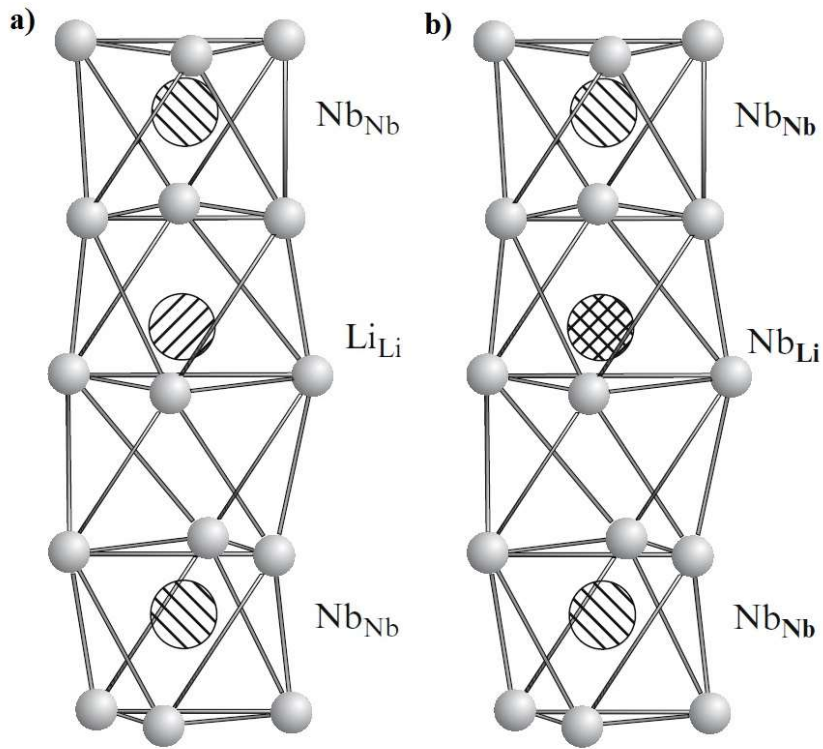
La estructura del LN pertenece a la familia pseudo-ilmenita, formada por un octaedro distorsionado Nb-O. A temperatura ambiente pertenece al grupo espacial romboedro R3c, con grupo de simetría puntual  $3m (C_{3v})$ <sup>19</sup>. A temperaturas por arriba de la temperatura de transición de fase  $T_C$ , el cristal se transforma al grupo espacial centrosimétrico R3m [4]. Como ya se ha mencionado, la primera fase estructural  $T < T_C$  se asocia con la fase ferroeléctrica del material, mientras que la segunda fase estructural  $T > T_C$  se asocia con la fase paraeléctrica o no polar. La temperatura de Curie se mueve según su composición química, siendo de  $T_{C_{Est}} \sim 1140 \text{ }^\circ\text{C}$  (LN estequiométrico) y  $T_{C_{Con}} \sim 1206 \text{ }^\circ\text{C}$  (LN congruente) [94, 95].

En su fase centrosimétrica no polar, los iones  $\text{Li}^+$  se sitúan dentro de los planos formados por iones de oxígeno mientras que los iones  $\text{Nb}^{+5}$  están localizados en el centro del octaedro formado por los oxígenos, es decir emparedado por los planos-Ox. En cambio, en su fase ferroeléctrica la simetría en la estructura disminuye, volviéndose más compleja. En este caso, los iones  $\text{Li}^+$  se desplazan 44 pm con respecto al plano-Ox, en tanto que los iones  $\text{Nb}^{+5}$  lo hacen respecto al centro del octaedro por 26-27 pm [4]. Entonces, en similitud con la ilmenita, en un inicio se propuso un modelo de llenado fraccionario de los sitios intersticiales, caracterizado por  $1/3 \text{ Li}^+$ ,  $1/3 \text{ Nb}^{+5}$  y  $1/3$  vacancias, es decir visualizándolo de la siguiente manera:  $\cdots \text{Li} - \text{Nb} - \square \cdots \text{Li} - \text{Nb} - \square \cdots$  (figura 3-5 (a))<sup>20</sup>. No obstante, la acumulación de información obtenida experimentalmente, combinada con el refinamiento en cálculos basados en la estructura electrónica del material, muestran que la probabilidad de existencia de vacancias-Ox ( $V_{\text{Ox}}$ ), en cristales crecidos, es muy baja [96-100]. Incluso se ha demostrado que, en términos prácticos, el LN es el único óxido que no tiene  $V_{\text{Ox}}$  [4]. Por otro lado, un resultado particularmente importante es que la densidad del LN incrementa conforme se disminuye el contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$ , es decir se incrementa la concentración de defectos puntuales denotados como vacancias de Li ( $V_{\text{Li}}$ ) [101]. Dicho resultado ha conllevado a la propuesta de un modelo más aceptable para describir la estructura del LN, conocido como *modelo del sitio Li con vacancia* ('Li site vacancy model') [101, 102]. El modelo resuelve la paradoja –incremento de la densidad del cristal crecido con incremento de concentración de  $V_{\text{Li}}$ — proponiendo la incorporación parcial de iones Nb en sitios Li (figura 3-5 (b)). De esta manera, el cristal deficiente en Li se considera formalmente como uno con un exceso de Nb,

<sup>19</sup>En el sistema de nomenclatura *Hermann-Mauguin* para clasificar grupos puntuales de simetría, el número n denota la presencia de un eje de rotación de orden n, y m la presencia de un plano de simetría. La diagonal (/) indica que el plano de simetría es perpendicular al eje de simetría. Una barra sobre el número n indica que el elemento se combina con una inversión [81]. Así pues,  $3m$  implica que a temperatura ambiente, la estructura del LN es invariante ante una rotación sobre uno de sus ejes de  $360/3 = 120^\circ$ , y ante una reflexión sobre un plano paralelo al eje de rotación.

<sup>20</sup> Nótese que la secuencia en la cadena del LN es diferente a la del  $\text{FeTiO}_3$ .

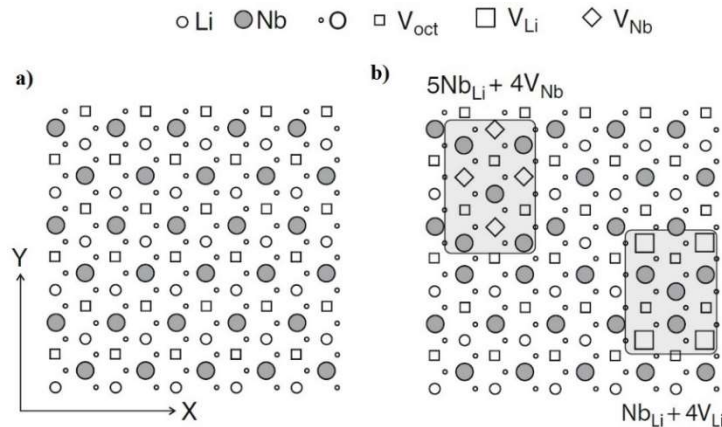
argumento que tiene su base en el hecho de que el radio iónico del  $\text{Nb}^{+5}$  es menor que el del  $\text{Li}^+$ , 64 y 76 pm, respectivamente [81].



**Fig. 3-5** Esquemas de estructuras propuestas para el LN en fase ferroeléctrica ( $T < T_C$ ). (a) Ideal; en un inicio se propuso la existencia de planos con vacancias-Ox. (b) Con defecto de llenado ('stacking fault'), es decir presencia de Nb en un sitio Li, conocido como anti-sito Nb. Figuras adaptadas de la referencia [4]; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.

La existencia de *anti-sitios Nb* ha sido exhaustivamente comprobada por varios estudios, que dicho sea de paso, forman la base de la investigación en modelos de defectos en el LN [96-99]. Existe también el modelo alternativo del sitio Nb con vacancia ('Nb site vacancy model') [102, 103]. Con base en estos modelos, se puede describir al LN con composición congruente por un defecto intrínseco  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , compensado ya sea por cuatro  $\text{V}_{\text{Li}}$ , o bien por  $4/5 \text{V}_{\text{Nb}}$  [4]

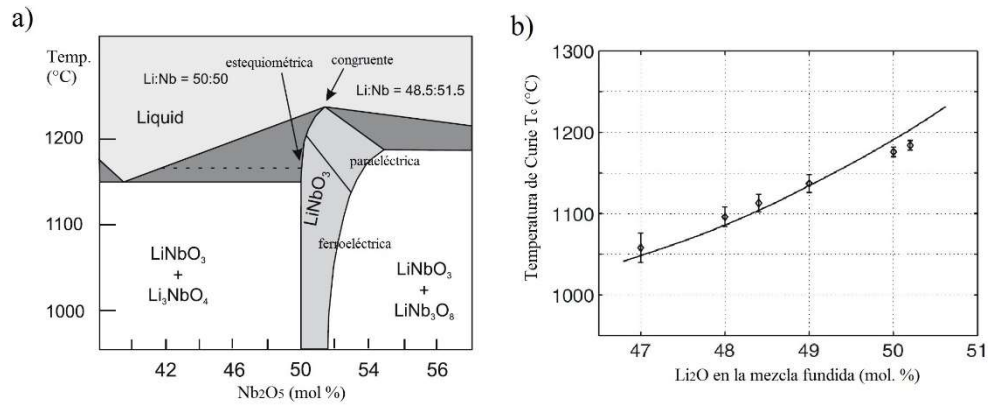
$$\begin{cases} \{[\text{Li}]_{1-5x}\{\text{Nb}_{\text{Li}}\}_x\{\text{V}_{\text{Li}}\}_{4x}\{\text{Nb}_{\text{Nb}}\}\text{O}_3 & (\text{modelo de sitio Li con vacancia}) \\ \{[\text{Li}]_{1-5x}\{\text{Nb}_{\text{Li}}\}_5\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-4x}\{\text{V}_{\text{Nb}}\}_{4x}\}\text{O}_3 & (\text{modelo de sitio Nb con vacancia}) \end{cases} \quad (3.1)$$



**Fig. 3-6** Proyección sobre el plano (001) de la estructura del LN. (a) Ideal. (b) Con defecto intrínseco  $Nb_{Li}$ , compensado por dos alternativas distintas: vacancias Li (izquierda) o vacancias Nb (derecha). Figuras adaptadas de la referencia [4]; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.

En lo referente a sus propiedades, el LN en bulto es transparente en un rango de longitudes de onda que va desde los 400 a los 5000 nm, es químicamente estable, insoluble en agua y solventes orgánicos, y tiene puntos altos de fusión [8, 15]. Es bien conocido por tener pocas pérdidas acústicas, por lo que es utilizado ampliamente en dispositivos SAW (derivado del inglés, ‘surface acoustic wave’) [10, 12-14]. Sus principales coeficientes, que ponen en evidencia su versatilidad en el terreno de las aplicaciones tecnológicas, ópticas y no ópticas, se presentan en la Tabla 3-2, donde se distingue entre sus composiciones estequiométrica y congruente. Esta distinción es importante pues, en bulto, el LN es inherentemente congruente. Esto se puede deducir directamente de la discusión previa de su estructura presente en la fase ferroeléctrica; el defecto de llenado, es decir la deficiencia en Li o el exceso en Nb, implica una relación molar diferente de 1:1. Y se comprueba con el diagrama de fases mostrado en la figura 3-7 (a). Nótese por ejemplo, que cristales crecidos por una mezcla fundida (método de Czochralski), tienen composición congruente con una deficiencia de iones Li de aproximadamente 1.5 %, comparada con la estequiométrica. El punto congruente  $Li:Nb = 48.5:51.5$  corresponde a una razón de iones  $\{Li\}/\{Nb\}=0.94$ , es decir el LN congruente contiene un 6 % de defectos o sitios Li vacíos en la red cristalográfica. Se dice que el LN es inherentemente congruente porque incluso cuando en la mezcla fundida se tiene  $\{Li\}/\{Nb\} \geq 1$ , de alguna manera el cristal crecido sigue siendo deficiente en Li. Por esto, con técnicas de crecimiento convencionales (Czochralski y algunas derivadas), una composición estequiométrica en la mezcla fundida no implica un cristal crecido uniformemente, particularmente a lo largo del eje de crecimiento [104]. En cambio, las composiciones del cristal crecido y la mezcla fundida congruente son idénticas, teniéndose así una gran uniformidad en las propiedades exhibidas por el material. Además, propiedades específicas como la temperatura de Curie (figura 3-7 (b)) y propiedades ópticas como birrefringencia y temperatura crítica de empataamiento de fases (EFs), son altamente sintonizables por medio de un control efectivo de la

composición del LN; se sabe que para obtener una uniformidad de estas propiedades, es necesario fijar el valor de  $\{Li\}/\{Nb\}$  alrededor de  $10^{-3}$  [4].



**Fig. 3-7.** (a) Esquematación del diagrama de fases del sistema pseudo-binario  $Li_2O - Nb_2O_5$ , alrededor de las composiciones estequiométrica y congruente del LN. (b) Temperaturas de Curie de cristales crecidos de LN en función del contenido de  $Li_2O$  en la mezcla fundida; los datos experimentales se ajustan a la curva descrita por  $T_C = 9095.2 - 369.05x + 4.228x^2$ . Figuras adaptadas de la referencia [4]; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.

**Tabla. 3-2.** Propiedades generales y ópticas del LN con composición estequiométrica y congruente. Adaptada de la referencia [4]; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.

Propiedad	Estequiométrico	No Estequiométrico
Punto de fusión (° C)	1255	< 1200
Dureza de Mohs		~ 5
Parámetro de red $a_H$ (pm)	515.0	514.7
Parámetro de red $c_H$ (pm)	1386.4	1385.6
Densidad (g $cm^{-1}$ )	4.647	4.635
Expansión térmica		
$\alpha_a$ $10^{-6}$ ( $K^{-1}$ )	14.1	14.1
$\alpha_c$ $10^{-6}$ ( $K^{-1}$ )	4.1	6.0
Calor específico a T ambiente (kJ $kg^{-1}$ $K^{-1}$ )	0.628	0.651
Conductividad térmica a T ambiente ( $W$ $m^{-1}$ $K^{-1}$ )	3.92	5.97
T Curie (° C)	1140	1206
Polarización espontánea ( $\mu C$ $cm^{-1}$ )	71	62
Ópticas		
Transparencia ( $\mu m$ )	0.32-5	0.3-5
Índice de refracción a 633 nm		
ordinario; extraordinario	2.286; 2.203	2.288; 2.190
Coeficientes electro-ópticos a 633 nm ( $pm$ $V^{-1}$ )		
$r_{33}^T; r_{31}^T; r_{22}^T$	32; 10; 6.8	38; 10.4; ---
$r_{33}^S; r_{31}^S; r_{22}^S$	31; 8.6; 3.4	---; ---; 4.5
Coeficientes no lineales a 1060 nm ( $pm$ $V^{-1}$ )		
$d_{33}; d_{31}; d_{22}$	42; 5; 2.5	14; 0.9; ---

Hasta principios de 1992, la investigación acerca del LN en bulto se había enfocado solamente en cristales crecidos por mezclas fundidas congruentes, por lo que no se contaba con información fiable acerca de su composición química [4]. Un claro ejemplo de esto, es la discrepancia encontrada en la literatura acerca del punto de congruencia (Li:Nb = 48.5:51.5). A partir de 1992, se han desarrollado métodos alternativos para el crecimiento de cristales de LN estequiométricos o cuasi-estequiométricos [104-108]. Asimismo, en 1996 se publica el primer estudio detallado en lo referente a métodos experimentales para caracterizar unívocamente la composición y homogeneidad del LN [109].

### 3-3 El niobato de litio bajo el contexto de un cerámico

Antes que nada, el LN es un cerámico. La respuesta a la pregunta ¿qué es un cerámico?, es una respuesta no trivial ya que la definición de qué constituye, y qué no, a un cerámico, se ha ampliado considerablemente en los últimos veinte años. Como punto de inicio, se presenta la definición dada por *M. W. Barsoum*: “un cerámico es un compuesto sólido, formado mediante la aplicación de calor, y en ocasiones calor y presión, a al menos dos elementos, siendo necesariamente uno de estos un sólido no-metálico. El(los) elemento(s) restante(s) puede(n) ser un metal(es) u otro(s) sólido(s) no metálico(s).” [110]. La definición se complementa si se especifica qué no se considera un cerámico. De acuerdo con *W. B. White*, entre los cerámicos no se consideran los polímeros, metales, semiconductores y vidrios [93]<sup>21</sup>. Entonces se sigue que todos los elementos no-metálicos, y los *óxidos*, nitruros, boruros, carburos y siliciuros de metales, son cerámicos [110]. Además, algo que los hace sumamente importantes para su uso en aplicaciones tecnológicas es que pueden tomar varias formas como cristales, cuerpos sinterizados, películas, fibras, cubiertas (*‘coatings’*) y *polvos*, con un amplio rango de tamaño y morfología de partícula.

Y todo esto, ¿qué tiene que ver con este trabajo de tesis? ¿A dónde se quiere llegar con esta discusión? En el campo de los cerámicos es común trabajar con polvos, lo cual hace que el término *microestructura* sea más natural. La microestructura de los materiales policristalinos es de trascendental importancia para el desarrollo de este trabajo de tesis, pues los mismos criterios y parámetros de estudio aplican para el estudio de su derivado a la nanoescala; recuérdese que aquí se trabaja con nanocristales de LN. Por microestructura se entiende el conjunto de parámetros físicos que describen a los *granos* (catervas de cristales simples, con orientación aleatoria) presentes en alguna zona del policristal, y a sus alrededores, denotados como *fronteras de grano*. Esto es, densidad, distribuciones de forma y tamaño de grano, porosidad, distribución de forma y tamaño de poros, existencia de fases secundarias y, en ocasiones, crecimiento anisótropo de grano (textura) [83, 110].

---

<sup>21</sup> En realidad, los vidrios sí son una subclase de los cerámicos, pero *W. B. White* los excluye deliberadamente pues su artículo está enfocado hacia materiales cristalinos.



En el sector industrial, una buena elección de la materia prima ('raw material') es medular para producir cerámicos de alta calidad a un bajo costo. Y desde el punto de vista tecnológico, el uso de *materia prima en forma de polvo* ('raw powders') se considera como punto de partida [112]. Así pues, los factores más decisivos en la calidad y costo del cerámico colocado en el mercado, es por un lado, la elección de la materia prima en forma de polvo, y por otro la aplicación de tratamientos posteriores como *molienda y sinterizado*. Claro es que los elementos necesarios para hacer una buena elección de ambos factores se encuentran en la microestructura del polvo. En general, cuando se quiere producir un material con ciertas propiedades, primero se debe identificar la microestructura requerida y después, diseñar las condiciones de procesamiento necesarias para producir la deseada microestructura. Enseguida se enlistan las principales tendencias encontradas en microestructuras de cerámicos ferroeléctricos [83].

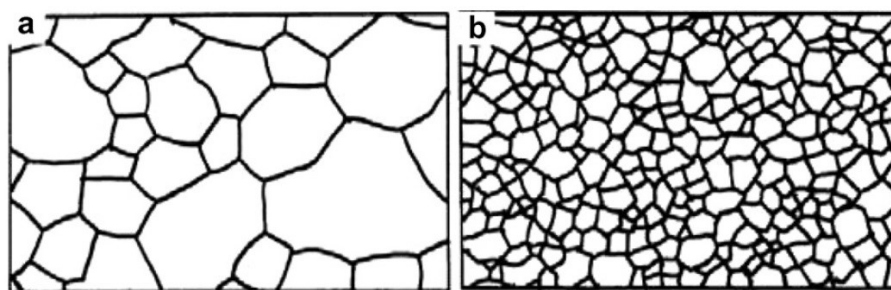
- ❖ La magnitud de su constante dieléctrica incrementa con la densidad
  - ❖ Su densidad aumenta con la temperatura de sinterizado
  - ❖ El uso de altas temperaturas en el sinterizado del cerámico puede ocasionar *crecimiento anormal de grano*.
- ❖ Sus propiedades eléctricas son altamente sensibles a la porosidad
  - ❖ Normalmente los poros reducen la transparencia de estos cerámicos pues actúan como centros dispersores de luz
- ❖ El tamaño de grano incrementa con la temperatura de sinterizado.
  - ❖ Existe un tamaño crítico de grano por debajo del cual, propiedades como piezoelectricidad y piroelectricidad, no se desarrollan satisfactoriamente
  - ❖ Existe también un tamaño crítico de grano por arriba del cual, dichas propiedades se saturan, es decir su magnitud no siempre incrementa con el tamaño del grano.
- ❖ El campo coercivo  $E_C$ , definido como la magnitud de campo eléctrico necesario para invertir la polarización espontánea, es inversamente proporcional al tamaño del grano.
  - ❖ La homogeneidad y uniformidad del tamaño de grano se puede determinar por medio de las curvas de histéresis del material; mientras más cuadrada sea la curva más homogénea y uniforme será la distribución de tamaños de grano<sup>22</sup>

Otro aspecto a considerar de la microestructura en polvos cerámicos es que, típicamente, los granos ordinarios ('coarse powders') tienen una distribución de tamaños de 1-50  $\mu\text{m}$ . Pero esto sólo en el contexto de polvos ordinarios. Hoy día, es posible tener una gran variedad de polvos cerámicos con una

---

<sup>22</sup> La histéresis se denota como una propiedad de "memoria" del material. En el contexto de los ferroeléctricos se refiere a que, una vez invertida la polarización espontánea  $\mathbf{P}_S$ , ésta se mantiene en la misma dirección, incluso cuando se deja de aplicar el campo coercivo  $E_C$ .

gran variedad de tamaños de grano, por medio de la operación unitaria conocida como molienda (*'grinding'*). Los polvos ordinarios se obtienen mediante la molienda de su símil no pulverizado, por ejemplo, los minerales encontrados en la naturaleza como el corindón, la perovskita, y la ilmenita, por mencionar sólo algunos. En cambio, los llamados *polvos finos* (*'fine powders'*) son polvos con tamaños de granos del orden de nanómetros (*'submicron powders'*), que se producen mediante la subsecuente molienda de su símil ordinario<sup>23</sup>. Una propiedad importante de los polvos finos que son ferroeléctricos, es que la temperatura necesaria para sinterizar al material se reduce en comparación con su símil polvo ordinario. Por último, es interesante la importancia que se le da a estos polvos finos en la literatura consultada para escribir esta sección, en lo que respecta al futuro de la investigación en cerámicos, y en particular de dimensiones nanoscópicas (*'nanosized ceramic powders'*) [83, 93, 110-112].



**Fig. 3-8.** Comparación esquemática entre microestructuras de polvos cerámicos. (a) Grano ordinario. (b) Grano fino. Figuras adaptadas de la referencia [83]; © Elsevier 2007.

## Bibliografía (PARTE I)

- [1] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 2008).
- [2] M. Fiebig, V. V. Pavlov, y R. V. Pisarev, "Second-Harmonic Generation as a Tool for Studying Electronic and Magnetic Structures of Crystals: Review," *J. Opt. Soc. Am. B* **22**(1), 96-118 (2005).
- [3] S. A. Denev, T. T. A. Lummen, E. Barnes, A. Kumar, y V. Gopalan, "Probing Ferroelectrics Using Optical Second Harmonic Generation," *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (9), 2699-2727 (2011).
- [4] T. Volk y M. Wöhlecke, "Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching," en *Springer Series in Materials Science 115*, R. Hull, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, H. Warlimont eds. (Springer, 2008).
- [5] THOMPSON REUTERS Web of Science, <http://wokinfo.com/>
- [6] A. A. Ballman, "Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique," *J. Am. Ceramic Soc.* **48**(2), 112 (1965).
- [7] M. E. Lines y A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, 1977).
- [8] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier, 1991).
- [9] Y. S. Kuzminov, *Lithium Niobate Crystals* (Cambridge International Science, 1999)
- [10] L. Arizmendi, "Photonic applications of lithium niobate crystals," *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 253-283 (2004).
- [11] R. S. Weis y T. K. Gaylord, "Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure," *Appl. Phys. A* **37**(4), 191-203 (1985).
- [12] P. Günter, J. P. Huignard eds., "Photorefractive Materials and Their Applications 1: Basic Effects" en *Springer Series in Optical Sciences*, (Springer, 2006).

<sup>23</sup> En la literatura también se les denota como polvos ultra-finos.

- [13] P. Günter, J. P. Huignard eds., “Photorefractive Materials and Their Applications 2” en Springer Series in Optical Sciences, (Springer, 2007).
- [14] P. Günter, J. P. Huignard eds., “Photorefractive Materials and Their Applications 3” en Springer Series in Optical Sciences, (Springer, 2007).
- [15] R. S Cudney, L. A. Ríos, M. J. Orozco Arellanes, F. Alonso, y J. Fonseca, “Fabricación de niobato de litio periódicamente polarizado para óptica no lineal,” *Rev. Mex. Fis.* **48**(6), 548-555 (2002)
- [16] C. Ke ed., *Recent Advances in NANOTECHNOLOGY* (Apple Academic Press, 2012)
- [17] N. Takeuchi, *Nanociencia y nanotecnología, la creación de un mejor mundo átomo por átomo* (Fondo de Cultura Económica, 2009).
- [18] L. Viana, “La enseñanza de la nanotecnología en México,” en *Nanociencia y nanotecnología: Panorama actual en México*, N. Takeuchi ed. (Biblioteca Aprender a Aprender, 2011).
- [19] G. Binnig y H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy –from birth to adolescence,” *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615-625 (1987).
- [20] G. Binnig, C. F. Quate, y C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986)
- [21] IBM News room, “IBM spelled with 35 Xenon Atoms,” <http://www-03.ibm.com/press/us/en/photo/28500.wss>
- [22] K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 2<sup>nd</sup> ed. (Wiley, 2008).
- [23] A. Rogov, Y. Mugnier, y L. Bonacina, “Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics,” *J. Opt.* **17**, 033001 (2015).
- [24] J. Yeon, P. Shiv Halasyamani, y I. V. Kityk, “Nonlinear optical effects in nano-sized ferroelectrics  $\text{Sr}_6\text{Ti}_2\text{Nb}(\text{Ta})_8\text{O}_{30}$ ,” *Mat. Lett.* **62**, 1082-1084 (2008).
- [25] E. Martín-Rodríguez, K. Upendra-Kumar, A. Speghini, F. Piccinelli, L. Nodari, C. Cannas, M. Bettinelli, D. Jaque, y J. García-Solé, “Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging,” *Opt. Mat.* **33**, 258-266 (2011).
- [26] M. Derbazi, A. Migalska-Zalas, G. Goldowski, I. V. Kityk, H. El Ouazzani, J. Ebothé y B. Sahraoui, “Picosecond nonlinear optical features of ferroelectric  $\text{A}_6\text{M}_2\text{M}'_8\text{O}_{30}$  large sized nanocrystallites,” *Opt. Mat.* **34**, 1261-1266 (2012).
- [27] S. Lisinski, L. Ratke, D. Schaniel, T. Jungk, E. Soergel, H. Boysen, and T. Woike, “Second-harmonic generation in nano-structured  $\text{LiTaO}_3$ - and  $\text{LiNbO}_3$ -xerogels with randomly oriented ferroelectric grains,” *Opt. Mat.* **32**, 504-509 (2010).
- [28] P. F. Brevet, “Second Harmonic Generation in Nanostructures,” in *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*, G. Wiederrecht, ed. (Elsevier B. V., 2010).
- [29] R. R. Wong ed., *Properties of Lithium Niobate* (Institution of Engineering and Technology, 2002).
- [30] S. E. Skipetrov, “Disorder is the new order,” **432**, 285-286 (2004).
- [31] M. Fox, “Optical Properties of Solids,” en *Oxford Master Series in Condensed Matter Physics* (Oxford, 2010).
- [32] M. V. Berry, “Nature’s optics and our understanding of light,” *Contemporary Physics* **56**(1), 2-16 (2015).
- [33] Rockhounds at Drizzle, “birefringence,” <http://rockhounds.ning.com/photo/birefringence-1>
- [34] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, 2<sup>th</sup> ed. (Marcel Dekker, 2003).
- [35] P. Norman y K. Ruud, “Microscopic Theory of Nonlinear Optics,” en *Non-Linear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases*, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, y J. Lezczynski eds., (Springer, 2006).
- [36] P. E. Powers, *Fundamentals of Nonlinear Optics* (CRC Press, 2011).
- [37] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, 1999).
- [38] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters y G. Weinrich, “GENERATION OF OPTICAL HARMONICS,” *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118-119 (1961).
- [39] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4<sup>th</sup> ed. (Plenum Press, 1998).
- [40] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, M. Savage, C. M., “EFFECTS OF DISPERSION AND FOCUSING ON THE PRODUCTION OF OPTICAL HARMONICS,” *Phys. Rev. Lett.* **8**(1), 21-23 (1962).
- [41] B. D. Wood, *A NONHYDROLYTIC SOLUTION-PHASE SYNTHESIS OF LITHIUM NIOBATE NANOSTRUCTURES* (Tesis de maestría, Simon Fraser University, 2009).
- [42] J. E. Midwinter, J. Warner, “The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization,” *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1135-1142 (1965).
- [43] F. Zernike, J. E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics* (Wiley, 1973).
- [44] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, 1975).
- [45] R. L. Byer, “QUASI-PHASEMATCHED NONLINEAR INTERACTIONS AND DEVICES,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **6**(4), 549-592 (1997).
- [46] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing y P. S. Pershan, “Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric,” *Phys. Rev.* **127**(6), 1918-1939 (1962).

- [47] K. Nakamura, H. Ando y H. Shimizu, "Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment," *Appl. Phys. Lett.* **50**(20), 1413-1414 (1987).
- [48] G. Khanarian, R. A. Norwood, D. Hass, B. Feuer y D. Karim, "Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide," *Appl. Phys. Lett.* **57**(10), 977-979 (1990).
- [49] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh y K. Watanabe, "First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation," *Appl. Phys. Lett.* **62**(5), 435-436 (1993).
- [50] C. L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu y D. Psaltis, "Bioconjugation of barium titanate nanocrystals with immunoglobulin G antibody for second harmonic radiation imaging probes," *Biomaterials* **31**, 2272-2277 (2010).
- [51] W. P. Dempsey, S. E. Fraser y P. Pantazis, "SHG nanoprobe: Advancing harmonic imaging in biology," *BioEssays* **34**(5), 351-360 (2012).
- [52] L. Bonacina, "Nonlinear Nanomedicine: Harmonic Nanoparticles toward Targeted Diagnosis and Therapy," *Mol. Pharmaceutics* **10**(3), 783-792 (2013).
- [53] R. Ladj, A. Bitar, M. Elissa, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi y A. Elaissari, "Individual inorganic nanoparticles : preparation, functionalization, and *in vitro* biomedical diagnostic applications" *J. Mater. Chem. B* **1**, 1381-1396 (2013).
- [54] Y. Wang, X. Zhou, Z. Chen, B. Cai, Z. Ye, C. Gao y J. Huang, "Synthesis of cubic LiNbO<sub>3</sub> nanoparticles and their application in vitro bioimaging," *Appl. Phys. A* **117**, 2121-2126 (2014).
- [55] E. Yu. Morozov, A. A. Kaminskii, A. S. Chirkin, D. B. Yusupov, "Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure," *JETP Lett.* **73**(12), 647-650 (2001).
- [56] M. Braudier-Raybaut, R. Häidar, Ph. Kupecek, Ph. Lemasson y E. Rosencher, "Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials," *Nature* **432**, 374-376 (2004).
- [57] E. Yu. Morozov y A. S. Chirkin, "Stochastic quasi-phase matching in nonlinear-optical crystals with an irregular domain structure," *Quantum Electronics* **34**, 227-232 (2004).
- [58] V. M. Shalaev, *Optical properties of nanostructured random media* (Springer, 2002)
- [59] V. L. Brudny, B. S. Mendoza, y W. L. Mochán, "Second-harmonic generation from spherical particles," *Phys. Rev. B* **62**(16), 11152-11162 (2000).
- [60] N. Zheludev and V. I. Emel'yanov, "Phase matched second harmonic generation from nanostructured metallic surfaces," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6** (26), 26-28 (2004).
- [61] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, Y. Svirko, J. Turunen, and M. Kauranen, "A macroscopic formalism to describe the second-order nonlinear optical response of nanostructures," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**(4), S278-S284 (2006).
- [62] V. Roppo, W. Wang, K. Kalinowski, Y. Kong, C. Cojocar, J. Trull, R. Vilaseca, M. Scalora, W. Krolikowski y Yu. Kivshar, "The role of ferroelectric domain structure in second harmonic generation in random quadratic media," *Opt. Exp.* **18**(5), 4012-4022 (2010).
- [63] M. Zdanowicz, S. Kujala, H. Husu, and M. Kauranen, "Effective medium multipolar tensor analysis of second-harmonic generation from metal nanoparticles," *New J. Phys.* **13**, 023025 (2011).
- [64] J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, N. Lascoux, E. Benichou, P. F. Brevet, "Nonlinear Mie theory for the second harmonic generation in metallic nanoshells," *J. Opt. Soc. Am. B.* **29**(8), 2213-2221 (2012).
- [65] L. A. Golovan, V. Yu. Timoshenko, "Nonlinear-Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures," *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **8**(3), 223-239 (2013).
- [66] *INSTITUTE LUMIÈRE MATIÈRE*, "BREVET Pierre-François," [http://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com\\_mipersonal&task=2&qui=280](http://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com_mipersonal&task=2&qui=280)
- [67] B. T. Draine y P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Am. Soc. A* **11**(4), 1491-1499 (1994).
- [68] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, 1984).
- [69] S. Gallet, T. Verbiest, y A. Persoons, "Second-order nonlinear optical properties of nanocrystalline maghemite particles," *Chem. Phys. Lett.* **378**, 101-104 (2003).
- [70] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem.* **100**, 13226-13239 (1996).
- [71] B. S Santos, G. A. L. Pereira, D. V. Petrov, y C. de Mello Donegá, "First hyperpolarizability of CdS nanoparticles studied by hyper-Rayleigh scattering," *Opt. Comm.* **178**, 187-192 (2000).
- [72] M. Jacobsohn, T. Mokari, y U. Banin, "Surface Exchange Effect on Hyper Rayleigh Scattering in CdSe Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B* **105**, 12726-12731 (2001).
- [73] Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, Yi Ma, L. Xu, y K. Chen, "First-order hyperpolarizability of ZnS nanocrystal quantum dots studied by hyper Rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2115-2118 (2002).

- [74] M. Jacobsohn y U. Banin, "Size Dependence of Second Harmonic Generation in CdSe Nanocrystal Quantum Dots," *J. Phys. Chem. B* **104**(1), 1-5 (2000).
- [75] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim, y N. F. Scherer "Correlating Second Harmonic Optical Responses of Single Ag Nanoparticles with Morphology," *J. Am. Chem. Soc.* **127**(36), 12482-12483 (2005).
- [76] M. Lippitz, M. A. van Dijk, y M. Orrit, "Third-Harmonic Generation from Single Gold Nanoparticles," *NanoLetters* **5**(4), 799-802 (2005).
- [77] K. Clays y A. Persoons, "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2980- 2983 (1991).
- [78] S. Roke y G. Gonella, "," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 353-378 (2012).
- [79] R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Gerrmann, D. Rytz, J. P. Wolf, y C. Galez, "Ensemble and Individual Characterization of of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C* **115**, 15140-15146 (2011).
- [80] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J.C. Marty, C. Galez, J. P. Wolf, L. Bonacina y R. Le Dantec, "Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering," *J. Nanobiotechnol.* **11**, 1-9 (2013).
- [81] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry 8<sup>th</sup> ed.* (Oxford University Press, 2006).
- [82] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectrics thin films and ceramics," *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1267-1324 (1998).
- [83] L. B. Kong, T. S. Chang, J. Ma y F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique," *Prog. Mat. Sci.* **53**, 207-322 (2008).
- [84] V.E. Heinrich y P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, 1994).
- [85] S. W. Tao y J. T. S Irvine, "Fuel Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells," en *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro ed., (CRC Press, 2006).
- [86] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torg, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a Nee Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure," *Phys. Rev. Lett.* **58**(9), 908-910 (1987).
- [87] M. W. Lufaso y P. M. Woodward, "Prediction of the cristal structures of perovskites using the software program SPuDS," *Acta Crystallogr. B* **57**, 725-738 (2001).
- [88] P. M. Woodward, H. Migozuchi, Y. -I. Kim, y M. W. Stoltzfuz, "The Electronic Structure of Metal Oxides," en *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro ed., (CRC Press, 2006).
- [89] H. A. Jahn y E. Teller, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States," *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220-235 (1937).
- [90] T. A. Albright, J. K. Burdett, y M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry* (Wiley, 1985).
- [91] M. Kunz e I. D. Brown, "Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d<sup>0</sup> transition metals," *J. Solid State Chem.* **115**, 395-406 (1995).
- [92] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, y N. M. Harrison, "Structure and properties of ilmenite from first principles," *Phys. Rev. B* **71**, 075202 (2005).
- [93] W. B. White, "Basic Science of Advanced Ceramics," en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [94] Y. L. Chen, J. J. Xu, X. J. Chen, Y. F. Kong, y G. Y. Zhang, "Domain reversion process in near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals," *Opt. Comm.* **188**, 359-364 (2001).
- [95] D. N. Nikogosjan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey* (Springer, 2005).
- [96] S. C. Abrahams y P. Marsh, "Defect structure dependence on composition in lithium niobate," *Acta Cryst. B* **42**, 61-68 (1986).
- [97] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayayshi, H. Asano, y S. Kimura, "Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions," *J. Solid State Chem.* **101**(2), 340-352 (1992).
- [98] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, y R. H. Jarman, "The defect structure of congruently melting lithium niobate," *J. Appl. Phys.* **74**, 3080-3083 (1993).
- [99] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, y E. Born, "Cation substitution models of congruent LiNbO<sub>3</sub> investigated by X-Ray and neutron powder diffraction," *J. Phys. Chem.Solids* **55**, 145-152 (1994).
- [100] G. G. DeLeo, J. L. Dobson, M. F. Masters, y L. H. Bonjack, "Electronic structure of an oxygen vacancy in lithium niobate," *Phys. Rev. B* **37**, 8394-8400 (1988).
- [101] P. Lerner, C. Legras, y J. P. Dumas, "Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium," *J. Cryst. Growth* **3**, 231-235 (1968).

- [102] G. E. Peterson y A. Carnevale, “ $^{93}\text{Nb}$  NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate,” *J. Chem. Phys.* **56**, 4848-4851 (1972).
- [103] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, y O. F. Schirmer, “Computer simulation studies of intrinsic defects in  $\text{LiNbO}_3$  crystals,” *Phys. Rev. B* **40**(17), 11909-11916 (1989).
- [104] K. Shimamura y T. Fukuda, “Synthesis of Single Crystals,” en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [105] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt, y M. M. Fejer, “Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals,” *J. Appl. Phys.* **71**(2), 875-879 (1992).
- [106] K. Kitamura, Y. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi, “Stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system,” *J. Cryst. Growth* **116**, 327-332 (1992).
- [107] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, L. P. Yurchenko, V. Y. Proshko, E. P. Kokanyan, y V. T. Gabrielyan, “Improvement of  $\text{LiNbO}_3$  Microstructure by Crystal Growth with Potassium,” *Phys. Stat. Solidi. (a)* **133**, K29-K32 (1992).
- [108] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Z. Szaller, “Growth of stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystals by top seeded solution growth method,” *J. Cryst. Growth* **177**, 211-216 (1997).
- [109] M. Wöhelecke, G. Corradi, y K. Betzler, “Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals,” *Appl. Phys. B* **63**, 323-330 (1996).
- [110] M. W. Barsoum, “Fundamentals of Ceramics,” en *Series of Materials Science and Engineering*, B. Cantor y M. J. Goringe eds. (Taylor & Francis, 2003).
- [111] R. B. Heimann, *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications* (Wiley-VCH, 2010).
- [112] M. Naito, N. Shinohara y K. Uematsu, “Raw Materials,” en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).

# PARTE II

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

56

#### Capítulo 4

##### Síntesis

El material estudiado, niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ;LN) nanocristalino, se clasifica como un *Cerámico Derivado de Precursores* (PDC, derivado del inglés ‘Precursor-Derived Ceramics’). Su síntesis prácticamente se resume en la combinación sucesiva de los siguientes procesos: *molienda* y *sinterizado*. En breve, los precursores en forma de polvo, *carbonato de litio* ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y *pentóxido de niobio* ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), se mezclaron en su fase sólida (a T ambiente y en seco) y, simultáneamente se sometieron al proceso de molienda, seguido de un proceso de sinterizado. Los precursores fueron comprados, y la técnica utilizada en el proceso de molienda se conoce como *mecanosíntesis* (‘mechanochemical synthesis’). El proceso de sinterizado utilizado es el conocido como *sinterizado en estado sólido* (‘solid-state sintering’), en donde el material en cuestión es calentado a una temperatura de alrededor del 50-90 % de la temperatura que caracteriza al punto de fusión del material.

En PDCs la mezcla puede ser estequiométrica, congruente o ninguna (‘off-congruent’). En este caso fue estequiométrica, debido principalmente a la superioridad reportada del LN estequiométrico sobre el no-estequiométrico, en lo que respecta a la eficiencia de conversión [ $1^*(27)$ ]<sup>24</sup>. El producto obtenido después de la molienda es un polvo muy fino, color gris oscuro, y será referido de ahora en adelante como *polvo de LN en verde* o simplemente como *material en verde*. Por otro lado, el producto

---

<sup>24</sup>De aquí en adelante, la aparición de un asterisco a un costado superior de la referencia citada indicará que dicha referencia también se ha utilizado en otra PARTE de la tesis; el número de asteriscos indica qué parte es, y el número entre paréntesis indica su correspondiente número. En este caso particular, la referencia [1] aquí citada, coincide con la referencia [27] de la PARTE I.

final es también un polvo, pero color blanco y no tan fino, el cual ya posee la fase cristalina a la nanoescala. El material en verde se considera amorfo, se puede visualizar como uno en donde los enlaces químicos del LN ya se lograron, pero no están direccionados. La cristalización del material se efectúa con la aplicación de energía en forma de calor, vía el sinterizado en estado sólido.

#### 4-1 Cerámicos Derivados de Precursores

Los PDCs son una nueva clase de cerámicos, producidos por medio de la condensación de compuestos órgano-metálicos en materiales meramente inorgánicos, con la ayuda de un tratamiento térmico bajo atmósfera controlada. El proceso general para la formación de PDCs consiste en tres grandes pasos: 1) la transformación de monómeros en macromoléculas poliméricas referidas como precursores, 2) la subsecuente reticulación ('cross-linking') de los precursores en redes pre-cerámicas con un comportamiento reológico definido, y 3) el tratamiento térmico, usualmente a temperaturas de 1000 a 1400 °C, que da como resultado un material inorgánico<sup>25</sup> [2]. El proceso permite tener un buen control en la composición y homogeneidad química, así como en la estructura atómica del material producido. Además proporciona los medios para controlar y ajustar el diseño y la forma de la microestructura de los cerámicos, en una manera no concebible por otro tipo de técnicas [2].

Conceptualmente, la idea general detrás del proceso es generar en los precursores órgano-metálicos los rasgos estructurales que se quieren, luego transformarlos en cerámicos bajo el seguimiento de bloques de construcción previamente diseñados. En la transformación, la termólisis<sup>26</sup> juega un papel fundamental y, debe incluir una serie de pasos de condensación controlables, que apuntan hacia una arquitectura específica del cerámico que se busca fabricar. En el caso del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por ejemplo, la separación de los carbonos y oxígenos es necesaria para tener los ingredientes necesarios para formar el  $\text{LiNbO}_3$  (también se forma  $\text{CO}_2$ ). En particular, debido a los altos punto de fusión característicos de los óxidos ( $\sim 1200$  °C para el LN, ver tabla 3-2), se pueden tener PDCs que son amorfos a temperaturas relativamente altas. La razón de fondo es que para que se den los procesos de nucleación, crecimiento de cristal, y formación de fases cristalinas, es necesario tener una activación térmica sustancial [2]. La cristalización de PDCs depende en gran medida de su composición química, su microestructura y la atmósfera en la que se encuentran inmersos. En algunos casos no se da sino hasta los 1800 °C, teniendo como resultado materiales interesantes con estructura similar a la de los vidrios, pero con magníficas propiedades termo-mecánicas.

---

<sup>25</sup> En general, la materia orgánica pulverizada deja la red alrededor de los 400-600 °C.

<sup>26</sup> Termólisis es el término genérico que se utiliza para describir la reacción general en la que un compuesto se separa al menos en otros dos, cuando se le suministra energía en forma de calor, es decir se aumenta su temperatura.



## 4-2 'Grinding'-'Milling'-'Alloying'

La mecano-síntesis (MS) es una técnica de procesamiento de polvos con la cual se producen materiales homogéneos, provista la incorporación de más de un tipo de materia prima en forma de polvo ('raw powders'). Se clasifica como una técnica de estado-sólido, sin la adición de agentes en estado líquido o gaseoso, donde se involucran, dentro de un molino de alta energía ('high-energy mill'), la combinación ('welding'), fractura y recombinación ('rewelding') de las partículas que constituyen a los precursores [3]... ¡Más las reacciones químicas presentes! Se hace énfasis en las reacciones químicas porque la técnica se deriva de otras donde no se involucran reacciones, combinaciones de precursores que no reaccionan químicamente o polvos de una sola especie. Otros autores se refieren a la MS como aleación mecánica ('mechanical alloying'), molienda mecánica ('mechanical milling'), reacción por molienda ('reaction milling'), molienda mecánica de alta energía ('high-energy mechanical milling'), activación de alta energía ('high-energy activation'), y mecano-activación química ('mechanochemical activation'), por mencionar sólo algunos [3, 4\*(83)]. Por consecuencia, usualmente se crea confusión. Por esto, antes de proseguir con la descripción del proceso, primero se establece qué se entiende exactamente por MS. No se hará un análisis detallado al respecto, pero sí es importante distinguir, como punto de partida, entre *aleación mecánica* (MA, por su nombre en inglés 'mechanical alloying') y *molienda mecánica* (MM, por su nombre en inglés 'mechanical milling').

En el idioma inglés, y bajo un contexto meramente científico, ambos términos, 'alloying' y 'milling', aparentemente provienen del más general 'grinding'. 'Grinding' se traduce al español, al igual que 'milling', como *moliendo* o molienda, lo cual lo hace todavía más confuso. Por 'grinding' se entiende aquel tratamiento post-elección de los 'raw powders' para producir cerámicos en forma de polvos, ya sean ordinarios o finos. En general, existen dos alternativas para producir polvos finos: 1) el proceso de descomposición ('breakdown process'), y 2) el proceso de construcción ('built-up process'), en el cual las partículas se sintetizan a partir de átomos y moléculas del medio [5\*(112)]. La molienda en el sentido de 'grinding,' es el principal representante de la primera alternativa, y es un método efectivo para producir toda una gama de polvos cerámicos con un rango de tamaños característicos de partículas bastante amplio ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  m). Pero el polvo que se quiere producir puede ser uno que se obtenga a partir de una combinación de varios 'raw powders' o precursores (aleación) en el 'grinding,' o bien uno que se obtenga a partir de un refinamiento del polvo (molienda en el sentido de 'milling'). En este sentido, MA y MM son clases distintas de 'grinding'. De acuerdo con C. Suryanarayana, MA describe al proceso en el que diferentes precursores, metales o aleaciones/compuestos, se muelen de manera simultánea, por lo que necesariamente se da una transferencia de materia para formar una aleación homogénea [3]. En cambio, dice él mismo, en la MM no se presenta una transferencia de

materia, pues la molienda sólo se efectúa sobre polvos de una misma composición química, tales como metales puros o polvos pre-aleados. Es por esto que se estima que MM sólo requiere la mitad del tiempo necesario por MA, para producir el mismo efecto [6]. Sin embargo, siempre es bueno tener en cuenta que MA y MM no son más que diferentes aspectos del ‘grinding’.

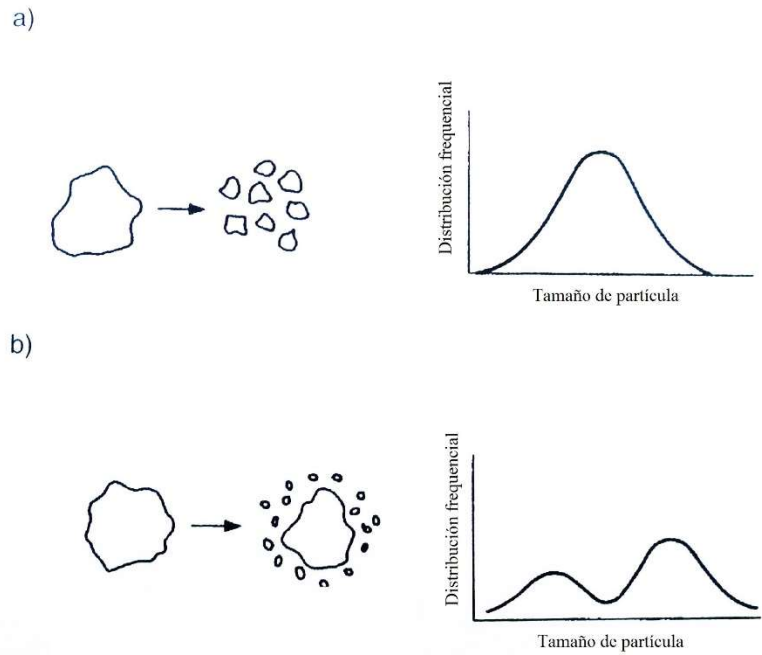
Por otro lado, mecano-síntesis (MS) se distingue de MA por el único hecho de que en la primera se involucran reacciones químicas durante la molienda, y en la segunda no. Por esta razón, MS no tiene sentido cuando se somete a molienda un solo tipo de polvo. No obstante, sí es posible producir polvos cerámicos de la siguiente manera: 1) molienda por separado de polvos de distinta composición química, y 2) mezclado o aleación por medio un proceso posterior y, quizás la aplicación de un proceso de sinterizado. Esta es una de las tantas formas de producir nanocristales de LN, por ejemplo donde los precursores en forma de polvo,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se muelen por separado con las mismas o diferentes condiciones experimentales, luego se mezclan por medio de procedimientos usuales de química húmeda, y por último, el producto obtenido (material en verde) se calcina a un tiempo y temperatura determinados (ver el Apéndice B). En este caso, el término más adecuado es el de *mecano-activación química* (MAQ) pues, en efecto, los precursores se activan por medios mecánicos con el fin de que la reacción química deseada se vea favorecida [4\*(83)]. En esencia, la MAQ favorece la reacción química de los precursores por las siguientes dos razones: 1) la termólisis de los precursores en Li, Nb, O, C, y 2) la reducción efectiva de la energía libre en la superficie de las partículas del polvo.

Por razones prácticas, en el presente trabajo se consideran MS y MA exactamente la misma cosa. En seco y a temperatura ambiente, el proceso de molienda y parámetros de importancia son exactamente los mismos para ambas. La existencia o inexistencia de reacciones químicas se plantea como una cuestión intrínseca de los precursores, una variable controlable en el sentido en que estos se pueden elegir de manera que reaccionen, o no, químicamente, pero no controlable en el sentido en que una vez iniciada la reacción, no hay manera de alterar su evolución en el tiempo. Por último, cabe mencionar que la MS es considerada como una técnica simple y de bajo costo cuando se trata de producir polvos ferroeléctricos a la nanoescala pues hoy día la gran mayoría de los precursores utilizados son producidos industrialmente –facilitando su alcance—, y los procesos habituales de calcinación a temperaturas moderadas no son necesarios. Pero usualmente el material resultante no es cristalino; para estimular la fase cristalina del material, es necesario aplicar un proceso extra de sinterizado. En varios aspectos la técnica se considera superior tanto a la convencional técnica de reacción en estado sólido (‘solid-state reaction’), como a las rutas de procesamiento basadas en química húmeda (‘wet-chemistry-based routes’) [4\*(83)]. Otros métodos conocidos para producir polvos ferroeléctricos a la nanoescala son: co-precipitación química [7-9], proceso sol-gel [10-12], síntesis hidrotérmica [13-16], combustión [17] y fundición de sal (‘molten salt’) [18, 19].

### 4-3 Mecanosíntesis

Los mecanismos de molienda en el sentido de ‘grinding,’ para producir polvos finos, se clasifican en dos categorías. La primera es conocida como *molienda volumétrica*, en donde las partículas sólidas se pulverizan por medio de colisiones entre el medio moliente y las partículas. En este tipo de molienda, típicamente se obtienen distribuciones unimodales en el tamaño de partícula, tal como se muestra en la figura 4-1 (a). La segunda categoría corresponde a la *molienda superficial*, donde partículas extremadamente finas se producen a raíz de las superficies de las partículas en el ‘raw material,’ gracias a las fuerzas de fricción presentes en las superficies de las partículas sólidas [20]. En este caso se obtienen distribuciones bimodales de tamaño de partícula, es decir un aglomerado de partículas que comparten un mismo tamaño promediado, y otro con partículas considerablemente más pequeñas (figura 4-1 (b)). Se sigue entonces que la molienda superficial es un mecanismo más efectivo para la producción de polvos finos o ultra-finos, el cual surge a partir del principio operacional de distintas máquinas de molido (molinos), utilizadas en las siguientes técnicas: molido por rodillo (‘roller milling’), molido por fricción, molido por bolas (‘ball milling’), y molido por agitación de bolas (‘agitation ball milling’) [20]. Como está a punto de verse, el mecanismo de molienda en la mecano-síntesis (MS) es el de molienda superficial pues sea cual sea el molino utilizado, éste siempre será alguno, o variante, de los que se acaban de mencionar.

EL proceso MS/MA inicia justo con el *preparado de los precursores* en las proporciones correctas, revolverlos, e introducirlos en un *contenedor* junto con el *medio moliente* (‘grinding medium’). El contenedor, una vez sellado, se introduce en el molino y se *agita* por un tiempo prefijado, típicamente el necesario para alcanzar un estado estacionario en el cual, idealmente la composición química de cada partícula del polvo molido es igual a la proporción de los precursores iniciales [3]. Pero esto sólo es una sugerencia y no una condición necesaria, pues el *tiempo de molienda* es una variable de estudio. Esto es, sin más, el proceso de MS. Si se considera apropiado, el proceso se puede acompañar con la consolidación del polvo molido en un sólido uniforme y compacto, seguida de un tratamiento térmico, con el fin de obtener cierta microestructura y las propiedades deseadas. Entonces los principales componentes del proceso de MS son: la materia prima en forma de polvos (precursores), el molino y las variables del proceso. Ahondemos ahora un poco más en cada uno de estos.



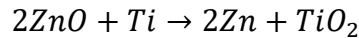
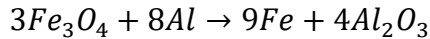
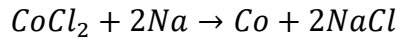
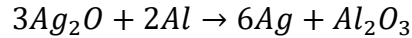
**Fig. 4-1.** Distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por molienda ('grinding'). (a) Molienda volumétrica. (b). Molienda superficial. *Figuras adaptadas de la referencia [5\*(112)]; © Elsevier 2003.*

### 4-3-1 Precursores

Los polvos utilizados como precursores en MS son muy accesibles pues se producen en procesos industriales y se distribuyen de manera comercial. Su costo es moderado y su pureza tan alta como se quiera. Típicamente los tamaños de partícula en los polvos son alrededor de 1-200  $\mu\text{m}$  [4\*(83), 5\*(112)]. El tamaño de la partícula en los precursores no es un parámetro crítico, salvo por el hecho de que, en principio, debe ser menor que las dimensiones del medio moliente –por lo general, bolas de acero reforzado o zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). Esto se debe al hecho de que el tamaño característico de las partículas en el polvo decrece exponencialmente con el tiempo de molienda, y alcanza el valor de unos cuantos micrómetros en tan sólo unos minutos de iniciado el proceso [3]. Si se desean evitar las reacciones químicas dentro del contenedor, los precursores pueden ser: metales puros, aleaciones maestras ('master alloys'), polvos pre-aleados ('prealloyed powders'), y compuestos ignífugos ('refractory compounds'). Para la presencia de reacciones químicas, es necesario considerar combinaciones de estos y/o de compuestos pertenecientes a las familias de los óxidos, es decir carburos, nitruros, entre otros [3]. Por ejemplo, un tipo común de reacción que se da en la MS es del tipo



en donde un óxido metálico (OM) se reduce por la presencia de un metal reactivo (reductor, R), y se vuelve un metal puro (M). Compuestos como cloruros y sulfuros metálicos también se han reducido por MS. Enseguida se enlistan algunas de estas reacciones reportadas en la literatura<sup>27</sup>



(4.2)

62

En lo referente a las propiedades mecánicas de los precursores, no hay limitación alguna; las combinaciones posibles son tipo: dúctil-dúctil, dúctil-quebradizo ('ductile-brittle') y quebradizo-quebradizo [3]. Además, en ocasiones los precursores se muelen en presencia de un medio líquido, lo cual se denota como *molienda húmeda* ('wet grinding') [21-23]. Se considera que la molienda húmeda es un mejor método, comparada con la molienda en seco, para producir polvos cada vez más finos pues se piensa que en el proceso las moléculas del solvente son absorbidas por las superficies de las partículas recién formadas, disminuyendo así, con mayor eficiencia, la energía superficial de las partículas [4]. Asimismo, existe evidencia experimental acerca de la *amorfización* del polvo, dándose en menor tiempo bajo condiciones de humedad que en seco [24].

### 4-3-2 Molinos

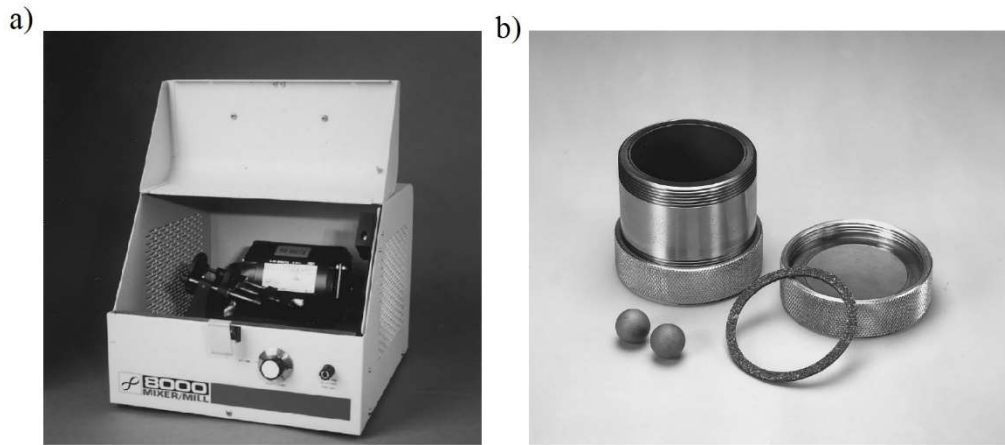
Diferentes tipos de *molinos de alta energía* existen en el mercado. Estos difieren, unos de otros, en la capacidad de carga, eficiencia de molido y en el acoplamiento de dispositivos adicionales para el control de la temperatura. Los molinos mayormente utilizados se clasifican como *de vibraciones y agitaciones* ('vibrational shake mills'), de bolas planetarias ('planetary ball mills') y 'attritor mills' [3, 4\*(83)]. Debido a que el proceso de molienda de los polvos sintetizados para el presente trabajo de investigación, se hizo con un molino del primer tipo, enseguida únicamente se describe el principio operacional de este tipo de molinos.

Dentro de la comunidad dedicada a la investigación relacionada con la MS, el molino de vibraciones y agitaciones más utilizado es el *molino SPEX*, manufacturado por la empresa SPEX CertPrep (Metuchen, NJ) [25]. Una variación común del molino SPEX es que el molino tiene un contenedor o vial ('vial'), que contiene a la muestra y bolas (medio moliente). El vial se asegura con un cepo ('clamp'), y se balancea energéticamente a una razón de varios miles de veces por minuto [4\*(83)]. El movimiento de agitación, vaivén, se combina con movimientos laterales en los extremos

---

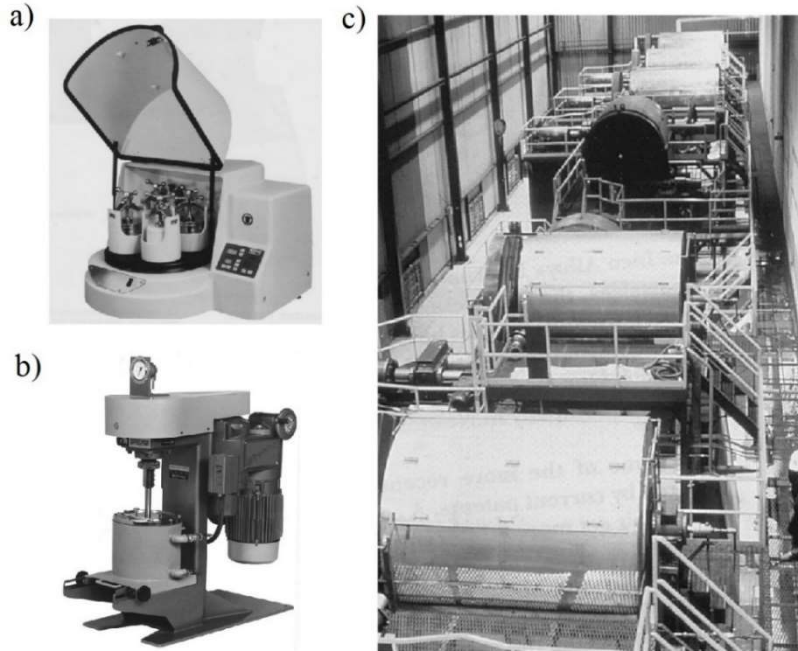
<sup>27</sup>Para más ejemplos y mayores detalles, consultar la referencia [3] (tabla 21, p. 126-127) y la referencia [4\*(83)] (diferentes partes del texto).

del vial, de manera que pareciera describir en su movimiento una figura “8” o signo de infinito. Con cada oscilación periódica del vial, las bolas se impactan con la muestra y con los extremos del vial, efectuando de manera simultánea ambas cosas: molido y mezclado de la muestra. La fuerza de cada impacto o energía transferida hacia la muestra es bastante alta, pues en promedio las velocidades de las bolas son altas ( $\sim 5$  m/s), debido la amplitud de oscilación del vial ( $\sim 5$ cm) y alta frecuencia ( $\sim 1200$  rpm) en el movimiento del cepo [3]. En lo referente al vial, existen varios materiales de los cuales se pueden fabricar, y que son al mismo tiempo adaptables al molino. Entre estos se destacan: acero reforzado, alúmina, carburo de tungsteno, zirconia, acero inoxidable, nitruro de silicio, ágata, plástico, y metacrilato [3].



**Fig. 4-2.** (a) Fotografía de un molino SPEX 8000 típico, con la variante de vial y cepo. (b) Fotografía de un kit de vial fabricado con base en carburo de tungsteno, incluidos su tapa, junta mecánica y bolas. Figuras adaptadas de la referencia [3]; © Elsevier 2001..

Por otro lado, aparentemente la única limitación importante del molino SPEX, comparado con otros, es su capacidad de carga ( $\sim 10$ -20 g). En este punto, los molinos de bolas planetarias y ‘attritor mills’ superan al SPEX, ya que son capaces de moler, a la vez, alrededor de 100 g y 0.5-40 kg, respectivamente [3]. Pero la principal desventaja de estos, comparados con el SPEX, es que la frecuencia de impactos de las bolas es mucho menor, especialmente en los ‘attritor mills,’ donde la velocidad de las bolas difícilmente rebasa el límite de 0.5 m/s; por esto, se consideran molinos de mucha menor energía. La energía característica del molino es trascendental pues mientras menor sea este parámetro, mayor será el tiempo de molienda necesario para producir el mismo efecto. También se han manufacturado molinos industriales con capacidades de alrededor de 1250 kg. Pero siempre es importante tener en cuenta el tiempo de molienda. Dice *C. Suryanarayana*: “como regla general, se puede estimar que a un proceso que tan sólo le toma unos cuantos minutos en realizar al SPEX, le tomará horas a un ‘attritor,’ y días a un molino industrial, sin importar que los detalles del proceso puedan ser diferentes, según la eficiencia de cada molino” [3].



**Fig. 4-3.** Fotografías de molinos de baja energía. (a) De bolas planetarias. (b) ‘Attritor’. (c) Industrial. Figuras adaptadas de la referencia [3]; © Elsevier 2001.

### 4-3-3 Variables del proceso

En la MS se involucra la optimización de ciertas variables para obtener la fase y/o microestructura deseada. Algunos de los parámetros que tienen un efecto neto en las características y propiedades del polvo molido son: el tipo de molino, el contenedor, el tiempo y la velocidad de molienda, el medio moliente (tipo, tamaño y distribución de tamaños), la razón de masa medio-moliente:muestra, el llenado del contenedor, las condiciones de temperatura y atmósfera de la molienda, y el agente controlador del proceso (surfactante). La variación de dos o más de estos, no es completamente independiente. Por ejemplo, se tiene por bien conocido que el tiempo de molienda depende del tipo de molino, el tamaño del medio moliente, la temperatura de molienda y la razón de masa medio-moliente:muestra [3].

En las líneas que subsiguen se da una breve descripción de las posibles variaciones, y sus correspondientes consecuencias, de algunos de estos parámetros, elegidos según su relevancia con el presente trabajo de investigación; cuando se discute alguna determinada variable, se asume que el resto no influyen directamente en ella<sup>28</sup>. Por el momento, cabe mencionar que típicamente, y para el caso de un molino SPEX, se muelen 5 g de muestra con un vial cilíndrico (acero inoxidable) de 40 mm de diámetro y 40 mm de largo. En general, el medio moliente son bolas del mismo material que el vial, cuyos diámetros son de aproximadamente 12.7 mm [4\*(83)].

<sup>28</sup> Mayores detalles se pueden encontrar en la referencia [3].

- ❖ **Tiempo de molienda:** es el más importante de todos los parámetros. Por lo general se escoge tal que se pueda lograr un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura en frío ('cold welding'), que sufren las partículas del polvo [3]. Los tiempos de molienda que se requieren para un determinado efecto dependen principalmente en el tipo de molino utilizado, la intensidad de la molienda, la razón de masa medio-moliente:muestra (BPR, derivado del inglés 'ball-to-powder weight ratio') y la temperatura de molienda. Según la muestra que se desee moler, y dada alguna elección fija de estos parámetros, se estiman los tiempos requeridos para lograr cierto efecto sobre la muestra. Aunque en principio es posible realizar el proceso de molienda de manera continua durante grandes intervalos de tiempo, se recomienda no hacerlo por más del tiempo necesario, pues la probabilidad de contaminar a la muestra aumenta con el tiempo de molienda [26]. La composición química de la muestra se puede alterar vía contaminación ya que la materia que se desprende del medio moliente y de las paredes internas del vial, puede incorporarse al polvo en proceso de molienda. En la mayoría de los casos, la determinación del tiempo necesario para lograr el resultado deseado, sólo se puede determinar empíricamente, es decir con base en prueba y error. En caso de ser absolutamente necesario utilizar grandes tiempos de molienda ( $t \geq 60$  min, molino SPEX), se recomienda que el proceso se efectúe de manera discontinua, es decir programar al molino de manera que opere entre periodos razonables de tiempo, alternados de la siguiente manera: trabajo-pausa-trabajo... Esto se debe a que la operación del molino en modo continuo por grandes intervalos de tiempo puede causar un incremento considerable en la temperatura en los alrededores del motor y otros componentes del molino, causando un detrimento en su eficiencia y/o una posible descompostura.
- ❖ **Medio moliente:** la densidad del medio moliente debe ser suficientemente alta, de manera que ocasione suficiente fuerza de impacto sobre las superficies del polvo. No se ha encontrado en la literatura otra presentación del medio moliente que la de un conjunto de bolas, hechas de algún material denso, con variaciones en su diámetro. Los materiales más comunes a partir de los cuales se fabrican las bolas son: acero reforzado cromado ('hardened chromium steel'), acero templado, acero inoxidable y carburo de tungsteno-cobalto (WC-Co) [3]. En casos específicos se han fabricado bolas hechas de cobre, titanio, niobio, zirconia ( $ZrO_2$ ), ágata, 'yttria stabilized zirconia (YST),' zafiro y nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ) [3]. El tamaño de las bolas también influye de manera importante en la eficiencia de molienda; la transferencia de energía en los impactos mejora con mayores tamaños de las bolas [27-29]. En particular, se ha reportado que una mayor energía de colisión se puede conseguir por medio de una combinación efectiva de los diámetros de las bolas utilizadas en la molienda [30].

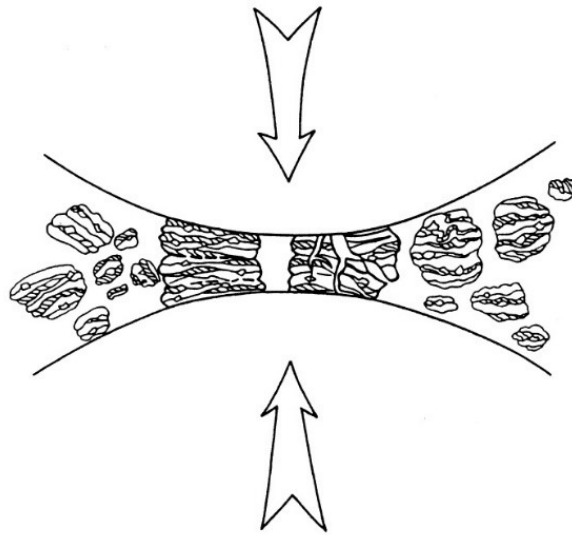


- ❖ **Contenedor:** en la medida de lo posible, se debe procurar que el material del cual esté formado el contenedor, sea igual al material del cual se forma el medio moliente. Esta es una manera de evitar la contaminación del polvo con más de una especie química. La forma del contenedor también es importante, pues se ha reportado que la aleación del material (sin reacciones químicas) se vuelve más efectiva con viales con extremos de forma plana, que con viales con extremos de forma circular [31].
- ❖ **“Ball-to-powder weight ratio” (BPR):** la BPR influye tremendamente en el tiempo requerido para obtener cierta fase particular del polvo sometido a la molienda. Se sabe que el tiempo de molienda es inversamente proporcional a la BPR. Por ejemplo, en una mezcla de polvos Ti-33%Al con un molino SPEX, la fase amorfa se obtuvo en tres diferentes casos, BPR (tiempo de molienda): 10:1 (7 hrs), 50:1 (2 hrs), y 100:1 (1 hr) [32]. Su efecto ha sido estudiado desde valores de 1:1 hasta 220:1 [33, 34]. Considerando únicamente al molino SPEX, el valor de BPR más frecuentemente utilizado es 10:1.
- ❖ **Llenado del contenedor:** si la masa total que se introduce en el contenedor, bolas y polvo, es muy pequeña, tanto la producción como la eficiencia de molienda serán bajas. En cambio, si se llena demasiado al contenedor, no habrá suficiente espacio para el movimiento de las bolas, ocasionando una reducción muy significativa en la energía de colisión, por lo que el tiempo de molienda puede incrementar considerablemente. Se recomiendan llenados del contenedor menores o iguales al 50% de su capacidad, considerando ambas masas, la masa del polvo que se va a pulverizar y la masa total de las bolas [3].
- ❖ **Atmósfera en la molienda:** el principal efecto de este parámetro es el de su influencia en la contaminación del polvo. Por tanto es común que a los contenedores sellados, con la muestra adentro, se les evacue el aire, o bien se les suministre cierta cantidad de un gas inerte, como Argón o Helio. Se ha encontrado que el Nitrógeno reacciona con los polvos metálicos, por lo que regularmente no se utiliza, a menos de que se desee producir nitruros. El Argón es el elemento más utilizado en la atmósfera de la molienda, previniendo de esta manera la oxidación y/o contaminación del polvo. También se ha encontrado que la presencia de aire común en el vial, favorece la producción de óxidos y nitruros [3].

#### 4-4 Mecanismos de la mecanosíntesis

En el proceso de molienda de alta energía, las partículas del polvo sufren una combinación iterativa de los siguientes procesos: aplanamiento, soldadura en frío (‘cold welding’), fracturas, y recombinación. Hay una alta movilidad de las bolas, por lo que existen tres tipos de colisiones: bola-bola, bola-polvo, y bola-paredes (internas del vial). Pero también existen colisiones bola-polvo-bola, es decir una

fracción del polvo se ve emparedada en un instante de tiempo por las bolas. Se estima que aproximadamente unas mil partículas del polvo, con masa total del agregado de unos 0.2 mg, se emparedan en cada colisión de este tipo [3]. En la fase inicial del proceso la fuerza de los impactos deforma inelásticamente a las partículas, dándose así un endurecimiento por deformación ('work hardening') y fractura en las superficies de las partículas. Se forman nuevas superficies, y esto permite que las partículas se suelden o combinen en frío, teniendo como consecuencia un incremento en el tamaño promedio de la partícula. La distribución de tamaños de partícula se ensancha, con casos donde las partículas pueden ser hasta tres veces más grandes que las partículas iniciales [3]. Luego, el proceso de deformación sigue su marcha, las partículas se endurecen por deformación debido a un mecanismo de fatiga mecánica y/o la fragmentación de sus capas o laminas frágiles. La generación de este tipo de fragmentos continua, siempre y cuando no haya fuerzas significativas de aglomeración, causando una reducción efectiva en el tamaño de las partículas. En esta instancia del proceso, la tendencia de las partículas a fragmentarse domina a su tendencia de combinarse en frío [3]. Y debido a la continuación de impactos por las bolas, la estructura de las partículas se sigue refinando sin importar que el tamaño de partículas se mantenga constante, pues repetidamente incrementa y disminuye su tamaño debido a la competencia de efectos mencionados. Consecuentemente, el espacio entre capas o estratos ('inter-layer spacing') decrece, y el número de capas por partícula crece.



**Fig. 4-4.** Esquemización de las colisiones bola-polvo-bola presentes durante el proceso de molienda.  
 Figura adaptada de la referencia [3]; © Elsevier 2001.

Ahora bien, hasta aquí sólo se ha descrito, en breve, el mecanismo de refinamiento de partícula. No se han tenido en cuenta las reacciones químicas en la mezcla de precursores. Para esto, se asume primero que el polvo es un ferroeléctrico, es decir contiene óxidos. En este caso, el refinamiento de los

granos/partículas en los óxidos, y su consecuente fragmentación, resulta en la formación de defectos y en una reducción efectiva en las distancias de difusión. En resumen, se logra una interacción más efectiva entre los precursores. Y sumando esto a la formación de nuevas superficies/interfaces en el medio, se tiene como efecto neto un incremento sustancial en la reactividad de los precursores [4\*(83)]. Esto es lo que se entiende por activación química de los precursores. Con la consecutiva molienda de los precursores, la activación química sigue su curso, y en un determinado momento se empiezan a dar las reacciones necesarias para la formación de la fase. Si el proceso aún sigue en marcha, también es posible que se presenten procesos de nucleación, crecimiento de partícula, y formación de fases cristalinas del material. Incluso se puede dar la formación de la fase amorfa, que no es más que un caso extremo de la formación de defectos [4\*(83)]. Se ha propuesto también que una posible contribución al proceso descrito provenga de la transferencia de calor localizada justo en las zonas de impacto (colisiones bola-polvo-bola). La hipótesis se justifica en el hecho de que, aun siendo la temperatura dentro del vial no mayor a 100 °C, la temperatura instantánea o “*in situ*” al momento del impacto, puede ser suficientemente grande para activar las reacciones de estado sólido ( $\sim > 800^\circ \text{C}$ ) [35, 36].

#### 4-5 Sinterizado

Existen cuatro tipos de sinterizado: *sinterizado de estado sólido*, sinterizado en fase líquida, vitrificación y sinterizado viscoso. El uso de uno u otro depende de la composición química del material que está siendo ‘horneado’ y de su alcance de formación de fases secundarias durante el tratamiento térmico. Enseguida se mencionan las principales características de cada uno.

- ❖ **Sinterizado de estado sólido:** el material en verde se calienta a una temperatura que típicamente es 0.5-0.9 veces la temperatura que corresponde al punto de fusión del material. No hay presencia de medios líquidos. La difusión atómica en estado sólido causa la unión de partículas y una reducción en la porosidad.
- ❖ **Sinterizado en fase líquida:** una pequeña cantidad de líquido está presente en el proceso, típicamente menor que un porcentaje bajo del volumen de la mezcla sólida original. El volumen del líquido es insuficiente para llenar los espacios ocupados por los poros, por lo que son necesarios procesos adicionales para obtener una densificación del material completa. Es altamente utilizado en la fabricación a nivel industrial de una gran variedad de cerámicos.
- ❖ **Vitrificación:** se basa en el llenado de poros con el líquido proveniente del mismo material, llevado a su fase líquida por calentamiento. El proceso se controla de manera que el volumen del líquido sea del orden o mayor al 25% del volumen del sólido, justo al inicio del proceso. Así pues, la producción de un material denso se puede lograr mediante la formación de líquidos, su incorporación hacia los poros, y la cristalización o vitrificación del líquido por

enfriamiento. La técnica es muy utilizada en la producción de cerámicos a partir de materia prima como arcilla ('clays').

- ❖ **Sinterizado viscoso:** una masa consolidada de partículas de vidrio se calienta cerca (por arriba) de su temperatura de ablandamiento ('softening temperature'). La densificación del conglomerado se da por el fluir viscoso del vidrio, bajo la influencia de tensión superficial.

De éstos se empleó al primero para estimular la transición de fases amorfa-cristalina del LN en verde (obtenido por mecano-síntesis). En lo que resta del presente capítulo, se describen a grandes rasgos, las principales etapas del proceso y sus mecanismos básicos. Debido a su impacto social e industrial, el tema es bastante amplio y complejo, mucho trabajo de investigación se ha realizado, especialmente en modelado teórico, consideraciones de índole química y control de variables experimentales. Todo esto se considera fuera del alcance de esta tesis y, aunque interesante, por el momento también se considera poco trascendente. Es preciso recordar que los principales temas de este trabajo de tesis son la Generación de Segundo Armónico (GSA) en un material desordenado y el LN nanoestructurado. Además se considera que la parte central en la síntesis de los materiales estudiados es la de la mecano-síntesis, la cual se ha descrito de manera detallada; el sinterizado no es más que un tratamiento posterior a la formación del material. Si se desea un mejor acercamiento al sinterizado de cerámicos, las referencias [39-41], pueden ser un buen punto de partida.

69

#### 4-5-1 Sinterizado de estado sólido

El sinterizado de materiales cristalinos se puede originar por una multitud de mecanismos basados en el *transporte de átomos* a través de determinadas rutas, y sus asociadas fuentes y sumideros. Estos son: transporte en forma de vapor (evaporación/condensación), difusión superficial, difusión volumétrica, difusión de frontera de grano y movilidad de dislocaciones [39, 40].

Por otro lado, existen tres etapas idealizadas del proceso: 1) inicial: formación súbita de estructuras cóncavas en forma de cuello ('concave necks'), justo después de iniciado el movimiento de los átomos, 2) intermedia: suavizado de las curvas en las estructuras cóncavas con forma de cuello, y evolución estructural de la microestructura hacia una red tridimensional interconectada por partículas sólidas y poros continuos en forma de canal ('continuous channel-like pores'), y 3) crecimiento de grano y subsecuente rompimiento de los poros en forma de canal, dando lugar al confinamiento de agujeros o vacíos aislados ('isolated voids') [41].

El transporte en forma de vapor y difusiones de átomos, superficial y volumétrica, que van de las superficies de las partículas hacia los 'concave necks' da origen un crecimiento de estos últimos, así como de las partículas aún no densificadas. Asimismo, la difusión de frontera de grano y la difusión volumétrica de las fronteras de grano hacia los 'concave necks,' son los mecanismos de densificación

más importantes en cerámicos policristalinos [39-41]. Tanto el crecimiento como la contracción de los ‘concave necks’ se deben a la difusión de las fronteras de grano hacia los poros. Por último, el fluir plástico (deformación) por movilidad de dislocaciones puede causar crecimiento de los ‘concave necks’ y densificación de las partículas, en respuesta a los *esfuerzos mecánicos inducidos por el sinterizado* (*sintering stress*). Este último, se refiere a un concepto equivalente al de los “*esfuerzos mecánicos externos y aplicados sobre las superficies del cerámico*”. Se denota como  $\Sigma$ , se considera la esencia o fuerza motriz del proceso de sinterizado, pues se manifiesta en una reducción efectiva de la energía en la superficie del cerámico [41]. El entrecomillado significa que en realidad no representa la aplicación de esfuerzos mecánicos externos, en el sentido estricto de la palabra. Sin embargo, asimilar de esta manera a  $\Sigma$ , permite bosquejar una descripción teórica acerca de los efectos que toman lugar en el proceso. La palabra clave es “aplicación” pues durante el sinterizado, en ningún momento se “aplican” fuerzas, más bien éstas surgen de manera espontánea, una vez iniciado el proceso.

Los efectos de  $\Sigma$  se asocian con aquellos que surgen de la interacción entre poros y fronteras de grano. Para ver esto, asúmase una superficie curvada con radios de curvatura principales  $r_1$  y  $r_2$ . Entonces el esfuerzo mecánico está dado por la siguiente ecuación [41]

$$\sigma = \gamma_{SV} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.3)$$

en donde  $\gamma_{SV}$  es la energía específica de superficie. Ahora bien, el transporte de materia se asocia con el potencial químico  $\mu$ , que en este caso se obtiene de la igualdad entre el trabajo mecánico realizado por  $\sigma$  y el trabajo químico requerido para una reducción efectiva de la energía superficial. Una relación común es de la forma [41]

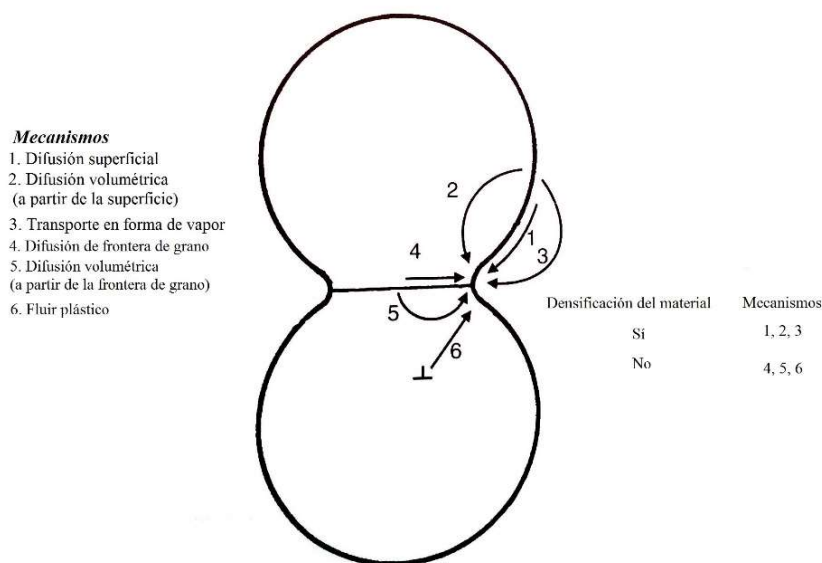
$$\mu = \sigma \Omega \quad (4.4)$$

donde  $\Omega$  representa al volumen atómico/molar. Pero tratándose de cerámicos policristalinos, la expresión para  $\mu$  es en realidad más compleja pues se debe tomar en cuenta la interacción superficial entre poros y fronteras de grano [42, 43]. Por ejemplo, si se asume la etapa final del sinterizado, en donde se considera que los poros poseen simetría esférica, se tiene que [43]

$$\mu = \Omega \left( \frac{2\gamma_{gb}}{G} + \frac{2\gamma_{SV}}{r} \right) \quad (4.5)$$

en donde  $\gamma_{gb}$  es la energía específica de la frontera de grano,  $G$  el diámetro de los granos, y  $r$  el radio de los poros. Existen pues dos contribuciones al potencial químico que se atribuyen, una a los

poros, y la otra a las fronteras de grano. Claro está que la expresión para  $\mu$  se complica todavía más si en el modelado se consideran otro tipo de interacciones, las cuales se representan por medio de esfuerzos externos ficticios. Es preciso mencionar que la disminución en la energía superficial durante el sinterizado es relativamente pequeña ( $\sim 100$  J/mol para partículas con un diámetro inicial de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ ), comparada con otros procesos como las reacciones químicas, por ejemplo [41]. No obstante, en cerámicos compactos las distancias a través de las cuales se transporta la materia son tan pequeñas (del orden del tamaño de la partícula), que el sinterizado ocurre a una tasa razonable para temperaturas suficientemente altas [39, 40].



**Fig. 4-5.** Esquematación de los diversos mecanismos de transporte de materia que pueden ocurrir durante el sinterizado de un sistema conformado por dos partículas. Se hace distinción entre los mecanismos que contribuyen, y no, a la densificación del material. *Figura adaptada de la referencia [41]; © Elsevier 2003.*

#### 4-5-2 Crecimiento de grano

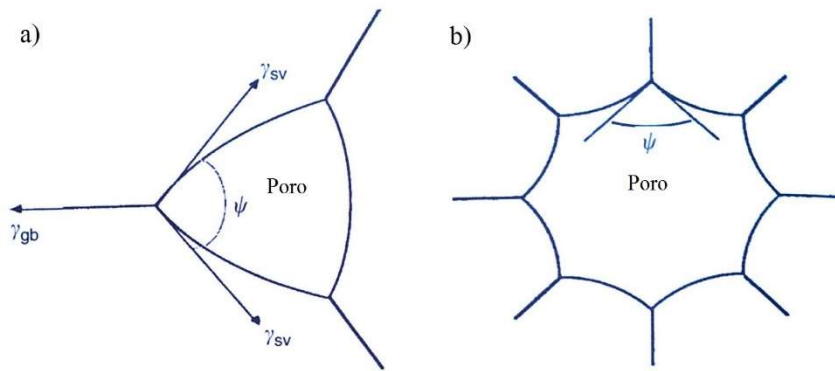
Crecimiento de grano es el término que se utiliza para describir el incremento del valor promedio en el tamaño del grano, dentro de un material policristalino. Como se ha mencionado, en promedio, los granos tienden a crecer debido a la difusión o migración de fronteras de grano, presentándose así una reducción de la energía libre del sistema. La difusión de los átomos toma lugar de un lado de la frontera hacia otro, de manera que los átomos previamente alineados con un grano se alinean acorde a otro grano, causando su crecimiento a expensas de su vecino.

La presencia de las fronteras de grano también influye directamente en la configuración geométrica (estable) que adoptan los poros que se intersecan con las fronteras. Y bajo condiciones de equilibrio termodinámico, es de esperarse que el potencial químico de los átomos asociados con las superficies de los poros sea el mismo en todo el policristal. Por consecuencia, la curvatura de la

superficie porosa es la misma en todas partes (ecs. (4.3) y (4.4)), lo cual implica que debe constar de arcos circulares para arreglos bidimensionales y cubiertas esféricas en un número muy limitado de geometrías tridimensionales [41]. También debe de existir un equilibrio entre fuerzas en las intersecciones fronteras de grano-superficies porosas. Si se ignora la presencia de torques, el balance entre fuerzas implica [41]

$$\cos\left(\frac{\Psi}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}} \quad (4.6)$$

en donde  $\Psi$  es el ángulo diedro, y  $\gamma_{gb}$ ,  $\gamma_{sv}$ , tienen el mismo significado que en la ecuación (4.5).



**Fig. 4-6.** Esquemas de las posibles configuraciones geométricas que pueden adoptar las superficies porosas, según su ángulo diedro y alrededores. (a) Durante el sinterizado, los poros con superficies cóncavas tenderán a contraerse. (b) Los poros con superficies convexas tenderán a crecer bajo la influencia del sinterizado. *Figura adaptada de la referencia [41]; © Elsevier 2003.*

Nótese que en la figura 4-6 (a) la superficie porosa es cóncava, es decir con curvatura negativa. En este caso, durante el sinterizado, la superficie tenderá a moverse hacia su centro de curvatura, de manera que el poro se contraerá. En cambio, la figura 4-6 (b) esquematiza la situación donde el poro está rodeado por un gran número de fronteras de grano, es decir la coordinación del poro es grande; el equilibrio entre fuerzas existente en la interfaz frontera de grano/poro tiende a formar una superficie convexa (curvatura positiva), y en dado caso el poro crecerá o se volverá metaestable [41]. Dentro de un cerámico compacto, los criterios decisivos para que un poro se contraiga o no, han sido analizados en términos de principios termodinámicos por *W. D. Kingery* y *B. Francois* [44]. En resumen, la competencia de efectos entre la reducción en el área superficial porosa y el aumento del área en la frontera de grano, da lugar a un criterio que determina la máxima coordinación posible del poro para que éste se contraiga. En general, para un ángulo diedro fijo  $\Psi$ , poros con un número de coordinación menor a cierto valor crítico  $N_c$ , se contraerán, mientras que poros con número de coordinación por arriba de  $N_c$ , tenderán a crecer (figura 4-7). Así pues, la presencia de poros grandes en un cerámico

compacto implica grandes números de coordinación, desfavoreciendo la reducción efectiva del área superficial porosa, y en consecuencia habrá porosidad residual en el material sinterizado.

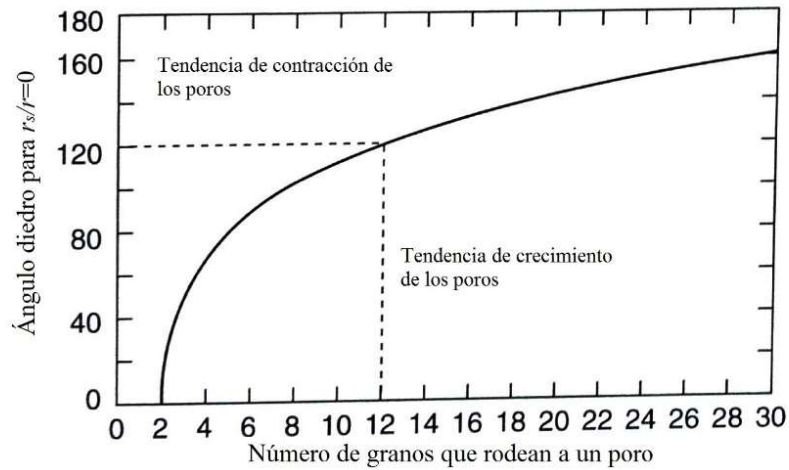
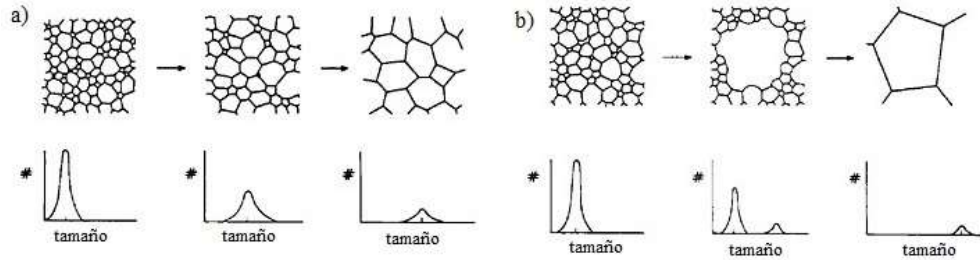


Fig. 4-7. Estabilidad de la configuración geométrica de los poros en función de sus respectivos, ángulo diedro y número de coordinación. *Figura adaptada de la referencia [41]; © Elsevier 2003.*

Bajo el contexto de la discusión recién planteada, se dice que el crecimiento de grano ocurre cuando los granos con geometría convexa pierden átomos mientras los granos con curvatura cóncava los adquieren, teniendo como resultado la movilidad de las fronteras de grano hacia su centro de curvatura [41]. Cabe mencionar también, que existen dos tipos de crecimiento de grano: normal y anormal. El crecimiento de grano normal se caracteriza por una tendencia de incremento en el tamaño promedio del grano con el tiempo de sinterizado, y una distribución de tamaños de grano que es invariante en el tiempo. En cambio, en el crecimiento de grano anormal, también referido como crecimiento de grano discontinuo, unos cuantos granos crecen rápidamente a expensas de otros granos más pequeños, dando lugar a una evolución en la distribución de tamaños, de unimodal hacia bimodal. En términos estadísticos, y a una primera aproximación, la razón o tasa de crecimiento del grano depende de la diferencia entre la moda y la media, en la distribución de tamaños de grano [41]. Prácticamente esto implica que la razón de crecimiento de grano será mayor para una distribución muy asimétrica ('highly skewed distribution'), es decir una distribución para la cual su moda y su media varíen significativamente. Se deduce también que la razón de crecimiento debe ser igual a cero para una distribución totalmente simétrica. No obstante, con el sinterizado y la evolución del tiempo, dicha distribución tenderá a ensancharse y a 'achatarse' ('becomes shallower') [41]. Una distribución de tamaños de grano muy angosta (unimodal), primero tenderá a ensancharse sin ningún incremento significativo en el tamaño promedio del grano; luego, después de cierto tiempo de incubación, el crecimiento de grano comienza a manifestarse.





**Fig. 4-8.** Esquemización de la evolución temporal de la microestructura de un cerámico bajo el proceso de sinterizado. (a) En el crecimiento normal de grano cambia el tamaño promedio de grano, pero la distribución de tamaños permanece unimodal. (b) En el crecimiento anormal de grano cambia tanto el tamaño promedio del grano como la distribución de tamaños de grano<sup>29</sup>.

Por último, en la fabricación de un cerámico, si se desea que su densidad sea alta, el crecimiento anormal del grano debe evitarse a toda costa. Pero no siempre influye de manera negativa en la síntesis de un material. Cuando es apropiadamente controlado, se utiliza como un medio efectivo de producir cerámicos con propiedades interesantes, entre las cuales se destacan: un incremento significativo en la resistencia a fracturas [45-47], anisotropía intrínseca en las propiedades dieléctricas [48, 49] y crecimiento de cristales simples a partir de materiales policristalinos [50, 51].

## Capítulo 5

### Caracterización

Siempre que un material ha sido desarrollado, las propiedades o fenómenos que éste exhibe son de trascendental importancia. La experiencia, dice *H. Czichos*, dicta que las propiedades y desempeño asociados con un material están íntimamente relacionados, a todos los niveles, con su *composición química y estructura*, y éstas son el resultado de la síntesis, procesamiento y manufactura [52]. Estos principales elementos, composición y estructura, propiedades, y desempeño, así como su interrelación, definen las principales categorías de métodos de caracterización de los materiales.

Hoy día, se cuenta con una gran versatilidad en los métodos y técnicas para estudiar prácticamente cualquier aspecto de un material. El empleo de un método o técnica respecto a otro(a) depende, como punto de partida, en la naturaleza del material y en el enfoque que se le quiera dar al estudio. Algunas técnicas son más adecuadas que otras, pueden ser destructivas o no, fáciles o difíciles de implementar, y algunas pueden llegar a ser muy inaccesibles para la mayoría, debido a su alto costo, complejidad de los dispositivos de medición y falta de infraestructura. Dar siquiera una breve descripción de todas las

<sup>29</sup> Figura adaptada de una encontrada en internet. No se pudo determinar su origen.

técnicas y métodos que se pueden utilizar para la caracterización (composición química y estructura) de los polvos de LN sintetizados en este trabajo de tesis, no sólo está fuera de alcance, sino que también es poco práctico. Para esto, así como para una introducción a los principios y bases de casi cualquier método o técnica perteneciente a cualquier categoría de métodos de caracterización de los materiales, se recomienda consultar la referencia [53]<sup>30</sup>.

La caracterización de los nanocristales de LN (polvos) sintetizados en el presente trabajo, se llevó a cabo por medio de la *Difracción de Rayos-X* (estructura) y *Espectroscopía Raman* (composición química). Ambas técnicas son ampliamente utilizadas en el medio de investigación científica relacionado con polvos cerámicos. Aparte de este singular aspecto, no se cuenta con un argumento satisfactorio que justifique su uso en la presente investigación, salvo por su fácil acceso durante el desarrollo de la misma. La descripción de los fundamentos y principios básicos de estas técnicas no es menos importante, pero aquí se omite con el propósito de no hacer a este trabajo todavía más extenso y falto de objetividad.

Aquí basta decir que a partir de los resultados experimentales, es decir difractogramas y espectros Raman, es posible estimar dos parámetros fundamentales que influyen en la eficiencia de conversión (cantidad de luz convertida a luz con el doble de frecuencia) del LN nanocristalino: el *tamaño promedio de cristalita*, y la *concentración de cationes Li* en mol%. Así pues, el presente capítulo se limita a plantear y describir brevemente las aproximaciones realizadas para el cálculo de dichos parámetros. Como se verá más adelante, de la concentración {Li} mol% se determina directamente la composición química del material, es decir si es estequiométrico, congruente, o ninguno de estos. Por último, en lo referente a la estructura, ésta no se deduce sino que más bien se verifica. El LN, junto con toda una gama de materiales cristalinos, ya sea en bulto o en forma de polvo, han sido previamente caracterizados, y la información –posición, distancias interatómicas y empaquetamiento de átomos en la red cristalina, entre otros— se indexa en una base de datos o ficha cristalográfica. Entonces es común trabajar de la siguiente manera: 1) obtener experimentalmente al patrón de difracción del material en cuestión, 2) comparar minuciosamente cada aspecto de dicho patrón con algún patrón correspondiente a un material indexado, y 3) en caso de un ajuste satisfactorio, determinar la estructura del material en cuestión. Es muy usual que el fabricante que vende un equipo de estas características (difractómetro de Rayos-X), proporcione también un programa de procesamiento de datos que tenga integrado alguna base de datos de este tipo.

---

<sup>30</sup>En lo referente a los métodos y técnicas para caracterizar la composición química y estructura de un material, son particularmente importantes los capítulos 4 (pags. 105-152) y 5 (pags. 153-227), respectivamente. Cualquiera que le dé un vistazo podrá notar que las tablas 5.1, 5.2, y 5.3 son de gran utilidad cuando es necesario tomar una decisión, sin experiencia previa, acerca de qué método o técnica utilizar para la caracterización de la estructura de un material.

## 5-1 Ecuación de Scherrer (Difracción de Rayos-X en polvos)

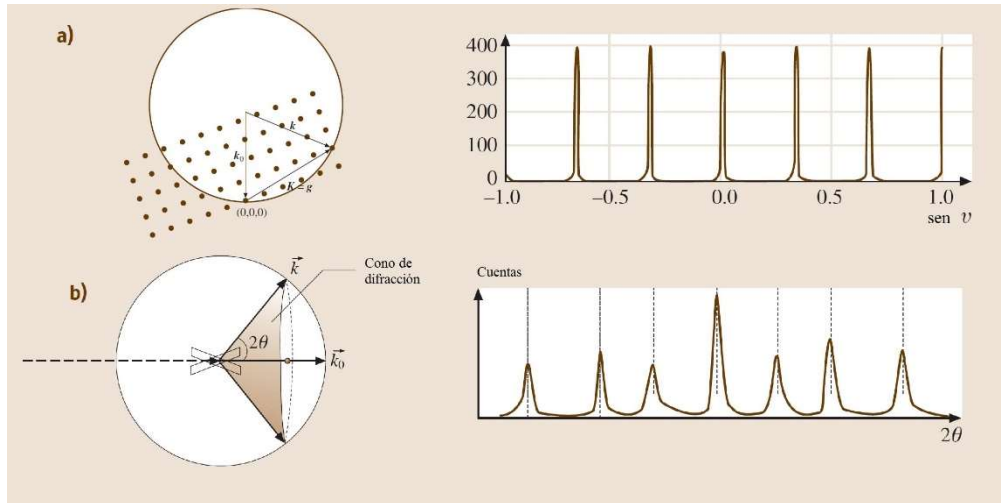
El fenómeno de Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos difiere de aquél para cristales en bulto (cristales simples o perfectos), en que la red recíproca del polvo tiene una orientación completamente aleatoria con respecto a la incidencia del haz de Rayos-X. Como consecuencia se tiene que la difracción de los rayos por planos cristalográficamente equivalentes ocurre en una multitud de direcciones, formando un cono con un ángulo de difracción común de  $2\theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia respecto a la normal (ángulo de Bragg) [54]. De esta manera, el patrón de difracción consiste de anillos (anillos de Debye)<sup>31</sup> de diferentes diámetros, cuyos valores se relacionan con las distancias interplanares,  $a$ , en la condición de Bragg [54, 55]:

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (5.1)$$

donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda de los Rayos-X ( $\sim 10^{-10}$  m). Entonces los picos del patrón de difracción, bien definidos y angostos para cristales simples, tienden a ensancharse para el caso de los polvos, lo cual se conoce *ensanchamiento de línea* ('line broadening'). No obstante, el ensanchamiento de línea no sólo se da por las diminutas dimensiones y orientación aleatoria de los cristales del polvo, también hay contribuciones por *errores de instrumentación* y presencia de *esfuerzos mecánicos* en las redes cristalinas [3, 54]. La contribución debida a la instrumentación proviene de las distribuciones espacial, angular y de longitud de onda del haz de Rayos-X, y se puede determinar experimentalmente mediante el uso de una muestra de calibración, usualmente un cristal simple crecido como el Si [54]. En cambio, el ensanchamiento de línea debido a la presencia de esfuerzos mecánicos, surge principalmente de defectos presentes en la red atómica como dislocaciones [54].

---

<sup>31</sup> Históricamente, el estudio de los anillos de Debye se realiza con una cámara de Debye-Scherrer, en donde un segmento de los anillos se graba en una tira de película para Rayos-x, colocada alrededor de la muestra. En la actualidad, la tira de película se reemplaza con un detector de Rayos-x que hace un barrido angular de mediciones [54].



**Fig. 5-1.** Reconstrucción gráfica de la difracción de ondas por una esfera de Ewald en el espacio recíproco, y representación gráfica de un patrón de difracción. (a) Para un cristal perfecto. (b) Para un polvo constituido por dominios cristalinos con orientación aleatoria. *Figura adaptada de la referencia [54]; © Springer 2006.*

El ensanchamiento de línea es un parámetro directamente relacionado con el tamaño promedio de la cristalita. *P. Scherrer* fue el primero en mostrar que el promedio de las dimensiones de las cristalitas que constituyen a un polvo,  $D$ , se relaciona con el ensanchamiento de un pico de Rayos-X,  $\beta$ , por medio de la siguiente ecuación [3, 54-55]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{5.2}$$

en donde  $K$  es una constante cuyo valor se aproxima a la unidad, y está relacionada tanto con la forma de la cristalita como en la manera en que se definen  $\beta$  y  $D$ . El ángulo  $\theta$  es el ángulo de Bragg (0.5 veces el ángulo de un difractograma típico), y  $\lambda$  la longitud de los Rayos-X. Con respecto al parámetro  $\beta$ , es preciso tener cuidado con su interpretación pues se distingue de la anchura de un pico de difracción obtenido directamente del experimento, denotada como  $B$  [55]. Prácticamente,  $\beta$  es la contribución a la anchura del ensanchamiento de línea correspondiente únicamente a la difracción presente en el material. Es decir, si se denota a la contribución del ensanchamiento de línea debida a la instrumentación como  $\beta_{inst}$ ,  $\beta$  se define como [54]

$$\beta = B - \beta_{inst} \tag{5.3}$$

Usualmente el parámetro  $\beta$  se asocia, en términos estadísticos, como igual a la parte angular de la anchura a media altura (FWHM, derivado del inglés ‘full width at half maximum’) en la intensidad de un determinado pico de difracción, después de haber sustraído la contribución instrumental al

ensanchamiento de línea [3, 54-55]. Otros investigadores lo asocian con la anchura integral ('integral breadth'), definida como el ancho de un rectángulo imaginario cuyas área y altura, son exactamente iguales a las del pico de difracción en cuestión [55].

La ecuación (5.2) es conocida como la *ecuación de Scherrer*<sup>32</sup>, y permite determinar el tamaño promedio de las cristalitas en el polvo. Poco después de su introducción en 1918, su validez se comprobó con base en los trabajos de *M. von Laue, L. Bragg, N. Sejakow, R. Brill y H. Pelzer*, entre otros [55-58]. Su forma funcional no se ve alterada según la particular interpretación que se le dé a  $\beta$ , pero sí influye en el valor de la constante K; un valor típico de K es 0.9 [3, 55]<sup>33</sup>. En el presente trabajo, se adopta la interpretación de  $\beta$  como la parte angular de la FWHM. Un dato importante acerca de los polvos cristalinos sintetizados por mecano-síntesis, es que sus correspondientes distribuciones de tamaño de partícula son, generalmente, de tipo gaussiana [3, 4\*(83)]. Entonces dado un patrón DRX, es fácil determinar su FWHM por medio de un ajuste de curva gaussiana al pico principal<sup>34</sup>.

En el análisis cuantitativo por DRX (ensanchamiento del pico principal), es importante tener siempre en cuenta que lo que se determina es el tamaño promedio de cristalita. Dos palabras clave:

- ❖ **Cristalita:** una partícula de polvo en general consiste de varias partículas individuales. Asimismo, cada partícula individual contiene cierto número de cristalitas, definidas como dominios de difracción coherente ('coherently diffracting domains') [3, 54]. Estudios realizados por técnicas de microscopía óptica permiten determinar el tamaño promedio de partícula o, en el caso de alta resolución, de grano. En cambio con el uso de técnicas de difracción como DRX, permite estimar el tamaño promedio de cristalita.
- ❖ **Promedio:** la principal limitante de la caracterización del tamaño promedio de cristalita por el estudio del ensanchamiento de línea en patrones DRX, es que sólo es apropiado para cristalitas cuyas dimensiones pertenecen al rango 10-100 nm [3, 54-55]. Por esto, los valores estimados no siempre coinciden con los que se determinan con base en histogramas de mediciones individuales del tamaño de cristalita, por técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM)<sup>35</sup>, capaces de determinar, inequívocamente, cualquier tamaño de cristalita.

Por último, también cabe mencionar que la estimación del tamaño de cristalita por medio de la ecuación de Scherrer, sólo puede dar resultados confiables si se hacen las correcciones apropiadas

<sup>32</sup> Una bella deducción de la ecuación, con base en principios básicos de difracción óptica, la ha dado *L. Bragg*, y se puede consultar en la referencia [55] (pags. 492-494).

<sup>33</sup> Se desconoce su origen y cómo varía según la forma de la cristalita.

<sup>34</sup> Para una distribución gaussiana  $FWHM=2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ , donde  $\sigma^2 \equiv \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$  representa la varianza de la distribución.

<sup>35</sup> Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, derivado del inglés 'Scanning Electron Microscopy') y Microscopía Electrónica por transmisión (TEM, derivado del inglés 'Transmission Electron Microscopy').

de las contribuciones al ensanchamiento de línea debidas a la instrumentación y presencia de esfuerzos mecánicos en las cristalitas. Todo esto puede implicar serios problemas técnicos. No obstante, la ecuación es bastante útil si el estudio se enfoca a únicamente describir tendencias, por ejemplo si la cristalita tiende a crecer o disminuir, y a qué razón lo hace, en función de la variación de ciertos parámetros en la síntesis del material.

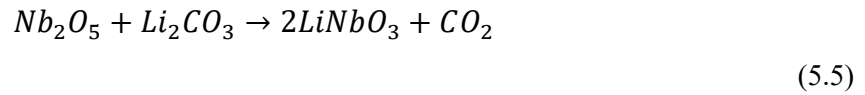
## 5-2 Composición química por Espectroscopía Raman

En la PARTE I (sección 3-2) se ha enfatizado el hecho de que cristales de LN ( $\text{LiNbO}_3$ ) en bulto son inherentemente congruentes. Esto es, que tienen una considerable deficiencia de iones Li en su estructura pseudo-ilmenita (fase ferroeléctrica), la cual se asocia con un defecto de llenado ('stacking fault'), caracterizado por la incorporación parcial de iones Nb en sitios Li. Se ha mencionado también que dicha deficiencia es una consecuencia directa del crecimiento del cristal por técnicas convencionales como el método de Czochralski, en donde una composición estequiométrica en la mezcla fundida no da como resultado un cristal crecido con composición estequiométrica, ni uniforme [59\*(4), 60\*(104)]. Usualmente la composición del cristal crecido es congruente, con una deficiencia de iones Li de aproximadamente 1.5%, comparada con la estequiométrica ( $\{\text{Li}\}/\{\text{Nb}\}=1$ ) [59\*(4)]. Y un aspecto interesante, es que de alguna manera el cristal crecido sigue siendo congruente, incluso cuando en la mezcla fundida tiene un contenido excedente en iones Li, es decir  $x_{\text{Li}} > 0.5$ , en donde  $x_{\text{Li}}$  es la *concentración de iones Li presente en el cristal*, dada por [61]

$$x_{\text{Li}} = \frac{\{\text{Li}\} \text{ mol}\%}{(\{\text{Li}\} + \{\text{Nb}\}) \text{ mol}\%} \quad (5.4)$$

En la actualidad se cuenta con métodos alternativos para el crecimiento de cristales de LN estequiométricos o cuasi-estequiométricos [60\*(104), 62-65\*(105-108)]. Entre estos, quizás el más relevante es el equilibrio por transporte de vapor (VTE, derivado del inglés 'Vapor Transport Equilibration'), en donde se calientan, por varios días, el cristal y una mezcla polvosa rica en Li, a temperaturas cercanas a los  $1000^\circ \text{C}$ . [59\*(4), 62\*(105)]. El cristal no hace contacto directo con el polvo, pero por el mecanismo de difusión, el contenido en Li aumenta en el cristal. Asimismo, es relativamente sencillo producir Cerámicos Derivados de Precursores (PDCs) en forma de polvo con composición estequiométrica, congruente o ninguna (ver el inicio del capítulo 4). En particular, la síntesis del LN nanocristalino con composición estequiométrica, con base en la mecanosíntesis más un tratamiento térmico (sinterizado de estado sólido), se puede lograr si se eligen las proporciones adecuadas de cada

uno de los precursores  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de manera que se tenga una relación molar 1:1 en la mezcla de precursores, y se satisfaga la siguiente ecuación química a la exactitud<sup>36</sup>



Ahora bien, cuando se quiere producir un material con cierta composición química, sin importar cuál, es necesario contar con los medios para poder asegurar, con base en los resultados experimentales, que en efecto se logró propiciar la composición química deseada. En el caso del LN se saca provecho de su deficiencia en iones Li, siendo  $x_{\text{Li}}$  el parámetro que se determina experimentalmente para determinar su composición química. Un procedimiento indirecto para estimar  $x_{\text{Li}}$ , es el de establecer una correlación entre las desviaciones de una composición estequiométrica hacia una no estequiométrica y, las correspondientes modificaciones en las propiedades ferroeléctricas, vibracionales y ópticas del material. La desviación de una composición estequiométrica a una no estequiométrica se asocia con la presencia de defectos intrínsecos en la red cristalina, entre los cuales se destacan los anti-sitios Nb (ver PARTE I, sección 3-2). Como consecuencia, una gran cantidad de parámetros y propiedades físicas dependen fuertemente en la densidad de defectos, tales como la temperatura de Curie [66], el ancho de línea en espectros Raman [67, 68], birrefringencia [68], absorción óptica [69], y la temperatura crítica para lograr el empatamiento de fases (EFs) [70].

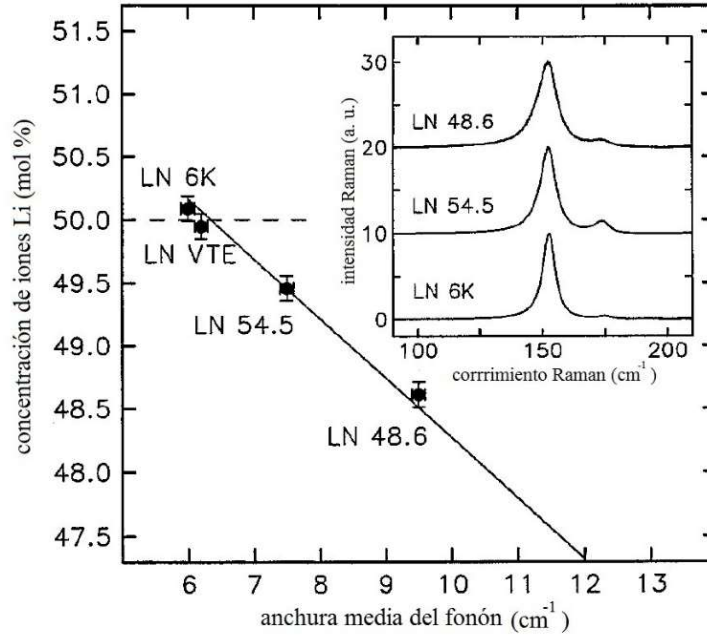
En 1993 *G. I. Malovichko et al.*, proponen diferentes métodos para determinar  $x_{\text{Li}}$  a partir del estudio sistemático de los siguientes datos experimentales: 1) Anchuras de línea ('linewidth') en espectros obtenidos por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR, derivado del inglés 'Electron Paramagnetic Resonance'), con presencia de defectos extrínsecos  $\text{Fe}^{3+}$ , 2) Energía del borde de absorción, 3) *Anchuras de línea en espectros Raman*, y 4) Dispersión de la birrefringencia óptica [61]. Para dicho fin, en el presente trabajo se contó con la disponibilidad de la técnica de Espectroscopía Raman. Siguiendo el trabajo de *G. I. Malovichko et al.*, asúmanse las siguientes condiciones experimentales de adquisición de espectros Raman: 1) incidencia normal del haz monocromático respecto a la muestra y, 2) mediciones realizadas bajo condiciones de temperatura ambiente. Sea  $\beta_{\text{Raman}}$  la FWHM de los picos Raman correspondientes a los modos vibracionales  $E(\text{TO})$  ( $153 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $A_1(\text{TO})$  ( $876 \text{ cm}^{-1}$ ), y medidos en las configuraciones  $Z(\text{YZ})\text{X}$  y  $Z(\text{YY})\text{X}$ , respectivamente<sup>37</sup>. Bajo

<sup>36</sup> Si por ejemplo, se quieren producir 3g de LN estequiométrico, se deben combinar 2.6968g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con 0.7497g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

<sup>37</sup> Puesto que en la medición de espectros Raman se involucran dos sistemas cartesianos distintos, asociados, uno con la radiación incidente a la muestra, y el otro con la radiación dispersada por la muestra, se establece una notación de cuatro índices que permutan entre sí. Esto es  $i(kl)j$ , y se traduce de la siguiente manera: la luz incidente se propaga a través de la dirección  $i$  con su vector eléctrico alineado en la dirección  $k$ , mientras que la dispersión de la luz (Raman) se detecta en la dirección  $j$  con un analizador (polarizador) colocado de manera que permite el paso de la componente  $l$  en su campo eléctrico. Para más detalles, consultar la referencia [71].

estas condiciones experimentales, la concentración de iones Li en el cristal,  $x_{Li}$ , obedece las siguientes relaciones lineales [61, 68]

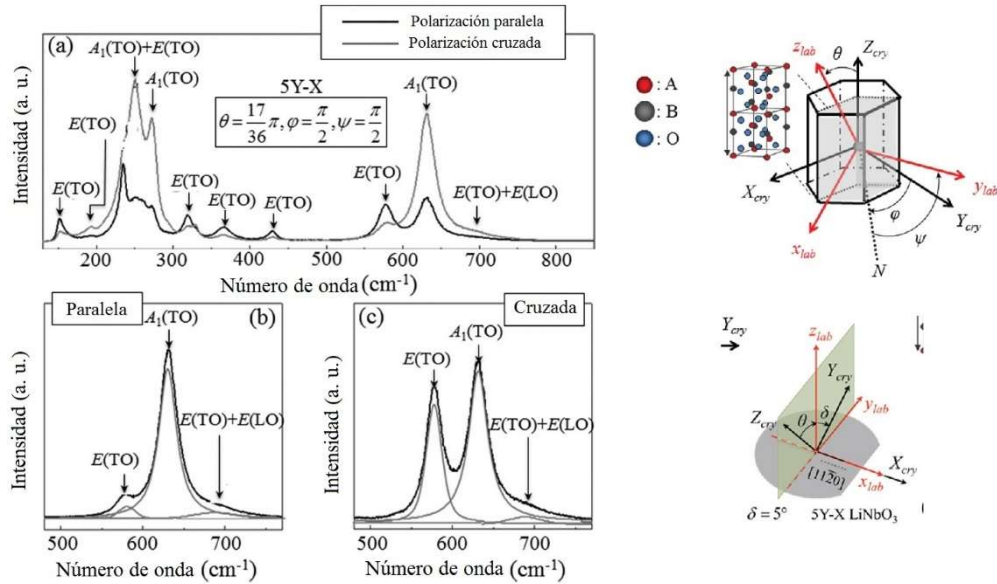
$$\begin{aligned} x_{Li}(E(TO))[mol\%] &= 53.03 - 0.4739\beta_{Raman} [cm^{-1}] \\ x_{Li}(A_1(TO))[mol\%] &= 53.29 - 0.1837\beta_{Raman} [cm^{-1}] \end{aligned} \quad (5.6)$$



**Fig. 5-2.** Gráfico presentado por *G. I. Malovichko et al.*, para mostrar la relación lineal entre la concentración de iones Li,  $x_{Li}$ , y la FWHM del pico Raman correspondiente al modo de vibración  $E(TO)$ , para cuatro diferentes cristales de LN. *Figura adaptada de la referencia [61]; © Springer-Verlag 1993.*

Finalmente, un excelente ‘review’ que cubre aspectos teóricos y prácticos de manera detallada acerca de la Espectroscopía Raman en materiales piezoeléctricos, ha sido elaborado por *G. Pezzotti* [71]. En particular, en la referencia se puede encontrar información valiosa respecto al espectro Raman del LN (págs. 11-13), y su ajuste teórico a partir de información extraída por diferentes configuraciones experimentales de detección, basadas en diferentes combinaciones de los ángulos de Euler que definen a la matriz de transformación de coordenadas entre los sistemas de referencia del laboratorio y el sistema cristalino. En la la figura 5-3, se muestra el espectro Raman calculado bajo el tratamiento teórico que presenta *G. Pezzotti*, para dos configuraciones experimentales distintas; para la interpretación física de los modos vibracionales asociados con cada pico o línea Raman, consúltese la referencia mencionada.





**Fig. 5-3.** Espectros Raman del LN, calculados con configuraciones entre polarización de la luz incidente y polarización en la detección, paralela y cruzada. Las condiciones experimentales simuladas fueron las de incidencia de la luz con ángulo  $\delta = 5^\circ$  respecto al plano XY en el marco de referencia del cristal. (a) Espectro completo que muestra 12 de los 13 modos de vibración Raman activos, presentes en la representación irreducible de modos ópticos activos  $\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 9E$ . (b) y (c). Amplificación del espectro Raman en el rango de interés 550-700  $\text{cm}^{-1}$ , para las configuraciones experimentales paralela y cruzada, respectivamente. *Figura adaptada de la referencia [71]; © AIP Publishing LLC 2013.*

82

## Bibliografía (PARTE II)

- [1\*(27)] S. Lisinski, L. Ratke, D. Schaniel, T. Jungk, E. Soergel, H. Boysen, and T. Woike, "Second-harmonic generation in nano-structured LiTaO<sub>3</sub>- and LiNbO<sub>3</sub>-xerogels with randomly oriented ferroelectric grains," *Opt. Mat.* **32**, 504-509 (2010).
- [2] M. Weinmann y F. Aldinger, "Precursor-Derived Ceramis," en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [3] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and Milling," *Prog. Mat. Sci.* **46**, 1-184 (2001).
- [4\*(83)] L. B. Kong, T. S. Chang, J. Ma y F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique," *Prog. Mat. Sci.* **53**, 207-322 (2008).
- [5\*(112)] M. Naito, N. Shinohara y K. Uematsu, "Raw Materials," en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [6] A. W. Weber, H. Bakker, y F. R. deBoer, "The Preparation of Amorphous Ni-Zr Powder by Grinding the Crystalline Alloy," *Europhys. Lett.* **2**(6), 445-448 (1986).
- [7] Y. Yoshikawa y K. Tsuzuki, "Fabrication of transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics from fine powders by two-stage sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(9), 2520-2528 (1992).
- [8] E. E. Oren, E. Taspinar, y A. C. Tas, "Preparation of lead zirconate by homogeneous precipitation and calcinations," *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(10), 2714-2716 (1997).
- [9] E. R. Camargo, J. Frantti, y M. Kakihana, "Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics," *J. Mater. Chem.* **11**, 1875-1879 (2001).
- [10] J. B. Blum y S. R. Gorkovich, "Sol-gel-derived PbTiO<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci.* **20**, 4479-83 (1985).
- [11] S. Kim, M. Jun, y S. Hwang, "Preparation of undoped lead titanate ceramics via sol-gel processing," *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(2), 289-296 (1999).
- [12] J. Tartaj, C. Moure C, L. Lascano, y P. Duran, "Sintering of dense ceramics bodies of pure lead titanate obtained by seeding-assisted chemical sol-gel," *Mater. Res. Bull.* **36**, 2301-2310 (2001).

- [13] S. Sato, T. Murakata, H. Yanagi, y F. Miyasaka, "Hydrothermal synthesis of fine perovskite  $\text{PbTiO}_3$  powder with a simple mode of size distribution," *J. Mater. Sci.* **29**, 5657–5663 (1994).
- [14] J. Moon, T. Li, C. A. Randall, y J. H. Adair, "Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method," *J. Mater. Res.* **12**(1), 189–197 (1997).
- [15] C. R. Peterson y E. B. Slamovich, "Effect of processing parameters on the morphology of hydrothermally derived  $\text{PbTiO}_3$  powders," *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(7), 1702–1710 (1999).
- [16] D. R. Chen, X. L. Jiao, y R. R. Xu, "Hydrothermal synthesis of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.45\text{--}0.65$ ) powders without using alkaline mineralizer," *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 53–56 (1998).
- [17] Y. Narenda y G. L. Messing, "Kinetic analysis of combustion synthesis of lead magnesium niobate from metal carboxylate gels," *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(4), 915–24 (1997).
- [18] R. H. Arendt, J. H. Rosolowski, y J. W. Szymaszek, "Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders," *Mater. Res. Bull.* **14**(5):703–709 (1979).
- [19] C. C. Chiu, C. C. Li, y S. B. Desu, "Molten salt synthesis of a complex perovskite  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(1), 38–41 (1991).
- [20] T. Yokoyama, K. Urayama, M. Naito, M. Kato, y T. Yokoyama, "The Angmill Mechanofusion System and its applications," *KONA* **5**, 59-68 (1987).
- [21] B. Beke, *The Process of Fine Grinding* (Springer, 1981).
- [22] Y. S. Liao, S. Y. Luo, y T. H. Hang, "A thermal model of the wet grinding process," *J. Mat. Process. Tech.* **101**, 137-145 (2000).
- [23] M. Yekeler, A. Ozkan, y L. G. Austin, "Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mil," *Powder Tech.* **114**, 224-228 (2001).
- [24] B. P. Dolgin, M. A. Vanek, T. McGory, y D. J. Ham, "Mechanical alloying of Ni, CO, and Fe with Ti. Formation of an amorphous phase," *J. Non-Cryst. Solids* **87**(3), 281-289 (1986).
- [25] SPEX SamplePrep, <http://www.spexsampleprep.com/>
- [26] C. Suryanarayana, "Does a disordered  $\gamma$ -TiAl phase exists in mechanically allotted Ti-Al powders?," *Intermetallics* **3**(2), 153-160 (1995).
- [27] M. O. Lai y L. Lu, *Mechanical alloying* (Kluwer, 1998).
- [28] F. Padella, E. Paradiso, N. Burgio, M. Magini, S. Martelli, W. Guo, y A. Iassona, "Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy transfer," *J. Less-Common Metals* **175**(1), 79-90 (1991).
- [29] Y. H. Park, H. Hashimoto, y R. Watanabe, *Mater. Sci. Forum.* **88-90**, 59-66 (1992).
- [30] L. Takacs y M. Pardavi-Hovath, "Nanocomposite formation in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Zn system by reaction milling," *J. Appl. Phys.* **75**(10), 5864-5866 (1994).
- [31] J. L. Harringa, B. A. Cook, y B. J. Beaudry, "Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ ," *J. Mat. Sci.* **27**, 801-804 (1992).
- [32] C. Suryanarayana, G. H. Chen, y F. H. Froes, "MILLING MAPS FOR PHASE IDENTIFICATION DURING MECHANICAL ALLOYING," *Scripta Metall. Mater.* **26**(11), 1728-1732 (1992).
- [33] Z. -H. Chin y T. -P. Perng, "Amorphization of Ni-Si-C Powder by Mechanical Milling with SiC," *Mater. Sci. Forum* **235-238**, 121-126 (1997).
- [34] M. Kis-Varga y D. L. Beke, "Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling," *Mater. Sci. Forum* **225-227**, 465-470 (1996).
- [35] L. Takacs, "Multiple combustion induced by ball milling," *Appl Phys. Lett.* **69**, 436-438 (1996).
- [36] J. M. Xue., D. M. Wan, S. E. Lee, y J. Wang, "Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides," *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(7), 1687-1692 (1999).
- [39] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering* (Marcel Dekker, 1995).
- [40] R. M. German, *Sintering Theory and Practice* (Wiley, 1996).
- [41] L. C. De Jonghe y M. N. Rahaman, "Sintering of Ceramics," en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [42] L. C. De Jonghe y M. N. Rahaman, "Sintering Stress of homogeneous and heterogeneous powder compacts," *Acta Metall.* **36**, 223-229 (1988).
- [43] R. Raj, "Analysis of the sintering pressure," *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, C210-C211 (1987).
- [44] W. D. Kingery y B. Francois, "Sintering of crystalline oxides," en *Sintering and Related Phenomena*, G. C. Kuczynski, N. A. Hooton, y G. F. Gibbon eds. (Gordon & Breach, 1967).
- [45] P. F. Becher, "Microstructural design of toughened ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 255-269 (1991).

- [46] J. J. Cao, J. J. Moberly-Chan, L.C. De Jonghe, C. J. Gilbert, y R. O. Ritchie, "In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions," *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 461-469 (1996).
- [47] T. Huang, M. N. Rahaman, T. -T. Mah, y T. A. Parthasarathay, "Effect of SiO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on the anisotropic grain growth of dense mullite," *J. Mater. Res.* **15**, 718-726 (2000).
- [48] J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, y S. Trolrier-McKinstry, "Templated grain growth of textured bismuth titanate," *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 921-926 (1999).
- [49] J. S. Patwardhan, *Texture and grain alignment in piezoelectric bismuth titanate ceramics* (Tesis de maestría, University of Missouri-Rolla, 2000).
- [50] T. Yamamoto y T. Sakuma, "Fabrication barium titanate single crystals by solid state grain growth," *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1107-1109 (1994).
- [51] T. Li, A. M. Scotch, H. M. Chan, M. P. Harmer, S. Park, y T. R. Shrout, "Single crystals of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-35 mol% PbTiO<sub>3</sub> from polycrystalline precursors," *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 244-248 (1998).
- [52] H. Czichos, "A.3 Materials and Their Characteristics: Overview," en *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, H. Czichos, T. Saito, y L. Smith eds. (Springer, 2006).
- [53] H. Czichos, T. Saito, y L. Smith eds., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods* (Springer, 2006).
- [54] K. Maeda y H. Mizubayashi, "B.5 Nanoscopic Architecture and Microstructure," en *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, H. Czichos, T. Saito, y L. Smith eds. (Springer, 2006).
- [55] H. P. Klug y L. E. Alexander, *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES For Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, 1954).
- [56] M. von Laue, "Lorentz-Faktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Ringen –The Lorentz factor and the intensity distribution in Debye-Scherrer powder diffraction rings—," *Z. Krist.* **64**, 115-142 (1926).
- [57] L. Bragg, *The Crystalline State, Vol. I, A General Survey* (G. Bell and Sons, 1919).
- [58] N. Seljakow, "Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von feinkristallinischem Bau –A Röntgeno-Graphical Method for the Determination of the Absolute Dimensions of Single Crystals in Materials having a Micro-Crystalline Structure—," *Z. Physik* **31**, 439-444 (1925).
- [59\*(4)] T. Volk y M. Wöhlecke, "Lithium Niobate: Defects, Photorefraktion and Ferroelectric Switching," en *Springer Series in Materials Science 115*, R. Hull, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, H. Warlimont eds. (Springer, 2008).
- [60\*(104)] K. Shimamura y T. Fukuda, "Synthesis of Single Crystals," en *Handbook of Advanced Ceramics Volume I: Materials Science*, S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, y M. Kaneno eds. (Elsevier, 2003).
- [61] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, y M. Wöhlecke, "Characterization of Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Grown from Melts Containing K<sub>2</sub>O," *Appl. Phys. A* **56**, 103-108 (1993).
- [62\*(105)] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt, y M. M. Fejer, "Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals," *J. Appl. Phys.* **71**(2), 875-879 (1992).
- [63\*(106)] K. Kitamura, Y. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi, "Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system," *J. Cryst. Growth* **116**, 327-332 (1992).
- [64\*(107)] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, L. P. Yurchenko, V. Y. Proshko, E. P. Kokanyan, y V. T. Gabrielyan, "Improvement of LiNbO<sub>3</sub> Microstructure by Crystal Growth with Potassium," *Phys. Stat. Solidi. (a)* **133**, K29-K32 (1992).
- [65\*(108)] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Z. Szaller, "Growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals by top seeded solution growth method," *J. Cryst. Growth* **177**, 211-216 (1997).
- [66] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, y P. M. Bridenbaugh, "Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate," *J. Appl. Phys.* **42**, 1846-1851 (1971).
- [67] A. É. Balanevskaya, L. I. Pyatigorskaya, Z. I. Shapiro, L.N. Margolin, y E. A. Bovina, "Determination of the composition of LiNbO<sub>3</sub> specimens by Raman spectroscopy," *J. Appl. Spectrosc.* **38**, 491-493 (1983).
- [68] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler, y M. Wöhlecke, "Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements," *Appl. Phys. A* **56**(4), 311-315 (1993).
- [69] I. Földvári, K. Polgár, R. Voszka, y R. N. Balasanyang, "A simple method to determine the real composition of LiNbO<sub>3</sub> crystals," *Crystal Res. Technol.* **19**(12), 1659-1661 (1984).
- [70] N. Schmidt, K. Betzler, y B. C. Grabmaier, "Composition dependence of the second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 34-35 (1991).
- [71] G. Pezzotti, "Raman spectroscopy of piezoelectrics," *J. Appl. Phys.* **113**, 211301 (2013).

# PARTE III

## DESARROLLOS EXPERIMENTALES

### PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### CONCLUSIONES

85

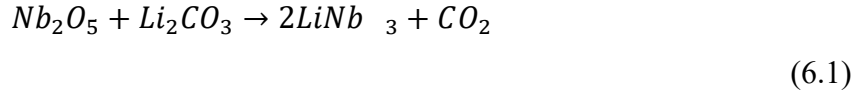
## Capítulo 6

### Desarrollos experimentales

En el presente capítulo se describen los desarrollos experimentales que se efectuaron a lo largo de esta investigación. Se proporciona toda la información relevante en lo que respecta a las condiciones experimentales bajo las cuales se hicieron las mediciones. Se mencionan también las características relevantes de los equipos utilizados, y de los dispositivos e instrumentos de medición. La información aquí presente se clasifica en tres grandes rubros: síntesis, caracterización, y experimentos para el estudio de la respuesta de segundo armónico. En el último se consideran varios aspectos pues las mediciones ópticas se realizaron en términos de los siguientes parámetros asociados con el haz de excitación: longitud de onda, energía y polarización. Las mediciones ópticas también se hicieron en términos del área efectiva de excitación, siendo este un parámetro asociado con el material.

#### 6-1 Síntesis

En la presente investigación se sintetizaron nanocristales de niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ; LN) por medio de la mecano-síntesis (MS) de los precursores, carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), seguida de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos, obteniéndose así tres muestras distintas. Se utilizaron precursores disponibles en el mercado (Alpha Aesar), de alta pureza (99.99%), los cuales se combinaron en seco con una relación molar 1:1. Esto es, desde el inicio se garantiza una composición estequiométrica en cuanto a los moles de Li y Nb, presentes en el polvo sometido al proceso de sinterizado, de manera que las masas empleadas de cada uno de los precursores satisfacen la ecuación



La MS se efectuó con un molino de alta energía *SPEX 800* (CertPrep; Metuchen, NJ), con la variante usual de vial y cepo<sup>38</sup>. La molienda se llevó a cabo bajo condiciones normales de operación del molino, descritas en la PARTE II (sección 4-3-2). Se utilizaron viales de nylon con bolas de zirconia (ZrO<sub>2</sub>), y un valor de 0.1 en lo que respecta al BPR ('Ball-to-powder weight ratio')<sup>39</sup>. Se utilizó un tiempo de molienda fijo de 300 minutos en modo de operación discontinuo, es decir ciclos de molienda con duración de 30 minutos, seguidos de pausas de 30 minutos; todo esto, con el fin de evitar un exceso de calor en la cámara de molienda.

El proceso hasta aquí descrito se repitió hasta la obtención de un conjunto de tres muestras independientes. Dicho sea de paso, a los materiales resultantes de este proceso se les denota como materiales o polvos en verde. Los polvos en verde se someten, por separado, a un proceso de sinterizado de estado sólido caracterizado por el calcinado de los polvos en una atmosfera de aire, con variaciones tanto en la temperatura como en la duración del calcinado. Los parámetros de calcinado, temperatura y duración, se eligieron de manera que se favorezca la formación de los nanocristales, y de acuerdo con las conclusiones obtenidas de un trabajo de investigación previo, realizado por el Dr. José Rurik Farías Mancilla, encargado del diseño y síntesis de los materiales [1]. Los productos finales, es decir los polvos que se obtienen al final de este proceso, son nanocristales de LN y serán referidos de ahora en adelante como muestras S1, S2, y S3 (ver la tabla 6-1).

**Tabla. 6-1.** Nanocristales de LN clasificados acorde a sus principales parámetros de síntesis, y etiquetados como S1, S2, y S3.

Muestra	Tiempo de molienda (min)	Temperatura del calcinado (C)	Duración del calcinado (min)
S1	300	600	360
S2	300	900	120 at 650 C + 120 at 900 C
S3	300	1100	720

## 6-2 Caracterización

La estructura y la composición química de las muestras resultantes se verificaron por medio de las técnicas no-destructivas de caracterización, Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectroscopía Raman, respectivamente<sup>40</sup>. Para la obtención de los patrones DRX se utilizó un sistema *Panalytical X-Pert*, con fuente de radiación CuK $\alpha$  a 40 keV y 30 mA. Los barridos se hicieron en un rango  $2\theta$  entre 20 y 80°,

<sup>38</sup> Ver PARTE II, sección 4-3-2 (pags. 62-64).

<sup>39</sup> Ver PARTE II, sección 4-3-3 (pags. 64-66).

<sup>40</sup> Ver PARTE II, Capítulo 5 (pags. 74-82).

en pasos de  $0.02^\circ$  cada 4 segundos. Los espectros Raman se obtuvieron en un rango de  $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , a una longitud de onda en el haz de excitación de  $\lambda=532\text{ nm}$ . Para este fin, se utilizó un microscopio *confocal-Raman WITEC*.



87

**Fig. 6-1.** Imágenes que representan la instrumentación utilizada para la caracterización de los nanocristales de LN producidos en la presente investigación: Difractómetro *Panalytical X-Pert* (izquierda) y Microscopio Confocal *WITEC* (derecha). Figuras adaptadas de las referencias [2] y [3]; © *PANalytical B. V 2015* y *WITec 2015*, respectivamente.

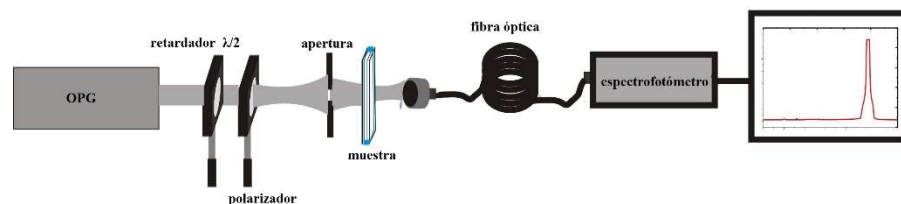
### 6-3 Respuesta de Segundo Armónico

Las mediciones de la señal doblada en frecuencia se realizaron con un espectrofotómetro *USB2000+ UV-visible*, marca *Ocean Optics*. La adquisición de ambas señales, fundamental y armónica, se hace por medio de una fibra óptica *P600-2-UV-VIS* (*Ocean Optics*), con diámetro interno de  $600\text{ }\mu\text{m}$ , la cual se acopla al espectrofotómetro. En lo que respecta al preparado de las muestras, una porción de cada polvo se empareda con dos objetivos de microscopio. Cuantitativamente, el grosor del polvo emparedado se fijó entre  $50\text{ y }100\text{ }\mu\text{m}$ ; este parámetro se determinó de manera indirecta, midiendo el ancho del objeto objetivo/polvo/objetivo y restando dos veces el grosor de un solo objetivo de microscopio. Todos los estudios realizados se hicieron bajo la condición experimental de incidencia normal sobre la cara exterior de uno de los objetivos de microscopio, por lo que, para fines prácticos, se considera también incidencia normal sobre la superficie de la muestra. También, en todo experimento, se detectaron únicamente las señales transmitidas<sup>41</sup>. En primer instancia, se fija el área efectiva de excitación –esto es, la cantidad de muestra que es iluminada— a el área que corresponde al

<sup>41</sup>Debido a la débil señal de segundo armónico, usualmente se detecta la señal reflejada, es decir únicamente la que proviene de la superficie de la muestra. Aquí, las señales fueron suficientemente intensas, de manera que se detectaron en la configuración de transmisión, es decir ambas contribuciones, superficial y volumétrica. Ver PARTE I, sección 2-3-2 y 2-3-3 (pags. 32-35).

círculo cuyo diámetro se fija en 5.2 mm; se dispone de un diafragma ajustable para tal fin. Cabe mencionar, que en esta fase inicial del estudio, no se recolecta la totalidad de ninguna de la señales, sino que sólo se recolectan fracciones, dadas las dimensiones finitas del adaptador al cual se acopla el otro extremo de la fibra óptica. Como se verá más adelante, en estudios posteriores el área efectiva de excitación se vuelve una variable de estudio, y el problema de detección con dimensiones finitas se resuelve utilizando una esfera integradora.

Como fuente se utiliza un sistema *LASER PL2143A* (Nd:YAG) marca *EKSPLA*, que provee de pulsos de luz ultracortos (26 ps) a longitudes de onda de 1064 nm (fundamental), 532 nm (segundo armónico) y 355 nm (tercer armónico), con un rango de frecuencias de repetición de 1-10 Hz. Al sistema LASER se le puede acoplar un *PG401/SH Optical Parametric Generator* (OPG), también marca *EKSPLA*, que tiene la cualidad de sintonizar radiación electromagnética a cualquier longitud de onda correspondiente al rango 230-2100 nm, con resolución de hasta 0.1 nm. Fue posible entonces, estudiar la respuesta de segundo armónico (RSA) de cada muestra en términos de la longitud de onda, realizando una serie de experimentos independientes a cada longitud de onda perteneciente al rango 800-1300 nm, en incrementos consecutivos de 10 nm; dicho sea de paso, la reflectancia de la fibra óptica empleada es constante en todo este rango. No obstante, es preciso mencionar que no se realizó una corrección espectral del espectrofotómetro, por lo que los resultados que se reportan podrían estar ligeramente alterados por efectos de instrumentación. Por otro lado, en cada una de las mencionadas mediciones independientes, se fijaron tanto la polarización de la luz incidente como su energía, en lineal paralela al plano incidente y alrededor de 100  $\mu\text{J}$ , respectivamente. Las mediciones en la energía de la luz incidente se efectuaron con un medidor de energía *Newport 842-E-USB Virtual Optical Power & Energy Meter*.

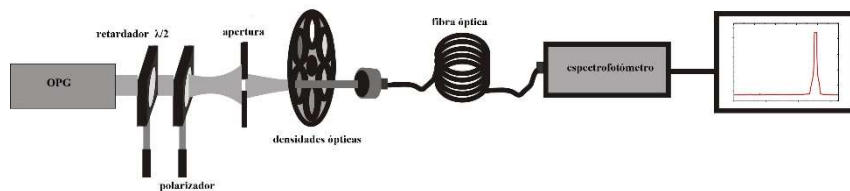


**Fig. 6-2.** Esquematización del arreglo experimental utilizado para la medición de la señal convertida al doble de su frecuencia, en términos de la variación en la longitud de onda fundamental.

Como se podrá ver, de los resultados obtenidos en los experimentos apenas descritos, se sigue que las muestras S2 y S3 son mejores que la muestra S1 en lo que respecta a la cantidad de luz convertida, y que independientemente de la muestra, la Generación de Segundo Armónico (GSA) se ve considerablemente favorecida cuando se utilizan longitudes de onda de excitación alrededor de los 1070 nm. Entonces, con el fin de obtener un mayor detalle en el comportamiento de la RSA en dicha zona,

y únicamente para la muestra S2, se refinaron los experimentos arriba descritos, de manera que se realizó el mismo análisis pero en el rango de longitudes de onda de excitación 1050-1090 nm, con incrementos sucesivos de 2 nm. Ahora bien, esta refinación de los experimentos iniciales confirma una mayor intensidad en la señal de segundo armónico para una longitud de onda fundamental (armónica) de 1070 (535) nm. Por otro lado, es importante mencionar que en los experimentos descritos hasta el momento, no es posible determinar la energía de la señal de segundo armónico detectada. Esto se debe principalmente a la combinación de dos aspectos: 1) las condiciones experimentales de baja energía en la onda fundamental, y 2) la intrínseca cualidad de dispersión en la luz convertida. Entonces se diseña e implementa otro experimento con el fin de estimar la energía de la señal de segundo armónico proveniente de la muestra S2, cuando es recolectada por la fibra y detectada por el espectrofotómetro. Éste consiste en remover al objeto objetivo-polvo-objetivo del eje óptico (dirección Z), y reemplazarlo por un juego de densidades ópticas neutras. Luego, se sintoniza al OPG en  $\lambda=535$  nm –esto es, 1070/2 nm. De este modo, variando el número de densidades ópticas neutras junto con la energía que incide sobre la primera de estas (a  $\lambda=535$  nm), se puede encontrar una señal detectada igual en intensidad respecto a la señal de segundo armónico previamente detectada, y proveniente de la muestra S2 cuando fue excitada a  $\lambda=1070$  nm. La energía de la luz que se propaga a través de las densidades ópticas neutras, se puede calcular haciendo uso de la expresión general que describe la atenuación de la luz cuando atraviesa un medio, esto es

$$DO = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \quad (6.2)$$



**Fig. 6-3.** Esquemización del arreglo experimental utilizado para la estimación de la energía en la señal de segundo armónico detectada para la muestra S2. La luz con  $\lambda=535$  nm es detectada después de un proceso de atenuación, debido a la presencia de cierto número de densidades ópticas neutras.

Asimismo, la dependencia de la GSA en el ángulo de polarización se estudió de manera similar a los experimentos descritos al inicio de la presente sección, en el sentido de que sólo se detectó *una fracción de la señal armónica transmitida*, para cada ángulo de polarización entre -90 y 90, con una resolución de  $5 \pm 1$  grados. Los experimentos se realizaron fijando una energía que en promedio fue de  $100.80 \pm 11.50$   $\mu$ J. El estado de polarización de la luz incidente sobre la muestra S2 se controló mediante



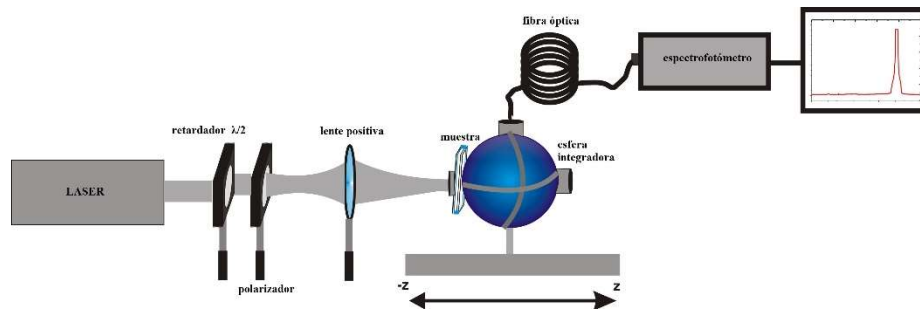
el uso de una placa retardadora de  $\lambda/2$ , y un polarizador lineal del tipo absorbente. El ángulo de polarización  $0^\circ$  corresponde a la condición experimental en la cual el eje del polarizador se alinea con la polarización intrínseca del haz de luz proveniente del OPG ( $\lambda=1070$  nm).

También se estudió la GSA en términos de la energía incidente sobre la muestra y el área efectiva de excitación. En esta clase de experimentos, se utilizó como fuente de excitación a la luz con  $\lambda=1064$  nm fija, proveniente del láser<sup>42</sup>. En contraste con los experimentos ya descritos, en estos sí se detecta la *totalidad de la señales transmitidas*, haciendo uso de una esfera integradora *Newport 819D-SF-4 Integrating Sphere*. Ambos, muestra (S2) y esfera, se montan sobre una platina de traslación micrométrica *Newport UTM150PPIHL Linear Stage*, controlada digitalmente por una computadora. Se altera la propagación de la luz con una lente positiva de  $f=500$  mm. Así pues, se pueden inducir cambios de manera controlada en el diámetro promedio del perfil del haz (plano XY) o ‘spot,’ situado justo en la superficie de la muestra, por medio de la traslación gradual a lo largo del eje óptico, desde la posición fija de la lente (diámetros mayores) hacia su punto focal (diámetros menores). Dichos cambios se reflejan en un cambio efectivo de la cantidad de luz que incide sobre la muestra, es decir el área efectiva de excitación. En los experimentos se utilizó una energía fija en la *luz incidente sobre la lente*, que en promedio fue de  $201.70 \pm 2.50$   $\mu\text{J}$ . El diámetro efectivo del ‘spot’ de luz en la superficie de la muestra se midió para cada posición de la muestra con la ayuda del perfilómetro de haz *Thorlabs BC106-VIS Camera Beam Profiler*.

En lo que respecta a la GSA en términos de la energía incidente, y en relación con lo recién descrito, se utilizaron dos posiciones fijas de la muestra, que corresponden a diámetros efectivos de 2.154 y 2.638 mm. La energía de la *luz incidente sobre la lente* se varió aproximadamente cada 50  $\mu\text{J}$ , en el rango aproximado de energías 100-400  $\mu\text{J}$ . Una vez más, estos experimentos se efectuaron únicamente sobre la muestra S2. Por último, también cabe mencionar que igualmente se utilizaron la placa retardadora de  $\lambda/2$  y el polarizador lineal de tipo absorbente, para efectos de controlar tanto estado de polarización como la energía de la luz incidente.

---

<sup>42</sup>Cabe mencionar que, en términos estadísticos, los pulsos que provee el láser son más estables, es decir sus valores en la energía oscilan menos en comparación con los pulsos que provee el OPG; desviaciones estándar de alrededor del 2% para el primero, y de alrededor del 12 % para el segundo.



**Fig. 6-4.** Esquematación del arreglo experimental utilizado para estudiar la GSA proveniente de la muestra S2, en función de la energía incidente y el área efectiva de excitación. Se utilizan una esfera integradora, una platina de traslación micrométrica, y un perfilómetro de haz, aparte del equipo inicial.

## Capítulo 7

### Resultados

Se presentan aquí los resultados de los distintos experimentos realizados. De manera simultánea, según se vaya requiriendo, se interpretan estos resultados y se discuten sus posibles implicaciones. Primero se presentan los patrones DRX y espectros Raman, junto con sus respectivos valores FWHM, claves para el cálculo del tamaño promedio de cristalita y la determinación de la composición química de los nanocristales de LN. Luego se proporcionan los gráficos obtenidos y las cantidades físicas calculadas en los estudios relacionados con la GSA, siguiendo el mismo orden en que fueron presentados sus respectivos arreglos experimentales.

#### 7-1 Caracterización

En la figura 7-1 se muestran los patrones DRX obtenidos para los nanocristales de LN producidos. Se puede observar una gran similitud entre los patrones de cada una de las muestras, tanto en la posición  $2\theta$  de los picos como en sus intensidades relativas. De acuerdo con la base de datos del software *X'Pert HighScore Plus*, los patrones obtenidos se empatan con el patrón referencia indexado como ICSD # 01-074-2238, perteneciente al niobato de litio con fórmula química  $\text{LiNbO}_3$ , grupo espacial romboedroal  $R3c$ , y parámetros de red  $(a, b, c) = (5.1483, 5.1483, 13.8631)\text{Å}$ . De esta manera se comprueba la estructura de los nanocristales de LN producidos. Sus dimensiones a la nanoescala se comprueban con base en la ecuación de Scherrer (ec. (5.2), PARTE II Sección 5-1)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Considerando a los picos principales (012), se tiene que  $\theta = 23.71/2^\circ = 11.86^\circ$ , y que  $\beta = FWHM_{(012)} = (0.104, 0.163, 0.166)$ , para las muestras (S1, S2, S3), respectivamente. Utilizando además  $K=0.9$  y  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , se tiene que los tamaños promedio de cristalita son 82, 52, y 51 nm, para las muestras S1, S2, y S3, respectivamente. Aquí es preciso ser cauteloso y tener en cuenta que estos valores pueden diferir de los reales, pues en el análisis no se ha restado la contribución al ensanchamiento de línea debida a la instrumentación (ver PARTE II Sección 5-1, págs. 76-79). Sin embargo, al menos se puede establecer que existe una tendencia de disminución en las dimensiones de las cristalitas, a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de molienda (tabla 6-1).

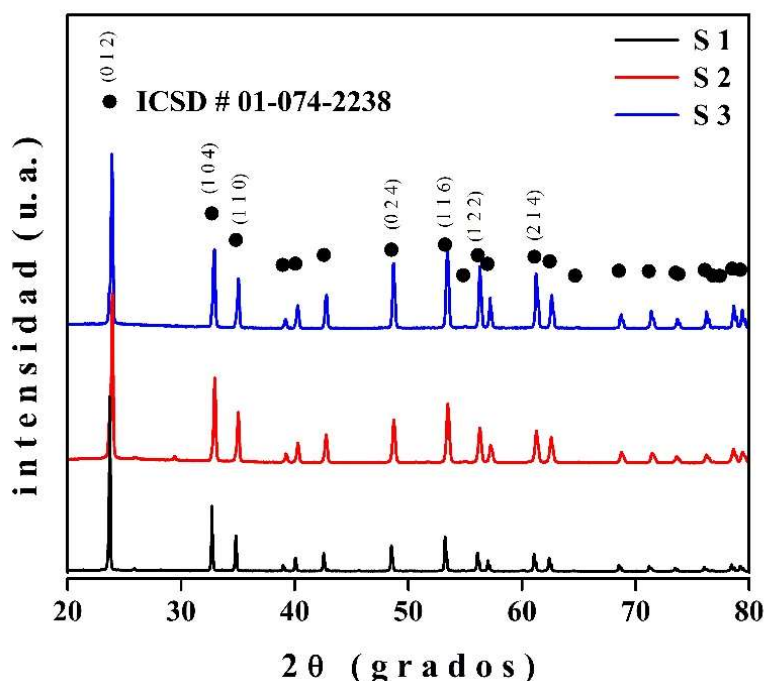


Fig. 7-1. Patrones de Difracción de Rayos-X de los diferentes nanocristales de LN producidos.

Los espectros Raman se muestran en la figura 7-2. Siguiendo la discusión planteada en la PARTE II, Sección 5-2 (pags. 79-82), la composición química de los polvos se puede determinar a partir de las anchuras de línea correspondientes a los picos Raman de menor frecuencia,  $E(\text{TO})$  ( $154 \text{ cm}^{-1}$ ), por medio de la ecuación (5.6)

$$x_{\text{Li}}(E(\text{TO}))[\text{mol}\%] = 53.03 - 0.4739\beta_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$$

Una composición estequiométrica se deduce para los nanocristales de LN presentes en cada muestra, a partir de los parámetros de ajuste  $\beta_{\text{raman}} = FWHM_{E(\text{TO})} = (5.53, 6.38, 6.80)$ , para las muestras (S1, S2, S3), respectivamente (ver la tabla 7-1).

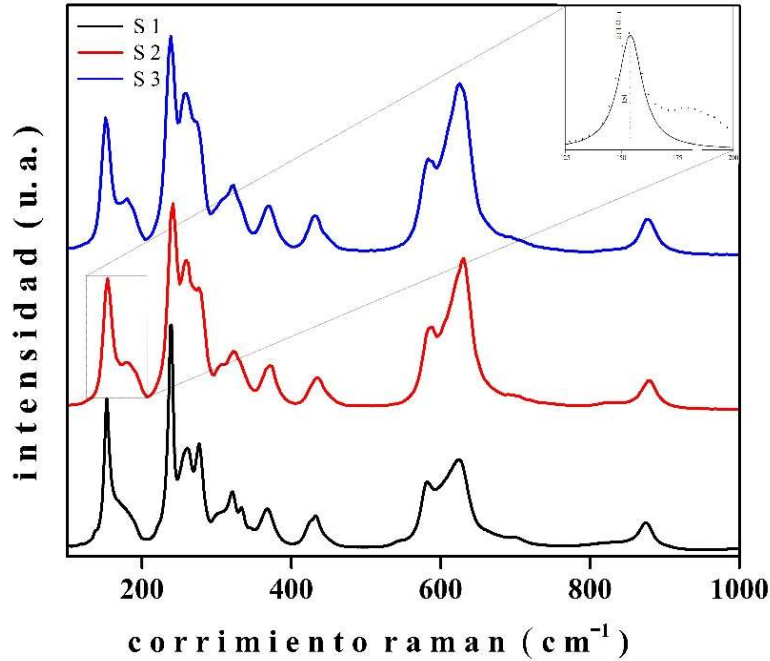


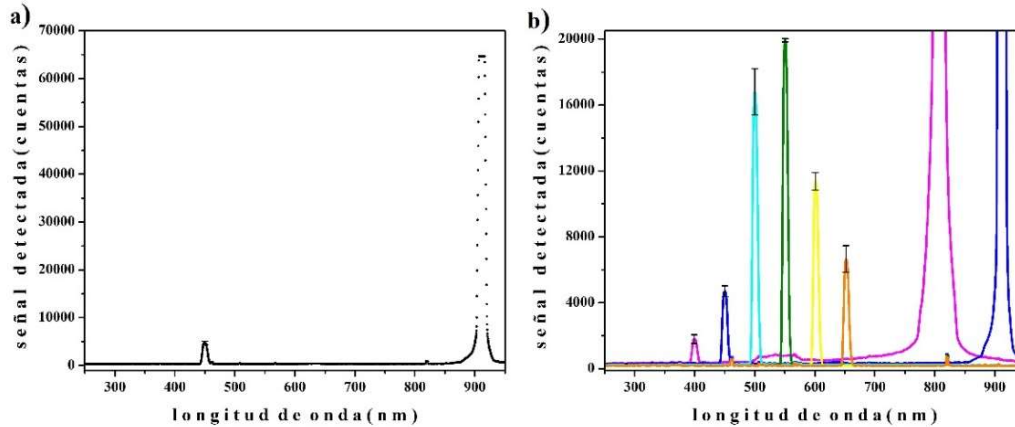
Fig. 7-2. Espectros Raman de los diferentes nanocristales de LN producidos.

Tabla. 7-1. Parámetros de ajuste relevantes y resultados obtenidos del análisis de los patrones DRX y espectros Raman.

Muestra	FWHM del pico principal (012) en el patrón XRD (grados)	Tamaño promedio de cristalita (nm)	FWHM del pico ubicado en 154 cm <sup>-1</sup> del espectro Raman (cm <sup>-1</sup> )	$x_{Li}$ (mol%)
S1	0.104	82	5.53	50.4
S2	0.163	52	6.38	50.0
S3	0.166	51	6.80	49.8

### 7-2 Respuesta de Segundo Armónico

En las siguientes figuras (gráficos), cada punto y su respectiva barra de error –eje de las ordenadas—, representan el promedio y la desviación estándar, calculados para un conjunto de cinco mediciones experimentales independientes, realizadas bajo las mismas condiciones experimentales, respectivamente. Para el caso particular de la muestra S2, las señales fundamental y armónica, y directamente extraídas de los experimentos, se grafican en la figura 7-3. La parte (a) es una representación de la respuesta observada en el espectrofotómetro *Ocean Optics USB2000+ UV-visible Spectrometer*, teniendo en cuenta el promedio de las cinco mediciones independientes que comparten las condiciones experimentales de excitación con luz de  $\lambda=900$  nm y energía alrededor de los 100  $\mu$ J. En la parte (b) se traslapan ambos tipos de señales, detectadas bajo diversas condiciones experimentales que corresponden a excitaciones de la muestra a una energía constante de 100 $\mu$ J, y con luz de 800, 900, 1000, 1100, 1200, y 1300 nm.



**Fig. 7-3.** Señales de segundo armónico detectadas directamente de los experimentos, y para el caso particular de la muestra S2. (a) Condiciones experimentales en la onda fundamental de  $E=100\mu\text{J}$  y  $\lambda=900$  nm; la señal significativamente menor en intensidad, se ubica en  $\lambda=450$  nm y corresponde a la onda armónica. (b) Igual que (a) pero para varias longitudes de onda en la excitación; los colores se asemejan a los observados sobre la superficie de la muestra, durante la realización de los experimentos.

De entrada, la figura 7-3 muestra dos puntos: 1) el proceso óptico involucrado es, en efecto, el de la GSA pues parte de la luz que incide sobre la muestra S2 es convertida a luz que posee exactamente la mitad de su longitud de onda original, y 2) la intensidad de la luz convertida varía significativamente con la longitud de onda de la luz incidente. Luego surgen dos preguntas fundamentales: 1) ¿cómo se comporta la GSA de la muestra en el rango visible de longitudes de onda?, y 2) ¿qué tan fuerte es la dependencia de dicho comportamiento en la síntesis de la muestra? Como se puede apreciar en las figuras 7-4 y 7-5, en todas las muestras es posible detectar una señal de segundo armónico, para un rango de estudio de 800-1300 nm en la longitud de onda fundamental. Se comprueba la manifestación del proceso de GSA en todo el rango de estudio, ya que los valores en la pendiente de 0.5043, 0.5058, y 0.5048 se ajustan a la correspondencia lineal que existe entre las longitudes de onda, fundamental y armónica, para las muestras S1, S2, y S3, respectivamente (figura 7-4). También es claro que la intensidad de la señal convertida no presenta una tendencia totalmente creciente o decreciente, conforme se incrementa la longitud de onda de excitación, sino que aumenta y decrece en el rango estudiado, estando el máximo alrededor de 1070 nm (535 nm) en lo que respecta a la onda fundamental (armónica), sin importar la muestra estudiada (figura 7-5). Aunado a esto, las muestras S2 y S3 presentan una mayor intensidad en la señal convertida respecto a S1, de manera que la síntesis – y en particular, el sinterizado— juega un papel trascendental para el diseño posterior de nanocristales de LN que acometan con doblar la frecuencia de la luz de manera eficiente. Sin embargo, es preciso recordar que a estos resultados no se les ha hecho algún ajuste o corrección debida a una posible corrección espectral, es decir, es posible que el instrumento de detección, el espectrofotómetro, sea más sensible para unas longitudes de onda que para otras. De ser así, esto estaría influyendo de manera directa en la

interpretación de los resultados, pero al momento se considera que dicha corrección, en caso de ser necesaria, no modificaría de manera significativa a los resultados aquí presentados.

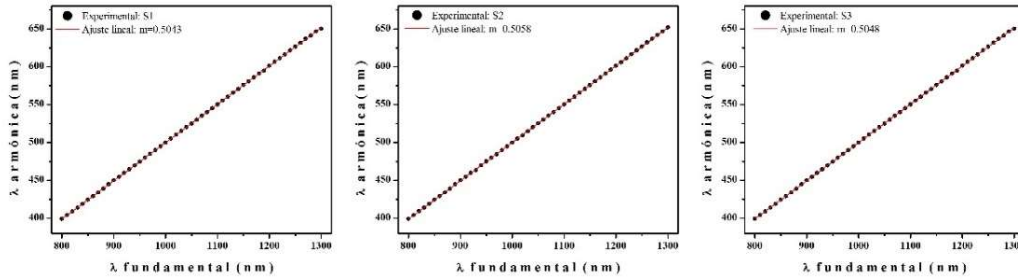


Fig. 7-4. Dependencia lineal de la longitud de onda de la señal de segundo armónico en la longitud de onda del haz de excitación; la respuesta óptica cae en el rango de longitudes de onda del espectro visible de radiación electromagnética, esto es, 400-650 nm.

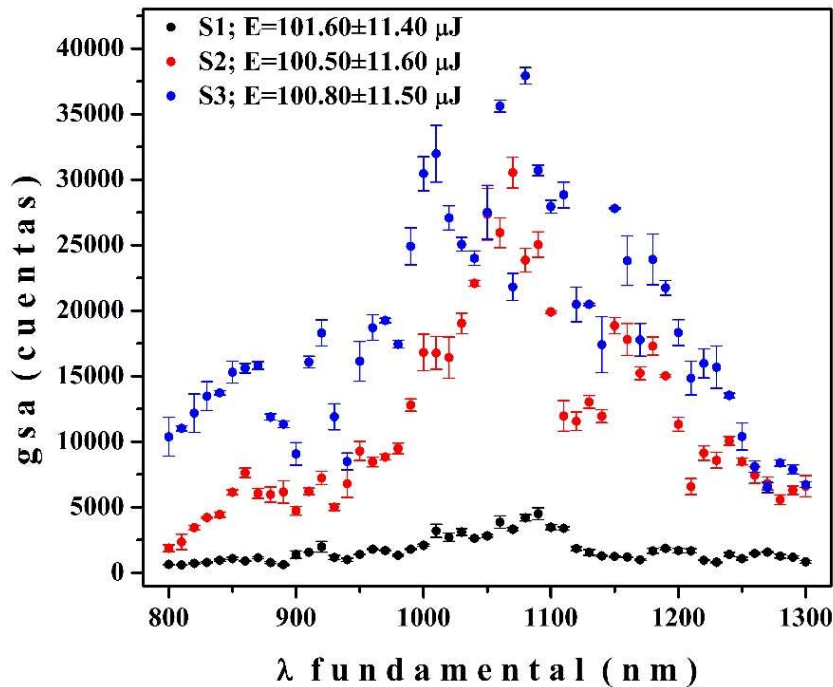
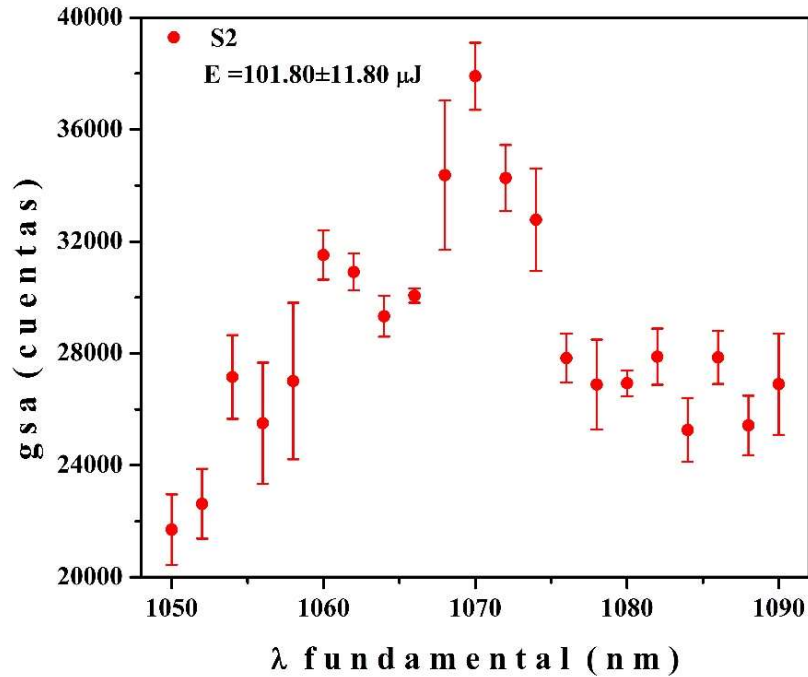


Fig. 7-5. Respuesta de segundo armónico en función de la longitud de onda de la excitación; la señal convertida por la muestra S1 (color negro) es pequeña, comparada con las señales convertidas por las muestras S2 (color rojo) y S3 (color azul).

Como se mencionó en la descripción de los experimentos, se refinan los resultados mostrados en la figura 7-5 en una región de estudio acotada por el rango 1050-1090 nm, en lo que respecta a la longitud de onda de excitación; se utilizó una resolución de 2 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7-6, con los cuales se comprueba la tendencia de aumento y disminución en la respuesta de la muestra S2, con punto de inflexión alrededor de los 1070 nm (excitación).



**Fig. 7-6.** Comportamiento detallado de la respuesta de segundo armónico de la muestra S2, en una región de estudio acotada por 1050 y 1090 nm en la longitud de onda de excitación.

Por otro lado, en consideración de los experimentos realizados para estimar la energía de la señal de segundo armónico generada por la muestra S2 (figura 6-3), los siguientes parámetros experimentales fueron utilizados: 4 densidades ópticas neutras que suman un factor de densidad óptica  $DO = 7.4$ , y una energía de la luz incidente ( $\lambda = 535$  nm) sobre la primera de éstas, de  $225.70 \pm 40.50$   $\mu\text{J}$ . La energía de la luz transmitida se calcula utilizando la ecuación (6.2), la cual resultó ser

$$I_t = \frac{I_0}{10^{DO}} = \frac{225.70 \mu\text{J}}{10^{7.4}} \approx 9 \text{ pJ} \quad (7.2)$$

Este valor concuerda satisfactoriamente con valores previamente reportados por *S. Lisinski et al.*; en dicho trabajo –similar a éste en muchos aspectos– se midieron valores en la energía de la GSA del orden de nJ, bajo condiciones experimentales de excitación a  $\lambda = 1064$  nm, y con energías del orden de mJ  $[4^{**}(1)^*(27)]^{43}$ . Cabe mencionar también que, aunque se han estimado energías muy bajas en las señales de GSA, fue posible visualizar la luz convertida sobre la superficie de las muestras, en todos los experimentos realizados.

<sup>43</sup>La aparición de un asterisco a un costado superior de la referencia citada, indica que dicha referencia también se ha utilizado en otra PARTE de la tesis; el número de asteriscos indica qué parte es, y el número entre paréntesis indica su correspondiente número. En este caso particular, la referencia [4] aquí citada, coincide simultáneamente con la referencia [1] de la PARTE II y la referencia [27] de la PARTE I.

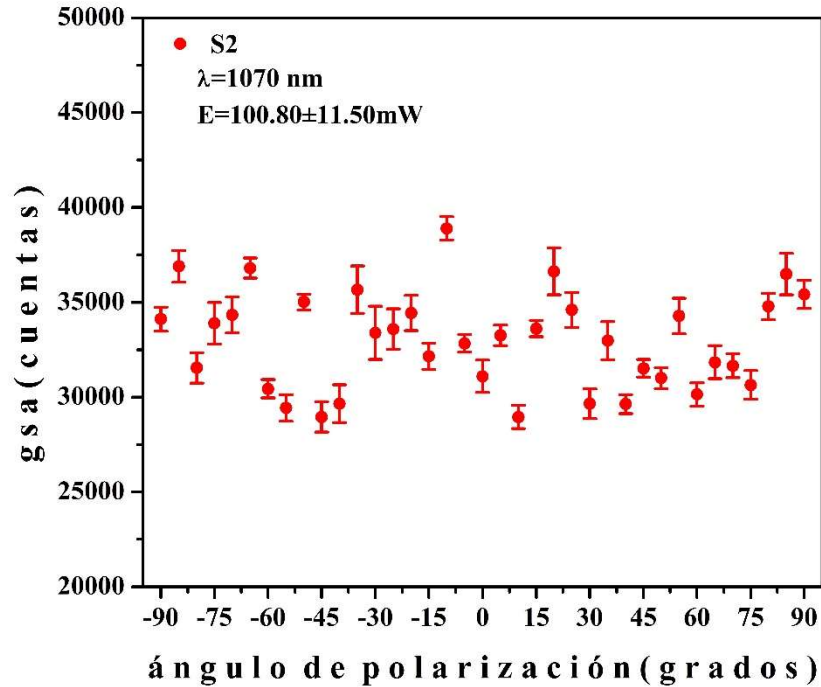


Fig. 7-7. Respuesta de la señal de segundo armónico en función del ángulo de polarización de la luz incidente sobre la muestra S2; el ángulo de polarización 0° corresponde a la condición experimental en la cual el eje del polarizador se alinea con la polarización intrínseca del haz de luz proveniente del OPG.

Ahora bien, en la figura 7-7 se puede observar que la dependencia de la GSA en la polarización de la luz incidente sobre la muestra S2, no es clara. Nótese que la distribución de los puntos experimentales es aleatoria, lo cual se interpreta como la corroboración de que el material estudiado es, en efecto, un material desordenado, es decir que está constituido por dominios cristalinos con gran aleatoriedad en su orientación respecto al ángulo de incidencia de la luz de excitación<sup>44</sup>. Este resultado indica que la señal de segundo armónico detectada no sólo proviene de la interacción no lineal entre las ondas, fundamental y armónica, en cada una de las cristalitas, sino también surge debido a la dispersión ('scattering') aleatoria de las polarizaciones inducidas. Además, dicho resultado se toma como evidencia experimental para justificar el argumento establecido desde la Introducción a este trabajo de tesis, y recurrentemente utilizado, directa o indirectamente, a lo largo de su desarrollo:

*El hecho de que la eficiencia de conversión de esta clase de materiales sea tan baja no los hace menos interesantes para el campo de las aplicaciones tecnológicas pues, debido a sus diminutas dimensiones, tanto la orientación del material respecto a la luz incidente como su temperatura, se vuelven parámetros irrelevantes. No más pero tampoco menos. La idea de tener un material tan delgado como se quiera y que dobla la frecuencia de la luz, sin*

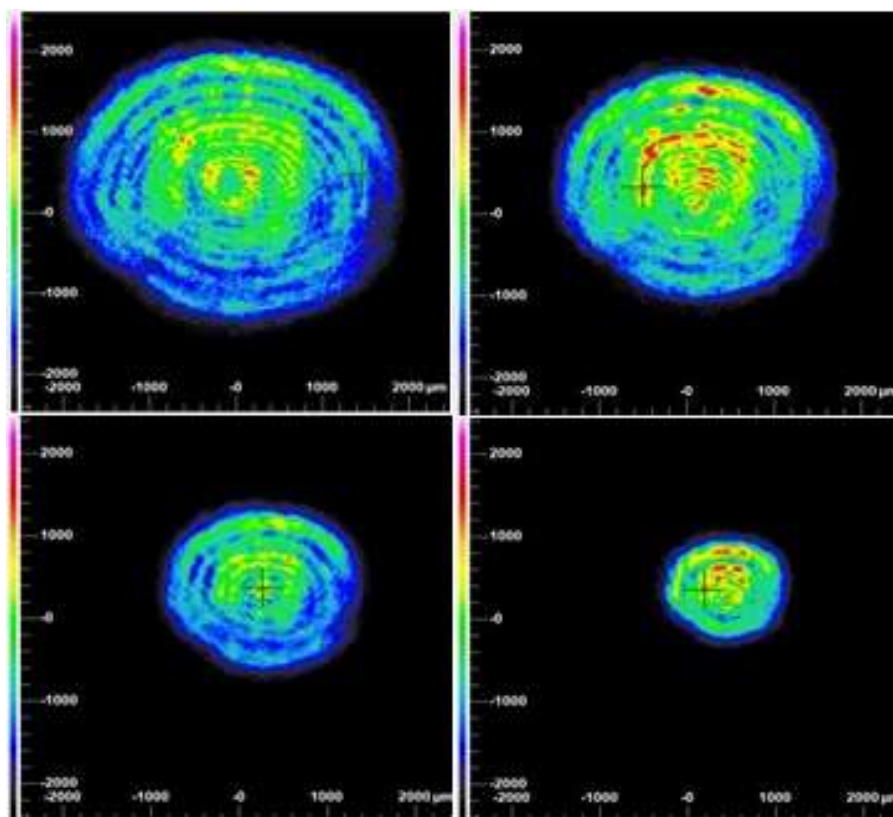
<sup>44</sup>Ver PARTE I Secciones 2-2 y 2-3-1, págs. 26-29 y 30-32, respectivamente.



*necesidad de mecanismos extra (siempre indeseables) que tengan que controlar la posición y la temperatura del material, es muy atractiva.*

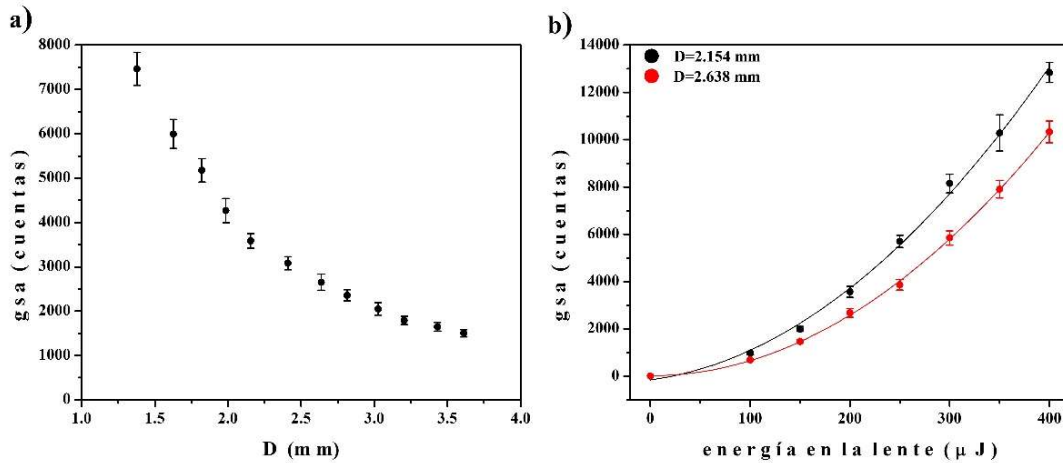
En última instancia, se estudió la GSA en términos de la energía incidente sobre la muestra y el área efectiva de excitación, también para la muestra S2. En la figura 7-8, se muestra un conjunto de cuatro imágenes adquiridas con el perfilómetro de haz *Thorlabs BC106-VIS Camera Beam Profiler*. Cada imagen corresponde a un diámetro efectivo,  $D$ , en el ‘spot’ del haz que incide sobre la superficie de la muestra; en los experimentos se utilizó una energía fija de  $201.70 \pm 2.50 \mu\text{J}$  para la luz que incide sobre la lente ( $f=500 \text{ mm}$ ), siendo la variable de estudio la posición del arreglo muestra-esfera sobre el eje óptico, y con respecto a la posición fija de la lente, o equivalentemente el diámetro efectivo  $D$ .

98



**Fig. 7-8.** Varios ‘spots’ de un haz que incide sobre la muestra S2. Los valores medidos de los diámetros efectivos son (esquina):  $D=3.611 \text{ mm}$  (superior izquierda),  $D=3.027 \text{ mm}$  (superior derecha),  $D=2.154 \text{ mm}$  (inferior izquierda), and  $D=1.379 \text{ mm}$  (inferior derecha).

El análisis de la información obtenida de este tipo de experimentos se resume en los resultados mostrados en la figura 7-9. La parte (a) muestra cómo la intensidad de la señal convertida incrementa significativamente, y de manera no lineal, conforme decrece el diámetro efectivo de excitación —área efectiva de excitación—. Por otro lado, en la parte (b) se puede observar, para dos casos particulares de estudio ( $D=2.154 \text{ mm}$  y  $D=2.638 \text{ mm}$ ), un comportamiento creciente no lineal en la respuesta de segundo armónico, ante incrementos sucesivos en la energía que incide sobre la lente —sobre la muestra.



**Fig. 7-9.** Respuesta de segundo armónico proveniente de la muestra S2, en función de: (a) el diámetro efectivo de excitación  $D$ , y (b) la energía incidente sobre la muestra. En (a) se utilizó una energía incidente sobre la lente de  $201.70 \pm 2.50 \mu\text{J}$ , en promedio. En (b) dicho parámetro se varió de 100 a 400  $\mu\text{J}$ , en incrementos sucesivos de 50  $\mu\text{J}$ .

Intuitivamente, bajo el supuesto de que cada dominio cristalino en la muestra puede fungir como un emisor individual de luz convertida a segundo armónico, entonces la respuesta de segundo armónico debe incrementar a medida que se incremente el área efectiva de excitación. Sin embargo, lo que la figura 7-9 (a) revela es que un incremento efectivo en el área de excitación se acompaña de un decremento efectivo de la *irradiancia*, teniendo como resultado una disminución en la GSA; la irradiancia es una cantidad física en donde se involucran tanto la potencia como el área transversal del haz de luz, por lo que sus unidades, bajo el contexto de la Óptica No Lineal, usualmente se reportan en  $\frac{W}{\text{cm}^2}$ . Esta observación se corrobora con ayuda de la figura 7-9 (b), en donde se puede ver, una vez más, que la GSA disminuye conforme la irradiancia decrece, esto es, el parámetro  $D$  aumenta. Nótese además que la diferencia entre señales de segundo armónico incrementa con incrementos en la irradiancia (figura 7-9 (b)), lo cual indica una relación no lineal entre ambas cantidades, tal y como lo describe la figura 7-9 (a). En efecto, en la figura 7-9 (b) ambas curvas se ajustan a un polinomio de segundo orden de la forma  $y=A+Bx+Cx^2$ , con los siguientes valores en los respectivos parámetros de ajuste:

$$\text{(Curva negra)} \quad A=-156.82091 \pm 260.88993; \quad B=5.66202 \pm 2.76016; \quad C=0.06867 \pm 0.00648$$

$$\text{(Curva roja)} \quad A=24.39588 \pm 82.72389; \quad B=0.16119 \pm 0.87520; \quad C=0.06476 \pm 0.00205$$

Nótese que en ambos casos, los errores asociados a los parámetros de ajuste  $A$  y  $B$  implican que estas constantes son indeterminados, por lo que la dependencia entre las intensidades de la onda fundamental y armónica, es esencialmente cuadrática. Por otro lado, las tendencias mostradas en la figura 7-9 (b), *parecen concordar* con los resultados previamente reportados por *E. Yu Morozov et al*, esto es, para cristales no lineales con distribución aleatoria en su orientación, la relación entre la energía

de excitación y la intensidad en la respuesta de segundo armónico es: 1) lineal bajo condiciones de excitación a bajas energías, y 2) cuadrática bajo condiciones de excitación de altas energías [5\*(55)]. El poder discernir entre tendencias lineales y cuadráticas puede resultar sumamente interesante, ya que el origen de la diferencia entre ambas tendencias se podría explicar si se recurre al tratamiento teórico planteado por *F. -P. Brevet*, es decir considerar a la GSA total proveniente de nanoestructuras no-centrosimétricas como constituida por dos tipos de contribuciones: volumétrica y superficial [6\*(28)]. Podría ser que, dadas las tan diminutas dimensiones en la cristalita (~50 nm para S2), la contribución superficial se vea favorecida con respecto a la contribución volumétrica. Y bajo condiciones experimentales de bajas energías de excitación, puede ser que únicamente exista la contribución superficial, y por tanto, en cierto rango de bajas energías el incremento en la respuesta se comporte de manera lineal. Pero a medida que se sigue incrementando la energía de excitación, puede ser que la contribución volumétrica empiece por ser importante, teniéndose así un comportamiento no lineal en la respuesta del material a incrementos en la energía de excitación, pues ahora la respuesta proviene de la suma de ambas contribuciones. Esta es una posible explicación que surge a partir de la evidencia experimental aquí presentada, y del acercamiento teórico que se ha proporcionado en la PARTE I, secciones 2-3 a 2-3-3 (pags. 29-35). Para finalizar, se plantea con mayor claridad la hipótesis considerada en esta discusión, la cual, claro está, deberá comprobarse o refutarse en estudios posteriores de carácter experimental.

- ❖ **Hipótesis:** la GSA en nanocristales de LN con composición química estequiométrica y dimensiones promedio cercanas a los 50-80 nm en su cristalita, proviene de dos tipos de contribuciones, una de la superficie de los dominios cristalinos, y la otra de su volumen. A bajas energías de excitación, la contribución superficial domina a la volumétrica, pero a altas energías sucede a la inversa. La transición de lineal a no lineal en el comportamiento de la respuesta de segundo armónico, respecto a la energía de excitación, podría deberse a la combinación de ambos efectos. En concreto, a altas energías de excitación, ambas contribuciones existen de manera simultánea. Esta misma hipótesis podría también explicar el hecho de que la magnitud de la GSA disminuye conforme aumenta el tamaño promedio de la cristalita (figura 7-5). Tratándose de condiciones experimentales de baja energía (~100  $\mu\text{J}$ ), la sola manifestación de la contribución superficial podría verse disminuida por efectos de mayor dispersión, causados por volúmenes cada vez más grandes, y que no contribuyen a la GSA. Por último, dada la versatilidad de los polvos en general, esta hipótesis debería de poderse comprobar o refutar con base en la experimentación.

## Conclusiones

Se han obtenido una gran cantidad de resultados en lo referente a la Generación de Segundo Armónico (GSA) en nanocristales de niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ; LN), sintetizados por mecano-síntesis, seguida de un proceso de sinterizado. En mayor o menor grado, se ha dado una interpretación de todos los resultados presentados, y se han discutido sus posibles implicaciones. Se destaca el papel preponderante que juega la síntesis del material en su capacidad para doblar la frecuencia de la luz; todo parece indicar que el proceso de sinterizado influye directamente en el tamaño promedio de la cristalita, el cual, a la vez repercute de manera importante en la intensidad de la onda armónica. Aquí, la información recabada revela que la magnitud de GSA es inversamente proporcional al tamaño promedio de cristalita (tabla 7-1 y figura 7-5). Es decir, la eficiencia de conversión aumenta conforme se disminuyen, en promedio, las dimensiones de los nanocristales.

En cambio, *S. Lisinski et al.*, han reportado que un incremento efectivo en las dimensiones de 'LiNbO<sub>3</sub>-xerogels' a la nanoescala, resulta en un incremento sucesivo de la respuesta de segundo armónico [ $4^{**}(1)^*(27)$ ]. Dicho comportamiento también ha sido observado por *E. Martín-Rodríguez et al.*, para el caso de nanocristales de  $\text{LiNbO}_3$ , preparados por medio de la técnica sol-gel de Pechini [ $7^*(25)$ ]. Y lo interesante de todo esto, es que ambos comportamientos no necesariamente se contradicen, sino que incluso cabe la posibilidad de que se complementen, de acuerdo con algunos de los aspectos teóricos que se han descrito. Sobre si todo si se toma en cuenta que en la presente investigación, tanto la *composición química* como el *rango de tamaños* de los nanocristales se mantuvieron fijos. Un estudio exhaustivo de las referencias apenas mencionadas, revela que en dichos trabajos de investigación, al menos uno de estos parámetros no ha sido propiamente controlado. La consideración de ambos parámetros es de trascendental importancia para el caso del niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ; LN) pues, según se ha visto, la composición química de este material tiene una gran influencia en su desempeño (ver la Tabla 3-2, PARTE I, p. 48), mientras que también es evidente que la GSA dependerá drásticamente si el tamaño promedio de la cristalita es del orden de la longitud de coherencia del LN, o mucho menor a dicho parámetro. Nótese que en el presente trabajo, los tamaños promedio de cristalita (50 y 80 nm) no sólo pertenecen a la misma clase de tamaños —mucho menor a la longitud de coherencia—, sino que también comparten una composición química estequiométrica. Asimismo, también es importante reconocer que un factor que se debe tomar en cuenta, es por ejemplo el poco control que se tuvo en la presente investigación a la hora de preparar las muestras. Particularmente en su grosor, pues a partir de una medición indirecta se ha determinado que el grueso del polvo emparedado por los objetivos de microscopio es de alrededor de 50 y 100  $\mu\text{m}$ , pero dicho parámetro deberá controlarse mejor en futuras investigaciones.

Otros aspectos del estudio revelan que la GSA no presenta una dependencia clara en el ángulo de polarización de la luz incidente, mientras que es muy sensible a cambios en la energía de la luz incidente, y a cambios en el área efectiva de excitación. La tendencia es cuadrática en ambos casos y, bajo condiciones de alta energía de excitación es: creciente (decreciente) para un aumento en la energía de la luz incidente (área efectiva de excitación). En cambio, para condiciones de baja energía la relación entre la energía de excitación y la intensidad en la respuesta de segundo armónico, es aparentemente lineal. Se considera que este tipo de información es medular para efectos de establecer los mecanismos que dan origen a la GSA en este tipo de materiales desordenados. La combinación de ambos efectos puede ser el resultado, a un nivel más profundo, de la competencia de efectos o contribuciones a la GSA que provienen, una de las superficies de los nanocristales, y la otra de su volumen. De comprobarse dicha hipótesis, se estaría encontrando una razón de fondo que justifique la aparente discrepancia entre los resultados reportados en las referencias [4<sup>\*\*</sup>(1)<sup>\*</sup>(27), 7<sup>\*</sup>(25)] y los que aquí se presentan, pues los primeros se obtuvieron bajo condiciones experimentales de excitación a energías del orden de microjoules, tres órdenes de magnitud por arriba de las energías utilizadas aquí.

Asimismo, se considera que la mayor contribución de este trabajo de investigación al campo de estudio, es el análisis de carácter espectroscópico realizado en el amplio rango de longitudes de onda  $\lambda_{fund}$ : 800-1300 nm, con una resolución de 10 nm. Cabe mencionar que la mayoría de los trabajos existentes en la literatura, por lo general se estudia la dependencia de la GSA ya sea en función de las dimensiones características de los nanocristales, o bien en la energía de excitación, pero a longitudes de onda o frecuencias fijas, en donde se destaca una  $\lambda_{fund}$  de 1064 nm [8<sup>\*</sup>(23)]. En lo referente a este estudio, para todas las muestras se encontró que conforme se incrementa la longitud de onda de excitación, la intensidad de la señal convertida aumenta y decrece en el rango estudiado, estando el máximo alrededor de 1070 nm (535 nm) en lo que respecta a la onda fundamental (armónica). Este es un resultado no previsto, y que da lugar a la consideración de la estructura electrónica del LN dentro de un análisis más profundo, pues de acuerdo con *F. -P. Brevet*, un incremento dramático en la intensidad de segundo armónico se puede atribuir a la presencia de efectos de resonancia, profundamente ligados con la brecha energética del material (PARTE I Sección 2-3-2). Sin embargo, se argumenta que por el momento no se cuenta ni con la evidencia suficiente ni con un marco teórico, que permitan explicar satisfactoriamente dicho comportamiento. Sin mencionar que en esta investigación se ha omitido realizar una corrección espectral de los resultados debido a una posible influencia en su tendencia, proveniente del instrumento de detección mismo. Es necesario pues, recabar más información experimental respecto a este estudio, en donde una apropiada corrección espectral de los datos se lleve a cabo.

También se quiere destacar el diseño e implementación de un procedimiento experimental sencillo que, con base en el principio básico de atenuación de la luz por un medio óptico opaco, permite estimar las inherentemente bajas energías asociadas con las señales de segundo armónico usualmente detectadas (figura 6-3). Dichas energías son del orden de nanojoules, y su determinación directa por medio de un dispositivo fabricado para tal fin es poco accesible, dado el alto costo de los medidores de potencia/energía capaces de detectar señales en dicho rango de energías. Es claro, que el procedimiento experimental sólo aplica en el caso de que se cuente con ambas fuentes de luz, fundamental y armónica, por lo que, en general sigue siendo poco accesible.

Por último, quisiera agregar lo siguiente:

*La GSA en nanocristales de LN difiere sustancialmente de su contraparte no lineal en bulto, y resulta ser potencialmente importante para el desarrollo de futuras aplicaciones tecnológicas. El principal estímulo para ir un paso más adelante en la presente investigación es el de un mayor acceso, al público en general, de tecnologías basadas en la Óptica No Lineal. Los resultados obtenidos a la fecha son suficientemente interesantes, y me incitan a seguir con el tema de investigación durante mis estudios de doctorado.*

## Bibliografía (PARTE III)

- [1] C. A. Díaz-Moreno, R. Fariás-Mancilla, J. T. Elizalde-Galindo, J. González-Hernández, A. Hurtado-Macias, D. Bahena, M. José-Yacamán, y M. Ramos, "Structural Aspects LiNbO<sub>3</sub> Nanoparticles and Their Ferromagnetic Properties," *Materials* **7**, 7217-7225 (2014).
- [2] PANalytical, "X'Pert<sup>3</sup> Powder," <http://www.panalytical.com/XPert3-Powder.htm>
- [3] WITec focus Innovations, "ALPHA300 M," <http://www.witec.de/products/raman/alpha300-m-raman-spectroscopy/>
- [4\*\*](1)\*(27) S. Lisinski, L. Ratke, D. Schaniel, T. Jungk, E. Soergel, H. Boysen, and T. Woike, "Second-harmonic generation in nano-structured LiTaO<sub>3</sub>- and LiNbO<sub>3</sub>-xerogels with randomly oriented ferroelectric grains," *Opt. Mat.* **32**, 504-509 (2010).
- [5\*(55)] E. Yu. Morozov, A. A. Kaminskii, A. S. Chirkin, D. B. Yusupov, "Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure," *JETP Lett.* **73**(12), 647-650 (2001).
- [6\*(28)] P. F. Brevet, "Second Harmonic Generation in Nanostructures," in *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*, G. Wiederrecht, ed. (Elsevier B. V., 2010).
- [7\*(25)] E. Martín-Rodríguez, K. Upendra-Kumar, A. Speghini, F. Piccinelli, L. Nodari, C. Cannas, M. Bettinelli, D. Jaque, y J. García-Solé, "Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging," *Opt. Mat.* **33**, 258-266 (2011).
- [8\*(23)] A. Rogov, Y. Mugnier, y L. Bonacina, "Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics," *J. Opt.* **17**, 033001 (2015).

## Apéndice A

Recién se ha encontrado que existe un buen acuerdo entre el marco teórico existente que describe la generación de segundo armónico (GSA) en medios no lineales macroscópicos (ver la ecuación 2.11 de la PARTE I, p. 20) y los resultados obtenidos. Particularmente para la muestra S2 (curva roja en la figura 7-5 de la PARTE III, p. 95). Enseguida se describen las aproximaciones realizadas y el ajuste teórico obtenido, junto con una posible interpretación física de los parámetros de ajuste encontrados, la cual no es todavía, ni completa ni conclusiva, por lo que habrá que indagar más en ello en futuras investigaciones.

Como punto de partida, se reescribe la ecuación (2.11):

$$I^{(2\omega)} = \frac{\omega^2 L^2}{8\epsilon_0 c^3 n^{(2\omega)} (n^{(\omega)})^2} |\chi^{(2)}|^2 (I^{(\omega)})^2 \left( \frac{\text{sen } \frac{\Delta k L}{2}}{\frac{\Delta k L}{2}} \right)^2$$

en donde  $\Delta k = |\mathbf{k}^{(2\omega)} - \mathbf{k}^{(\omega)}|$  es la norma del vector de no empataimiento de fases ('phase mismatch vector'),  $L$  la longitud del medio,  $|\chi^{(2)}|$  la susceptibilidad no lineal (SNL) de segundo orden,  $\omega$  la frecuencia angular en la onda fundamental, y  $n^{(\omega)}$ ,  $n^{(2\omega)}$ ,  $I^{(\omega)}$ ,  $I^{(2\omega)}$ , los índices de refracción y las intensidades de las ondas fundamental y armónica, respectivamente. Ahora bien, en los resultados mostrados en la figura 7-5 (muestra S2), no se han considerado los efectos relacionados con la dispersión, en el sentido de 'scattering', de la luz detectada. Entonces en una primera instancia, dichos efectos se consideran y, la conocida menor susceptibilidad de las longitudes de onda cercanas al infrarrojo a ser dispersadas ('less prone to [Rayleigh] scattering'), se corrige multiplicando cada intensidad de GSA por el siguiente factor adimensional:

$$\frac{1/\lambda_j^4}{1/\lambda_1^4}$$

en donde  $\lambda_j \in [400, 405, \dots, 650] \times 10^{-9}$ . Nótese que para  $\lambda_1 = 4 \times 10^{-7}$  m, dicho factor es igual a 1, y que para  $\lambda_{51} = 6.5 \times 10^{-7}$  m es de un valor aproximado de 0.1434. Luego, estos datos corregidos, en unidades de cuentas todavía, se trasforman a las correspondientes unidades de intensidad ( $\text{W m}^{-2}$ ), considerando en primer lugar el resultado obtenido del experimento mostrado en la figura 6-3 (p. 89). Esto es, la estimación de la energía en la señal de segundo armónico detectada fue de aproximadamente 9 pJ, que equivale a una potencia de 90 pW pues todas las mediciones de energía se hicieron para una muestra representativa de 100 pulsos, es decir en un intervalo de tiempo de 10 s, ya que la frecuencia de repetición utilizada (láser) fue de 10 Hz. Así pues, la correspondiente normalización al valor máximo

de la GSA en cuentas, seguida de la multiplicación por el factor  $90 pW/\pi(2.6 \times 10^{-3} m)^2$ , da los valores de  $I^{(2\omega)}$  en unidades apropiadas; el radio de  $2.6 \times 10^{-3} m$  proviene del área efectiva de excitación utilizada en los experimentos descritos en la PARTE III, sección 6-3 (p. 88). Además, en este caso particular, y aparte de  $\varepsilon_0$  y  $c$ , los parámetros  $L$  y  $I^{(\omega)}$  son constantes con valores (medidos) de  $5 \times 10^{-5} m$  ( $50 \mu m$ ) y  $1 mW/\pi(2.6 \times 10^{-3} m)^2 = 47.17 W m^{-2}$ . Finalmente, por otro lado los índices de refracción  $n^{(\omega)}$  y  $n^{(2\omega)}$ , se han calculado, a una primera aproximación, a partir de la *ecuación de Sellmeier generalizada* para el  $LiNbO_3$  en bulto, dada por U. Schlarb y K. Betzler [Phys. Rev. B **48**(21), 15613 (1993)]:

$$n_i^2 = \frac{50 + c_{Li}}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{50 - c_{Li}}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV}$$

con

$$F = f(T) - f(T_0),$$

$$f(T) = (T + 273)^2 + 4.0238 \times 10^5 \left[ \coth\left(\frac{261.6}{T + 273}\right) - 1 \right]$$

y en donde  $T_0 = 24.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $i = o, e$ , es decir ya sea que se trate del rayo ordinario o del extraordinario. Los parámetros  $T$ ,  $c_{Li}$  y  $\lambda$  se introducen en las correspondientes unidades de  $^\circ\text{C}$ , % mol y nm. Los valores de las constantes involucradas son los siguientes (en este caso se utilizaron los correspondientes al rayo ordinario, es decir  $n_o$ ):

$n_o$	$n_e$
$A_{0,o} = 4.5312 \times 10^{-5}$	$A_{0,e} = 3.9466 \times 10^{-5}$
$\lambda_{0,o} = 223.219$	$\lambda_{0,e} = 218.203$
$A_{1,o} = 2.7322 \times 10^{-5}$	$A_{1,e} = 8.3140 \times 10^{-5}$
$\lambda_{1,o} = 260.26$	$\lambda_{1,e} = 250.847$
$A_{IR,o} = 3.6340 \times 10^{-8}$	$A_{IR,e} = 3.0998 \times 10^{-8}$
$A_{UV} = 2.6613$	$A_{UV} = 2.6613$
$\mu_{0,o} = 2.1203 \times 10^{-6}$	$\mu_{0,e} = 7.5187 \times 10^{-6}$
$\mu_{1,o} = -1.8275 \times 10^{-4}$	$\mu_{1,e} = -3.8043 \times 10^{-5}$

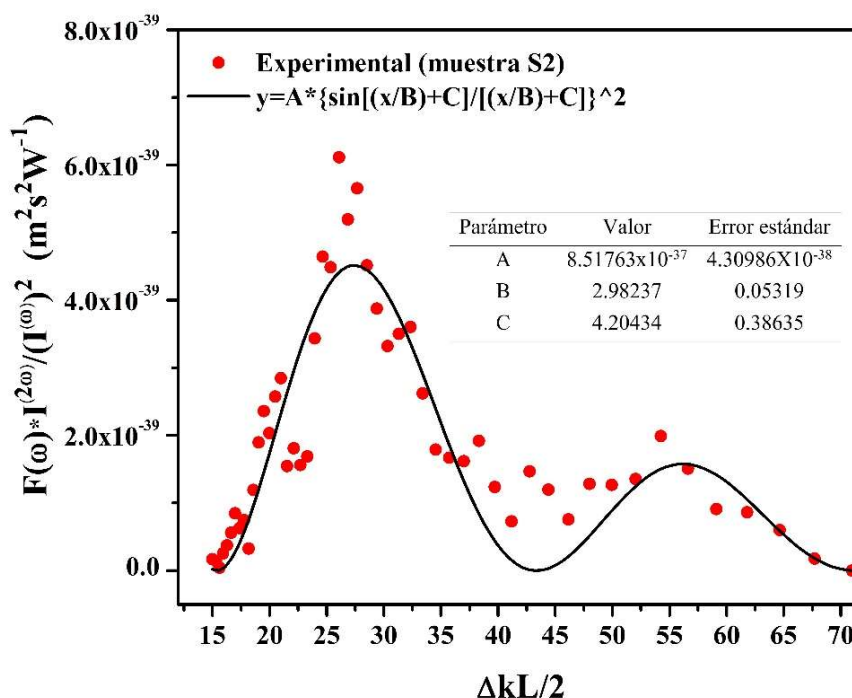
**Fig. ApA-1.** Valores de las constantes involucradas en la ecuación de Sellmeier generalizada del  $LiNbO_3$  en bulto, propuesta por U. Schlarb y K. Betzler [Phys. Rev. B **48**(21), 15613 (1993)].

Los datos modificados por el procedimiento descrito y su correspondiente ajuste teórico, se muestran en la figura ApA-2, en donde también se han realizado los siguientes cambios de variable:

$$x = \frac{\Delta kL}{2} = \frac{\omega L}{c} (n^{(2\omega)} - n^{(\omega)}); \quad y = F(\omega) \frac{I^{(2\omega)}}{(I^{(\omega)})^2}$$



$$F(\omega) = \frac{n^{(2\omega)} (n^{(\omega)})^2}{\omega^2}; \quad A = \frac{L^2}{8\epsilon_0 c^3} |\chi^{(2)}|^2$$



106

**Fig. ApA-2.** Gráfica de la respuesta de segundo armónico en la muestra S2 bajo un cambio de variables aplicado a ambos ejes, y que muestra lo bien que se ajustan los resultados experimentales al marco teórico existente. Se incluye la tabla con los valores obtenidos en los parámetros de ajuste A, B y C.

Ahora bien, a partir de este ajuste se puede estimar el valor del *coeficiente no lineal macroscópico* (promediado en todas las posibles orientaciones)  $\langle d \rangle = \frac{1}{2} |\chi^{(2)}|$  [R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 2008).] Aunque se reconoce que para el caso de nanocristales con dimensiones menores a los 100 nm, la mejor forma experimental de determinar  $\langle d \rangle$  es por medio de la técnica ‘Hyper Rayleigh Scattering’ (HRS), mencionada en la PARTE I, sección 2-3-4 (p. 36). Con HRS se determina experimentalmente  $|\beta|$ , es decir un valor promedio de la hiperpolarizabilidad cuadrática, tomando en cuenta todas las posibles orientaciones de los nanocristales; se hacen mediciones en función de un ángulo de detección y de la polarización de la señal de segundo armónico, se utiliza un arreglo confocal (objetivos de microscopio de gran amplificación para excitar a la muestra y para coleccionar la señal de segundo armónico), y la detección se hace a 90 grados respecto a la propagación del haz de excitación, entre otras consideraciones [C. Joulaud et. al, *J. Nanobiotechnol.* **11**, 1-9 (2013)].

Aquí, directamente del valor obtenido en el parámetro de ajuste A, y utilizando  $L=5 \times 10^{-5}$  m,  $\epsilon_0 = 8.85418 \times 10^{-12}$  Fm<sup>-1</sup> y  $c=3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>, se ha estimado un valor de  $\langle d \rangle = 4.03609 \times 10^{-7} \pm 9.0789 \times 10^{-8}$  mV<sup>-1</sup>. Sin embargo, dicho valor es muy grande comparado con los valores reportados de los coeficientes

ópticos no lineales para cristales en bulto de  $\text{LiNbO}_3$ , que son del orden de  $2\text{-}42 \text{ pm V}^{-1}$ , considerando tanto la composición estequiométrica como la composición congruente (ver Tabla 3-2, PARTE I, sección 3-2, p. 48). Más trascendente aún, el resultado principal del trabajo de B. Knabe *et al.*, es que tal orden de magnitud se mantiene a la nanoescala pues valores de aproximadamente  $3\text{-}7 \text{ pm V}^{-1}$  se han determinado (HRS) para nanocristales de  $\text{LiNbO}_3$ , con forma cuasi-esférica y de dimensiones de  $14\text{-}32 \text{ nm}$  [Phys. Rev. B **86**, 195428 (2012)]. Por tanto, incluso cuando un incremento significativo en la hiperpolarizabilidad cuadrática por unidad de volumen se ha reportado para partículas muy pequeñas (diámetros de aproximadamente  $1\text{-}5 \text{ nm}$ , ver PARTE I, sección 2-3-3, p. 34-35), con respecto a sus contrapartes no lineales en bulto, se asume que el valor aquí estimado es erróneo, debido principalmente a la simplicidad con la cual se hicieron las mediciones. No obstante, es interesante que un valor de  $\langle d \rangle \approx 13 \text{ pm V}^{-1}$  resulta si se multiplican los valores del eje-y en la figura ApA-2 por un factor constante de  $1 \times 10^{-9}$ , y se realiza el mismo análisis ya descrito; al hacer esto, ni la forma de la gráfica en la figura ApA-2 cambia, ni los valores asociados con los parámetros de ajuste B y C.

Si el valor estimado de  $\langle d \rangle \approx 13 \text{ pm V}^{-1}$  debe prevalecer, entonces el origen o significado físico de dicho factor constante, deberá de proporcionarse. Este problema será investigado con más detalle en el futuro inmediato, pero en un primer acercamiento se considera que se puede deber a una combinación de dos hechos: 1) la disparidad existente entre las amplitudes de los primeros tres máximos de la ecuación de ajuste (Ec. 2.11) y entre los máximos, sexto ( $x \approx 17$ ) y séptimo ( $x \approx 20$ ), de la función  $f(x) = (\text{sen } x/x)^2$ , y 2) el valor de  $90 \text{ pW}$ , considerado para la transformación de unidades en los datos del eje-y, no representa una estimación de la potencia en la luz convertida, en su totalidad, sino sólo una fracción de ésta, pues sólo una fracción del total de la luz convertida ha sido detectada por la fibra óptica. Analizando la función  $f(x) = (\text{sen } x/x)^2$ , se ha notado que su amplitud varía aproximadamente  $0.003$  entre  $x = 0$  y  $x \approx 17$ ; es claro que dicho valor está detrás o escondido del valor inicial del parámetro de ajuste A, es decir  $A = (8.51763 \pm 0.43099) \times 10^{-37}$ . Por tanto,  $1 \times 10^{-9} = 0.003\gamma$  implica que  $\gamma = 3.33 \times 10^{-7}$  bien puede ser la fracción de potencia/energía detectada de toda la luz convertida, y en combinación con las ecuaciones (7.2, PARTE III, sección 7-2) y (2.26, PARTE I, sección 2-3-4), este resultado predice una eficiencia de conversión de  $0.27$  (muestra S2). Esto último concuerda con el hecho de que el proceso de GSA involucrado es uno no empatado, en lo que respecta a las fases de las ondas fundamental y armónica.

Por último, el valor obtenido del parámetro B sugiere que la diferencia  $\Delta n = n^{(2\omega)} - n^{(\omega)}$  es menor por un factor de  $0.34$  para los polvos estequiométricos de  $\text{LiNbO}_3$  sintetizados, comparados con su contraparte no lineal en bulto. Asimismo, también es interesante el hecho de que el parámetro C es del orden y menor que  $2\pi$ , por lo que se puede asociar con la fase necesaria para obtener la *mayor*

*optimización posible* en la GSA, esto es, obtener el valor máximo del n-ésimo término oscilatorio en la ecuación (2.11), para el cual la condición  $\Delta k = 0$  no se satisface.

## Apéndice B

Enseguida se presentan algunos de los resultados obtenidos durante la realización de una *Estancia de Investigación Corta* en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ). La estancia tuvo una duración de cuatro meses, iniciando el 1 de febrero de 2015 y concluyendo el 1 de junio de 2015. Se realizó bajo la supervisión del Dr. José Rurik Farías Mancilla, y el objetivo trazado fue el de obtener un conocimiento teórico y práctico acerca de la *Síntesis y Caracterización de Materiales Ferroeléctricos Nanoestructurados*  $ABO_3$  (A=Li, K; B=Nb, Ta).

Entre otras cosas, en particular se implementó un método alternativo para la formación de nanocristales de LN. El método se puede denotar como un método híbrido pues es una combinación de dos métodos: la mecano-activación química (MAQ) de los precursores  $Li_2CO_3$  y  $Nb_2O_5$ , por separado, y su posterior disolución química en agua (química húmeda). Con el método se atenta con evitar cierto tipo de aspectos que influyen de manera negativa en la calidad final el material sintetizado, ya sea por reacciones de estado sólido, o bien por métodos convencionales de química húmeda. En principio, con la MAQ eficiente de cada uno de los precursores se busca bajar tanto las temperaturas de sinterizado – demasiado altas, por arriba de los 1000 °C, en la técnicas de reacciones de estado sólido— como sustituir el uso de ácidos metálicos en métodos convencionales de química húmeda, por ácidos orgánicos, en lo que respecta a la formación de nanocristales de LN.

Se hizo un estudio sistemático, en donde las variables de síntesis fueron las siguientes: tiempo de molienda en cada uno de los precursores (90, 180, 270 y 360 min), tipo de molienda (en seco y húmeda), y tipo de ácido orgánico (sin ácido, ácido cítrico, y ácido oxálico). En la disolución química, únicamente se mezclaron precursores molidos bajo mismas condiciones experimentales, por ejemplo  $Li_2CO_3$  (90 min;  $H_2O$ ) con  $Nb_2O_5$  (90 min;  $H_2O$ ); cuando se utilizaron ácidos, siempre se utilizó la misma cantidad de ácido. Un diagrama de flujo de todos los procedimientos experimentales involucrados se muestra en la figura ApB-1. De esta manera, se sintetizaron 24 muestras en verde con diferentes grados de amorfización, según los tiempos de molienda y las propiedades mecánicas de cada precursor. Por ejemplo, el  $Li_2CO_3$  es un material muy blando comparado con el  $Nb_2O_5$ , por lo que en realidad se requieren tiempos de molienda significativamente menores a los utilizados para conseguir el mismo efecto. No obstante, dado que apenas se está entrando en terreno desconocido en lo que respecta a esta investigación, se optó por dar un primer paso firme al no introducir una variable más en el estudio, es

decir tiempos dispares en la molienda de los precursores de distinta composición química. La figura ApB-2 es una tabla en donde se muestran los materiales sintetizados.

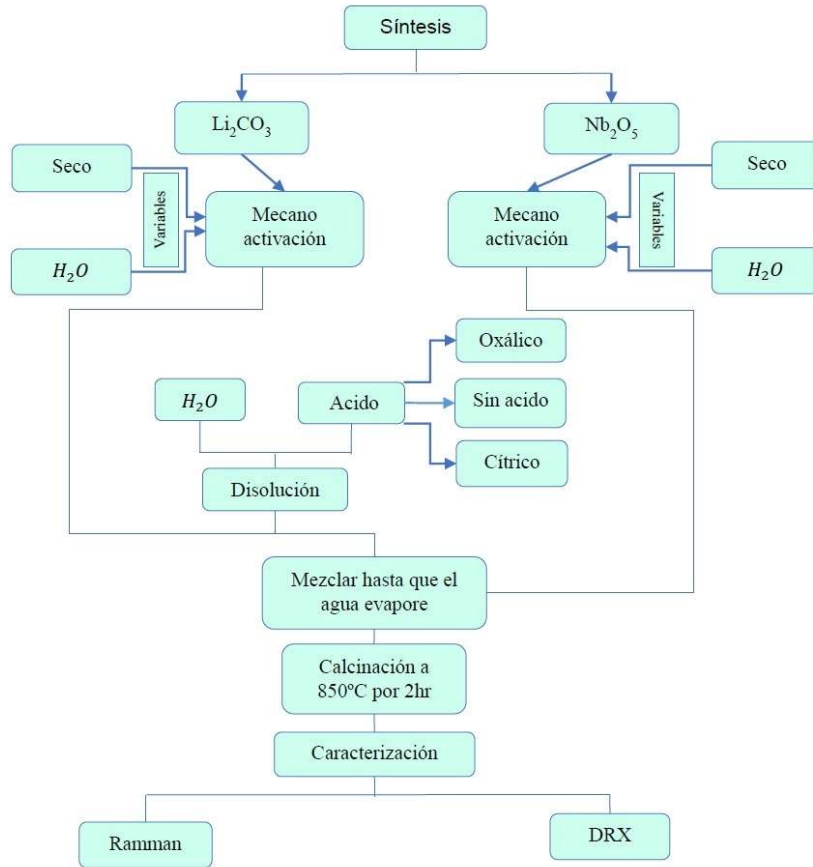


Fig. ApB-1. Proceso híbrido para la obtención de nanocristales de LN.

Tipo de molienda	Ácido utilizado en la síntesis química	Tiempos de molienda			
Con agua	Ácido Oxálico	360	270	180	90
	Ácido Cítrico	360	270	180	90
	Sin Ácido	360	270	180	90
Seco	Ácido Oxálico	360	270	180	90
	Ácido Cítrico	360	270	180	90
	Sin Ácido	360	270	180	90

Fig. ApB-2. Muestras obtenidas por el método híbrido; el recuadro en color amarillo indica que dicha muestra es la óptima en cuanto a la formación de la fase cristalina del material, aunado al hecho de que su composición química es estequiométrica.

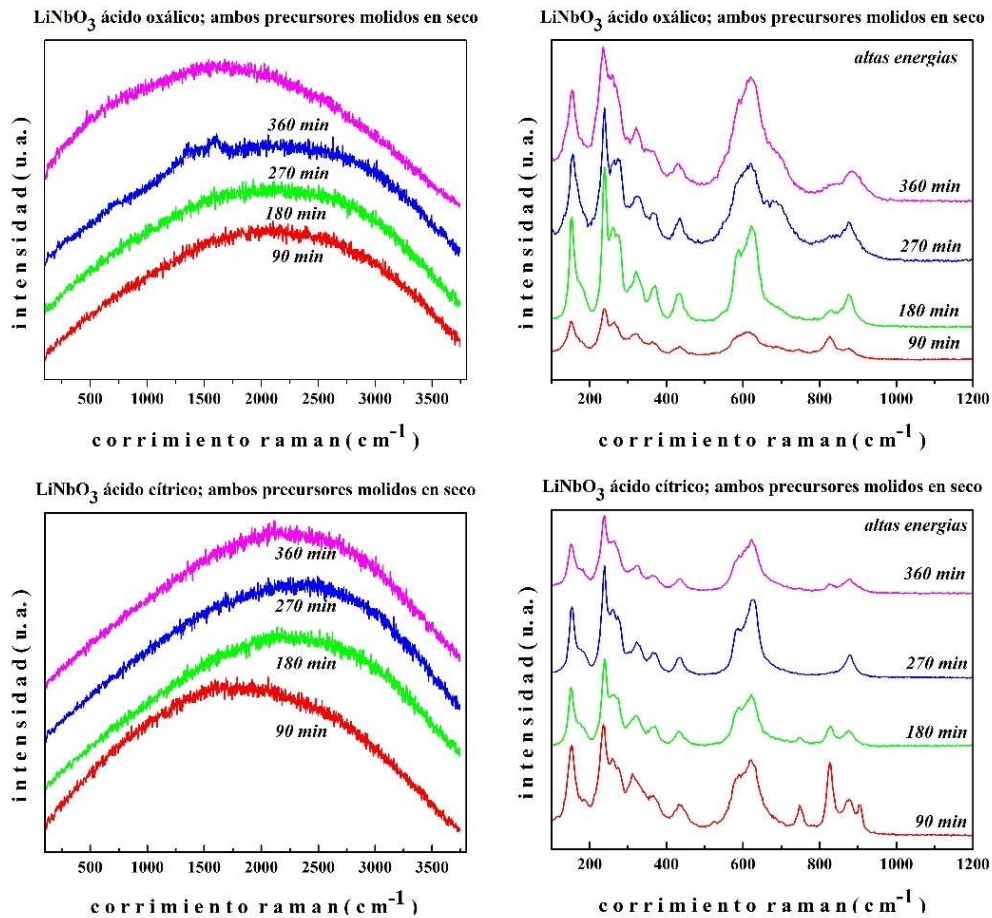
La idea original de la investigación fue la de someter los materiales en verde al proceso de sinterizado de estado sólido, y ver cómo afectaban cada una de las variables de la síntesis en la obtención de la fase cristalina y estequiométrica del LN, igualmente por DRX y Espectroscopía Raman. Todo esto se hizo, y se observó que la muestra preparada con tiempos de molienda de 270 min en sus precursores en seco, y con el uso de ácido oxálico, resultó ser la muestra cuya fase estructural cristalina se formó satisfactoriamente, y cuya composición química es estequiométrica. Este resultado es importante, pero aquí se quiere hacer énfasis en otro aspecto de la investigación.

Antes del calcinado, se caracterizaron (DRX y Raman) todos los materiales en verde, así como sus correspondientes precursores molidos, antes de la disolución química en agua. Esto con el fin de obtener la mayor evidencia posible en diferentes etapas del proceso y poder determinar los principales factores en la formación o no formación del material deseado. Entonces en los experimentos de espectroscopía Raman por error se llegó a inducir luz demasiado intensa sobre la superficie de la muestra, y se observó que en la zona de incidencia del haz, el polvo pasó de ser amorfo (curva de fluorescencia en el espectro) a cristalino (espectro característico del LN); al bajar la intensidad y mover ligeramente el punto de incidencia sobre la muestra, otra vez se observaba la fase amorfa del material. Se hizo un estudio sistemático a las 24 muestras, en donde inicialmente se utilizaron bajas intensidades en la luz del láser del microscopio Raman, y luego se estimulaba la formación local de la fase en la misma zona, incrementando la intensidad de la luz. Se observó que según el material en verde, el grado de formación localizada de la fase cristalina variaba, lo cual se podía ver en las desviaciones de los espectros Raman obtenidos; también se utilizó la cámara CCD integrada en el microscopio para la adquisición de imágenes, antes y después de excitar con el haz de luz, ya fuese a bajas o a altas intensidades. Este descubrimiento es trascendental para el futuro de esta investigación pues, en principio, una gran cantidad de arreglos bidimensionales se pueden fabricar con base en el sinterizado localizado de los polvos. Entre estos, se destacan las guías de onda y rejillas de difracción de segundo armónico. También sería relativamente fácil fabricar estructuras periódicas de dominios ferroeléctricos para su uso en la técnica de cuasi-empatamiento de fases (ver PARTE I, sección 2-1-2).

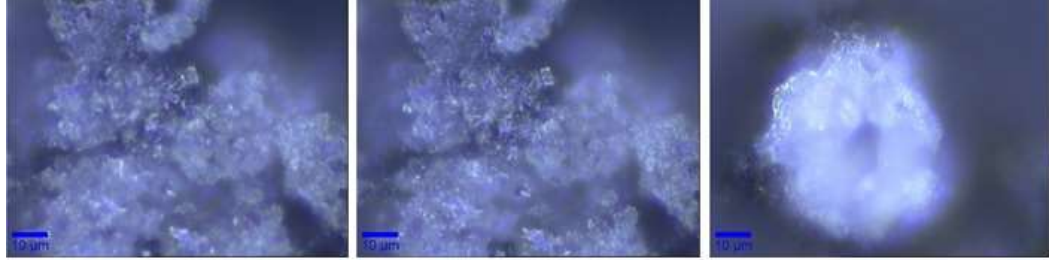
Este apéndice se concluye con la presentación de algunos de los resultados obtenidos. Únicamente se muestran los espectros Raman obtenidos para los casos particulares de molienda de los precursores en seco y el uso del ácido oxálico en la disolución química, bajo ambas condiciones experimentales de detección, es decir bajas y altas intensidades. También se muestran las imágenes adquiridas para el caso particular de un tiempo de molienda de 270 min en los precursores, presentadas en el orden de ácidos menos fuertes hacia ácidos más fuertes, es decir sin ácido (sa), cítrico (ci), y oxálico (ox). El protocolo para la adquisición de cada una de estas imágenes es el siguiente:

1. Elección de zona de estudio en la superficie del polvo.
2. Adquisición de imagen (izquierda) en la zona de estudio
3. Excitación con luz láser a baja energía y adquisición del espectro Raman
4. Obstrucción de la luz láser y adquisición de imagen (central) en la zona de estudio
5. Excitación con luz láser a alta energía hasta que el espectro Raman, visualizado en tiempo real, deje de cambiar.
6. Regreso a condiciones de baja energía y adquisición del espectro Raman
7. Obstrucción de la luz láser y adquisición de imagen (derecha) en la zona de estudio
8. Se repiten los pasos 1 a 7 en otra zona de estudio

111



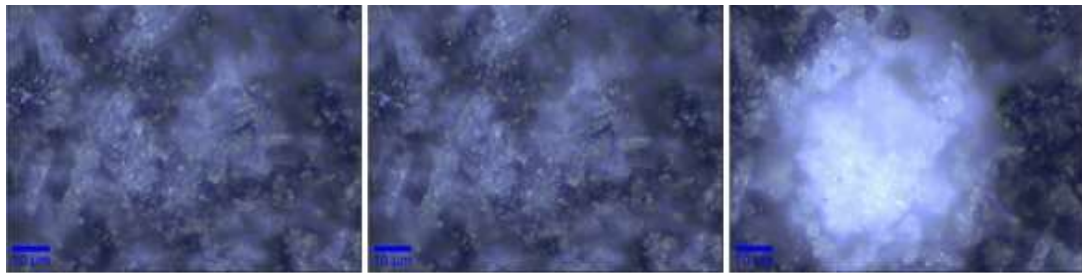
**Fig. ApB-3.** Espectros Raman obtenidos bajo condiciones experimentales de baja energía de excitación (izquierda) y alta energía de excitación (derecha).



**Fig. ApB-4.** Imágenes adquiridas en una misma zona de estudio para el LN-seco-270min-sa



**Fig. ApB-4.** Imágenes adquiridas en una misma zona de estudio para el LN-seco-270min-ci.



**Fig. ApB-5.** Imágenes adquiridas en una misma zona de estudio para el LN-seco-270min-ox