

00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“Caracterización óptica de cristales de BSO con impurezas de Nd<sup>3+</sup>”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

JOSÉ DANIEL VÁZQUEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA



posgrado en ciencias físicas unam

MÉXICO, D.F.

Junio del 2005



posgrado en ciencias físicas unam

m. 345326



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*A los recuerdos de*

*Victoria y Mercedes*

*Al fuerte carácter y contradicciones existenciales de*

**Rodolfo**

conjugada con la artística soledad de mi abuelo

*Jesús*

dieron un significado a mi existencia.

A los momentos de sonrisa y llanto que conjugué con mis hermanas y hermanos:

*Ofelia, Berta, Rodolfo, Mercedes, Alejandra, Marco Antonio, Alma y  
Claudia.*

*A ella*

*Mirar y olvidar, que existió la influencia sobre el despertar del*

*Alba es mentir a la propia mentira, solamente queda la*

*Risa del silencio y de olvido*

*Tamizado por la esperanza de*

*Alabanza al decir adiós a nuestro mundo sin él.*

*Anónimo*

A las grandes amistades de Juan Carlos, Eduardo, Jorge, Pilar, Carlos, Carla, Griselda, Jahel, Víctor, Sinhué, Raúl, José Luis, Alfonso, Jesús, Edilberto y Salustio.

## AGRADECIMIENTOS

Al director de esta tesis, Dr. José Manuel Hernández Alcántara, quien con su amistad, orientación y paciencia en mi lento caminar, pude llegar a concluir esta etapa.

A los sinodales

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Dr. Gerardo Vázquez Fonseca

Dr. Héctor Murrieta Sánchez

Por su valiosas correcciones y observaciones que enriquecieron este trabajo.

Al “jefe” Dr. Héctor Murrieta Sánchez y al Dr. Enrique Camarillo García que me apoyo académicamente durante el tiempo que duro la realización del trabajo de tesis.

Al Ignacio Camarillo García, el amigo “Nacho”, que con su gran ayuda en el crecimiento de cristales logré realizar esta tesis.

Al M. en C. Jesús Armando Lara Velázquez por su apoyo técnico en el crecimiento de cristales.

A la UNAM y en especial al IFUNAM.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I

### MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.

	Página
1.1. Introducción.	07
1.2. Termodinámica del Crecimiento Cristalino.	08
1.2.1. Equilibrio Líquido-Sólido.	09
1.2.2. Coeficiente de Solubilidad	09
1.2.3. Procesos Conservativos y No-Conservativos.	11
1.2.3.1 Técnica Bridgman-Stockbarg.	11
1.2.3.2 Técnica Czochralski.	12
1.2.3.3 Técnica Kiropoulos.	14
1.2.3.4 Fundido por zona	17

## CAPÍTULO II

### CRECIMIENTO POR TÉCNICA CZOCHRALSKI.

	Página
2.1. Introducción.	20
2.2. Técnica Czochralski.	20
2.2.1. Equipo empleado.	21
2.2.2 Condiciones Generales de Crecido Czochralski.	22
2.3 Crecimiento Czochralski: Método de control de pérdida de pesos.	33
2.3.1 Introducción.	33
2.3.2 Método por control de peso del fundente.	34
2.3.3 Volumen del Menisco.	35
2.3.3.1 Ecuación básica de fuerza.	38
2.3.4 Los flujos de convección en el interior del fundente.	43
2.3.5 Interfase sólida-líquida plana, en crecimientos de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Y $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .	49

**Capítulo III**  
**INTERACCIÓN COULOMBIANA Y SPIN-ÓRBITA PARA TRES**  
**ELECTRONES F**

	<b>Página</b>
<b>3.1 Introducción.</b>	51
<b>3.2 Operadores Tensoriales. Cálculo de elementos de matriz reducida</b>	52
<b>3.2.1 Operadores Tensoriales.</b>	52
<b>3.2.2 Elementos de matriz para <math>f^3</math>.</b>	53
<b>3.3 Teoría de niveles de energía para la configuración <math>f^3</math></b>	58
<b>3.3.1 Teoría del ión libre.</b>	58
<b>3.3.2 La aproximación de campo central.</b>	59
<b>3.3.3 Acoplamiento Intermedio para la Interacción Coulombiana.</b>	62
<b>3.3.3.1 Calculo de la parte angular.</b>	62
<b>3.3.3.2 La función de onda radial.</b>	64
<b>3.3.4 Acoplamiento spin-órbita</b>	69
<b>3.3.5 Perturbación del campo cristalino.</b>	73
<b>3.4 Probabilidades de transiciones electrónicas.</b>	75

**CAPÍTULO IV**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

	<b>Página</b>
<b>4.1 Introducción.</b>	81
<b>4.2 Descripción del horno para crecimiento Czochralski.</b>	82
<b>4.3 Obtención experimental.</b>	83
<b>4.4 Espectroscopia del <math>\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}^{3+}</math> y <math>\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}</math>.</b>	90
<b>4.5 El ión <math>\text{Nd}^{3+}</math> en <math>\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}</math> y <math>\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}</math>.</b>	91
<b>4.6 Absorción óptica del BSO.</b>	95
<b>4.7 Fotoluminiscencia del BSO.</b>	99
<b>4.8 Determinación de los parámetros de Judd-Ofelt.</b>	105
<b>Discusión de resultado.</b>	113
<b>Conclusiones.</b>	115
<b>Apéndice.</b>	116
<b>Bibliografía.</b>	144

## Introducción

Para lograr mayores avances tecnológicos en electro-óptica, los compuestos cristalinos que absorben y emiten las diferentes longitudes de onda, en la región óptica, deben ser sinterizados y estudiados para optimizarlos. Para ello, es necesario crecer cristales en cuyas redes cristalinas al ser introducidos iones de naturaleza diferente a los iones que constituyen tal red, alteren su campo cristalino y tal modificación genere respuestas más favorables de transmisión y emisión óptica.

El primer paso es diseñar métodos de obtención de cristales, por ello en el Capítulo I se describen brevemente algunas de las técnicas de crecimiento cristalinos más conocidas. De todos ellos, en esta tesis, se empleó una variante de la técnica Czochralski, el de control de pérdida de pesos, en el Capítulo II se describen los fundamentos de esta técnica.

El segundo paso es describir la absorción y emisión de iones de tierras raras, para nuestro caso el  $\text{Nd}^{3+}$ , en los óxidos metálicos  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{20}$ . En el Capítulo III se presentan las bases teóricas que describen las interacciones Coulombiana y Spin-Órbita en iones  $f^{3+}$  y las bases de la teoría del modelo Judd-Ofelt también son presentadas.

En el tercer paso, Capítulo IV, se presentan los resultados experimentales de la emisión y absorción de  $\text{Nd}^{3+}$ , así como el cálculo de los parámetros Judd-Ofelt que permiten determinar la calidad láser de los cristales  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{20}:\text{Nd}^{3+}$ .

# CAPÍTULO I

## Métodos de Crecimiento de Cristales.

### 1.1. Introducción.

Los cristales crecidos de manera artificial están jugando un papel importante en la investigación del estado sólido. Un notable ejemplo donde la investigación de cristales permitió comprender una parte fundamental del estado sólido, fue la conductividad eléctrica de semiconductores, hecho importante en el desarrollo de la Electrónica.

Ejemplos de esta creciente aplicación tecnológica de los sólidos cristalinos son: la estabilización de frecuencias en elementos piezoeléctricos, los detectores de radiación, los láseres y máseres y por ello se está demandando nuevos cristales.

Más aplicaciones específicas se enlistan a continuación:

1. Transistores: Si, Ge, GaAs.
2. Diodos Túnel, diodos paramétricos, por ejemplo: GaAs.
3. Filtros sintonizadores, Ytrio-Hierro "garnet"
4. Láser de  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ , Rubí, GaAs, InP, InSb, InAs, Ga(AsP).
5. Detectores de radiación ionizante, KCl, Si, GaAs, NaI impurificado con Talio, Ge con Li, BaSr, Niobatos y Germantos y Sulfatos de Bi.
6. Amplificadores ultrasónicos, a partir de CdS
7. Rectificadores: Si y Ge.
8. Láseres de oscilación paramétrica, moduladores de Laser, generadores armónicos: KDP,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaSrNbO}_3$ ,  $\text{BaNaNbO}_3$ .
9. Dispositivos electroluminicentes: GaP, GaAs, Ga(AsP). Etc.

De aquí, el interés de crear métodos adecuados para la obtención y el estudio de cristales.

Los métodos de crecimiento de cristales más comunes se encuentran resumidos a continuación:

#### A. Sólido-Sólido

1. Deformación por calentamiento
2. Desvitrificación
3. Cambio de fase polimórfico



## B. Líquido-Sólido

### 1. Conservativos

- a) Solidificación direccional (Bridgman-Stocbarger)
- b) Semilla enfriada (Kyropoulos)
- c) Jalado (Czochralski)

### 2. No conservativos

- a) Por zona (horizontal, vertical, zona flotante, crecimiento en pedestal)
- b) Verneuil (fusión por flama, plasma, arco)

## C. Gas-Sólido

### 1. Sublimación-condensación

### 2. Sputtering

Para este trabajo, la ruta de interés es:

Mono-componente → Líquido-sólido → Conservativo → Czochralski.

## 1.2. Termodinámica del Crecimiento Líquido-sólido.

Para el crecimiento de un cristal se debe conocer:

- a) La fase estable del sólido,
- b) La solubilidad o la constante de equilibrio involucrada en la formación.
- c) La solubilidad de otras componentes en la fase sólida estable.

Para el crecimiento de cristales mono-componentes, solo a) y b) son relevantes.

Para que una fase sólida cristalice, por lo general se debe efectuar bajo equilibrio termodinámico de presión y temperatura. Aunque existen casos que pueden ocurrir cristalizaciones bajo condiciones meta-estables.

Solamente se mencionarán los crecimientos que se realizan bajo un equilibrio termodinámico.

### 1.2.1. Equilibrio Líquido- Sólido

Durante el crecimiento líquido-sólido, la dependencia del punto de fusión con la presión juega un papel fundamental durante el proceso de equilibrio.

Es conocido que durante el proceso de fundido tanto la entropía (S) como el calor de fusión (H), aumentan a causa de ser un proceso endotérmico. Si  $\Delta S > 0$  en el proceso de fundido, el calor de fusión también es positivo,  $\Delta H > 0$ . Por eso, la energía libre de Gibbs,  $\Delta G = 0$ , y la temperatura

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

con H la entalpía, T la temperatura de equilibrio (punto de fusión). Como  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son funciones del tiempo a presión constante, se concluye que el punto de fusión es único para una presión dada.

Esta afirmación es solo válida en las transiciones de primer orden. Por ello, en una fase sólido-líquido en equilibrio el punto de fusión será constante.

Una superficie sólida no puede elevar su temperatura por arriba de su temperatura de fusión (sobrecalentamiento) sin fundirse, pero es más fácil producir un líquido más puro a muchos grados por debajo de su temperatura de congelamiento (sobreenfriamiento), sin congelarse. Sin embargo, en la presencia de una semilla, un muy ligero sobreenfriamiento provoca crecimiento. Por consiguiente para lograr un crecimiento cristalino a partir de una fase líquido-sólido, será fundamental la realización de un sobreenfriamiento.

### 1.2.2. Coeficiente de Solubilidad

Un hecho importante para el equilibrio durante el crecimiento en la interfase líquido-sólido es la solubilidad de las impurezas en el sólido.

El coeficiente de solubilidad o de distribución se comporta diferente en crecimientos de muchas componentes que en crecimientos de una sola componente.

En los crecimientos monocomponentes [1, 2], se puede definir el coeficiente de solubilidad de la componente como:

$$K_0 = a_s / a_l$$

Donde  $a_l$  es la actividad en el líquido y  $a_s$  la actividad en el sólido y se miden en equilibrio. La actividad de una componente está relacionada con la fracción molar ( $\chi_i$ ),  $a_i = \gamma_i \chi_i$ , siendo  $\gamma$  el coeficiente de actividad.

En soluciones diluidas  $K_0$  se puede expresar,

$$K_0 = C_s/C_l = \chi_s/\chi_l$$

Siendo  $C_s$  y  $C_l$  las concentraciones sólido y líquido en la interfase, respectivamente.

Usualmente se ha observado que a velocidades bajas de crecimiento, el coeficiente efectivo de solubilidad  $K_{ef.}$  tiende a  $K_0$ , por ello:

$$K_{ef.} = C'_s/C'_l$$

$C'_s$  y  $C'_l$  son las concentraciones en las dos fases.

El valor de  $K_{ef.}$  depende de la razón de crecimiento, de la constante de difusión y del ancho de capa de la difusión.

Para  $K_0 > 0$ ,  $C_s > C_l$  se tendrá que la concentración de impurezas disminuirá en la región cercana del crecimiento. Por lo tanto, cuando el fundente es rico en impurezas en la zona cercana del crecido, la difusión de ellas será hacia el cristal.

Si  $K_0 < 0$ , la difusión de la impureza será efectuada en una zona lejana a la del crecimiento.

Determinar la concentración de impurezas en la zona cercana al crecimiento es una tarea difícil, es más conveniente el empleo de  $K_{ef.}$  Logrando esto cuando  $C_s \cong C'_s$ , es decir  $K_{ef.} \rightarrow K_0$  cuando  $C_l \rightarrow C'_l$ .

El ancho de la capa de difusión depende de la viscosidad del fundente y del grado de agitación y por consiguiente  $K_{ef.}$  dependerá de la velocidad de agitación, mientras que la razón de cristalización dependerá de la dirección cristalográfica, siempre que la energía libre dependa de la orientación. Cuando la razón de crecimiento es limitada por el proceso de difusión, el perfil de concentración a través de la capa de difusión y el espesor de la misma deberá ser diferente en fases de crecido a distintas razones.

Por lo tanto  $C'_l$  en la interfase será diferente en fases de no igual orientación y  $K_{ef.}$  dependerá de la orientación cristalográfica. Cuando  $K_{ef.}$  es independiente de la velocidad de agitación, de la dirección cristalográfica y de la razón de crecimiento, el sistema se puede considerar muy cercano al equilibrio, tal que  $K_{ef.} = K_0$ . Sorprendentemente la situación anterior es alcanzada, en muchos sistemas, cuando se tiene razones de crecimiento bastante altas.

El valor de  $K_0$  depende fuertemente de la concentración de otras impurezas en el sistema. Las impurezas entran al cristal de manera intersticial o sustitucionalmente. Para

entrar sustitucionalmente, el radio iónico o atómico debe ser aproximadamente igual al radio del elemento que desplazará.

Si el radio de la impureza es del orden al  $\pm 15\%$  del radio del que será desplazado, la sustitución será fácil y si la carga del átomo desplazante y desplazado es igual,  $K_0$  tendrá un valor muy próximo a la unidad. Si la carga no es la misma la sustitución es más complicada.

Si las impurezas entran a la red de manera intersticial, la incorporación será diferente.

### **1.2.3. Procesos Conservativos y No-Conservativos.**

La manera en que se efectúe el enfriamiento de la interfase sólido-líquido, en el proceso de crecido, influirá drásticamente en la concentración de impurezas en el cristal.

Los procesos de crecimiento, pueden ser conservativo y el no-conservativo.

En el conservativo durante el proceso de crecimiento, a la fase sólida ó líquida no se agrega o pierde material.

En el proceso no-conservativo se puede agregar a la fase líquida (fundente), material o se puede quitar material del fundente por otros procesos diferentes al enfriado.

Entre los procesos de crecimiento conservativos se encuentran varios procesos por “enfriado-normal”, siendo los más característicos:

- a) Bridgman-Stockbager.
- b) Czochralski o técnica de tirado del cristal.
- c) Kiropoulos

Y un proceso representativo de los no-conservativos es:

- a) Fundido por zona

Estos métodos se caracterizan porque el volumen total es líquido al inicio del crecimiento y el cristal se va formando al ir solidificando la fase líquida. Para ello, es fundamental que la interfase líquido-sólido se mueva a través del fundido de forma controlada.

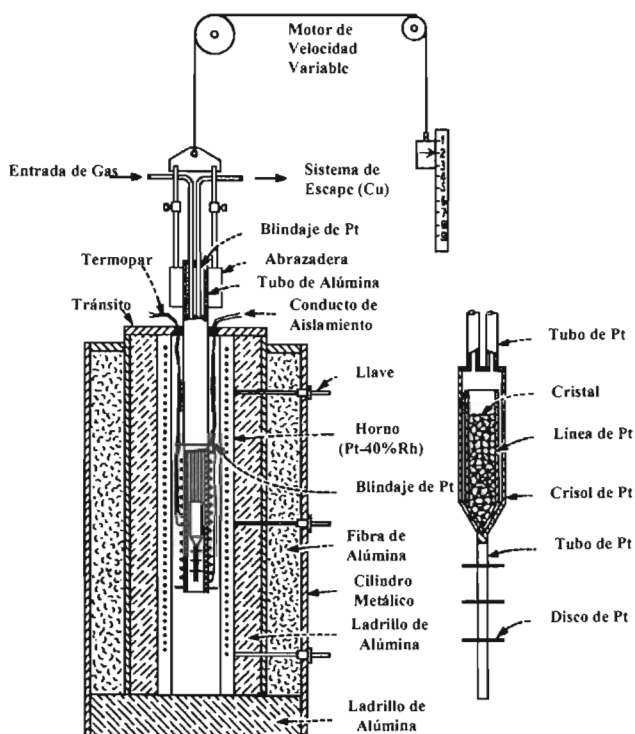
En este proceso la distribución de impurezas en el cristal puede ser fácilmente predicho.

#### **1.2.3.1 Técnica Bridgman-Stockbager.**

En esencia, está técnica consiste en producir nucleación en una interfase sólida-líquida al llevarla a través de un gradiente de temperatura de cristalización. El material a cristalizar es contenido en un crisol cilíndrico, el cual es bajando a través de un

gradiente de temperatura, de forma tal, que el enfriamiento ocurre primeramente en la punta del crisol, ver Fig.1.1.

Por ello la interfase sólido-líquido se mueve a lo largo del fundente. Siendo usualmente un monocristal formado en la punta del crisol o en caso contrario se origina una nucleación de varios cristalitas cuando se genera un rápido crecido de la interfase. En ocasiones se coloca la semilla en la punta del crisol para que sirva como punto de nucleación.



**Fig.1.1. Esquema de una crecedora tipo Bridgman-Stockbarger.**

### 1.2.3.2 Técnica Czochralski.

En esta técnica el fundente está contenido en un crisol. El calentamiento se realiza de forma isotérmica y además existe un gradiente que debe ser negativo por arriba del fundente. Ver Fig.1.2. Una semilla es puesta en contacto con la interfase del fundente y una fracción de ella se funde.

De forma tal que al jalar ligeramente hacia arriba y si el perfil de temperaturas es adecuado, se establecerá una interfase sólido-líquido ligeramente por arriba del nivel del bulto del fundente.

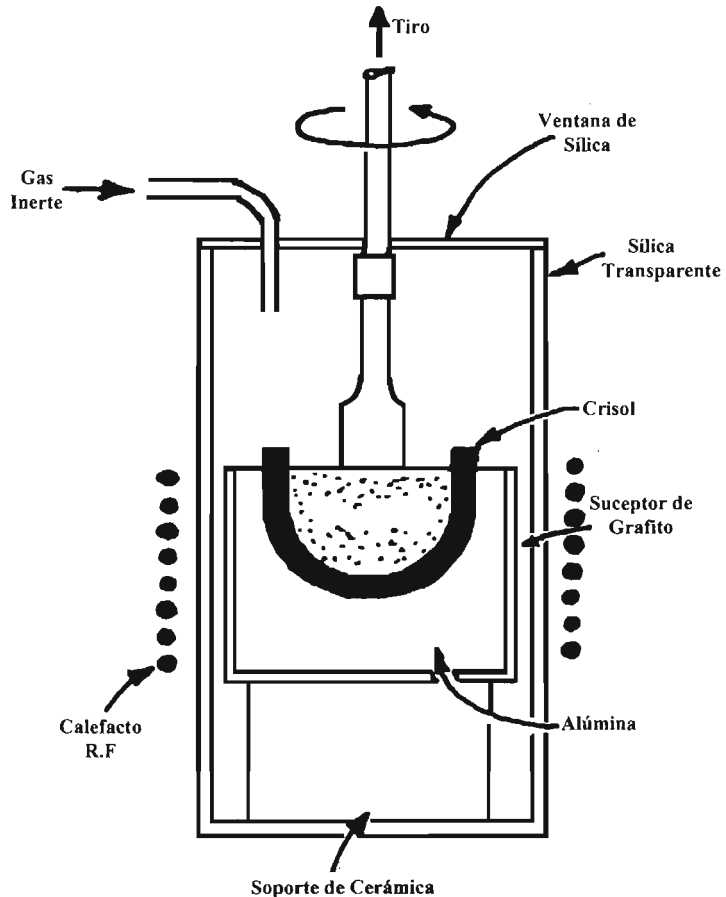


Fig.1.2. Esquema para crecimiento Czochralski.

Establecido el contacto se procede con un jalado convenido de la semilla durante varias horas.

Es necesario mencionar que muy a menudo, además del tirado, la semilla se rota a una velocidad angular uniforme.

Como en el presente trabajo se empleó esta técnica, en el siguiente capítulo se presentarán más detalles.

### 1.2.3.3 Técnica Kiropoulos.

Consiste en la introducción de una semilla en un fundente contenido en un crisol. El perfil de temperaturas es tal que el crecimiento se efectúa solamente en la interfase fundente-semilla. Por ello, por lo general, la semilla es enfriada así como el fundente en su totalidad, mientras que un gradiente de temperatura es mantenido, ver fig1.3.

Si las condiciones son favorables, el fundente es completamente cristalizado y por lo tanto se obtiene un monocristal.

En los métodos conservativos, la distribución de impurezas es descrito por la ecuación, ver [3],

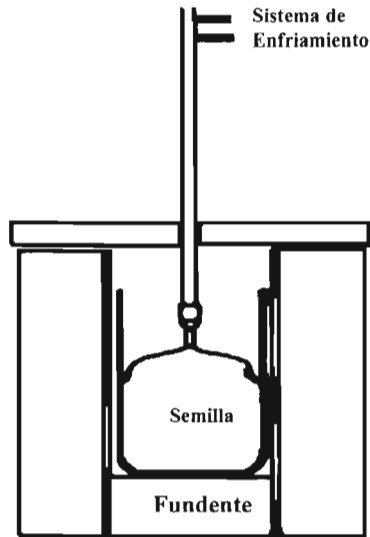
$$\frac{d(\ln \chi_i)}{d(\ln N_i)} = K_0 - 1 \quad 1.1$$

$\chi_i$  es la fracción atómica de la impureza en el fundente,  $N_i$  es el total de impureza contenida en el fundente y  $K_0$  es la constante de solubilidad en equilibrio.

Experimentalmente se ha observado que la ecuación 1.1 es adecuada para todo crecimiento conservativo pero es difícil de aplicar cuando el enfriamiento se efectúa de manera no convencional. En este tipo de enfriamiento no se puede conocer que fracción de fundente quedó en fase líquido después de haberse solidificado una región dada. Aún en enfriamiento convencional en el método Kiropoulos es usual que no se conozca que fracción se solidificó cuando una región dada se cristalizó. La ecuación 1.1 tiene aplicación más adecuada en Bridgman y Czochralski debido a que la fracción de solidificación en cualquier tiempo, durante el crecimiento, puede ser determinada por consideraciones geométricas sencillas.

Pfann en 1952, ver [4,5,6], presentó la distribución de impurezas en el sólido, durante un enfriamiento, en función de la fracción solidificada para diferentes valores de  $K_{ef}$ ,

Ver Fig.1.4.



**Fig.1.3. Crecimiento Kiropoulos.**

Ella fue obtenida por la ecuación,

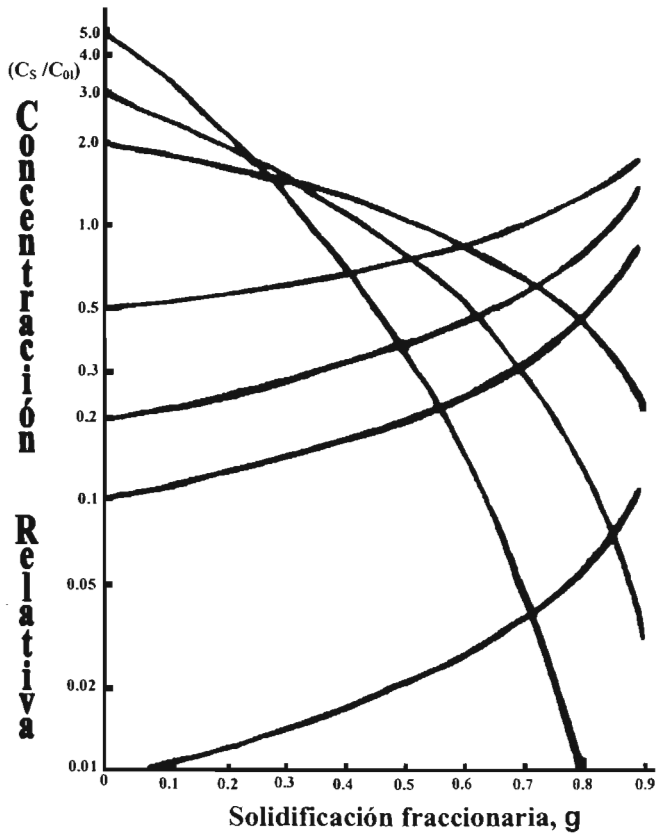
$$C_s = K_0 C_{0l} (1-g)^{K_0-1} \quad 1.2$$

Válida si  $K_{ef} \cong K_0$ ,  $C_s$  es la concentración de impurezas en el sólido,  $C_{0l}$  es la concentración inicial de impurezas en el fundente y  $g$  es la fracción solidificada.

Bajo la hipótesis de que la densidad del sólido y líquido son iguales y por la sustitución de la concentración por la concentración atómica, la Ec.1.2, puede ser derivada de la ecuación diferencial 1.1.

Cuando exista pérdida de masa del fundente, a causa de la evaporación, se dirá que el sistema es no conservativo.





**Fig.1.4. Distribución de impurezas en un sólido durante un proceso de enfriado conservativo, como función de la solidificación fraccionaria.**

### 1.2.3.4. Fundido por zona.

Un ejemplo característico de sistema no conservativo es el método creado por Pfann en 1952, el “fundido por zona”; este método es a menudo empleado para purificación y crecimiento de monocristales. En Fig.1.5a, se esquematiza un proceso de fundido por zona horizontal, en un recipiente se contiene al material y el perfil de temperatura es diseñado de forma que se genere una zona angosta de fundido.

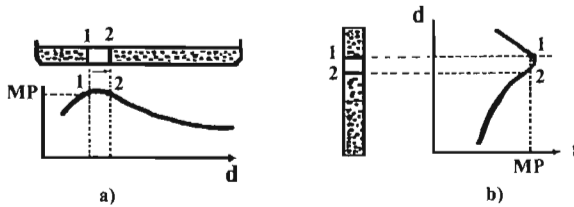


Fig.1.5. Crecimiento de fundido por zona

Cuando la zona angosta se mueve lentamente a lo largo de todo el contenido con el fin de obtener una buena purificación o en algunos casos una distribución homogénea de la impureza. Si se desea obtener un monocristal por esta técnica se coloca una semilla en el extremo del recipiente, cuidando que la temperatura sea adecuada para no fundir completa la semilla, Fig. 5a

Otra técnica no conservativa es la denominada Zona de Flotación [7-9]. Tiene la ventaja de poder efectuarse sin la necesidad de confinar al material en un crisol que puede introducir impurezas no deseadas. Por lo tanto, la zona fundida será mantenida en flotación por tensión superficial, ver Fig.1.5b.

Si la zona de fundido se mantiene fija en el espacio y el bloque por fundir es empujado a esta zona mientras que el cristal crecido es jalado fuera de la zona, el diámetro del cristal dependerá de la razón existe en la velocidad de empujado y la velocidad de tiro, ver Fig.1.5b. A este método se le conoce como crecimiento por pedestal o por empujado, el cual puede se considerado como una variante de método de jalado o zona de flotación.

La distribución de impurezas en procesos no conservativos está dado [3], por:

$$\frac{d(\ln \chi_1)}{d(\ln N_1)} + \left[ \frac{\chi_{sm} - \chi_{sf}}{\chi_1} \right] \left( \frac{dN_{sm}}{dN_1} \right) = K_0 - 1$$

$\chi_{sm}$  es la fracción molar de impurezas en el sólido fundido y en la interfase líquida-sólida,  $\chi_{sf}$  es la fracción molar de la impureza en el sólido congelado en la interfase enfriada,  $N_l$  es el número total de moles en la fase líquida y  $N_{sm}$  es el número total de moles en el sólido fundido.

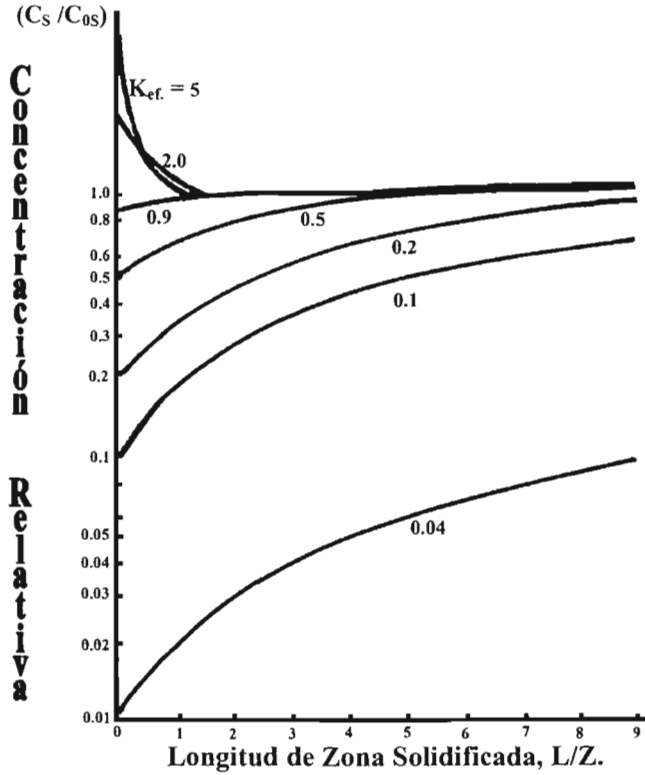


Fig.1.6. Distribución de impurezas en un sólido, enfriamiento no conservativo por fundido por zona como función de la longitud de zona solidificada, para varias constantes de distribución.

En la técnica fundido por zona, donde el cristal y el lingote fundido son del mismo diámetro, en 1966 Pfann demostró [9], que la concentración de impurezas en cualquier punto que se encuentre después de la zona purificada es dada por:

$$C_s = C_{0(s)} \left[ 1 - (1 - K_0) e^{\left[ -K_0 \left( \frac{L}{Z} \right) \right]} \right] \quad 1.3$$

$C_{\alpha(s)}$  es la concentración inicial en el lingote,  $L$  es la distancia recorrida por la zona y  $Z$  es su longitud.

Para la obtención de Ec 1.3, se supone que la densidad del líquido y del sólido son iguales.

En la figura.1.6, se muestra la gráfica que corresponde a la Ec.1.3, donde se supone  $K_{ef} \cong K_0$ .

Al comparar Fig.1.4 con Fig.1.6, se observa que difiere la distribución de impurezas que se obtiene en los procesos conservativos y en los no-conservativos. En el conservativo, después del enfriado, el contenido de impurezas es menor (sí  $K_{ef} < 1$ ), que el no-conservativo.

## CAPÍTULO II

### Crecimiento por Técnica Czochralski.

#### 2.1. Introducción.

Uno de los métodos de mayor uso comercial es probablemente el crecimiento a partir de la fase líquido-sólido. Cuando se desea obtener crecimientos cristalinos donde es básico el enfriado controlado, se emplea el crecimiento por fase líquido-sólido.

Algunas de las causas que impiden la aplicación de las técnicas sustentadas en la fase líquido-sólido son:

- a) El material sufre descomposición química antes de llegar al punto de fusión
- b) Se origina su sublimación antes de alcanzar el punto de fusión.
- c) El punto de fusión sea tan alto que la técnica experimental se complique.
- d) Las condiciones de crecimiento no son adecuadas a la introducción de impurezas al crecimiento.

De las técnicas líquido-sólido que fueron descritas brevemente en capítulo anterior, solamente se describirá la de Czochralski, que es la que se emplea en este trabajo.

#### 2.2. Técnica Czochralski.

En 1917 Czochralski [10], dio origen al método de crecimiento de cristales que lleva su nombre. Logrando el crecimiento de metales de bajo punto de fusión (estaño, zinc y plomo).

La técnica consiste en poner en contacto una semilla cristalina con la interfase líquido-sólido, de forma tal, que después de varias horas se obtiene un cristal de varios centímetros de largo y ancho.

Para lograr un crecimiento óptimo, el método debe cumplir con los siguientes requisitos:

- 1) El cristal y sus impurezas deben constituir un fundente congruente y no deben sufrir descomposiciones químicas.
- 2) El fundente no debe reaccionar con las paredes de su contenedor, crisol, así como tampoco con el medio ambiente. Para evitar esto último, a menudo se emplea una atmósfera inerte.
- 3) La temperatura del fundido de las componentes debe ser menor a la del cristal.
- 4) Es fundamental establecer una relación entre la razón de tiro y el gradiente de temperatura en el fundente.

Para un buen control durante el crecimiento Czochralski la técnica debe permitir la observación directa de la semilla y el crecimiento cristalino ya que la experiencia visual facilita establecer condiciones satisfactorias que conduzcan a cristales de buena calidad.

### 2.2.1. Equipo empleado.

Para la implementación de la técnica Czochralski se necesita básicamente el siguiente equipo:

- i) Medios que permitan calentar el material por crecer hasta su punto de fusión, así como medidores de temperatura del fundente y del gradiente.
- ii) Contenedor del fundente
- iii) Medios de sujeción, rotación y jalado de la semilla.
- iv) Controlador de la atmósfera bajo la que se crece, si el medio no es aire.

Para lograr que se alcance el punto de fusión se emplea, por lo general, un calentador por radiofrecuencia (rf) o una resistencia eléctrica. Una frecuencia comúnmente empleada es la de 450KHz y una potencia de 5KW, con ella se logra calentar un crisol de cuarzo, 50 cm<sup>3</sup>.

Una frecuencia similar es suficiente para fundir compuestos inorgánicos contenidos en crisoles metálicos, pero se necesitan más de 20KW para fundir un granate de ytrio-aluminio (punto de fusión ~1900°C), contenido en un crisol de iridio de tamaño similar. Los materiales más empleados en la fabricación de crisoles son la sílica vítrea, grafito y metales nobles. La sílica no se acopla al campo de las radiofrecuencias, así que se tiene que emplear contenedor de grafito. Si el fundente es conductor una vez que sea calentado el contenedor, se acopla a la rf; si no lo es, el contenedor deberá calentar al fundente durante todo el experimento. Por ello los crisoles de grafito son los más empleados. Para prevenir la oxidación de crisol y su contenedor, se sumergen en una atmósfera inerte, también para este fin, se emplea un cilindro de sílica vítrea y además tiene la ventaja que permite ver al cristal durante su crecimiento.

El intervalo de buen uso en el que se puede emplear un crisol de SiO<sub>2</sub> es de alrededor de 1000°C, por ello, silicio y germanio pueden ser crecidos en un crisol de sílica.

Los crisoles de grafito se acoplan al campo rf y son muy útiles a temperaturas elevadas, por arriba de 2500°C.

Los crisoles hechos de metales nobles tienen tres buenas ventajas: se acoplan convenientemente al campo rf, químicamente son muy inertes y tienen un alto intervalo, en temperatura, de uso:

Pt	hasta 1500°C	empleado en atmósferas oxidantes y reducidas
Pt-20%Ir	1700°C	empleado en atmósferas oxidantes y reducidas
Ir	2100°C	algo volátil- severamente entre 1000-1500°C a causa de la formación de óxido volátil.

Rubin y Van Uiter en 1966, ver [11], incrementaron la vida de los crisoles de Ir por el rociado a la flama de  $ZrO_2$  en sus paredes externas.

El sistema de jalado del cristal debe producir un movimiento constante hacia arriba y además generar, sin vibración, agitación rotacional del fundente. El diseño deberá permitir la colocación manual de la semilla a un nivel donde se desee dar inicio al crecimiento.

Las velocidades de crecimiento varían según el tipo de compuesto, las más comunes van de entre 0.5 a 1.0 cm por hora y la velocidad de agitación son de unas cuantas decenas de revoluciones por minuto. Jalados lentos son algunas veces útiles para la obtención de materiales difíciles de crecer. Unos cuantos centímetros por hora son requeridos para crecer sistemas policomponentes, mientras que velocidades altas de jalado se emplean en la creación de dendritas.

### **2.2.2 Condiciones Generales de Crecido Czochralski.**

La base del método consiste en lograr un balance en la velocidad de tiro y las condiciones de temperatura, que permiten la realización del proceso donde la semilla esté en contacto con el fundente, de forma tal que se obtenga un cristal “cilíndrico recto”. Las imperfecciones tales como las dislocaciones y policristalinidad son generadas, muy a menudo durante el crecimiento, por los remanentes del crecido, así es muy importante iniciar con una semilla altamente simétrica.

Los gradientes de temperatura a través del diámetro del crisol en la región cercana a la semilla y el gradiente de temperatura normal a la interfase de crecimiento son de vital importancia para la forma y perfección del cristal [12], en esta referencia Rhodes discute el efecto de los parámetros que intervienen en la obtención del cristal.

El gradiente de temperatura normal a la interfase de crecimiento está controlado por:

#### I) Arreglo del calefactor.

En el calentamiento por rf, es importante la forma que se le da al alambre de calefacción, así como la posición del crisol dentro del enrollado, el material por crecer, el diámetro del crisol y el susceptor.

En el calentamiento por resistencia eléctrica, se debe tener en cuenta la geometría del elemento resistivo y la posición del crisol en el calefactor.

#### II) Pérdidas de calor al medio ambiente.

Causado por la cercanía del crisol al extremo del enrollado rf o al extremo del horno, a la temperatura más baja en el laboratorio, al tamaño del crisol, a la conductividad térmica del cristal, a la eficiencia del contacto térmico del sujetador al resto de la crecedora, a la emisividad de la superficie fundida, la reflectancia de las paredes del horno y la trayectoria óptica del horno la cual determina la pérdida por radiación.

#### III) Profundidad del fundente en el crisol.

Este hecho muy a menudo no es considerado. Cuando el crisol es parcialmente llenado, las paredes del crisol que están por arriba del fundente pueden servir como un postcalentador.

#### IV) La velocidad de tiro y el calor latente de fusión.

La rotación del cristal durante su crecido tiene dos finalidades, lograr una uniformidad promedio en la simetría radial de la temperatura del medio, así como lograr una buena distribución de impurezas en el fundente. Además, cuando existe el problema de la reacción del fundente con las paredes del crisol, en algunos casos se disminuye tal efecto por la rotación conjunta de la semilla y el crisol a la misma velocidad.

Carreuthers y Nassau, ver [13], observaron regiones dentro del fundente (celdas), que se mezclan entre sí muy poco y que esta formación de celdas se generan bajo ciertas condiciones de rotación de semilla y crisol. Un pobre mezclado, de este tipo, puede explicar la inesperada distribución de impurezas en el crecimiento cristalino.

Al poner en contacto la semilla con el fundente, se debe considerar que este último debe estar a una temperatura ligeramente mayor a la del punto de fusión. Una fracción de la semilla se fundirá y esto asegurará que el crecimiento inicie en una superficie limpia. Dando inicio el crecido cuando la temperatura del fundente se disminuye por el decremento de la potencia.



La realización de un buen contacto depende de la experiencia del experimentador.

Realizado el contacto adecuadamente entre la semilla y el fundente, se da inicio al jalado.

El diámetro del cristal dependerá fuertemente del control térmico del horno. Para concluir con el crecido se aumenta la temperatura del fundente o la rapidez del jalado del cristal, siendo preferible esta última.

Para evitar imperfecciones del cristal es necesario evitar cambios rápidos de su diámetro. Un control en la temperatura del horno de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  es suficiente para la etapa inicial de jalado, mientras que cambios de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  es suficiente para obtener cristales con alto grado de simetría.

En 1958 Slichter y Burton [14], mostraron que fluctuaciones de  $1^{\circ}\text{C}$  cerca de la interfase puede generar cambios de 1.8 mm/s en la razón de crecido.

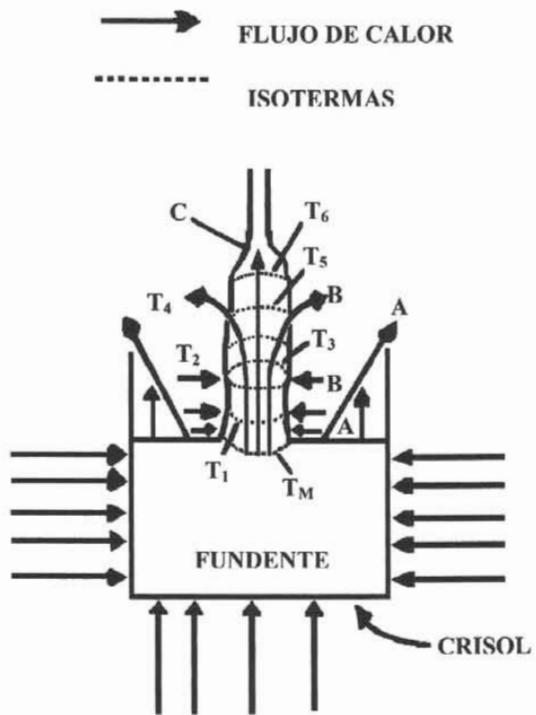
Si se considera que el flujo de calor es esencialmente en la dirección del crecimiento (x) y el flujo radial es despreciable, se cumple

$$\frac{dT}{dx}=k \quad \text{y} \quad \frac{dT}{dr}=0 \quad 2.1$$

donde T es la temperatura, x la medida a lo largo del crecimiento, r es la dirección radial y k es una constante. Por lo tanto, el calor será transmitido del fundente al crisol y disipado por conducción a lo largo del cristal a la varilla de jalado y por radiación por las paredes del crisol hacia el medio circundante. La velocidad de disipación de calor determinará la máxima velocidad de crecimiento permitido. Cuando se logra crecer de manera controlada la interfase no cambia, por lo tanto la velocidad de tiro será igual a la velocidad de crecimiento.

En la práctica  $dT/dr$  no es despreciable, se ha observado en situaciones donde se realizó un calentamiento del crisol por rf, sin un precalentamiento de él, que las pérdidas de calor a través del crisol son severas.

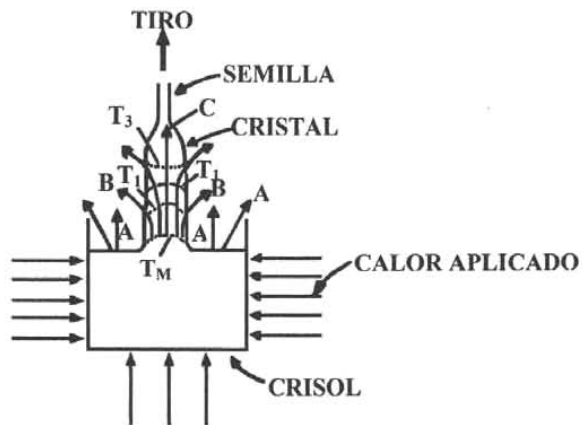
En el caso de crecimientos por calentamiento rf y precalentamiento o crecimientos por calentamiento por resistencia eléctrica, si el crisol es colocado dentro del horno correctamente diseñado, la pérdida de calor por radiación del crecimiento cristalino puede ser disminuida de manera importante. En las Figs.2.1a y 2.1b, se presentan las tres direcciones básicas por donde se pierde calor.



**Fig.2.1a Direcciones principales por donde se pierde calor**

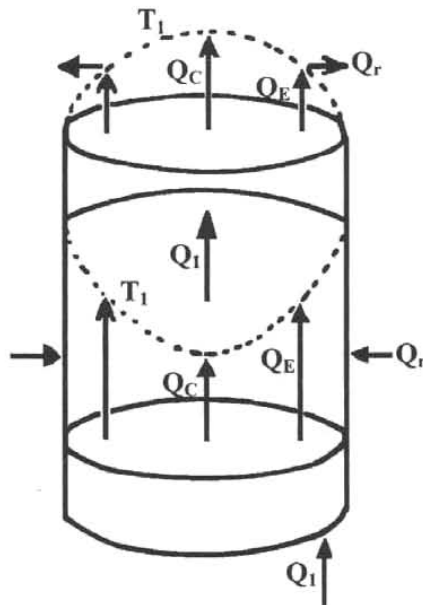
A es el calor perdido a través de la interfase líquido-sólido y es perdido principalmente por radiación.

B es el calor perdido por las paredes del cristal y es causado también por radiación y



**Fig.2.1b Direcciones principales por donde se pierde calor**

C es el calor perdido a lo largo del crisol y es transmitido por conducción. La geometría de la isoterma, (concavidad o convexidad de la interfase), dependerá de la manera en que fluyan las tres anteriores.



**Fig. 2.2. Esquema del flujo de calor por varias partes del cristal en una región muy cercana a la interfase de crecimiento.**

En la Fig.2.2, se esquematiza el flujo de calor por varias partes del diámetro del cristal en una región muy cercana a la interfase de crecimiento.

Sea  $Q_1$  el calor que proviene de la interfase y entra al cristal, supóngase que es el mismo a lo largo del cuerpo del cristal.

Si  $Q_r$  es el flujo radial de calor, la dirección de él dependerá de la magnitud de los flujos  $Q_c$  y  $Q_e$ , donde  $Q_c$  es el flujo de calor que se transmite por el centro (eje del cristal) del cristal y  $Q_e$  es el calor que fluye sobre las caras paralelas del crecimiento. Por lo tanto, si  $Q_c > Q_e$ ,  $Q_r$  fluirá del eje del cristal hacia las paredes del crisol, de forma que la isoterma  $T_1$  y la interfase serán cóncavas. Por lo contrario  $Q_c < Q_e$ ,  $Q_r$  irá de las paredes del crisol al eje del cristal y por ello  $T_1$  y la interfase será convexa.

Si  $Q_c = Q_e$  implica que  $Q_f$  será cero y la interfase será una superficie plana. El papel del postcalentamiento en el control de la forma de la interfase es el control de  $Q_e$ .

Consideremos con mas detalle el flujo  $Q_1$ , él se puede expresar como

$$Q_1 = Q_L + Q_M \quad 2.2$$

$Q_L$  es el calor latente de cristalización, y  $Q_M$  es el calor que fluye del fundente, ellos a su vez se pueden expresar de la manera siguiente:

$$Q_L = A\rho_s L \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad 2.3$$

$A$  es el área externa del cristal,  $\rho_s$  es la densidad del cristal,  $L$  la longitud del cristal y  $dx/dt$  es la velocidad de crecimiento.

$$Q_M = AK_f \left( \frac{dT}{dx_f} \right) \quad 2.4$$

$K_f$  es la conductividad térmica del líquido o fundente (si no hay convección) y  $dT/dx_f$  es el gradiente térmico en el fundente.  $Q_1$  es también el flujo de calor hacia abajo del cristal, y está dado por la ecuación:

$$Q_1 = AK_s \left( \frac{dT}{dx_s} \right) \quad 2.5$$

$K_s$  es la conductividad térmica del cristal y  $dT/dx_s$  es el gradiente térmico en el cristal.

La Ec. 2.2, adquiere la forma

$$AK_s \left( \frac{dT}{dx_s} \right) = A\rho_s L \left( \frac{dx}{dt} \right) + AK_f \left( \frac{dT}{dx_f} \right) \quad 2.6$$

o

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{1}{\rho_s L} \right) \left[ K_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_s - K_f \left( \frac{dT}{dx} \right)_f \right] \quad 2.7$$

Si la velocidad de tiro es mayor que  $dx/dt$ , por Ec.2.7, el cristal será jalado del fundente. Si es menor que el dado por Ec.2.7, la sección transversal del cristal tenderá a aumentar.

Si consideramos [12],

$$Q_1 = Q_p - Q_G \quad 2.8$$

donde  $Q_P$  es el calor por la interfase y  $Q_G$  es el calor ganado por el sistema, el área del cristal estará inversamente relacionada a la razón de jalado y se incrementará por un decremento en  $Q_1$ .

Conforme a la Ec. 2.7, si  $dT/dx_L$  tiende a cero, se tendrá que  $dx/dt$  será máxima, y por lo tanto

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\max.} = \left(\frac{1}{\rho_s L}\right) K_s \left(\frac{dT}{dx}\right)_s \quad 2.9$$

Si  $dT/dx_L < 0$  el líquido sufrirá un sobreenfriamiento y se generará un crecimiento dendrítico.

Para la obtención de altos gradientes de temperatura en el sólido, se introducen de manera intencional grandes salidas de calor del crecimiento cristalino, como son un sistema de enfriamiento por circulación de agua a través de la varilla de jalado a la cual va sujeta la semilla. Observándose que altas velocidades de crecido no son adecuadas, ya que los cristales obtenidos bajo tales condiciones tienen un alto grado de imperfección.

En 1958 Slichter y Burton, ver [14], realizaron un estudio sobre la distribución de temperaturas en crecimientos de germanio y obtuvieron,

$$k \left(\frac{d^2 T}{dx^2}\right) - V_x \frac{dT}{dx} = 0 \quad 2.10$$

$k$  es el coeficiente de difusión de calor,  $k = K/\rho_l C_p$ ,  $K$  es la conductividad térmica,  $C_p$  la capacidad calorífica a presión constante,  $\rho_l$  la densidad del líquido y  $V_x$  la velocidades de crecimiento. La Ec. 2.10 fue obtenida bajo la suposición de que el diámetro de rotación es grande y el gradiente de temperatura despreciable.

Sí además de considerar la transferencia en la interfase del crecimiento, se toma en cuenta el transporte de soluto, se tendrá una mayor dificultad para la comprensión del transporte real del calor.

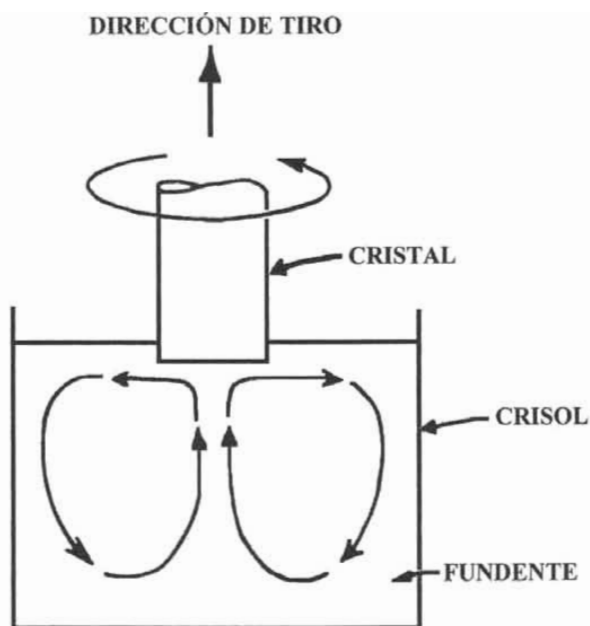
Billiny en 1955, Wilcox en 1965, y Reed en 1967, [15, 16, 17], discutieron la influencia del calor radiado en el crecimiento, logrando derivar expresiones de transferencia de calor, para procesos de crecimiento, donde la radiación de calor es importante.

Para obtener cristales de alta calidad es necesario contar con un sistema que permita una razón de crecimiento bajo, estabilidad térmica, cambios en el gradiente de temperatura que originen cambios adecuados en la velocidad de crecido, para ello, será fundamental tener un control óptimo de temperatura.

Además de los factores mencionados anteriormente, existe un otro tipo de variación en la temperatura del fundente; la convección térmica no uniforme. Este efecto fue estudiado por Muller en 1964 y por Wilcox en 1965, al crecer  $\text{CaF}_2$  [16 y 18]. En 1965 Hurler registró fluctuaciones de temperatura en el fundente y los analizó en términos de la circulación del fluido.

Wilcox y Fulmer, mostraron que tales fluctuaciones térmicas disminuían a menudo que se aleja de la interfase del crecimiento. La magnitud de las fluctuaciones se incrementa cuando la temperatura de crecido se incrementa, se incrementa cuando el gradiente de temperatura en el fundente se incrementa, y también se incrementa con el aumento del gradiente de temperatura por arriba del fundente. Por consiguiente, cambios de temperatura en el fundente en la zona cercana a la interfase sólido-líquido, provocan cambios en la velocidad de crecido y estos cambios generan que la distribución de impurezas no sea uniforme.

Las fluctuaciones térmicas causadas por flujos de conducción no uniforme se ilustran en la Fig.2.3., que se presenta a continuación,



**Fig.2.3. Fluctuaciones térmicas por flujos de conducción no uniforme**

Se observa que las corrientes de convección tienden a incrementarse cerca de las paredes del crisol y caen cerca del centro del fundente.

Generándose apreciables convecciones cuando la diferencia de temperaturas ( $\Delta T_L$ ) entre la parte superior e inferior del fundente es grande. Pudiéndose imaginar estos flujos convectivos como originados por una sucesión de pequeños volúmenes de líquido  $v_1, v_2, v_3, \dots$ , ver Fig.2.4, que tienden a subir a la superficie y entrar en contacto con ella, se enfriarán al ceder de manera radiativa su calor al medio ambiente, la rapidez con que se enfrían dependerá del gradiente de temperatura que exista por encima del fundente.



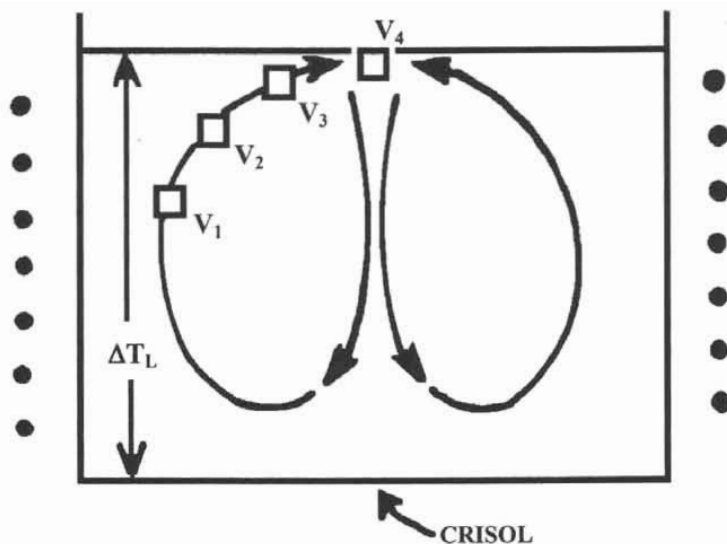


Fig. 2.4. Representación de flujos convectivos

Cuando el volumen es enfriado tal que la densidad es grande, se hunde y es remplazado por otro volumen de líquido. Por ello, si se logra reducir o eliminar el gradiente de temperatura en y sobre del fundente y previniendo chimeneas, etc, se logrará reducir estas fluctuaciones termales.

Otra manera de reducir estas fluctuaciones es agitar el fundente lo suficientemente violento, de forma tal que dicha agitación elimine las fluctuaciones azarasas de la temperatura.

Sin embargo, Wilcox y Fullmer demostraron que las velocidades de agitación empleadas comúnmente no eliminan las convecciones, por lo que tuvieron que alterar los alrededores térmicos mediante diseños especiales de hornos, observando que un precalentamiento es la mejor manera de solucionar este problema.

La convección irregular puede dar lugar a la formación de bandas paralelas a la cara del crecimiento, y si a este fenómeno se le conjuga con el problema de sobre enfriado, se dará origen al crecimiento dendrítico.

Por lo tanto, en crecimientos donde la convección irregular y sobre enfriado son problemáticos, el control sobre el gradiente térmico puede resultar ineficiente durante el crecido. Sin embargo, sí el sistema es arreglado de manera que la región superior del

fundente está mas caliente que la región inferior, la convección no tendrá lugar sin hacer caso la magnitud del gradiente de temperatura.

Cuando la formación de bandas es un problema se debería considerar como alternativa el método de Bridgman-Stockbarg.

### **2.3. Crecimiento Czochralski: Método de control de pérdida de pesos.**

#### **2.3.1 Introducción.**

El método de control de la pérdida de peso fue patentado por Livison [19], en 1959 y Rummel [20], en 1966. Sin embargo las características de su equipo no fueron satisfactorias para las condiciones requeridas en la obtención de cristales semiconductores del grupo III de la tabla periódica de los elementos químicos.

Bardsley y colaboradores [21-23], fueron los pioneros en el logro de la optimización del método de control de pérdida peso para el crecimiento cristalino de materiales semiconductores.

Presentaron un estudio amplio del proceso de crecido, llegando a establecer expresiones analíticas que predicen la evolución del crecimiento en función de los parámetros físicos relevantes en el proceso (altura del menisco, radio del cristal y ángulo de contacto).

Con base en el trabajo de Bardsley, Hurlle y colaboradores [23, 24], extendieron el análisis del proceso de crecimiento al considerar un facto importante, la temperatura en la interfase sólido-liquido, logrando establecer funciones de transferencia entre los diferentes parámetros relevantes en la obtención de monocristales. Estos autores diseñaron equipo que les permitió controlar de manera analógica la pérdida de peso del fundente y por consiguiente lograron un crecimiento automático. Obtuvieron buenos resultados al crecer monocristales de germanio.

En 1986, H. Johansen [25], en contraste con los trabajos clásicos de Badsley presentó un estudio teórico más general. Obtuvo una expresión exacta de la altura del menisco en función del radio del cristal, del ángulo de contacto y la altura del menisco.

En 1993 Hirata y colaboradores [26] desarrollaron una simulación del crecimiento Czochralski, demostrando que la forma geométrica de la interfase cristal-fundente juega un papel fundamental en la obtención de cristales de alta calidad. Donde la forma de la interfase está directamente relacionada con el fenómeno de convección generado al interior del fundente.

Basándose en los resultados de Hirata, Santos y colaboradores [26, 27], en 1994 lograron obtener buenos resultados al crecer  $\text{LiNbO}_3$  (LN),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) y  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO).

Y en 1997, Jeong y colaboradores [28] realizaron un estudio analítico para poder entender el efecto que generan varias condiciones de operación en la geometría de la interfase sólido-líquido, en el proceso Czochralski. Lograron derivar expresiones algebraicas que predicen el grado de concavidad o convexidad de la interfase en función de las condiciones de operación.

Para la obtención de crecimientos cristalinos se han creado sistemas digitales para controlar automáticamente la pérdida de peso del fundente [18-31]. En estos sistemas se emplea una balanza digital y las decisiones de control son efectuadas por un programa de cómputo.

### **2.3.2 Método por control de peso del fundente.**

Un cristal de buena calidad será aquel que esté libre de defectos estructurales y tenga una distribución uniforme de impurezas. Para lograr tener un cristal con estas características se debe contar con un método especial, y el adecuado para ello es el de crecimiento por control de diámetro o pérdida de peso.

Este método difiere del tradicional método de Czochralski en que en el primero se tiene un estricto control de la razón de pérdida de peso del fundente. Mediante él se han logrado crecer cristales semiconductores y óxidos, entre ellos están noebatos y sallinitas, por ejemplo el  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Para lograr adecuadas razones de pérdida peso, varios autores han desarrolladas técnicas experimentales, sustentadas en modelos matemáticos, que han permitido identificar, cuantificar y optimizar los parámetros físicos que tienen una mayor acción durante el proceso de crecido, siendo estos:

- i) el volumen del menisco
- ii) velocidad de tiro o jalado
- iii) tensión superficial
- iv) flujos de convección al el interior del fundente.
- v) velocidad angular que se imprime a la semilla y
- vi) flujos de calor por la interfase líquida-sólida.

Dada la cantidad de factores físicos que participan en el proceso de crecimiento, es una tarea muy complicada obtener relaciones analíticas entre los parámetros físicos que influyen en el proceso de crecimiento por pérdidas de peso.

Existe una basta cantidad de investigaciones que presentan resultados cualitativos y cuantitativos acerca de las relaciones entre los parámetros anteriores.

A continuación solamente se presenta de manera detallada el estudio analítico del factor volumen del menisco, y de manera breve otro factor importante: convecciones en el interior del fundente, que han realizado varios autores, con el fin de entender como afectan estos parámetros físicos al crecimiento cristalino.

### **2.3.3. Volumen del Menisco.**

La forma del cristal está determinada por la geometría del menisco generado cuando la semilla cristalina hace contacto con el material fundido. Como el proceso está fundamentalmente gobernado por el movimiento relativo del tiro y la solidificación, y como la sensibilidad a las fluctuaciones de las condiciones experimentales es muy grande, el método Czochralski necesita ser continuamente supervisado.

Se han creado numerosos sistemas automáticos para el control de la forma del cristal, muchos de ellos emplean métodos de monitoreo óptico tales como detección infrarroja de la brillantez del anillo del menisco [32], reflexión por parte del menisco de un haz láser [33], y observación de la imagen de la interfase de crecimiento por T.V [34, 35] o por arreglos de exploración de rayos X [36]. Estas técnicas de observación óptica proporcionan una observación relativamente directa del estado de cristalización, y los datos registrados pueden ser aprovechados en el mejoramiento de procesos de control.

Existe una segunda clase de amplia aplicación, los sistemas de monitoreo basados en la detección de fuerza donde una balanza es adaptada como registradora del peso del cristal o del peso del fundente [29, 37]. Adaptando el método de pesado a un procedimiento común se asume que la razón de cambio en la fuerza representa la transferencia de masa, de fundente al cristal, en el proceso de crecido. Un diámetro instantáneo del cristal es derivado en las fases de consideraciones de balance de masa [38]. Esto puede ser justificado para el caso especial de un cilindro recto de crecimiento estacionario, cuando la geometría de menisco permanece sin cambios. Sin embargo, para el caso no estacionario, la componente adicional de capilaridad afecta la variación en la fuerza y complica la interpretación de la señal detectada. Este fenómeno fue tratado por Bardsley y colaboradores [21], ellos mostraron que los efectos de

capilaridad son particularmente importantes en materiales que se expanden cuando se solidifican. Al trabajar con germanio, mostraron [22], de manera experimental que la forma de estabilización puede ser cualitativamente mejorada por la estimación de este efecto de estrategias de control.

El clásico trabajo de Bardsley [21], en la base de su teoría, fue limitado al suponer que el crecimiento fue de forma circular recto bajo un régimen muy cercano al régimen estacionario. La importancia práctica del efecto de capilaridad, la cual es muy significativa en velocidades de crecido bajos, implica un desarrollo teórico adicional.

En 1980 H. Johansen [25], derivó la expresión analítica para el volumen del menisco en función del radio del cristal  $R_c$ , del ángulo de contacto  $\theta_L$  del cristal con la superficie del fundente para interfase plana con simetría axial, y la altura del propio menisco  $h$ , ver Fig.2.6.

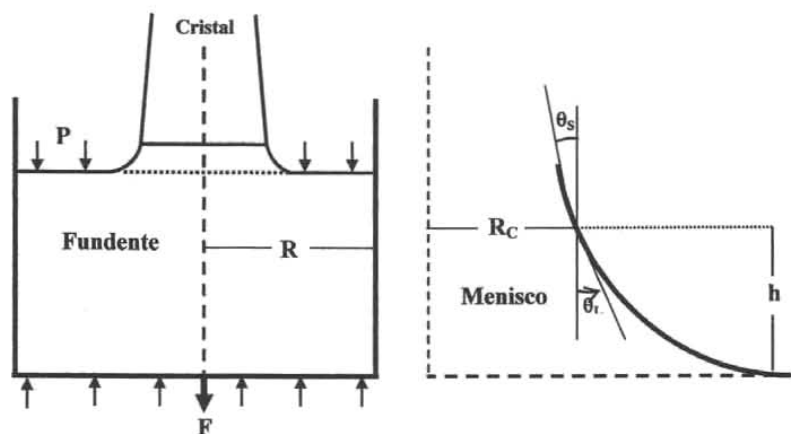


Fig.2.6 Geometría del menisco

Las nuevas relaciones obtenidas le permitieron encontrar de forma analítica las contribuciones que proporciona la capilaridad a la velocidad de cambio en la fuerza.

La forma de un menisco estático por lo general resulta del equilibrio entre la fuerza de gravedad y las fuerzas interfaciales como fue expresado por la fórmula de Laplace-Young. Si los efectos dinámicos que se originan por la rotación del cristal/crisol y por los flujos térmicos de convección en el fundente son ignorados, el perfil del menisco en la configuración de Czochralski está dado por la ecuación de capilaridad de Euler-Laplacé,

$$z(r) = \frac{a^2}{2} \left\{ \left[ \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} \right] + \left[ \frac{z'}{r(1+z'^2)^{1/2}} \right] \right\} \quad 2.11$$

$z$  y  $r$  son las coordenadas vertical y radial, respectivamente. Y  $a$  es la constante de Laplace o longitud de capilaridad, definida como:

$$a = \frac{2\sigma_{LG}}{\rho_L g} \quad 2.12$$

$\sigma_{LG}$  es la tensión superficial líquido/gas,  $\rho_L$  es la densidad del fundente, y  $g$  la aceleración debida a la gravedad.

Si se aplican las condiciones de frontera,  $r(z=h)=R$  y  $r(z=0)=\infty$ , a la Ec.2.11 se obtendrá la relación de  $h$  en función de  $R$  y  $\theta_L$ ,

$$h = h(R, \theta_L) \quad 2.13$$

Si durante el crecimiento la interfase se mantiene plana, la fuerza registrada por la balanza será dada por

$$F = m_L g - \rho_L g h \pi R^2 - 2\pi \sigma_{LG} R \cos \theta_L \quad 2.14$$

El primer término indica la carga estática inicial,  $m_L$  es la masa total del fundente. Los otros dos términos son causados por las fuerzas de contacto del tiro de la interfase sólido/líquido y consiste en una presión hidrodinámica y de la componente vertical de la tensión superficial [21].

Si el crisol es suficientemente amplio para que la superficie del grueso del fundente tenga nivel horizontal bien definido, entonces la mayor parte del volumen es igual al volumen total del fundente menos el volumen del menisco  $V_{men}$ , en consecuencia la fuerza registrada por la balanza también se puede expresar como

$$F = g(m_L - \rho_L V_{men}) \quad 2.15$$

Igualando Ec.2.14 con Ec.2.15 y considerando Ec.2.12, se llega a

$$V_{men} = \pi R^2 h + \pi a^2 R \cos \theta_L \quad 2.16$$

Ahora el objetivo será expresar el volumen del menisco en función de  $h$ ,  $R$  y  $\theta_L$ . La solución de la ecuación, Ec.2.11, no ha sido resuelta de manera exacta, pero se han realizado excelentes aproximaciones numéricas. Una de las más citadas es la debida a Tsvinskii [38]

$$\frac{h}{a} = \left\{ 1 - \sin \theta_L + \left[ \frac{a}{4R} \cos \theta_L \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{a}{4R} \right) \cos \theta_L \quad 2.17$$

La cual describe bastante bien al menisco para valores de  $R$  grandes y da resultados correctos en el límite [39]

$$h(R \rightarrow \infty) = a(1 - \text{sen } \theta_L)^2 \quad 2.18$$

al compararlas con los resultados obtenidos por cálculo numérico [40], se observa una buena aproximación para las dos soluciones anteriores. Además, sobre un amplio rango de parámetros de crecimiento de  $R$  y  $\theta_L$ , el volumen del menisco es expresado por

$$V_{men}(R, \theta) = \pi R^2 a \left\{ 1 - \text{sen } \theta_L + \left[ \frac{a}{4R} \cos \theta_L \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{3}{4} \right) \pi a^2 R \cos \theta_L \quad 2.19$$

### 2.3.3.1 Ecuación básica de fuerza.

Es necesario relacionar la masa con el incremento de volumen del menisco durante crecimiento del cristal. Un cambio infinitesimal en la forma del menisco altera la longitud del cristal y el cambio en dicho incremento es dado por, ver Fig.2.7,

$$dl = dz + dz' - dh \quad 2.20$$

$dz$  y  $dz'$  son los desplazamientos de tiro y caída del nivel del fundente, respectivamente.

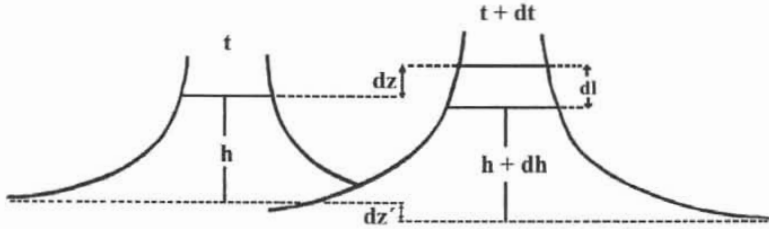


Fig.2.7 Desplazamientos de tiro y caída del nivel del fundente

Si la evaporación del fundente, durante el crecimiento, se considera despreciable, entonces el balance de masa es dado por

$$dm_s = -dm_L - dm_b - dm_{men} \quad 2.21$$

$dm_s$ ,  $dm_L$ ,  $dm_b$ , y  $dm_{men}$  son los cambios en la masa del cristal, del fundente, del grueso del fundente y del menisco, respectivamente.

Si suponemos que el volumen del menisco es un cilindro recto de radio  $r$  y altura  $h$ , empleando la ecuación 2.17, la altura del menisco será

$$H_{men} = \frac{hR}{r} + R \cos \theta_L \quad 2.22$$

y la ecuación 2.21 adquiere la forma

$$\rho_s \pi R^2 dl = \rho_L \pi R_C^2 dz - \rho_L \pi r^2 dH_{men} \quad 2.23$$

$R_C$  es el radio del crisol y  $\rho_s$  es la densidad del cristal y  $\rho_L$  es la densidad del fundente.

Al despejar  $dl$  en Ec.2.23 y sustituir Ec.2.20 resulta

$$dz' = \frac{[\rho R^2 (dz - dh) + r^2 dh_{men}]}{R_C^2 - \rho R^2} \quad 2.24$$

con  $\rho = \frac{\rho_s}{\rho_L}$

Si diferenciamos la Ec.2.15,

$$-dF = -dm_L = g \rho dV_{men} = \rho_L \pi R_C^2 dz' \quad 2.25$$

sustituyendo  $dz'$  de Ec.2.24 en Ec.2.25, se obtiene

$$-dF = g \rho_L \pi \left[ 1 - \rho \left( \frac{R^2}{R_C^2} \right) \right]^{-1} \left[ \rho dz - \rho dh + \left( \frac{r^2}{R^2} \right) dH_{men} \right] \quad 2.26$$

Notándose de esta última ecuación, la diferencial de fuerza consta de dos términos:

- i) La contribución estacionaria generada por el crecimiento del área de la interfase y por el movimiento de jalado.
- ii) Los términos originados por la capilaridad, expresados por parámetros característicos del menisco.

Derivando respecto al tiempo la ecuación 2.25

$$\frac{-dF}{dt} = g \rho_L \pi \left[ 1 - \rho \left( \frac{R^2}{R_C^2} \right) \right]^{-1} \left[ \rho \frac{dz}{dt} - \rho \frac{dh}{dt} + \frac{r^2}{R^2} \left( \frac{dH_{men}}{dt} \right) \right] \quad 2.27$$

Como  $h = h(R, \theta_L)$  y  $H_{men} = H_{men}(R, \theta_L)$ , entonces

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{\partial h}{\partial R} \right)_{\theta} \left( \frac{dR}{dt} \right) + \left( \frac{\partial h}{\partial \theta_L} \right)_{R} \left( \frac{d\theta_L}{dt} \right) \quad 2.28$$

$$\frac{dH_{men}}{dt} = \left( \frac{\partial H_{men}}{\partial R} \right)_{\theta} \left( \frac{dR}{dt} \right) + \left( \frac{\partial H_{men}}{\partial \theta_L} \right)_{R} \left( \frac{d\theta_L}{dt} \right) \quad 2.29$$

De ecuación 2.17 obtenemos que la altura tenga como expresión

$$H_{men} = h \frac{R^2}{r^2} + R \cos \theta_L$$

Realizando las derivadas parciales

$$\left( \frac{\partial H_{men}}{\partial R} \right)_{\theta} = \left( \frac{R}{a} \right)^2 \left( \frac{\partial h}{\partial R} \right)_{\theta} + \frac{2hR}{r^2} + \cos \theta_L \quad 2.30$$



$$\left(\frac{\partial H_{men}}{\partial \theta_L}\right)_R = \left(\frac{R}{r}\right)^2 \left(\frac{\partial h}{\partial \theta_L}\right)_R + R \operatorname{sen} \theta_L \quad 2.31$$

si se sustituyen las ecuaciones, Ec.2.28 y Ec.2.29, en Ec.2.27 con sus respectivas consideraciones de Ec.2.30 y Ec.2.31, y después de varias operaciones algebraicas se obtiene.

$$\begin{aligned} -\frac{dF}{dt} = & A \left\{ \rho \left(\frac{dz}{dt}\right) + \left[ (1-\rho) \left(\frac{\partial h}{\partial R}\right)_\theta + \frac{2h}{R} + \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos \theta_L \right] \left(\frac{dR}{dt}\right) \right\} + \\ & + A \left[ (1-\rho) \left(\frac{\partial h}{\partial \theta_L}\right)_R - \frac{r^2}{R} \operatorname{sen} \theta_L \right] \left(\frac{d\theta_L}{dt}\right) \end{aligned} \quad 2.32$$

$$\text{Con, } A = \rho g \left\{ \pi R^2 \left[ 1 - \rho \left(\frac{R^2}{R_C^2}\right)^{-1} \right] \right\}$$

Si se definen

$$\chi_R(R, \theta_L) = (1-\rho) \left(\frac{\partial h}{\partial R}\right)_\theta + \frac{2h}{R} + \frac{r^2}{R^2} \cos \theta_L \quad 2.33$$

$$\chi_\theta(R, \theta_L) = (1-\rho) \left(\frac{\partial h}{\partial \theta_L}\right)_R - \frac{r^2}{R} \operatorname{sen} \theta_L \quad 2.34$$

la Ec.2.32 adquiere la forma

$$-\frac{dF}{dt} = A \left[ \rho V + \chi_R \left(\frac{dR}{dt}\right) + \chi_\theta r \left(\frac{d\theta}{dt}\right) \right] \quad 2.35$$

$V = \frac{dz}{dt}$  es la velocidad de tiro.

La ecuación 2.35 es la expresión general que describe la dinámica del crecimiento, mientras que las ecuaciones 2.33 y 2.34 están asociadas con las variaciones en el radio y en el ángulo de contacto, respectivamente. Ellos pueden ser determinados completamente en función de  $R$  y  $\theta_L$  a partir de la relación de la altura del menisco. En las figuras 2.8 y 2.9 se muestran la variación de  $\chi_R$  y  $\chi_\theta$  en un intervalo amplio de  $R$  y  $\theta_L$ .

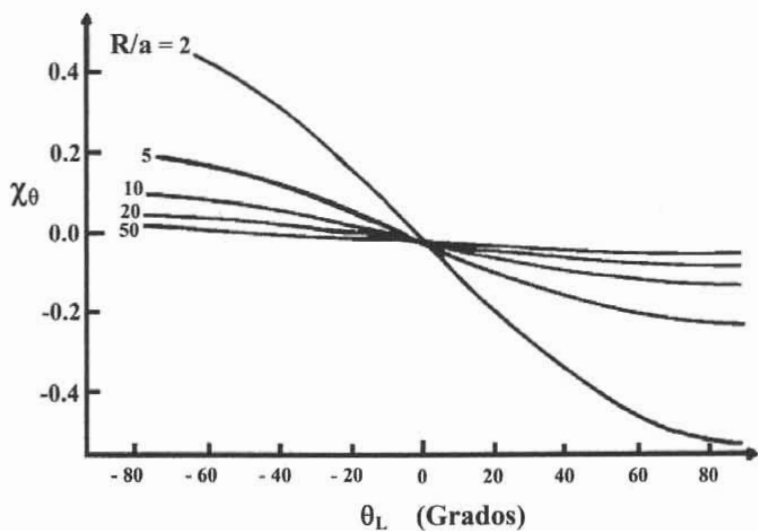


Fig. 2.8 Dependencia de  $\chi_\theta$  en función de  $\chi_L$

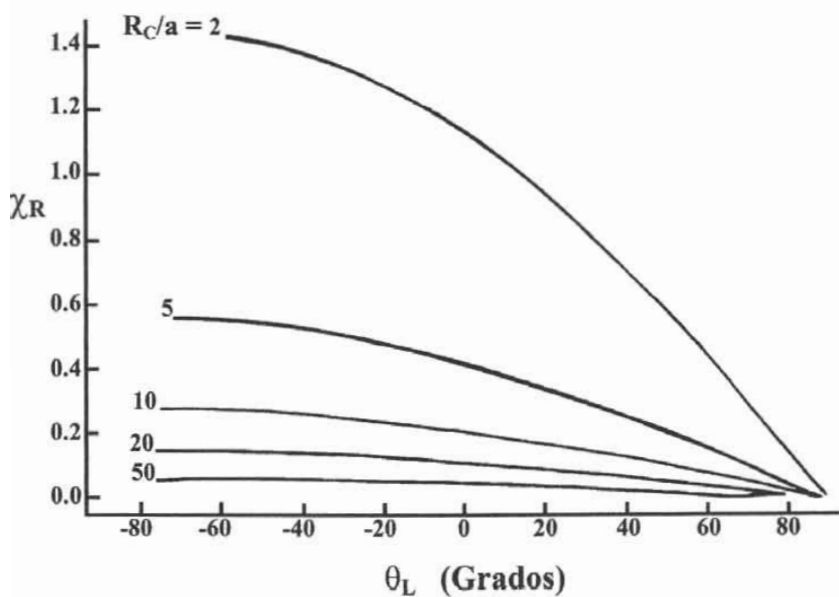


Fig.2.9  $\chi_R$  en función de  $\chi_L$

Se observa que los coeficientes  $\chi_R$  y  $\chi_\theta$  dependen solamente de las constantes  $r$  y  $\rho$ . Mientras que el diámetro del crisol  $R_C$  tiene un efecto trivial y la velocidad de tiro  $V$  es una cantidad que puede ser determinada durante todo el proceso de crecido cristalino y por consiguiente, las razones de cambios dinámico se reducen a la cuantificación de las variaciones durante el proceso de  $R$  y  $\theta_L$ .

Es de importancia central contar con un detector que permita alertar cuando el proceso de crecido cambia de un régimen estacionario a un estado no estacionario. De la ecuación 2.26, se deduce que si se cuenta con una balanza con una sensibilidad capaz de detectar cambios del ángulo de contacto, en principio, será posible detectar las nuevas condiciones en que se efectúa el crecimiento aún antes de haber sucedido un cambio en el radio del cristal. El cambio en el ángulo es el efecto precursor de la fuerza de capilaridad [41, 42, 43] y en realidad es la característica inherente que permite el monitoreo del sistema. Los efectos de capilaridad son representados por el comportamiento de  $\chi_\theta$  representado en la Fig.2.8.

Observándose en las gráficas de la Fig.2.8, una característica interesante, todas las curvas se cruzan en un punto en común muy cercano al origen,  $\theta_L$ . El valor de  $\chi_\theta$  en este punto es pequeño y del orden  $\chi_\theta \sim (\rho - 1)/2$ . Para cristales que son bañados completamente por el fundente (cristales que cumplen con la condición para ser crecidos con geometría cilíndrica recta,  $\theta_L = \theta_L^0 = 0$ ), el efecto generado por el cambio en el ángulo de contacto en régimen estacionario es probablemente no significativo. Mientras que, para velocidades de tiro muy lenta la capilaridad es un factor dominante.

Para materiales que se expanden durante la solidificación se observa que  $\chi_\theta < 0$  en un intervalo amplio para  $R$  y  $\theta_L$ . Por consiguiente, a menos que se diseñe un procesamiento especial de la señal, no se lograra tener éxito en el control de diámetro para velocidades de jalado pequeñas,  $V$ .

Existen materiales que presentan la propiedad de "bañado" incompleto por el fundente con ángulos  $\theta_L^0 \sim 7^\circ - 12^\circ$  [44,45]. Cuando  $\theta_L > 0$ , la situación es en realidad aún más compleja, dado que sustancias con  $\rho_S > \rho_L$  se puede generar fácilmente detección inestable de la señal de pérdida de peso. Para sustancias con  $\rho_S < \rho_L$  y  $\theta_L^0 > 0$ , la parte anómala de la señal puede ser considerable, esta señal fue detectada por Bardsley y colaboradores [22] en crecimientos cristalinos de germanio.

Para estados lejos de régimen estacionario la magnitud de  $\chi_\theta$ , manteniendo  $\theta_L$  fija, disminuye de forma monótona mientras  $R$  aumente. Además, si la  $R/r$  no es muy

grande, el coeficiente aumenta al alejarse el crecimiento de la geometría cilíndrica recta. Por tanto se concluye, el comportamiento complejo de  $\chi_\theta$  y en particular los cambios ocurridos en signo en el perfil de parámetros, frecuentemente se presentan en situaciones reales de tiro, implicando que el término  $\chi_\theta d\theta_L$  afecte de forma nada simple. Esto trae como consecuencia, la especial atención en el diseño de estrategias de control, principalmente en procesos de crecido a bajas velocidades de tiro.

Consideremos ahora los efectos generados por las variaciones del diámetro del cristal, los cuales están determinadas por el coeficiente  $\chi_R$  cuyo comportamiento se presenta en la Fig.2.9. Es  $\chi_R > 0$  para todo el intervalo de los parámetros de crecimiento. Por ello, sus componentes contribuyen de forma tal que siempre es posible una corrección continua.

La razón de densidades no cambia el signo de  $\chi_R$  y no afecta su magnitud apreciablemente. Para radios pequeños,  $R \sim 2r$ , el coeficiente  $\chi_R \sim 1$  si el crecimiento se efectúa muy cerca de régimen estacionario, y el término  $\chi_R dR$  tendrá una contribución importante en la señal total, y la corrección dependerá de su magnitud comparada con el término  $\rho V$ . De la Fig.2.9, se puede observar que  $\chi_R$  disminuye al aumentar  $R$  y  $\theta_L$ . Por lo que un método óptimo de crecido será aquel que emplee un sistema de servo-control con una variedad de factores óptimos.

### 2.3.4 Los flujos de convección en el interior del fundente.

En el método de Czochralski la cristalización es efectuada cuando son jaladas por el cristal capas sucesivas del fundente. Para ello es necesario poner en contacto al cristal con la superficie del material fundido, generándose una interfase líquido-sólido. La diferencia de temperatura entre la pared del crisol y esta interfase producen un flujo de convección (un movimiento incesante del fundente), cuyas líneas de movimiento empiezan de manera ascendente a lo largo de la pared del crisol y para caer después por debajo del cristal. Si al cristal se le proporciona una velocidad de rotación, ella dará origen a una nueva convección, la convección forzada, la cual se desea que este en dirección opuesta a la de la convección libre o "natural". El predominio de una u otra dependen de las condiciones físicas del sistema, pudiéndose afirmar, con cierta aproximación, que en el fundente existe:

- i) convección libre solamente cuando el diámetro del cristal es mucho más pequeño que el del crisol y cuando la velocidad de rotación del cristal es muy lenta, y

ii) existirá convección forzada solamente si la diferencia de temperatura entre la pared del crisol y la interfase sólido-líquido fuese muy pequeña.

En el proceso real de crecido estas condiciones no son cumplidas cabalmente y es observado un flujo de convección muy complejo. Estos flujos son afectados por los parámetros físicos del sistema crisol-fundente-cristal y por lo tanto también su dirección del movimiento, velocidad y sitio donde se origina el flujo resultante de convección.

La convección resultante continuamente “corre” sobre la interfase sólido-líquido y se genera en ella un intercambio de calor, determinando su forma y estabilidad con el tiempo. La estabilidad y la forma de la interfase juegan un papel fundamental en la calidad del cristal formado. Para una buena calidad cristalina será necesario determinar la geometría de la interfase sólido-líquido y por consiguiente las características de flujo de convección resultante que generó la forma de la interfase. Por ello es necesario cuantificar y optimizar los parámetros físicos que intervienen en el proceso de crecimiento.

Un gran número de investigaciones han reportado que para obtener cristales de alta calidad fue necesario crecerlos bajo condiciones que permitan que la interfase sólido-líquido se mantenga plana durante el proceso. Por ejemplo, Zydzik [45] y Miyazawa [46] mostraron que en crecimiento de  $Y_3Al_5O_{12}$  y  $Dy_3Al_5O_{12}$ , con una interfase convexa hacia el fundente, se generaron monocristales con facetas en su parte central. Y que al realizar los crecimientos con interfase plana, dichas facetas desaparecen. La aparición de estas caras, también fueron reportaron en crecimientos de  $MgAl_2O_4$  [47] y  $Gd_3Ga_5O_{12}$  [48-50] al ser crecidos en interfase convexa. Además Brandle [49] demostró que la forma de la interfase afecta el número y sitios de dislocaciones en el cristal. Observando un pequeño número de dislocaciones cuando logró crecer monocristales en interfase plana.

En varios crecimientos de óxidos, obtenidos con crisol de diámetro constante, se han observado cambios drásticos en el aumento de diámetro del cristal inmerso en fundente, cuando se alcanza un diámetro crítico [51-53] Por ejemplo, Cockyne y colaboradores [51] determinaron que el abrupto cambio en la geometría de la interfase, en  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , es causado por la rápida disminución del peso del cristal (debido a que la parte “solidificada” convexa se funde antes de cristalizar) y este refundido es causado por el incremento abrupto de la temperatura en el fundente que se encuentra inmediatamente

por debajo del cristal. Esto último fue observado en crecimientos de  $B_{12}SiO_{20}$ , incluso cuando se intensifica el efecto se provoca que el cristal se desprege del fundente [52,53] En adición a los cambios abruptos en la distribución de temperatura en el fundente, la transición de interfase convexa a plana está acompañada por cambios característicos en el patrón de convección en la superficie del fundente [48,53] Cuando el cristal tiene un diámetro más pequeño a un valor crítico, las líneas de flujo irán de la pared del crisol al cristal. Cuando el cristal alcance el diámetro crítico, se originan ondas asimétricas en dirección opuesta y a lo largo de su borde. Y con un aumento mayor en diámetro, crecen en número y tamaño las ondas y alcanzan la pared del crisol.

Por consiguiente, los cambios notorios en el carácter del flujo de convección en el fundente pueden ser asociados a los cambios realizados para alcanzar el valor crítico en diámetro o a la velocidad de rotación del cristal.

La observación directa del flujo resultante, en un crecimiento real, no es posible y por ello se han realizados simulaciones físicas [49,54-61] o numéricas [62-64] para poder lograr “mirarlo”.

Carruthers fue el pionero en la simulación hidrodinámica [13] del proceso de crecido usando como modelo de fundente una mezcla de agua con glicerol. Empleo un disco metálico como imitador del cristal y al hacerlo girar sobre la mezcla líquida logro determinar el carácter del flujo de convección en función de la velocidad de rotación. Cuando la velocidad de rotación es cero solo existe la convección libre, cuyo flujo es simétricamente axial, sube a lo largo de la pared del crisol y cae después por debajo del cristal, moviéndose de su periferia a su centro. Mientras que al girar al disco simulador la convección forzada creará un flujo de dirección contraria al de la convección libre, del centro a la periferia del cristal.

La velocidad de rotación del cristal es el factor que determinará los límites entre los dos flujos de convección. Para velocidades altas, toda la parte superior del volumen del “fundente” es ocupada por el flujo de convección forzada. Shiroki [55] estudio detalladamente el comportamiento de los flujos de convección en función de la velocidad de rotación y la viscosidad del líquido.

Kobayashi y Langlois [63,64] determinaron, por simulación numérica, la relación entre el flujo de convección y la distribución de temperatura en el fundente, y por lo tanto, la dependencia de la interfase sólido-líquido de la velocidad de rotación ó del diámetro del cristal. Llegándose a la conclusión: La interfase sólido-líquido plana es la óptima para crecimientos monocristalinos por el método Czochralski, y es obtenida cuando en la

región que esta debajo del cristal hay un flujo ascendente de convección forzada, el cual viaja del centro a la periferia de la sección transversal del cristal.

Creándose dicha superficie plana solo a determinada velocidad de rotación crítica del cristal, es decir, con un cristal con diámetro crítico cuando la velocidad de rotación es constante.

Se han realizado estudios en varios crecimientos de óxidos metálicos,  $Y_3Al_5O_{11}$  [45],  $Dy_3Al_5O_{12}$  [46],  $MgAl_2O_4$  [47],  $Gd_3Ga_5O_{12}$  [48, 50,51],  $Pb_5Ge_3O_{11}$  [66],  $TeO_2$  [67] y  $Bi_{12}SiO_{20}$  [52,53]. Y se determino la velocidad de rotación, para diferentes diámetros de cristal, que se necesito para mantener la interfase sólido-líquido plana. En base a los datos obtenidos, la relación entre la velocidad de rotación y algunos parámetros del sistema fueron propuestos por Brice y Carruthers [52 y 65]. Sin embargo, estas relaciones son solo válidas para las condiciones y fundentes empleados.

Relaciones más generales referentes a la velocidad de rotación crítica son obtenidas por simulación física o simulación numérica. Tales relaciones son usualmente correlaciones entre números adimensionales que caracterizan a la distribución de temperatura y los flujos de convección. Estos números son:

i) número de Prandtl,  $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$

ii) número de Reynolds,  $Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$

iii) número de Grashof,  $Gr = \frac{g\beta(\Delta T)(h_L)^3}{\nu^2}$

iv) número de Marangoni,  $Ma = \frac{\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \Delta T (R_C - r)}{\alpha \mu}$

v) número de Biot,  $H = \frac{\varepsilon \sigma T (R_C - r)}{k_L \Delta T}$

vi) número de Nusselt,  $Nu = \frac{h_s r}{k_s}$

vii) número de Pláçet,  $Pe = \frac{\nu r}{\alpha}$

viii) radio y profundidad del crisol,  $R = \frac{r}{R_C}$ ,  $H_L = \frac{h_L}{R_C}$

$g$  es la aceleración debida a la gravedad,  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica,  $v$  la velocidad de tiro,  $\Delta T$  es la diferencia en temperatura entre el cristal y el crisol,  $h_L$  es el espesor del fundente,  $h_S$  es el coeficiente de transferencia convectiva de calor en el cristal,  $\nu$  la viscosidad cinemática del fundente,  $r$  es el radio del cristal,  $\omega$  la velocidad de rotación del cristal,  $\alpha$  la difusividad térmica,  $\mu$  el coeficiente de viscosidad,  $\gamma$  la tensión superficial,  $\epsilon$  la emisividad,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $T_m$  el punto de fusión,  $R_C$  el radio del crisol, y  $k_L$  y  $k_S$  la conductividad térmica del líquido y sólido, respectivamente.

Estas cantidades permiten clasificar los flujos en varios tipos de fundentes [68,69]. Si el flujo es causado por variación de temperatura, los números de Grashof y de Maragoni son definidos. El número de Grashof es una medida del flujo originado por fuerzas de flotación, y el número de Maragoni es la medida de tensión superficial causada por flujos. Si se genera flujos forzados por rotación del cristal y/o por rotación del crisol, el número de Reynolds será el importante en estos tipos de flujos.

Mientras que el campo de temperatura en el fundente será caracterizado mediante los números de Prandtl y el de Biot. El primero es una medida de la importancia relativa de la transferencia de calor por conducción y por convección, y el número de Biot es la de la disipación de calor de la superficie libre del fundente. Encontrar la relación general entre todos estos factores es una tarea bastante compleja. Y por lo general las correlaciones presentadas en la literatura son usualmente relaciones entre los números de Reynolds y el de Grashof. En tabla 1, se presentan las correlaciones propuestas por varios autores. Las diferencias entre estas relaciones pueden ser debidas al hecho de que cada una de ellas fue investigada en diferentes y muy angostos intervalos de los valores de  $Re$  y  $Gr$ .

Donde  $d$  es el diámetro del cristal medida en cm,  $D$  es el diámetro del crisol en cm,  $\nu$  es medida en  $cm^2.s^{-1}$ , la gravedad en  $m.s^{-2}$ ,  $\beta$  en  $^{\circ}C^{-1}$ ,  $\Delta T$  en  $^{\circ}C$  y la velocidad crítica  $\omega$  en  $rad.s^{-1}$ .

En 1988, Nicolov y colaboradores [70,71] realizaron una simulación física que les permitió encontrar una correlación más general que las presentadas en tabla 1, la cual, es válida en un intervalo lo suficientemente amplio de parámetros que determinan las propiedades hidrodinámicas y los mencionados números adimensionales en toda clase de óxidos metálicos. Nikolov [70] realizó la simulación para todas las posibles combinaciones de los diferentes parámetros que intervienen en el proceso, tamaños de



crisol, alturas de fundente, etc. Cada experimento fue realizado con valores preestablecidos de  $g$ ,  $r$ ,  $R_c$ ,  $\beta$ ,  $\Delta T$ ,  $v$ ,  $h_L$ . Observó el patrón de convección y midió el flujo descendente,  $W_d$ , a lo largo del eje del cristal.

Relación propuesta y referencia.	Intervalo de validez	Relaciones de transformación	Rotación crítica Vs. Parámetros del sistema
$Re_{crit} = \pi \rho D^2 \omega / 2 \eta = 1400$ [49]	$Gr = (1.5-2.1) \times 10^9$ $Re = (1.0-2.6) \times 10^4$	$Re_{crit} = \omega_{crit} / \nu = 22400$	$\omega_{crit} = 22400 \nu d^{-2.0}$
$Gr = Re^2$ [68]	$Gr \sim 10^9$ $Re \sim 10^4$	$Re_{crit} = 0.1125 Gr^{0.5}$	$\omega_{crit} = 0.1125 (g \beta \Delta T)^{0.5} D^{1.5} d^{-2.0}$
$Gr_g / Re^{2.5} = 0.1$ [64]	$Gr = 10^8 - 10^{10}$ $Re = 10^4 - 10^5$	$Re_{crit} = 4.35 Gr^{0.4}$	$\omega_{crit} = 4.35 (g \beta \Delta T)^{0.4} \nu^{0.2} d^{0.8}$
$Re = 0.007 Gr^{0.72}$ [59]	$Gr = (2 - 10) \times 10^8$ $Re = (0.4 - 4.0) \times 10^4$	$Re_{crit} = 0.0062 Gr^{0.72}$	$\omega_{crit} = 0.0062 (g \beta \Delta T)^{0.72} D^{2.6} \nu^{-0.44} d^{-2.0}$
$Re_{crit} = 2 \pi r^2 \omega / 60 \nu = 320$ [61]	$Gr = 5 \times 10^6$ $Re = (0.1 - 2.0) \times 10^3$	$Re_{crit} = 1300$	$\omega_{crit} = 1300 \nu d^{-2.0}$

**Tabla 1. Relaciones entre la rotación crítica del cristal y los parámetros del sistema crisol-fundente-cristal, obtenidas por diferentes investigadores.**

De acuerdo a Carruthers [72] y Nicolov [70], los óxidos metálicos presentan un patrón de convección libre inestable para valores críticos de Grashof del mismo orden de magnitud ( $Gr > 7 \times 10^3$  y  $Gr \sim 4 \times 10^3$ , respectivamente). Donde los periodos de fluctuación de la velocidad de flujo dependen del  $Gr_{crit}$ , y del diámetro del crisol.

La convección es forzada y está caracterizada por tres factores, i) la distancia del cristal, medida a lo largo del eje del crisol, al cual se origina el flujo de convección por debajo del mismo; ii) la distancia, del centro del cristal a la pared del crisol, alcanzada por el flujo; y iii) la velocidad del flujo. Kobayashi y Arizumi [73,74] conjuntamente determinaron que el flujo de convección forzada consta de tres componentes la axial, radial y azimutal. El valor de la velocidad en cada punto del fundente depende del número de Reynolds y de las coordenadas. El valor de la componente axial se incrementa continuamente a lo largo del flujo cima de cero a un valor máximo después de alcanzar la capa límite que esta por debajo del cristal. La velocidad axial media fue

determinada por la división del flujo cima entre el tiempo promedio requerido para trazar el movimiento ascendente de una partícula a lo largo del eje del flujo para cubrir la distancia correspondiente al flujo cima.

Por el hecho de que los flujos de convección libre y forzada tienen direcciones opuestas, implica que para la formación de interfase plana la convección forzada que corre por debajo del cristal deberá tener un flujo ascendente igual a la velocidad del flujo descendente de la convección libre, es decir, la condición que determina la forma deseada de la interfase sólido-líquido será  $w_i = w_d$ .

La velocidad crítica puede también ser calculada por la simulación física donde tanto la convección libre y la forzada estén presentes de manera simultánea, es decir cuando el flujo resultante de la interacción entre las dos convecciones, se anulen.

### **2.3.5 Interfase sólido-líquido plana, en crecimientos de $B_{12}GeO_{20}$ y $B_4Ge_3O_{12}$ .**

Berkowski y colaboradores [75] lograron establecer las condiciones necesarias para que la interfase sólido-líquido, en crecimientos cristalinos de  $B_{12}GeO_{20}$  y  $B_4Ge_3O_{12}$ , fuese plana. Primeramente el radio del crisol fue fijado y mantenido constante durante todo el proceso, ello se logró con un dispositivo que controlaba de manera continua el peso del fundente contenido en el crisol. Emplearon dos crisoles de Platino con diámetros de 34 y 52 mm y alturas de 36 y 54 mm, respectivamente. En el primer crisol el diámetro del cristal fue de 14.3 mm y en el segundo de 22.1 mm, por lo tanto todo el proceso fue realizado con  $(r/R)=0.42$  constante. Los cristales fueron tirados con una velocidad de 6 mm/h, mediante una semilla orientada en dirección cristalográfica  $\langle 111 \rangle$ . La posición del crisol respecto al calefactor fue elegida de forma tal que el fundente que se encuentra en la superficie y cerca de la pared del crisol estuviese a la temperatura mayor. Ya que este hecho hace que las condiciones experimentales sean bastante cercanas a las condiciones en que se realizó la simulación con la solución agua-glicerol. La determinación de la velocidad de rotación crítica  $\omega_{crit}$  fue de la manera siguiente: Después de que se tuvo el radio deseado, el crecimiento se mantuvo a una velocidad de rotación preestablecida hasta que una altura definida del fundente fue alcanzada en el crisol. Alcanzado tal nivel, el cristal es rápidamente despejado del fundente y la forma de la interfase es observada por un sistema óptico. Si la interfase resulta ser convexa, el cristal es sumergido en el fundente y se aumenta la velocidad de rotación de 1 a 2 rpm, y después de un tiempo suficiente para la estabilización del nuevo régimen, se despega nuevamente el cristal del fundente para observar la nueva geometría de la interfase. Esta

operación se repite el número de veces que sea necesario para obtener la interfase plana. Y por consiguiente la  $\omega_{crit.}$  será el promedio que resulte de los experimentos que sean realizados bajo las mismas condiciones. La altura de la capa del fundente, después de haber logrado la interfase plana, fue calculada por la medida de la pérdida de peso registrada por la balanza. Al lograr la interfase plana, procedieron a medir el gradiente de temperatura en el fundente. Para ello se colocaron termopares a diferentes profundidades en el fundente. Para eliminar las corrientes de inducción se empleó un filtro R-C.

En base a lo mencionado anteriormente, se implementaron procedimientos propios de crecimiento de nuestros cristales y actualmente se sigue investigando las mejores condiciones para obtener cristales con mejor estructura cristalina.

## CAPÍTULO III

### Interacción Coulombiana y Spin-Órbita para tres electrones f

#### 3.1. Introducción.

Las tierras raras, también conocidas como lantanidos, despertaron bastante interés desde la década de los 50's hasta nuestros días, por que sus iones se usan como emisores láser. Son 14 elementos del Lantano ( $Z = 57$ ) al Ytrio ( $Z = 70$ ). Estrictamente hablando, el Lantano por lo general no es considerado en la discusión de las propiedades del grupo de las tierras raras.

El grupo de las tierras raras se va generando conforme la capa electrónica 4f se va llenando. La mayoría de estos elementos tiene dicha capa muy en su interior, lo que causa que el momento angular asociado sea altamente localizado. Esta localización genera que las tierras raras tengan una estructura electrónica tal que al ser introducidas en una red cristalina, dé origen a propiedades físicas interesantes. Por lo que su comportamiento es de gran interés para físicos, químicos y metalurgistas.

En realidad el nombre de tierras raras es un nombre histórico, ya que en la actualidad se sabe que su abundancia es comparable con elementos tales como la plata, estaño, mercurio y tungsteno.

Las tierras raras son divididas en dos grupos, las ligeras (La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu) y las pesadas (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), los cuales presentan propiedades marcadamente diferentes. El Ce presenta un comportamiento distinto a las demás tierras raras y frecuentemente es estudiado en forma separada. El Pr tiene un estado natural radiactivo de vida media relativamente corta y existen pocos estudios sobre él. Es importante mencionar que los elementos escandio ( $Z = 21$ ) e ytrio ( $Z = 39$ ), son a menudo considerados en la discusión de las tierras raras, ya que ambos tienen una configuración electrónica similar a las tierras raras pesadas. El Sc e Y, poseen un solo electrón-d en el interior de una capa-s cerrada.

Un espectro de absorción de un ion de tierras en un cristal se caracteriza por una serie de líneas agudas en su mayoría intensas. En este capítulo se presenta en la sección 3.3 la teoría relacionada con las energías asociadas a los picos de estos espectros. En la sección 3.4 se discute los aspectos teóricos relacionados con las intensidades de estos picos dentro de la teoría de Judd-Ofelt. En ambos desarrollos es necesario el uso de operadores tensoriales para el cálculo de elementos de matriz reducida por lo que en la sección 3.2 se presentan estos aspectos.

## 3.2 Operadores Tensoriales. Cálculo de elementos de matriz reducida

### 3.2.1 Operadores Tensoriales

El *operador tensorial irreducible de rango k*,  $T^k$  es definido como un conjunto de  $2k+1$  *operadores tensoriales*  $T_q^k$  con  $q = k, k-1, \dots, -k$ , tales que transforman con el operador momentum angular de la misma forma que los armónicos esféricos, es decir:

$$\begin{aligned} [J_z, T_q^k] &= q T_q^k \\ [J_{\pm}, T_q^k] &= [k(k+1) - q(q \pm 1)]^{1/2} T_{q \pm 1}^k \end{aligned} \quad 3.1$$

Los elementos de matriz del operador  $T_q^k$  se calculan usando el teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle \gamma J J_z | T_q^k | \gamma' J' J'_z \rangle = (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \langle \gamma J | T^k | \gamma' J' \rangle \quad 3.2$$

donde  $\mathbf{J}$  y  $\mathbf{J}'$  son los momentos angulares totales para dos estados,  $J_z$  y  $J'_z$  son las componentes z de  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{J}'$ ,  $\gamma$  y  $\gamma'$  son dos números cuánticos adicionales necesarios para la definición de los estados.  $\langle \gamma J | T_q^k | \gamma' J' \rangle$  son los elementos de matriz reducida y

$\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$  son los símbolos 3-j.

Particularmente se usará el operador tensorial  $u_q^k$  cuyos elementos de matriz reducidos son expresados por

$$\langle l m | u_q^k | l m' \rangle = (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad 3.3$$

es decir, la ecuación anterior representa los elementos de matriz que vincula a dos estados de singulete de partículas con el mismo valor de  $l$ , cumpliéndose además:

$$\langle l | u^k | l \rangle = 1$$

En varios trabajos, Racah [76, 77, 78], desarrolló las propiedades de los operadores tensoriales, y los aplicó en el cálculo de los elementos de matriz de la interacción de Coulomb existente entre electrones equivalentes. Mientras que Edmons [79] presentó varios ejemplos del uso de operadores tensoriales.

La importancia de los operadores tensoriales radica en el empleo que tienen en el cálculo de los niveles de energía de un ión colocado en una red cristalina. Para ello, es conveniente expandir el potencial eléctrico, que siente tal ión a causa de los otros iones que existen alrededor de él, en una serie de armónicos esféricos, de aquí, que sean requeridos los elementos de matriz del operador tensorial irreducible  $T^k$ .

### 3.2.2 Elementos de matriz para $f^3$ .

En este trabajo se obtienen espectros de absorción para el  $Nd^{3+}$ , ellos están relacionados con elementos de matriz del tipo

$$\left( I^3 \tau SLJ J_z \left| U_q^k \right| I^3 \tau' SL' J' \right). \quad 3.4$$

Aquí  $\tau$  y  $\tau'$  son números cuánticos adicionales que se necesitan para clasificar a los estados. El operador tensorial  $U_q^k$  es la suma de tres operadores  $u_q^k$ .

Los elementos de matriz son evaluados por las ecuaciones siguientes, las cuales fueron obtenidas por Elliot, Judd y Runciman [80].

$$\left( I^3 \tau SLJ J_z \left| U_q^k \right| I^3 \tau' SL' J' \right) = \delta(S, S') (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \left( I^3 \tau SLJ \left\| U^k \right\| I^3 \tau' SL' J' \right)$$

Donde

$$\left( I^3 \tau SLJ \left\| U^k \right\| I^3 \tau' SL' J' \right) = (-1)^{S+k+J+L'} \left[ (2J+1)(2J'+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & q & k \end{Bmatrix} \left( \psi \left\| U^k \right\| \psi' \right)$$

y

$$\left( \psi \left\| U^k \right\| \psi' \right) = 3 \sum_{\psi} \left( \psi \left\{ \psi \right\} \left\{ \psi' \right\} \right) (-1)^{L+k+J+L'} \left[ (2L+1)(2L'+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & L & L \\ J' & l & k \end{Bmatrix} \quad 3.5$$

$\psi$  representa al conjunto  $\tau SL$ ,  $(\psi \{ \psi' \})$  son los coeficientes de parentesco fraccionario y  $\bar{\psi}$  representa el estado de parentesco. El empleo de teoría de grupos tiene la gran ventaja que permite la clasificación satisfactoria de los estados. En el caso de  $f^{3+}$ , los coeficientes de parentesco fraccionario son dados por

$$\left( f^3 WUSL \left\{ f^2 WUSL \right\} \right) = \left( f^3 vS \left\{ f^2 vS + f \right\} WU \left\| WU + f \right\| UL \left\| UL + f \right\} \right) \quad 3.6$$

$v$  y  $\bar{v}$  son los números de señorío asociados con  $W$  y  $\bar{W}$ . La ecuación 3.6 fue resuelta por Racah en sus artículos famosos [76, 77 y 78]. Los coeficientes  $(\psi\{\bar{\psi})$  obtenidos por Judd [81] en base a los resultados de Racah, se presentan en Tabla 3.4.

$\psi / \bar{\psi}$	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> D	<sup>3</sup> F	<sup>1</sup> G	<sup>3</sup> H	<sup>1</sup> I
(111)(00)S				1			
(210)(11)P			5/21	½*	11/42*		
(111)(20)D		3/7*		2/9*		22/63*	
(210)(20)D		3/49	8/49*	7/18*	33/98	22/441	
(210)(21)D		11/49	33/98		8/49	27/98*	
(111)(10)F		1/14		2/3*		11/42	
(100)(10)F	2 / 7	1/14*	5/126*	1/6*	1/14*	11/42*	13/126*
(210)(21)F		11/28	55/252*		4/77*	3/28*	91/396
(111)(20)G		11/42		2/9*		65/126*	
(210)(20)G		11/294*	55/294	7/18*	125/1078*	65/882	13/66
(210)(21)G		65/196*	13/1764		52/147	3/196*	5/36
(210)(11)H			10/189	½*	65/462		91/297*
(210)(21)H			13/54		8/33*	½*	5/297*
(111)(20)I				2/9*		7/9	
(210)(20)I				7/18*	3/22	1/9*	4/11
(211)(21)K					8/33	½*	17/66*
(211)(21)L						½*	½

**Tabla. 3.4. Coeficientes de parentesco fraccionario  $(\psi\{\bar{\psi})^2$  para  $f^3$ .**

Para evitar la frecuente escritura de paréntesis y raíz cuadrada, se tabulan los coeficientes  $(\psi\{\bar{\psi})^2$  en la tabla 3.4; el asterisco indica que el valor corresponde a una raíz negativa. Con la ayuda de esta tabla y las tablas que contienen los coeficientes de Racah calculados por Biedenharn [82], la suma sobre los estados  $\bar{\psi}$  se puede realizar, y los elementos de matriz reducidos  $(\psi \parallel U^k \parallel \bar{\psi})$  pueden ser evaluados.

El primer paso en el cálculo es encontrar expresiones algebraicas manejables para los coeficientes de parentesco fraccionario. Teniendo éxito en ello Redmond [83],

al encontrar expresiones para ellos, en sus expresiones considero el estado definido como “buen pariente” ó pariente principal. La expresión para él es la siguiente

$$\begin{aligned}
 (l^3 \tau SL | l^2 \bar{S} \bar{L}) N_{\tau SL(\bar{S} \bar{L})} = \delta(L, \bar{L}) \delta(\bar{S}, \bar{S}') + \\
 2[(2S + 1)(2L + 1)(2\bar{L} + 1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ \frac{1}{2} & S & \bar{S}' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & L & \bar{L} \end{Bmatrix} \quad 3.7
 \end{aligned}$$

Los números con tilde corresponden a estado del pariente principal. El símbolo  $N_{\tau SL(\bar{S} \bar{L})}$  es la constante de normalización la cual es determinada por

$$\sum_{\bar{S} \bar{L}} (l^3 \tau SL | l^2 \bar{S} \bar{L}) (l^3 \tau' S' L | l^2 \bar{S} \bar{L}) = \delta(\tau, \tau') \delta(S, S') \quad 3.8$$

Para poder realizar los cálculos se inicia con la elección de un estado particular como “pariente principal” y con la ayuda de las ecuaciones 3.7 y 3.8 se determinan los coeficientes de parentesco fraccionario correspondientes a las S y L. Enseguida se selecciona un segundo estado como “pariente principal” y también se obtienen sus coeficientes. Si en la configuración  $l^3$  solamente existe un término con valores particulares en S y L, entonces el segundo conjunto de coeficientes de parentesco fraccionario es una combinación lineal del primero. En general, si existen x términos de determinada clase, entonces x “parientes principales” deben ser elegidos; los x conjuntos de coeficientes de parentesco fraccionario serán en general linealmente independientes. El procedimiento anterior, realizado por Edmonds [79], no hace uso de teoría de grupos, y el problema fundamental consiste en determinar cual combinación lineal de los conjuntos de coeficientes de paternidad fraccionaria deberá ser formada.

Para pequeños valores de l los coeficientes de parentesco fraccionario para cuartetos se obtiene de manera relativamente simple, ya que hasta que l toma el valor de 4 aparecen los dos términos con el mismo valor en L. Para l = 3 es muy conveniente elegir  $\bar{S} = 1, \bar{L} = 1$ , para que las condiciones triangulares del símbolo 6-j no sean cero y así todos los cuartetos para  $l^3$  sean considerados. Para ellos, la ecuación 3.7 adquiere la forma

$$(l^3 \tau SL | l^2 \bar{S} \bar{L}) N_{\tau SL(\bar{S} \bar{L})} = \delta(\bar{S}, 1) \left[ \delta(L, 1) - 2[(2l + 1)(2L + 1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & L & l \end{Bmatrix} \right] \quad 3.9$$



Es posible hacer  $L = l$  solo cuando  $l$  es impar, no existentes estados en la configuración  $l^2$  para los cuales  $S = 1$  y  $L = l$  cuando  $l$  es par. Para  $l = 1$ ,  ${}^3P$  es el único pariente de  $S^4$  y el caso es trivial, ya que el coeficiente de parentesco fraccionario es uno. Para  $l = 5$ , y para valores impares mayores en  $l$ , la ecuación 3.9 sirve para estados  $SL$  de  $l^3$  para los cuales  $S = \frac{1}{2}$  y  $L \leq 2l$ . Para estos casos deben ser considerados otros “parientes principales” que permitan separar términos de la misma clase.

Las expresiones análogas a 3.9 para los dobletes son más complicadas. Solamente hay que considerar a los parientes principales con  $\tilde{S} = 0$ ; ello asegura que los conjuntos de coeficientes de parentesco fraccionario resultantes no contienen combinaciones lineales de conjuntos apropiados a estados de cuartetos de  $l^1$ . En el caso de  $l^3$ , los términos  ${}^1D$ ,  ${}^1G$  y  ${}^1I$  son considerados como parientes principales. En este caso la ecuación 3.30 tiene la forma

$$(l^3 \pi SL \{l^2 SL\})_{SL(SL)} = [(2\tilde{L} + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 3 & 3 & \tilde{L} \end{Bmatrix}$$

mientras que para cualquier par de términos semejantes para  $l^3$ , uno de ellos es cero en la columna de tabla 3.4 encabezada por  ${}^3F$ . Cualquier combinación lineal de los conjunto de coeficientes de parentesco fraccionarios generados por los estados de parientes principales deben ser seleccionados de forma tal que los ceros aparezcan en el lugar apropiado en la tabla 3.4; para los dos conjuntos generados por  $\tilde{L}_1$  y  $\tilde{L}_2$  se necesita solamente multiplicar por los respectivos términos

$$(l^3 \pi SL \{l^2 SL\})_{SL(SL)} = [(2\tilde{L}_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 3 & L & \tilde{L}_2 \end{Bmatrix}$$

$$(l^3 \pi SL \{l^2 SL\})_{SL(SL)} = [(2\tilde{L}_1 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 3 & L & \tilde{L}_1 \end{Bmatrix}$$

y restar un conjunto del otro. Los conjuntos de coeficientes de parentesco fraccionarios que son obtenidos de la manera anterior tienen la desventaja de que  $\tilde{L}_1$  y  $\tilde{L}_2$  aparecen de manera explícita en la ecuación; debido a esta desventaja el empleo de los coeficientes para determinar los elementos  $(\psi \mid U^k \mid \psi')$  no es compatible con el método en que se usa las ecuaciones 3.5. Sin embargo, para obtener el conjunto de coeficientes ortogonales se multiplica a los dos conjuntos generados por  $\tilde{L}_1$  y  $\tilde{L}_2$ , de manera respectiva, por las expresiones siguientes

$$[(2L_1 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 3 & L & L_1 \end{Bmatrix} \quad y \quad [(2L_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 3 & L & L_1 \end{Bmatrix}$$

Para después sumarlos; en este caso la selección explícita del estado de “pariente principal” puede ser eliminada por sumar sobre todos los conjuntos que pueden ser generados de este modo. Entonces, de 3.7

$$\sum_{L \text{ por}} N_{sl(SL)} (l^3 \tau SL \{ l^2 SL \} (2L + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} l & l & l \\ l & L & L_1 \end{Bmatrix} =$$

$$(2L + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & L & l \end{Bmatrix} \left[ \delta(S, 0) + \frac{1}{2} (2S + 1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{S+1} \delta(S, \frac{1}{2}) \right] + \quad 3.10$$

$$\frac{1}{2} (-1)^{S+1} (2S + 1)^{\frac{1}{2}} (2L + 1)^{-\frac{1}{2}} \delta(l, L) \delta(S, \frac{1}{2})$$

La ecuación anterior sirve para definir la secuencia de estados dobles para la cual  $L \leq 2l$  en cualquier configuración  $l^3$ .

Las formas explícitas para los coeficientes de parentesco fraccionario se sustituyen en 3.5 y la suma es efectuada. Tal suma es efectuada por las técnicas del álgebra de Racah. Edmonds [83] describió tal método. Los términos de matriz reducida son dados por

$$\left( \tau, \frac{3}{2}, L \mid U^0 \mid \tau', \frac{3}{2}, L \right) = \frac{3}{2} a a' [(2L + 1)(2L' + 1)]^{\frac{1}{2}} X \quad 3.11$$

donde

$$X = (-1)^{L'+l+1} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & l & l \\ l & l & l \end{Bmatrix} + (-1)^{k+l} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & l & l \end{Bmatrix} Y \quad 3.12$$

y

$$Y = (-1)^{L'+L+k+l} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l & l & l \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} l & L & l \\ l & l & l \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} l & L' & l \\ l & l & l \end{Bmatrix} + \frac{1}{2} (2L + 1)^{-1} \quad 3.13$$

Para calcular los símbolos 9-j se puede recurrir a las tablas dadas por Stephenson y Smith [84]. Los coeficiente  $a$  y  $a'$  surgen del factor de normalización  $N_{sl(SL)}$ . Ellos son obtenidos por la aplicación de

$$\left( \tau SL \mid U^0 \mid \tau' SL' \right) = 3 \delta(\tau, \tau') \delta(L, L') (2L + 1)^{\frac{1}{2}} (2l + 1)^{-\frac{1}{2}}$$

Los resultados para  $l = 3$  y  $k = 2, 4, 6$  de cuartetos y dobletes pueden ser consultados en [81].

### 3.3 TEORIA DE NIVELES DE ENERGIA PARA LA CONFIGURACION $f^3$

#### 3.3.1 Teoría del ión libre.

Los iones de tierras raras son divalentes o trivalentes. Su configuración electrónica es  $4f^N 5s^2 5p^6$  ó  $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$  respectivamente. .

Término	Ion libre ( $\text{cm}^{-1}$ )	LaF <sub>3</sub>	LaCl <sub>3</sub>	LaBr <sub>3</sub>	ECS*	ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$^4I_{15/2}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$^4I_{13/2}$	6 485	6 480	6 481	6 475			6 458
$^4I_{11/2}$	10 123	10 123	10 111		10 113	10 109	10 073
$^4I_{9/2}$	12 345	12 350	12 351	12 338	12 366	12 349	12 287
$^4F_{9/2}$	15 182	15 235	15 175	15 149	15 207	15 182	15 071
$^4S_{3/2}$	18 299	18 353	18 290	18 260	18 327	18 284	18 072
$^2H_{11/2}$	19 010				19 087	19 055	18 931
$^4F_{7/2}$	20 494	20 492			20 457	20 426	20 267
$^4F_{5/2}$	22 181	20 161	22 067	22 021	22 121	22 078	21 894
$^4F_{3/2}$	22 453	22 494	22 409	24 369	22 461	22 436	22 207
$^2H_{9/2}$	24 475	24 526	24 433		24 515	24 464	24 304
$^4G_{11/2}$	26 376	26 368	26 271	26 180	26 348	26 297	26 074
$^2G_{9/2}$	27 319	27 412		27 159	27 360	27 285	
$^2K_{15/2}$	27 584				27 660	27 649	
$^2G_{7/2}$	27 825	28 081			27 970	27 940	
$^2P_{3/2}$	31 414	31 501	31 384	31 284	31 480		31 186
$^2P_{1/2}$						32 630	
$^2K_{13/2}$					32 960		
$^4G_{5/2}$					33 250		
$^4G_{7/2}$	33 849	33 995			33 930		33 697
$^2D_{5/2}$					34 810		
$^4G_{9/2}$					36 370		

\* Er(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O

**Tabla 3.1. Niveles de energía para La<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Y<sup>3+</sup> y sus niveles de energía en diferentes huéspedes cristalinos.**

La configuración electrónica de los iones de tierras raras (T.R.) tienen como base la estructura del Xenón, ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ), con la capa 4f al menos parcialmente llena, y con dos o tres electrones exteriores en  $6s^2$ .

Los electrones 4f no son los más externos, ellos son “apantallados” por las capas electrónicas, 5s y 5p, las cuales son de mayor extensión radial, por ellos, los electrones 4f son perturbados débilmente por las cargas eléctricas de su entorno.

Los niveles de energía para la configuración 4f para los iones trivalente de T.R, fueron obtenidos por espectroscopia de arco para  $Pr^{3+}$  [85],  $Gd^{3+}$  [86] y  $Er^{3+}$  [87].

En la tabla 3.1 se presentan los valores experimentales de los niveles de energía junto con los centros de gravedad de cada término para  $La^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  en varios materiales huésped.

Un hecho importante de los datos contenidos en la tabla 3.1 es que la posición de los términos en el ión libre y en los huéspedes iónicos difieren en unos pocos cientos de números de onda y en raros casos la diferencia es de alrededor de los  $200\text{ cm}^{-1}$  o más, lo que es una indicación de la poca influencia del entorno.

La interpretación de los datos experimentales en términos de la mecánica cuántica, es usualmente separada en dos partes. Una consiste en resolver la parte angular de la ecuación de Schrodinger, y si la simetría del problema es conocida, esto puede hacerse de manera exacta, aunque por un procedimiento engañoso. Pero nos provee de información sobre el número de niveles de energía esperados, su ordenamiento relativo y de las reglas de selección para las transiciones posibles. La segunda involucra la parte radial de la función de onda, para lo cual se necesita el conocimiento de la magnitud exacta de la función de onda y esto es más difícil hacerlo.

### 3.3.2 La aproximación de campo central.

Para simplificar el problema, se considera que los N electrones 4f se encuentran sometidos a un potencial central. Esto se justifica ya que todas las capas electrónicas, excepto la 4f, están llenas y se pueden considerar esféricamente simétricas. Esta es la aproximación de campo central.

En esta aproximación el Hamiltoniano no relativista que determina los niveles de energía 4f se puede escribir como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) S_i J_i \quad 3.14$$

Los dos últimos términos, representan la interacción Coulombiana entre electrones 4f ( $H_c$ ) y la interacción spin-órbita ( $H_{so}$ ), y son los responsables de la estructura de los niveles de energía de los electrones 4f.  $N = 1, 2, \dots, 14$  es el número de electrones 4f, ( $Z^*e$ ) es la carga apantallada del núcleo y  $\xi(r_i)$  es la función de acoplamiento spin-órbita

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar}{2m^2c^2r_i} \left( \frac{dU(r_i)}{dr_i} \right) \quad 3.15$$

Siendo  $U(r_i)$  el potencial de un campo central en el cual el electrón  $i$  se mueve. El primer término de Ec.3.14, es la energía cinética de los electrones 4f, el segundo término representa su interacción coulombiana con el núcleo. Estos términos son esféricamente simétricos y por consiguiente no remueven ninguna degeneración de la configuración de los electrones 4f.

Dependiendo de la magnitud relativa de los términos  $H_c$  y  $H_{so}$ , se tienen dos casos límites:

- $H_c \gg H_{so}$  se corresponde al **acoplamiento Russell-Saunders**, donde la interacción spin-órbita es solo una pequeña perturbación de la estructura de los niveles de energía la cual está determinada por la diagonalización de  $H_c$ . Esta aproximación es solo válida para elementos ligeros.
- $H_c \ll H_{so}$  se aplica el **acoplamiento j-j**.

Ambos casos son relativamente fáciles de tratar teóricamente y pueden ser resueltos por la teoría de perturbaciones. En tierras raras, desafortunadamente,  $H_c$  y  $H_{so}$  son del mismo orden y por consiguiente se tiene que emplear otro tipo de acoplamiento para determinar los niveles de energía, el **acoplamiento intermedio**.

En la aproximación de un electrón, cuando la correlación entre electrones es despreciada, se tiene que calcular los niveles de energía mediante el acoplamiento intermedio, los elementos de matriz para el Hamiltoniano son:

$$\underline{H_1 = H_c + H_{SO}} \quad 3.16$$

Es común usar como base a un conjunto de eigenfunciones de Russell-Saunders.  $H_1$  es diagonal en  $\mathbf{J}$ , y por lo tanto la matriz de energías para la configuración  $4f^N$  puede ser dividida en submatrices para estados con el mismo  $\mathbf{J}$ . Estos términos son degenerados en  $\mathbf{M}_J$  y son una combinación lineal de estados con diferentes  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  pero la misma  $\mathbf{J}$ .

Bajo el acople Russell-Saunders los estados posibles para este sistema de electrones equivalentes, tienen un  $L$  y  $S$  bien definido y se denotan como  $^{2S+1}L$ , a los cuales llamamos términos.

Por ejemplo en la configuración  $f^2$  los términos posibles son  $^1I$ ,  $^3H$ ,  $^1G$ ,  $^3F$ ,  $^1D$  y  $^1S$ .

Al considerar la interacción spin-órbita se debe tener en cuenta que es el momentum angular total  $J$  el único momentum angular que se conserva. Es decir que los estados deben ser caracterizados por un valor particular de  $J$ . En este caso, los estados finales se denominan multipletes y se denotan como  $^{2S+1}L_J$ .

Las reglas de Hund permiten predecir cual término corresponde al estado base.

- i) El estado más bajo en energía tiene el máximo número de electrones con spines paralelos, es decir el mayor  $S$  posible.
- ii) Sujeto al inciso anterior, el estado base tiene un  $L$  lo más grande posible.

La primera regla de Hund esta de acuerdo con el Principio de exclusión de Pauli y favorece spines paralelos. Sucede a menudo, para algunos casos correspondientes a configuraciones de estado base se tenga que realizar modificar para lograr el máximo número de electrones con spin paralelo, por ejemplo para el  $\text{Eu}^{3+}$  en lugar del  $(4f^6)$  le corresponde el  $4f^7$ . En el caso de capa electrónica semillena, por ejemplo para el  $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ , basta con la primer regla para determinar  $L$ , ya que todos los orbitales  $(2l+1)$  son ocupados por un único electrón, tal que para cualquier  $+m_l$  hay un  $-m_l$ , es decir  $L = 0$ . La segunda regla puede también hacerse plausible. Si  $L$  es máximo, significa que todos los  $l_i$  son paralelos, así que todos los electrones giran alrededor del núcleo en la misma dirección, y bajo tal giro se crea la más favorable condición que permitirá a los electrones mantenerse apartados. Ambas reglas son válidas para todos los iones.

Por ejemplo aplicando las reglas de Hund para la configuración  $f^2$  se tiene que  $^3H_4$  es el estado base.

### 3.3.3 Acoplamiento Intermedio para la Interacción Coulombiana

#### 3.3.3.1 Cálculo de la parte angular

El desdoblamiento de los niveles de energía es causado por la interacción entre los electrones. Para las tierras raras, tal desdoblamiento es originado preferentemente por la interacción entre los electrones 4f.

Mediante la aplicación de los operadores tensoriales mencionados en sección 3.1, se logra determinar los elementos de matriz para las interacciones Coulombiana.

Los elementos de la matriz de energía para la interacción de Coulomb son de la forma

$$\langle f^2 S L M_S M_L | \frac{e^2}{r_{12}} | f^2 S' L' M'_S M'_L \rangle \quad 3.17$$

es decir que solo se debe tomar en cuenta los números cuánticos S y L. Por esta razón para este cálculo es suficiente considerar los términos (y no los multipletes) involucrados en el problema de interés.

Si se desarrolla  $1/r_{12}$  en términos de polinomios de Legendre, se obtiene

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \left( \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) P_k(\cos \omega_{12}) \quad 3.18$$

$r_{<}$  y  $r_{>}$  son el radio menor y el radio mayor de entre los dos electrones, y

$$P_k(\cos \omega) = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) \sum_q Y_{kq}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{kq}(\vartheta_2, \varphi_2) \quad 3.19$$

Siendo  $Y_{kq}$  los armónicos esféricos. Si definimos al operador

$$C_{kq} = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{kq} \quad 3.20$$

Entonces 3.19, se transforma en

$$P_k(\cos \omega) = \sum_q (-1)^q (C_{kq}(1) C_{kq}(2)) = C_k(1) C_k(2) \quad 3.21$$

Y los elementos de la matriz Coulombiano son

$$\sum_k \langle f^2 S L M_S M_L | \left( \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) C_k(1) C_k(2) | f^2 S' L' M'_S M'_L \rangle \quad 3.22$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
\langle f^2 SLM_S M_L | \frac{e^2}{r_{12}} | f^2 S' L' M'_S M'_L \rangle &= \sum_k f_k(r) \langle f^2 \dots | C_k(1) C_k(2) | f^2 \dots \rangle \\
&= \sum_k f_k (-1)^{2l+L} \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & L \end{Bmatrix} \langle l \| C_k \| l \rangle^2 \\
&= \sum_k f_k (-1)^L \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} (7)^2 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} 3 & 3 & k \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \quad 3.23
\end{aligned}$$

La obtención del último resultado se detalla en el apéndice A1, donde se muestran los cálculos para dos electrones f.

Siendo  $f_k(r)$  la integral radial dada por:

$$f_k(r) = F^k = e^2 \int \left( \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \right) R_{4f}^2(r_1) R_{4f}^2(r_2) dr_1 dr_2 \quad 3.24$$

Para  $f^2$ , usando las tablas de Rotenberg y colaboradores [88], las energías  $W_C$  del factor Coulombiano en el Hamiltoniano resultan:

$$W_C(^3H) = F_0 - 25F_2 - 51F_4 - 13F_6$$

$$W_C(^3F) = F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6$$

$$W_C(^1G) = F_0 - 30F_2 - 97F_4 + 78F_6$$

$$W_C(^1D) = F_0 - 19F_2 - 99F_4 + 71F_6$$

$$W_C(^3P) = F_0 + 45F_2 + 33F_4 - 1287F_6$$

$$W_C(^1I) = F_0 + 25F_2 + 9F_4 + F_6$$

$$W_C(^1S) = F_0 + 60F_2 + 198F_4 + 1716F_6$$

Donde

$$F^0 = F_0, \quad F^2 = 225F_2, \quad F^4 = 1089F_4, \quad F^6 = (18,4041/25)F_6$$

Los cálculos explícitos de las ecuaciones anteriores se presentan en el apéndice A2.

Para determinar la separación de los niveles de energía es necesario calcular las integrales radiales de Slater  $F^k(4f,4f)$ , ver [89, 90].



Para configuraciones  $N > 2$  la técnica se vuelve un serio problema. Nielsen y Koster [91] calcularon la configuración  $f^k$  y los resultados están contenidas en tablas.

Racah logró escribir los elementos de matriz coulombiana en términos de otros parámetros más convenientes, para ello definió

$$E = \sum_{k=0}^3 e_k E^k \quad 3.25$$

Con

$$\begin{aligned} E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286 F_6 \\ E^1 &= 1/9(70F_2 + 231F_4 + 2002 F_6) \\ E^2 &= 1/9(F_2 - 3F_4 + 7F_6) \\ E^3 &= 1/3(5F_2 + 6F_4 - 91F_6) \end{aligned} \quad 3.26$$

La conversión entre los  $E^k$  y los  $F_k$  es

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{7}(7 E^0 + 9 E^1) \\ F_2 &= \frac{1}{42}(E^1 + 143E^2 + 11E^3) \\ F_4 &= \frac{1}{77}(E^1 - 130E^2 + 4E^3) \\ F_6 &= \frac{1}{462}(E^1 + 35E^2 - 7E^3) \end{aligned} \quad 3.27$$

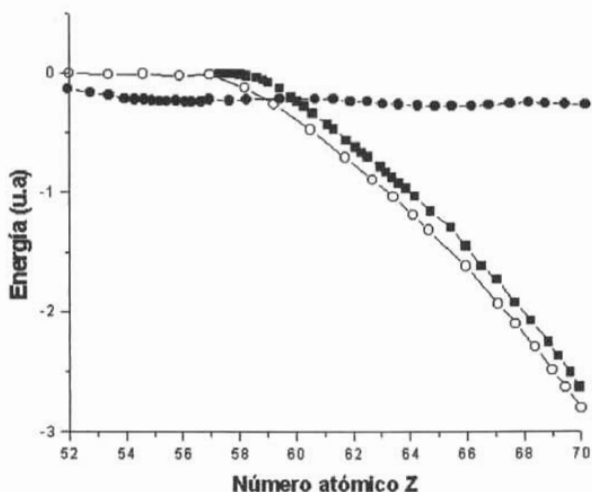
### 3.3.3.2 La función de onda radial

La colocación de los electrones 4f al inicio de la serie de los lantánidos, tiene el significado que su carga nuclear es muy intensa. Sin embargo, se puede suponer que los electrones 4f ocupan los orbitales más externos, pero las evidencias experimentales indican que ellos están apantallados por la capa 5s.

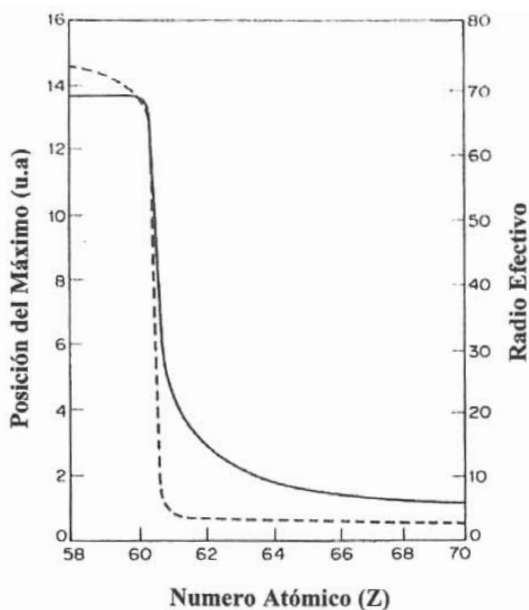
El enlace de los electrones 4f puede ser entendido en términos del apantallamiento del núcleo por parte de los otros electrones. El cálculo tipo Hartree del potencial de los otros electrones da resultados no satisfactorios. La formulación de Thomas-Fermi que evitó la anterior dificultad, proponiendo potenciales centrales más adecuados. Latter [92], Coulson y Sharma [93] aplicaron este método a los electrones de la capa 4f, y los resultados obtenidos por ellos se muestran en las figuras, 3.1 y 3.2.

Se espera que un electrón 4f este ligado cuando su energía de enlace este por debajo de su potencial de ionización, y esto ocurre cuando  $Z = 60$  lo cual coincide de manera razonable con el inicio de la serie de los lantánidos. El cálculo de la distribución de carga radial, Fig.3.2, presenta que el máximo alcanzado, entre  $Z = 60$  y  $Z = 61$ , en la distribución radial de carga de los electrones de  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  se mueve marcadamente de afuera hacia dentro, lo que coincide con los resultados observados.

A causa de que los electrones 4f están apantallados (ver Fig. 3.3), la valencia electrónica está en el estado  $5d^1 6s^2$ . En las sales, estos electrones son radiativamente transferidos a otros iones, mientras que en metales forman la banda de conducción. Por ello, en muchos casos los iones de tierras raras son trivalentes positivos, en tales casos todos los electrones están en capas cerradas, y por consiguiente inactivos, a excepción de los electrones 4f.



**Fig. 3.1** Energía de electrones 4f en función Z, cálculos obtenidos por el método de Thomas –Fermi. La curva con cuadros oscuros son los resultados obtenidos por Coulson y Sharma; la representada por círculos vacíos, los cálculos por Latter; los círculos llenos indican los resultados experimentales para el potencial de ionización.



**Fig. 3.2.** Cálculos tipo Thomas Fermi del radio de la capa 4f como función del número atómico [93]. La curva punteada da el radio para el cual  $rR_{4f}(r)$  tiene el máximo valor. Y la curva sólida da el radio para el cual la función  $rR_{4f}(r)$  se hace muy pequeño.

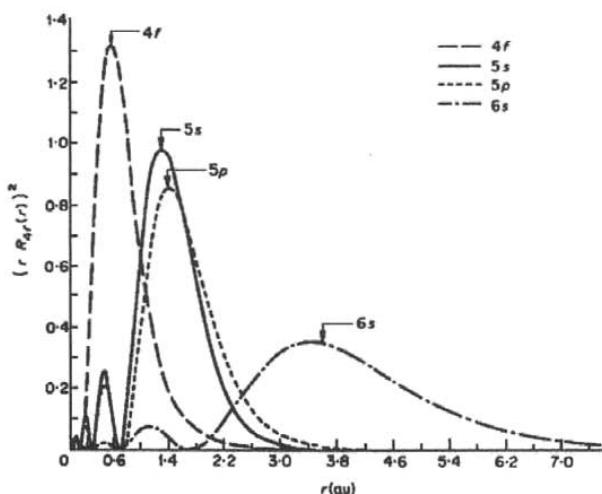


Fig.3.3 Densidades radiales Hartree-Fock para electrones 4f, 5s, 5p y 6s para  $Gd^{3+}$ .

Para determinar teóricamente los niveles de energía, es necesario contar con la parte radial de la función de onda  $R_{4f}$  la cual permite valorar integrales de expectación para varias interacciones. Estas integrales son usualmente consideradas como parámetros empíricos, pero el cálculo de las funciones  $R_{4f}$  para las tierras raras son de gran interés. Estos cálculos se pueden realizar básicamente por varios métodos: i) por funciones de tipo hidrógeno con parámetros empíricos, ii) por el método Hartree, c) por Hartree-Fock y d) por funcionales de la densidad.

La forma de la parte radial de la función de onda 4f, empleada por Araj y Colvin [94], tipo hidrogenoide tiene la forma

$$R_{4f} = (96\sqrt{35})^{-1} (Z - \sigma)^{3/2} r^3 e^{-r/2} \quad 3.28$$

$\sigma$  es el parámetro de apantallamiento que tiene los valores entre  $32 \leq \sigma \leq 26$  que fueron obtenidos de forma aproximada con las integrales para la energía. Más a menudo, se emplea la representación obtenida por Slater [95]; ver también Burns [96].

Las ecuaciones de Hartree fueron resueltas por Ridley [97], para  $Pr^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ , Judd y Lindgren [98] ajustaron una función empírica a sus resultados para  $r$  grandes.

Soluciones para las ecuaciones de Hartree-Fock fueron calculadas por Freeman y Watson [99], para  $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ . Para ello propusieron funciones de onda normalizadas

$$R_{4f} = \sum_i C_i r^3 e^{-Zr}$$

3.29

Los valores para  $C_i$  y  $Z_i$  pueden ser encontrados en Sover [100]

En la figura 3.3, se presenta la gráfica para la densidad de carga radial ( $rR_{4f}$ ) contra  $r$  para los electrones 4f, 5s, 5p y 6s del  $Gd^{3+}$ , obtenidas por Freeman y Watson [99].

Donde se demuestra que los electrones 4f están embebidos en el ión.

Como la carga nuclear  $Z$  se incrementa al avanzar en la serie de tierras raras, el potencial visto por los electrones 4f hace que sus órbitas muestren una contracción sistemática en su radio, efecto conocido como la contracción lantánido.

Tal contracción se puede observar en tabla 3.2, en ella también se presenta el máximo valor de la función de onda radial  $R_{4f}$ , calculado por las funciones propuestas por Freeman y Watson [99].

	Z	R	$R^{3+}$	$(\langle r^2 \rangle_{4f})^{1/2}$ A	Estado Base $R^{3+}$	Radio Ionico A
La	57	$5d^1 6s^2$	$5s^2 5p^6$	0.610	$^1S_0$	1.061
Ce	58	$4f^2 6s^2$	$4f^1 5s^2 5p^6$	0.578	$^2F_{5/2}$	1.034
Pr	59	$4f^3 6s^2$	$4f^2 5s^2 5p^6$	0.550	$^3H_4$	1.013
Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^3 5s^2 5p^6$	0.528	$^4I_{9/2}$	0.995
Pm	61	$4f^5 6s^2$	$4f^4 5s^2 5p^6$	0.511	$^5I_4$	0.979
Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^5 5s^2 5p^6$	0.496	$^6H_{5/2}$	0.964
Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^6 5s^2 5p^6$	0.480	$^7F_0$	0.950
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5s^2 5p^6$	0.468	$^8S_{7/2}$	0.938
Tb	65	$4f^9 6s^2$	$4f^8 5s^2 5p^6$	0.458	$^7F_6$	0.923
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9 5s^2 5p^6$	0.450	$^6H_{15/2}$	0.908
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	0.440	$^5I_8$	0.894
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	0.431	$^4I_{15/2}$	0.881
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	0.421	$^3H_6$	0.869
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	0.413	$^2F_{7/2}$	0.858
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 5p^6$	0.405	$^1S_0$	0.848

Tabla 3.2. Configuración, estado base, y tamaño de las tierras raras.

### 3.3.4 ACOPLAMIENTO ESPIN-ÓRBITA

El acoplamiento individual del spin  $s_i$  y el momento angular orbital  $l_i$  entre los electrones, es un efecto relativista. En la teoría de campo central la interacción tiene la forma siguiente:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot l_i) \quad 3.30$$

donde  $r_i$  es la distancia radial

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad 3.31$$

La interacción coulombiana para iones de tierras raras es más intensa que la interacción spin-órbita. Los efectos de la interacción spin-órbita están contenidos en el acoplamiento de  $L$  y  $S$  conforme al esquema Russell-Saunders,  $L+S = J$ , siendo  $J$  el momento angular total. Esta interacción eleva la degeneración del nivel. Resultando niveles con multiplicidad  $(2J+1)$ .

El desdoblamiento total de multipletes, a causa de  $H_{SO}$ , por lo general es mucho menor que la energía de separación de los términos. Las funciones de onda  $\Psi(L, S, J, M_J)$  describen los estados de energía resultantes que pueden ser expresados en términos de estados base  $\Psi(L, S, M_L, M_S)$  es decir:

$$\Psi(L, S, J, M_J) = \sum_{M_L, M_S} C \Psi(L, S, M_L, M_S) \quad 3.32$$

$C$  son los coeficientes de Clebsch-Gordon o coeficientes de Wigner.

Los desdoblamientos de los multipletes son dados por la evaluación de los elementos de la matriz  $H_{SO}$  entre funciones de onda  $|l_i, s_i, m_l, m_s\rangle$  de estados de un electrón.

El Hamiltoniano para el acoplamiento spin-órbita  $\sum \xi(r_i) (s_i \cdot l_i)$  es un ejemplo de un producto tensorial, cada tensor es de rango uno. Uno actúa solo sobre el spin, y el otro solamente en la parte orbital. Al aplicar las fórmulas A.6 y A.13 del apéndice A1, se obtiene

$$\langle \Psi^{\delta}_{SLJM_J} \left| \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (S_i \cdot J_i) \right| \Psi^{\delta}_{S'L'J'M'J} \rangle = \zeta_{i,j} (-1)^{J+L+S'} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_{J'}} \sqrt{84} \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{matrix} \right\} (f^N SL \parallel V_{11} \parallel f^N S'L') \quad 3.33$$

Aquí

$$V_{1x} = \sum_i (s u_x)_i$$

Siendo  $u_x$  un operador tensorial normalizado, este operador se multiplica por el correspondiente elemento de matriz normalizada de A.6 del apéndice A1, mientras la normalización del operador S esta contenida en el cálculo de  $V_{11}$ . Los elementos de matriz para el operador  $V_{11}$  fueron obtenidos por Nielson y Koster [91].

Suponiendo que todos los electrones 4f son equivalentes entonces se tendrá que los parámetros spin-órbita serán también los mismos para todos los electrones 4f, los cuales son definidos por

$$\zeta(r) = \hbar^2 \int_0^{\infty} r'^2 R_{i,j}(r) \xi(r) dr \quad 3.34$$

La constante de acoplamiento spin-órbita  $\zeta_{4f}$  a menudo es considerada como parámetro empírico, los valores para los lantánidos, calculados por Hartree (H), Hartree-Fock (HF), y Lindgre, se muestran en la tabla 3.3.

Los valores experimentales, contenidos en tabla. 3.3, fueron obtenidos para iones trivalentes contenidos en sales o en solución, y dichos cálculos son ligeramente afectados por sus alrededores. Notándose que el valor de  $\zeta_{4f}$  determinado por Hartree está en mejor aproximación con los resultados experimentales, respecto a los obtenidos por Hartree-Fock.

Los elementos de matriz del acoplamiento spin-órbita son generados por la mezcla de estados con la misma  $J$  pero diferente  $L$  y  $S$ . Los elementos diagonales de la matriz son obtenidos mediante

$$\langle \Psi^{\delta} \dots \left| H_{SO} \right| \Psi^{\delta} \dots \rangle = \zeta \left( \frac{\lambda}{2} \right) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad 3.35$$

$\lambda$  es la constante correspondiente al estado dado de  $L$  y  $S$ . Los niveles de energía obtenidas por 3.35 conducen al ordenamiento establecido por la regla de Landé, es decir, que en un multiplete tipo Russell-Saunders el intervalo entre términos vecinos es proporcional al mayor  $J$  del par.

Ion	$\zeta_{4f} (\text{cm}^{-1})$			$\langle r^{-3} \rangle (\text{a}_0^{-3})$			
	H	HF	EXP.	HF	Exp.	Efec.	Lingren
Ce <sup>3+</sup>		830	640	4.72		4.17	3.66
Pr <sup>3+</sup>	785	980	750	5.37	5.06	4.76	4.26
Nd <sup>3+</sup>		1130	900	6.03	5.64*	5.35	4.86
Pm <sup>3+</sup>			1070		6.18	5.95	5.46
Sm <sup>3+</sup>		1480	1200	7.36	6.72	6.56	6.07
Eu <sup>3+</sup>			1320		7.28	7.22	6.70
Gd <sup>3+</sup>			1620	8.84	7.89	7.90	7.35
Tb <sup>3+</sup>			1700		8.53	8.60	8.03
Dy <sup>3+</sup>		2310	1900	10.34	9.20	9.32	8.74
Ho <sup>3+</sup>			2160		9.91	10.18	9.50
Er <sup>3+</sup>		2830	2440	12.01	10.6*	10.89	10.32
Tm <sup>3+</sup>	2740		2640		11.72	11.73	11.20
Yb <sup>3+</sup>		3400	2880	13.83	12.50*	12.63	12.18

**Tabla 3.3. Valores para la constante de acoplamiento spin-órbita, y las integrales radiales correspondientes a iones trivalentes.**

Para calcular los niveles de energía de una configuración 4f se debe construir la matriz para cada J que contenga todos los términos coulombianos y de spin-órbita.

Los parámetros  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$ , y  $\zeta_{4f}$ , son parámetros que son ajustados a los niveles de energía obtenidos experimentalmente.

Una buena aproximación para estos parámetros es obtenida mediante el uso de funciones tipo hidrogenoide, ella es adecuada para las comparaciones  $F_4/F_2$  y  $F_6/F_2$ , las cuales son relativamente independientes de la función de onda empleada. Por costumbre se suele presentar los niveles de energía en términos de la integral de Slater,  $F_2$ .

Por ejemplo, si se considera el caso de  $N = 2$  (configuración  $f^2$ ), al aplicar la 3.33, se obtiene los elementos de la matriz spin-órbita, correspondiente a la variedad  $J = 4$ ,



$$\begin{pmatrix} W_c(^3H)3\xi & -\left(\frac{10}{3}\right)^{1/2} \xi & 0 \\ -\left(\frac{10}{3}\right)^{1/2} \xi & W_c(^1G) & \left(\frac{11}{3}\right)^{1/2} \xi \\ 0 & \left(\frac{11}{3}\right)^{1/2} \xi & W_c(^3F)+\left(\frac{3}{2}\right)\xi \end{pmatrix} \quad 3.26$$

Para determinar los elementos de matriz coulombiana se emplea  $F_4/F_2 = 0.138$  y  $F_6/F_2 = 0.0151$ . Si se considera que para el  $\text{Pr}^{3+}$  el  $F_2 = 310 \text{ cm}^{-1}$ , se llega a,

$$W_c(^3H) = -32.3F_2 = -9982 \text{ cm}^{-1}$$

$$W_c(^3F) = -18.9F_2 = -5859 \text{ cm}^{-1}$$

$$W_c(^1G) = -15.4F_2 = -4774 \text{ cm}^{-1}$$

Para  $\text{Pr}^{3+}$  la constante de acoplamiento spin-órbita es  $\xi = 750 \text{ cm}^{-1}$ .

Si se introducen las energías de Coulomb y el valor de  $\xi$  a la matriz, se notará que los elementos fuera de la diagonal no serán despreciables respecto a los valores de la diagonal, lo que significa, que para poder obtener los valores de las energías se tendrá que diagonalizar la matriz. Los cálculos explícitos para  $f^2$  son dados en el apéndice A2. En apéndice A3 y A4 se presentan de manera explícita los cálculos para la configuración  $p^3$  y  $d^3$ . En esta última configuración se presenta la necesidad de introducir un par de nuevos números cuánticos, el parentesco fraccionario y el señorío que permiten caracterizar estados pertenecientes a configuraciones con mayor número de electrones.

El Neodimio tiene tres electrones en la capa 4f, para caracterizar los eigenestados correspondientes a configuración Russell-Saunders ya no basta con los números L y S. Los términos  $^2D$ ,  $^2F$ ,  $^2G$  y  $^2H$ , ocurren dos veces y es necesario introducir otro número cuántico que nos permita diferenciarlos.

Ishiduzu y Obi [102] lograron determinar los elementos de matriz pertenecientes a la interacción spin-órbita mediante el uso de un nuevo número cuántico llamado señorío, el número fue creado por Racah [77]. El número de señorío permitió diferenciar a los dos términos  $^2F$ , pero para los demás no fue de gran ayuda debido a que  $^2D$ ,  $^2G$ , y  $^2H$  tienen el mismo señorío. A causa de ello, Racah [78] se vio en la necesidad de considerar, para la caracterización de los tres términos anteriores, dos nuevos números cuánticos, **WU**, los cuales son caracterizados por las propiedades de los grupos  $R_7$  y  $G_2$ ,

respectivamente. La teoría de espectros de tierras raras mediante el uso de la anterior clasificación fue desarrollada por Racah [78], Elliot, Judd y Runcima [80] y por Judd [103].

Los elementos de matriz para la interacción spin-órbita fueron obtenidos por Elliot y colaboradores [80], y la formula fundamental que determinaron para tal fin fue

$$\begin{aligned} \left( f^3 WUSLJ_z \left| \zeta \sum_{i=1}^3 (s_i \cdot l_i) \right| f^3 W'U'S'L'J'J_z \right) &= -9\sqrt{12} \delta(J, J') \delta(J_z, J'_z) \times \\ &\zeta [(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1)]^{1/2} (-1)^{J'+S'+1/2} \begin{Bmatrix} J & L & S \\ 1 & S & L' \end{Bmatrix} \times \\ &\sum_{\psi} (\psi \left\{ \bar{\psi} \right\} \psi' \left\{ \bar{\psi}' \right\}) \begin{Bmatrix} \bar{S} & S & 1 \\ 1 & S' & S' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{L} & L & 3 \\ 1 & 3 & L' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad 3.37$$

$\psi$ , representa al conjunto WUSL. Los coeficientes de parentesco fraccionario fueron obtenidos por Judd [101], ver tabla 3.4. Los resultados obtenidos por Judd para los diferentes elementos de matriz para la interacción spin-órbita son presentados en las tablas contenidas en [103].

### 3.3.5 PERTURBACIÓN DEL CAMPO CRISTALINO

La perturbación debido a un campo cristalino es expresada por:

$$H_{cryst} = \sum_i e V(r_i)$$

Al introducir un ion libre en un cristal se genera un desdoblamiento de la representación  $D_J$  en componentes, cada una de las cuales es una representación irreducible de un grupo de simetría la cual deja inalterado a  $H_{cryst}$ .

La  $D_J$  se expresa como

$$D_J = \sum_i \Gamma_i$$

la representación  $\Gamma_i$  indica el estado del un sistema, y su degeneración es dado por la dimensión de  $\Gamma_i$ .

Por similitud podemos decir que en un ion libre el  $M_{\Gamma}$  especifica una función dentro de la  $D_J$ , el número  $M_{\Gamma}$  especifica una función perteneciente a la representación  $\Gamma$ . Es

decir, a causa del campo cristalino, el ion libre va de la representación  $|JJ_z\rangle$  a la representación  $|\Gamma M_\Gamma\rangle$ .

En un cristal cada multiplete se desdoblará en niveles de energía dependiendo de la simetría del entorno, esto se esquematiza en la figura 3.4

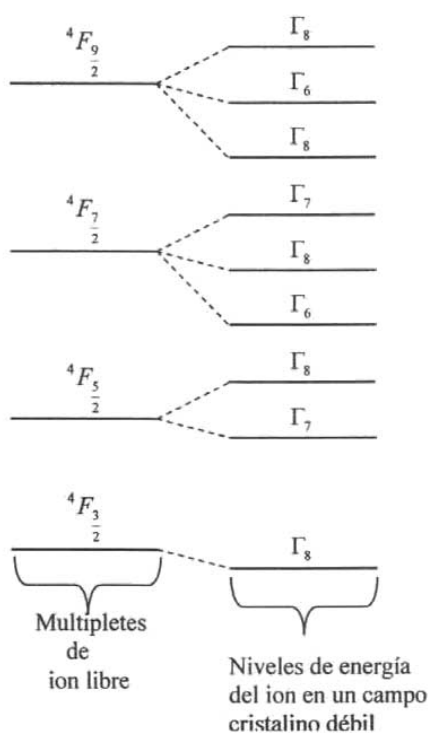


Fig.3.4 Un espectro del  ${}^4F$  en un campo cristalino octaedral.

### 3.4 PROBABILIDADES DE TRANSICION ELECTRÓNICA

#### Teoría de Judd-Ofelt

Dada la importancia que en los últimos años han tenido los iones trivalentes de tierras raras embebidas en matrices láser, se han seguido refinando los resultados pioneros de Van Vleck [104] sobre el estudio de las transiciones electrónicas que se generan a causa de las interacciones generadas cuando el ión de tierra rara está rodeado de cierta simetría cristalina.

Van Vleck discutió la naturaleza de las transiciones, concluyendo que estas transiciones pueden ser del tipo dipolar eléctrica, dipolar magnética o cuadrupolar eléctrica. Sin embargo, posteriormente su conclusión fue corregida por Broer y colaboradores [105] quienes demostraron que las intensidades de transición observadas son básicamente de origen dipolar eléctrico. Estos resultados se consideran como semicuantitativos.

Experimentalmente algunas probabilidades de transición pueden ser obtenidas fácilmente, a diferencia de otras transiciones que son muy difíciles de observar. Por ello, es necesario encontrar un camino que permita obtener algunas de las transiciones difíciles a partir de algunos datos experimentales observados.

De manera simultánea fueron publicados los resultados por Judd y Ofelt [106, 107] quienes encontraron las probabilidades de transición entre subniveles Stark de un ión de tierra rara. Dichas probabilidades las obtuvieron en base a tres parámetros experimentales, los famosos parámetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ). Estos parámetros se obtienen mediante un ajuste por mínimos cuadrados de algunas probabilidades de transición.

La teoría Judd-Ofelt demuestra que las probabilidades de transición se pueden expresar como la combinación lineal de los parámetros Judd-Ofelt.

Peacock [108] asegura que las líneas observadas en espectros ópticos de un ion de tierra rara en una red cristalina son el resultado de transiciones dipolares forzadas entre subniveles de configuración  $4f^N$  de estos iones.

Por lo tanto, el operador de momento dipolar será el causante de que la intensidad de oscilación correspondiente a la transición del nivel del estado base  $i$  de un ión a un nivel excitado  $f$ , es dado por

$$P = \chi \left( \frac{8\pi^2 m \nu}{h} \right) \left| \left\langle i \left| D_q^{(1)} \right| f \right\rangle \right|^2 \quad 3.38$$

$m$  es la masa del electrón,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la línea y  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad del medio, la cual a su vez se expresa como  $\chi = (n^2 + 2)/9n$ , con  $n$  como el índice de refracción del medio.

$D_q^{(i)}$  se expresa en términos de coordenadas polares para un electrón  $j$ ,

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j)$$

con

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j)$$

Para evaluar los elementos de matriz de la ecuación 3.38, es necesario describir los estados  $i$  y  $f$ . Considerando la componente  $i$  del estado base de la configuración  $l^n$ , a primera aproximación, se puede expresar como la combinación lineal

$$\langle A | \equiv \sum_M \langle l^n \psi JM | a_M$$

$M$  representa la proyección  $J_z$  de  $J$ .  $\psi$  representa el número cuántico necesario para definir un nivel único.

De igual forma, se expresa

$$|A'\rangle \equiv \sum_{M'} a_{M'} |l^n \psi' J' M'\rangle$$

Si los estados  $\langle A |$  y  $|A'\rangle$  son construidos con la misma configuración  $l^n$  y con la misma paridad, al reemplazar  $r_j$  por  $-r_j$  se encuentra que  $D^{(i)}$  cambia a  $-D^{(i)}$ . Y por consiguiente se cumple:

$$\langle A | D_q^{(i)} | A'\rangle = 0$$

esta es la regla de Laporte, la que asegura que a primera aproximación la transición dipolar eléctrica no ocurre. Para lograr que los elementos de matriz de las componentes de  $D^{(i)}$  sean distintos de cero, es necesario que los estado  $\langle A |$  y  $|A'\rangle$  sean mezclados a partir configuraciones  $l^n$  de paridad opuesta.

En aproximación Russell-Saunders los autoestados del ión libre para  $4f^N$  se representan como  $|f^N \alpha SLJ\rangle$ . Esta aproximación es válida si no existe mezcla de los diferentes términos LS. Pero, realmente los términos con diferentes LS están muy cercanos para que la aproximación Russell-Saunders sea válida y existen estados con el mismo  $J$  pero

de diferentes LS. Para ellos se recurre al acoplamiento intermedio, bajo este acoplamiento los autoestados se representan como  $|f^N \alpha [SL] J\rangle$ . Estos pueden ser expresados en términos de los estados Russell-Saunders de la manera siguiente

$$|f^N \psi J\rangle = |f^N \alpha [SL] J\rangle = \sum_{SL} A(S, L) |f^N \alpha SL J\rangle. \quad 3.39$$

En la transición dipolar forzada la configuración  $4f^N$  se mezcla con otra configuración que tenga paridad opuesta. La mezcla de configuraciones de partida opuesta se efectúa si la interacción entre los electrones del ión con el campo eléctrico de la red contiene términos de paridad impar. Por consiguiente, el operador responsable de esta interacción es el operador de campo cristalino

$$V = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i (C_p^{(t)})_i = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \quad 3.39$$

Para  $t$  impar se tiene una transición dipolar eléctrica forzada.  $A_{tp}$  es la componente del campo cristalino.

Si se considera al campo cristalino como una perturbación de primer orden y esta constituido por una mezcla de estados, de los cuales, el de mayor energía tiene una configuración opuesta ( $nl$ ), denotado como  $|\psi'\rangle = |nl \alpha' [S' L'] J' M'\rangle$ , y el estado base y el estado excitado son dados por

$$\begin{aligned} |A\rangle &= |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{|\psi'\rangle \langle f^N \psi JM | V_{cc} | \psi'\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi')}, \\ |B\rangle &= |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{|\psi'\rangle \langle f^N \psi JM | V_{cc} | \psi'\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi')}, \end{aligned} \quad 3.40$$

$k$ , representa a todos los números de la configuración excitada, entonces la intensidad dipolar  $D = e^2 \left| \langle A | D_q^{(t)} | B \rangle \right|^2$ , para la transición del estado base al estado excitado se puede expresar por

$$D = \left[ e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(t)} | \psi'\rangle \langle \psi' | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M'\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi')} + \frac{\langle f^N \psi JM | D_p^{(t)} | \psi''\rangle \langle \psi'' | D_q^{(t)} | f^N \psi' J' M'\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi')} \right\} \right]^2 \quad 3.41$$

ó de manera simple

$$D = [D_I + D_{II}]^2$$

Finalmente  $D_I$  se puede expresar como

$$D_I = e \sum_{k,l,p} A_{kp} \langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)}) | \psi' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_q^{(0)}) | f^N \psi' J'M' \rangle \quad 3.42$$

$$x \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle (E(4f^N J') - E(\psi'))^{-1}$$

Con

$$\langle 4f | r^k | nl \rangle = \int_0^\infty R(nl) r^k R(n'l) dr$$

Si se considera que la configuración excitada es completamente degenerada, es decir, las energías de la configuración solo dependen de  $n$  y  $l$ , se puede aplicar la propiedad de cerradura:

$$\langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)}) | \psi' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_p^{(0)}) | f^N \psi' J'M' \rangle =$$

$$\langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)}) \sum_i (C_p^{(0)}) | f^N \psi' J'M' \rangle$$

y el primer término de la ecuación 3.42 se transforma en

$$\sum_{\alpha'' S'' L'' J'' M''} \langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)}) | \psi' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_p^{(0)}) | f^N \psi' J'M' \rangle = \quad 3.43$$

$$(-1)^{p+q+\lambda} [\lambda] \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & l \\ q & -p-q & p \end{Bmatrix} \langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)} C_q^{(0)})_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' J'M' \rangle$$

Siendo  $[\lambda] = (2\lambda + 1)$

Mediante el empleo de la teoría de operadores tensoriales desarrollada por Judd, la ecuación 3.43 adquiere la forma

$$(-1)^{p+q} (-1)^{f+l} [\lambda] [f] [l] \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & l \\ q & -p-q & p \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & l & \lambda \\ f & f & l \end{Bmatrix} \langle f | C_q^{(1)} | l \rangle \langle f | C_p^{(1)} | l \rangle \quad 3.44$$

$$x \langle f^N \psi JM | U_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' J'M' \rangle$$

En lo anterior se considero que  $U^{(\lambda)} = \sum_i u^{(k)}(i)$  y  $\langle nl | u^{(k)} | n'l' \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l')$

Para obtener una expresión simple que nos permita evaluar D, se considera una segunda aproximación: igualan los denominadores de 3.42,

$$E(4f^N J') - E(\psi''), y E(4f^N J') - E(\psi'')$$

y son sustituidos por el promedio  $\Delta E(\psi'')$ .

Bajo esta aproximación se tiene que los términos  $D_I$  y  $D_{II}$  se diferencian solamente en su símbolo 3-j y mediante la relación de simetría de los 3-j

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{t+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix}$$

se concluye que  $D_I$  y  $D_{II}$  son iguales si  $\lambda$  es par y se hacen cero para  $\lambda$  impar. Y por las propiedades de los 6-j solo  $\lambda$  puede tomar valores menores e iguales a 6. Por lo anterior la expresión para  $D$  es dado por

$$D = \left[ e \sum_{p,t,\lambda=par} (-1)^{p+q} A_p (2\lambda + 1) \Xi(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \right]^2 \quad 3.45$$

$$\langle f^N \psi | JM | U_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' | J' M' \rangle^2$$

Con

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{f+t} (2f+1)(2l+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{pmatrix} \langle f | C^{(0)} | l \rangle \langle l | C^{(t)} | f \rangle \quad 3.46$$

$$x \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle \Delta E(\psi'')$$

Los elementos de matriz de la ecuación anterior se reducen mediante el empleo del teorema de Wigner-Eckart, por lo que, la ecuación para fuerza de oscilador queda dada por

$$P_{D,F} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc v}{h} \right] \left[ \sum_{p,t,\lambda=par} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_p \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \right] \quad 3.47$$

$$\begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & -q-p & M' \end{pmatrix} \Xi(t, \lambda) \langle f^N \psi | J | U^{(\lambda)} | f^N \psi' | J' \rangle$$

Esta ecuación se puede expresar

$$P_{D,F} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc v}{h} \right] v \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \alpha [SL] J | U^{(\lambda)} | f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle^2 (2J+1)^{-1} \quad 3.48$$

Con

$$\Omega_\lambda = [\lambda] \sum_{p,t} |A_p|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t+1)^{-1} \quad 3.49$$

Esta última ecuación representa a los **parámetros de Judd-Ofelt**.



Se define la intensidad de línea para una transición dipolar forzada entre subniveles del tipo  $4f^4$  y se expresa en términos de los parámetros de Judd-Ofelt de la manera siguiente

$$S(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle^2 \quad 3.50$$

la cual se relaciona con la probabilidad de transición entre los estados  $J$  y  $J'$ .

Mientras las probabilidades de emisión espontánea, para la transición de  $J$  a  $J'$  se expresan en términos de parámetros de Judd-Ofelt mediante la siguiente ecuación

$$A_{J \rightarrow J'} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 m c \nu}{3h} \right] \nu^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle^2 (2J + 1)^{-1} \quad 3.51$$

Los cálculos de las probabilidades de transición para los sistemas BSO(2:3)Nd<sup>3+</sup> y BSO(6:1)Nd<sup>3+</sup>, son presentados en el capítulo siguiente.

## CAPÍTULO IV

### Resultados Experimentales

#### 4.1. Introducción

En el laboratorio de crecimiento cristales, de Instituto de Física de la UNAM, se ha diseñado y construido una variante del horno tipo Czochralski clásico, “pérdida de peso”, para el crecimiento de monocristales de óxidos metálico contaminados con tierras raras, en particular, para este trabajo se obtuvieron cristales de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (BSO, sillenita) dopados con  $\text{Nd}^{3+}$ .

Para la obtención de monocristales con buenas características físicas adecuadas para su estudio óptico y sus posibles aplicaciones en avances tecnológicos, se han desarrollado técnicas sofisticadas en varias partes del mundo. Una de las técnicas más empleadas, es la variante a la de Czochralski, la de control de pérdida de peso del fundente ó control de diámetro.

Por ejemplo, los cristales de sillenitas  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (6:1) y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (2:3), son materiales cuyas propiedades ópticas han permitido ser aplicados para procesamientos de información y en computación óptica, tales como almacenamiento holográfico [109], en memorias ópticas del tipo Pockels (PROM) [110] entre muchas otras aplicaciones [111, 112]. Para ello, es necesario contar con cristales con buena calidad óptica.

Un cristal de buena calidad será aquel que no posea grietas ni distribución no homogénea de impurezas, burbujas de aire, etc. Experimentalmente se ha observado que para evitar estos efectos no deseados, es fundamental que durante el proceso de crecimiento la interfase sólida-líquida sea lo más plana posible, para ello, necesita contar con un dispositivo que permita “observar” y controlar los parámetros que intervienen en los procesos hidrodinámicos que se originan, cuando está en marcha el crecimiento en el sistema cristal-fundente-medio ambiente.

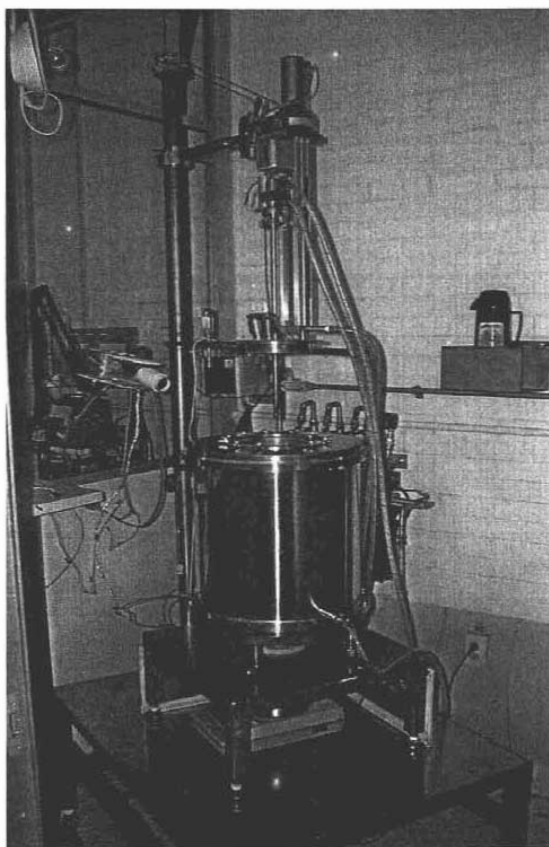
La forma de la geometría de la interfase es el resultado de la interacción entre la convección forzada causada por la rotación del cristal y la convección libre originada por la diferencia de temperatura en el volumen del fundente. El flujo resultante de los dos anteriores tendrá una velocidad y dirección que al incidir en la interfase determinarán la forma de ella. Por ello, es fundamental tener un buen control en la velocidad de giro, en la velocidad de tiro, en el gradiente de temperatura, etc.

En el caso particular de sillenitas, se ha observado que la calidad de estos materiales se ve fuertemente afectado por la tendencia a generar facetas durante la solidificación

debido a los efectos cinéticos asociados con las diferentes direcciones cristalográficas de crecimiento [113, 114,115].

#### **4.2. Descripción de horno para crecimiento Czochralski.**

Como se indicó anteriormente, en el grupo de propiedades ópticas del departamento de Estado Sólido del IFUNAM, se diseñó y creó un equipo para crecer cristales. En la Fig. 4.1, se presenta una fotografía de horno, en ella se observa que consta de un cilindro de aluminio de un diámetro de 40cm y 45 cm de altura. Para evitar un sobrecalentamiento del sistema, el cilindro es de doble capa por el cual circula agua.



**Fig.4.1. Horno de crecimiento Czochralski.**

Al interior del cilindro se encuentra el calefactor, también cilíndrico, de carburo de silicio, el cual genera el calor suficiente para fundir los compuestos y a su vez, al interior del calefactor se encuentra un tubo de sílica que tiene la función de pedestal, en la parte superior de él se coloca el crisol de platino mientras que la parte inferior se fija al plato de la balanza analítica. Otra parte importante del sistema es el subsistema de tiro, consta de una barra hueca de 25cm construida en acero inoxidable, la barra es enfriada también por agua circulatoria. El extremo superior de la barra está conectada a una sistema de engranes los cuales al ser movidos por una par de motores de paso permiten que la barra suba, baje y además gire. En el extremo inferior de la barra se coloca el sujetador de semilla o un pequeño cilindro de platino.

#### 4.3. Obtención experimental de $\text{BSO:Nd}^{3+}$

Para obtener los monocristales de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  es necesario en primer lugar lograr la sinterización de la fase sillenita y eulitita, ver figura 4.2, para ello es necesario mezclar los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en la proporción 6:1 para el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , y en la proporción 2:3 para el  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; mientras que como dopante se agrega un 2% en peso de óxido de neodimio, es decir, un ión de  $\text{Nd}^{3+}$  sustituye a uno de los 33 iones de  $\text{Bi}^{3+}$  en el 6:1 y en el 2:3 uno  $\text{Nd}^{3+}$  sustituye a uno de los 30 iones de  $\text{Bi}^{3+}$ .

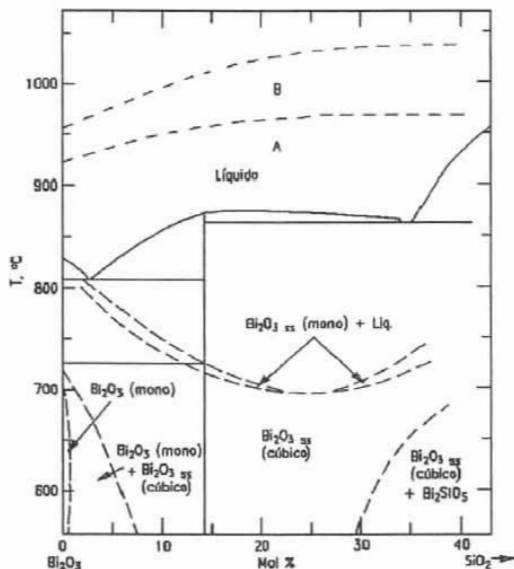
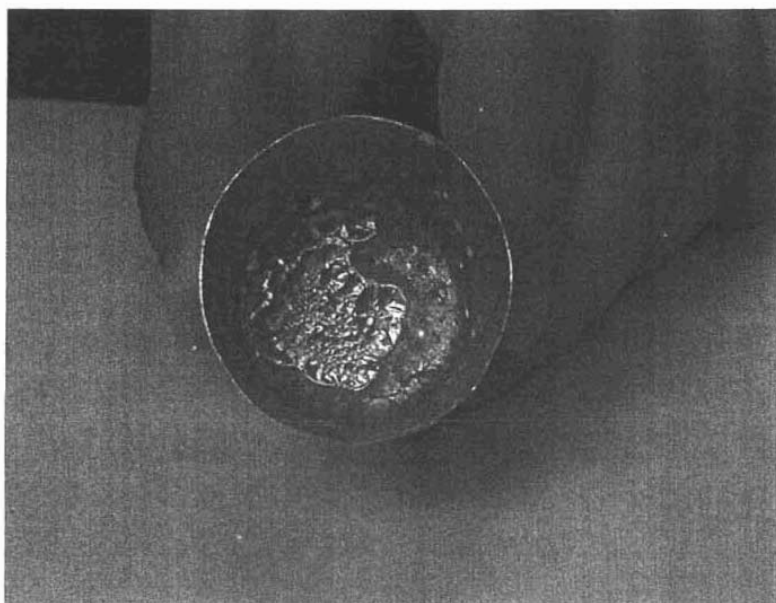


Fig.4.2 Diagrama de fases para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Mezclados los óxidos se colocan en el crisol y durante 8 horas se les aplica un precalentamiento a 800 °C. Posteriormente, se eleva la temperatura por arriba punto de fusión que es  $\approx 890$  °C para el BSO(6:1) y de  $\approx 960$  °C para el BSO(2:3), resultando un compuesto fundido, en Fig.4.3a se muestra el compuesto BSO solidificado.

Una vez fundida la mezcla se baja la barra de tiro, hasta que la semilla se pone en contacto con el fundente. Antes de iniciar el tiro se espera a que el equilibrio en temperatura del sistema fundente-barra de tiro sea alcanzado.



**Fig. 4.3a Crisol de platino con fundente**

Realizado un buen contacto, se procede a jalar la varilla a velocidad constante por un motor de pasos, al ir subiendo la varilla se irá solidificando fundente al cilindro de platino de forma tal que si se logra un equilibrio termodinámico, en la interfase cristal-fundente, se logrará que la transformación de fundente a cristal sea de manera uniforme y por lo tanto se obtendrá un cristal de forma cilíndrica. Durante el proceso de transformación de fundente a cristal, el crisol con el material fundido irá perdiendo peso y tal pérdida se registra mediante una balanza digital. Por lo tanto, si el proceso de crecimiento se logra llevar a una razón de pérdida de peso uniforme, los cristales serán

cilindros bien definidos y si la impureza se agregó satisfactoriamente, entonces los cristales serán adecuados para el estudio su óptico.

Para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  se observó que en tal equilibrio no existieron variaciones significativas de la razón de la pérdida de peso registrados por la balanza.

A continuación en la tabla 4.1 se presenta la historia del crecimiento para el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , es decir de cómo evolucionaron los parámetros físicos importante para el proceso, como son: la altura del cristal, el tiempo de crecido, la razón de pérdida de peso  $\Delta M/t$ , la temperatura de la interfase y la velocidad de tiro.

Tiempo (min)	Pérdida de Peso (g)	$\Delta M / t$ (g/hr)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cristal Crecido (cm)	$\Delta H/t$ (cm/hr)
0	49.98	0.00	970	29.35*	0
15	49.93	0.20	970	29.25	0.4
30	49.89	0.16	970	29.15	0.4
45	49.78	0.44	967.5	29.05	0.4
60	49.63	0.60	967.5	28.00	0.2
75	49.42	0.84	967.5	28.95	0.2
90	49.29	0.52	969	28.85	0.2
105	49.15	0.56	969	28.75	0.2
120	48.93	0.88	969	28.70	0.2
135	48.67	1.04	969	28.65	0.2
150	48.37	1.20	969	28.55	0.4
165	48.06	1.24	969	28.45	0.4
180	47.69	1.32	969	28.40	0.2
195	47.22	2.82	969	28.30	0.4
210	46.75	1.88	969	28.20	0.4
225	46.12	2.52	969	27.85	1.4
240	45.62	2.00	969	27.70	0.6
255	45.14	1.92	969	27.55	0.6
270	44.69	1.80	969	27.40	0.6
285	44.15	2.16	969	27.25	0.6
300	43.62	2.00	969	27.15	0.4
315	43.16	1.96	969	27.00	0.6
330	42.63	2.12	969	26.80	0.8

345	42.07	2.24	969	26.65	0.6
360	41.45	2.48	969	26.55	0.4
375	40.95	2.00	969	26.35	0.8
390	40.25	2.80	969	26.20	0.6
405	39.48	3.08	971	26.05	0.6
420	38.65	3.32	971	25.90	0.6
435	37.98	2.68	972	25.75	0.6
450	37.73	1.00	972	25.60	0.6
465	37.23	2.00	971	25.50	0.4
480	36.73	2.00	970	25.40	0.4
495	36.33	1.60	970	25.30	0.4
510	36.22	0.44	966	25.20	0.4
525	35.82	1.60	965	25.00	0.8
540	35.49	1.32	965	24.80	0.8
555	35.17	1.28	965	24.70	0.4
570	34.85	1.28	965	24.60	0.4
585	34.49	1.44	967	24.45	0.6
600	34.13	1.44	967	24.25	0.8

\* Corresponde al origen en la regleta de medición del tiro.

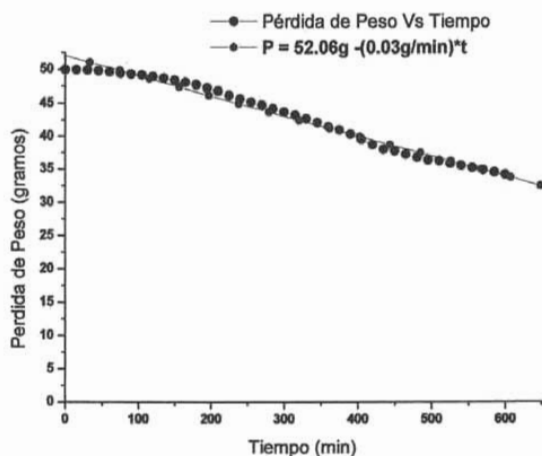
**Tabla 4.1. Parámetros de control durante el crecimiento de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$**

Los valores de la tercer columna,  $\Delta M/t$ , se obtienen de la resta de los valores contenidos en la columna 2, es decir: del valor contenido en la celda anterior menos el valor de la celda inmediata posterior, entre el intervalo de tiempo en que se realizó cada medida, es decir 15 min. Para los valores contenidos en la columna quinta ( $\Delta H/t$ ) se realiza un proceso similar, pero ahora la resta se efectúa con los valores contenidos en las celdas de la quinta columna.

Los cristales fueron jalados durante todo el proceso con una la velocidad de tiro promedio de 5 mm/h, y con una velocidad de rotación de 20 rpm. De la columna quinta de tabla 4.1 se puede determinar que la longitud del cristal es de aproximadamente 2.3 cm.

Al graficar la pérdida de peso registrado por la balanza en función del tiempo de crecido, se obtiene la gráfica 4.1. De ella se concluye, que la pérdida de peso respecto al

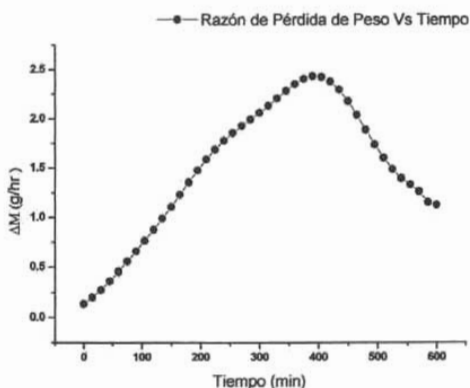
tiempo es uniforme, lo cual, es una de las condición para obtener cristales satisfactorios para su estudio óptico.



**Graf. 4.1.** Pérdida de peso en función del tiempo de crecido para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  puro.

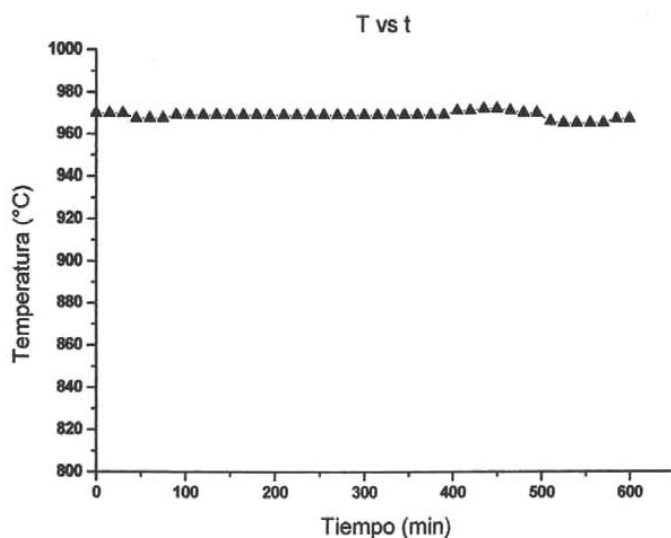
En la gráfica 4.2 se presenta la razón de pérdida de peso en función del tiempo. De ella solamente se verifica la conclusión de la grafica 4.1.

Otra condición para la obtención un crecimiento cristalino satisfactorio, en la gráfica 4.3 se muestra la evolución temporal de la temperatura. Se nota que el cambio en la temperatura es prácticamente constante.

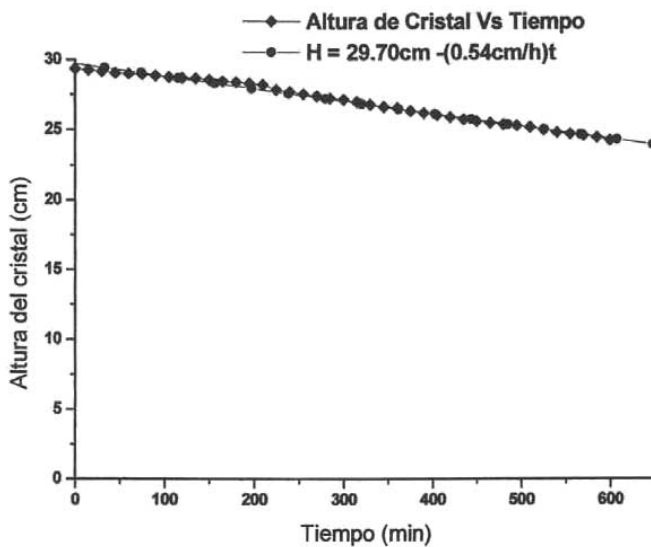


**Graf. 4.2.** Razón de pérdida de peso en función del tiempo de crecido para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  puro.

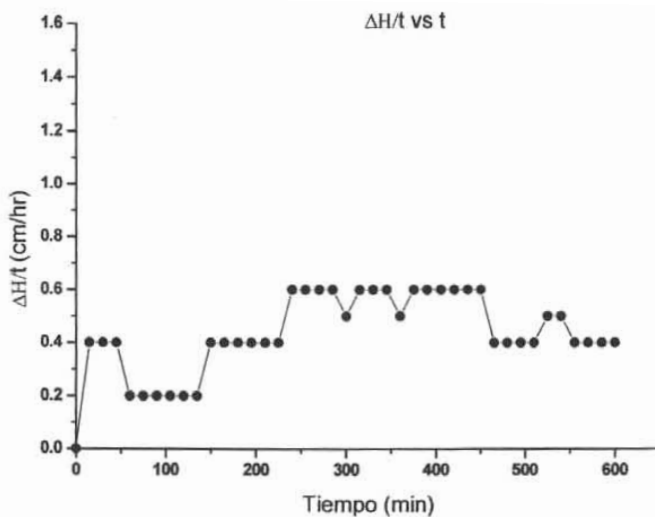




Graf. 4.3. Variación de la temperatura durante el crecimiento del  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$



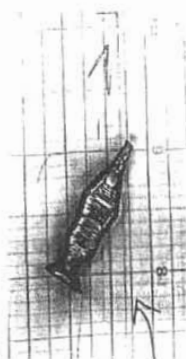
Graf. 4.4. Crecimiento longitudinal en el tiempo para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  puro.



**Graf. 4.5.** Razón de crecimiento longitudinal en el tiempo para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  puro.

De forma similar se obtuvieron las gráficas para  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{-Nd}^{3+}$  y los crecimientos para  $\text{Bi}_4\text{S}_3\text{O}_{12}$  puro y en solución sólida con  $\text{Nd}^{3+}$ .

En la figura siguiente se podrá apreciar el tipo de cristal obtenido.



**Fig.4.3b.** Cristal de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{:Nd}^{3+}$

#### 4.4. Espectroscopia del $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}^{3+}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ .

El ión  $\text{Nd}^{3+}$  es uno de las tierras raras de mayor empleo espectroscópico. Su uso como activador láser es muy amplio.

Como se ha mencionado anteriormente, para obtener los términos de la configuración de tres electrones  $4f$  se aplica la teoría tensorial de adición de momentos angulares así como la teoría de grupos. De esta teoría se deduce que el ión  $\text{Nd}^{3+}$  posee 41 términos, los cuales se muestran en la tabla 4.2

<b>J</b>	<b>Términos</b>
1/2	$^2P, ^4D$
3/2	$^2P, ^2D, ^2D, ^4S, ^4D, ^4F$
5/2	$^2F, ^2F, ^4D, ^4F, ^4G, ^2D, ^2D$
7/2	$^2G, ^2G, ^4D, ^4F, ^4G, ^2F, ^2F$
9/2	$^2H, ^2H, ^4F, ^4G, ^4I, ^2G, ^2G$
11/2	$^2H, ^2H, ^2I, ^4G, ^4I$
13/2	$^2I, ^2K, ^4I$
15/2	$^2K, ^2L, ^4I$
17/2	$^2L$

**Tabla. 4.2. Términos pertenecientes al  $\text{Nd}^{3+}$ .**

Al considerar la interacción spin-órbita, cada uno de los términos anteriores se desdoblaron, por ejemplo, el término  $^4F$  se desdobra en  $^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{9/2}$ .

#### 4.5 El ion $\text{Nd}^{3+}$ en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Los compuestos de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  y  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  poseen una estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo, con grupo espacial  $I23$  (grupo puntual  $m\bar{3}(23)$ ) y  $I\bar{4}3$  (grupo puntual  $\bar{4}3m$ ), respectivamente. Con un parámetro de red  $a=10.104\text{\AA}$  para el 6:1 y para el 2:3 de  $a=10.495\text{\AA}$  Abrahams y colaboradores [116] concluyeron que en estas estructuras se pueden incorporar una variedad de cationes, en nuestro caso de  $\text{Nd}^{3+}$  (radio iónico =  $0.99\text{\AA}$ ), ya que el tetraedro formado por los oxígenos que rodean al catión huésped ( $\text{Bi}^{3+}$ ) puede alterar su tamaño sin afectar apreciablemente al resto de la estructura. Este hecho tiene una consecuencia importante, se pueden incorporar en la red varios tipos de cationes que al entrar a esta, se mantendrá la estructura tipo sillenita. En ambas estructuras el  $\text{Si}^{4+}$  (radio iónico =  $0.4\text{\AA}$ ) está coordinado por cuatro oxígenos  $\text{O}^{2-}$  los cuales forman un tetraedro. Mientras que en el 6:1 los iones  $\text{Bi}^{3+}$  (radio iónico =  $0.96\text{\AA}$ ) están rodeados por un tetraedro constituido por siete iones de  $\text{O}^{2-}$ , de modo que en la esquina de un octaedro en lugar de existir un oxígeno coexisten dos (Abrahams y colaboradores [117], ver Fig.4.4a y b, generándose así un octaedro distorsionado, es decir, todas las distancias Bi-O y los ángulos O-Bi-O son diferentes.

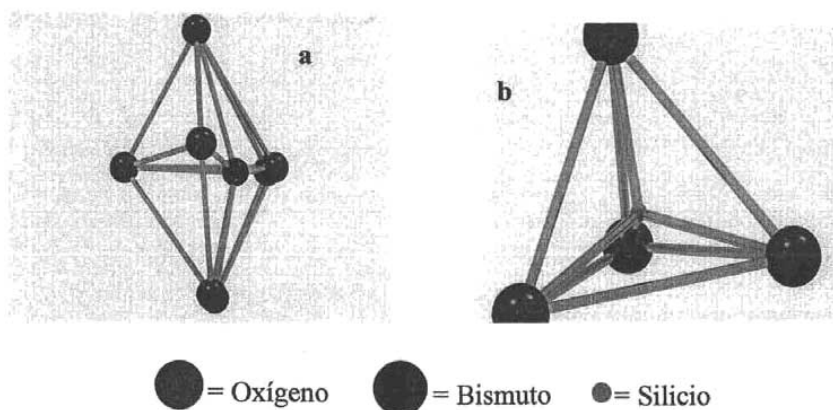


Fig. 4.4a, b. Bismuto y Silicio coordinador por Oxígeno en BSO (6:1).

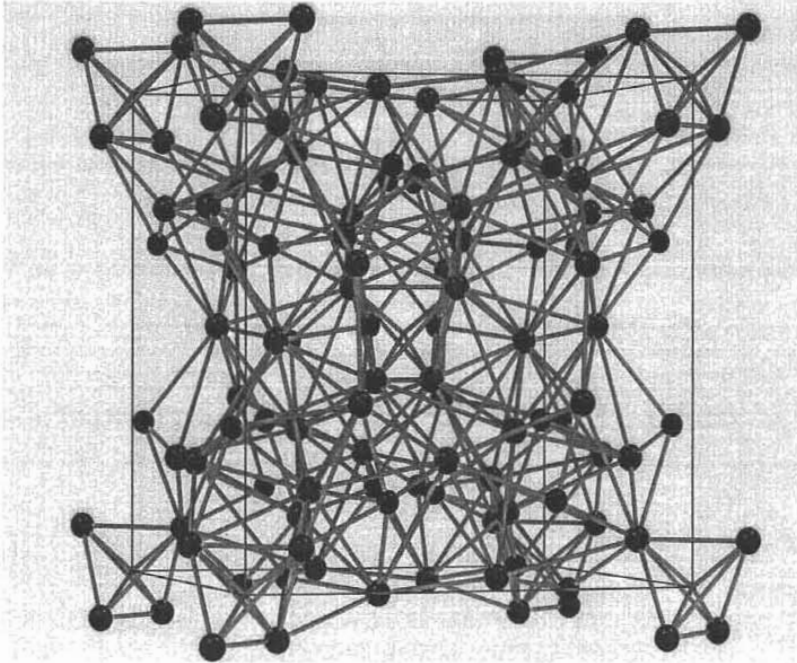


Fig.4.4c. Estructura cristalográfica del BSO(6:1)

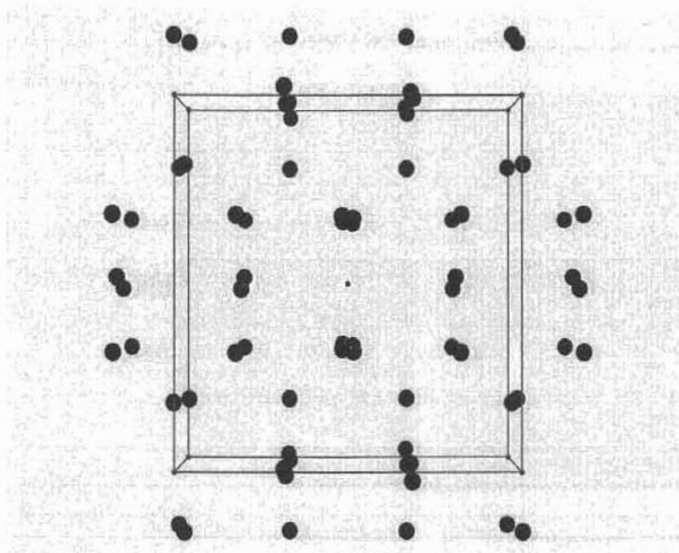


Fig. 4.4d. Representación de las posiciones atómicas del Bismuto en la celda unidad del  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (● = Bismuto; ◆ = oxígeno).

En el  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , el ion  $\text{Bi}^{3+}$  está coordinado por seis iones  $\text{O}^{2-}$  constituyendo un octaedro distorsionado; dicho ión ocupa el lugar espacial número 16 en la celda unidad de la estructura 2:3, ver Fig. 4.5a (ver Segal [118] y Kaminskii [119]). El tetraedro formado por los oxígenos alrededor del ion  $\text{Si}^{4+}$ , se muestra en la Fig.4.5b. En Fig.4.5c, se presenta la estructura cristalográfica del BSO (2:3).

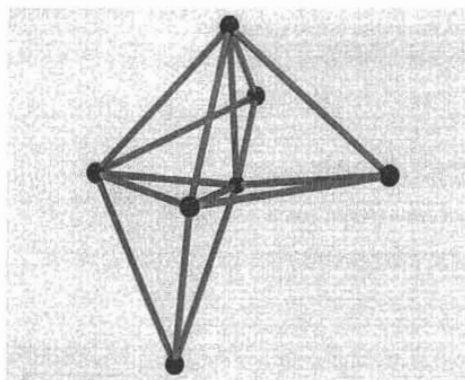


Fig. 4.5a. Bismuto rodeado por oxígenos en BSO (2:3)

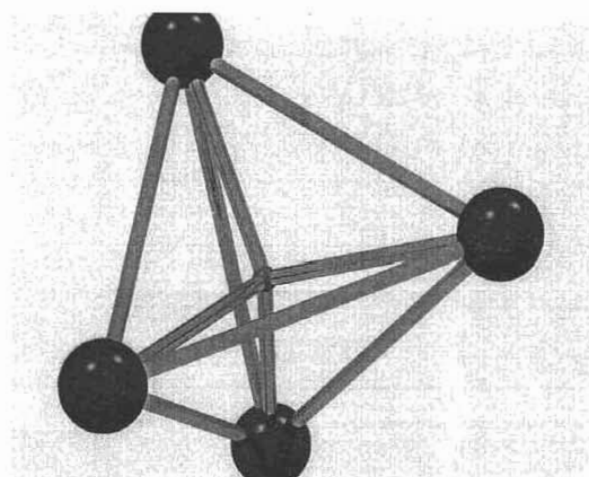
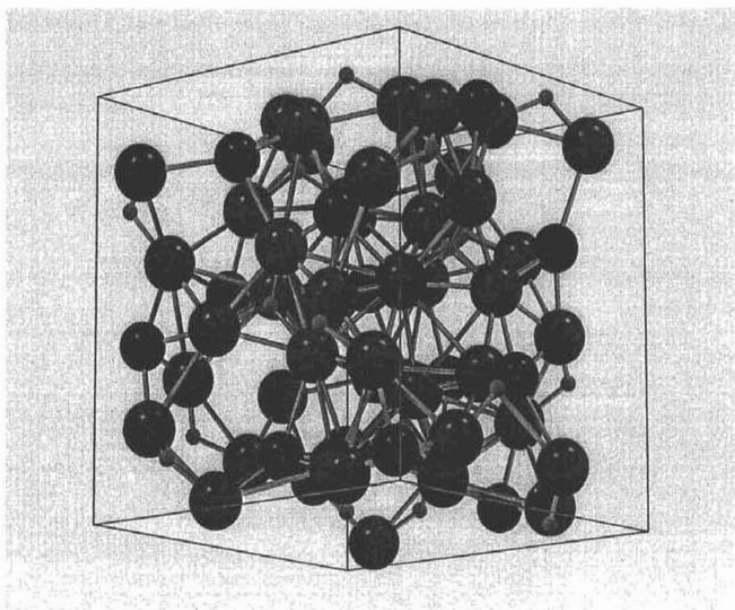
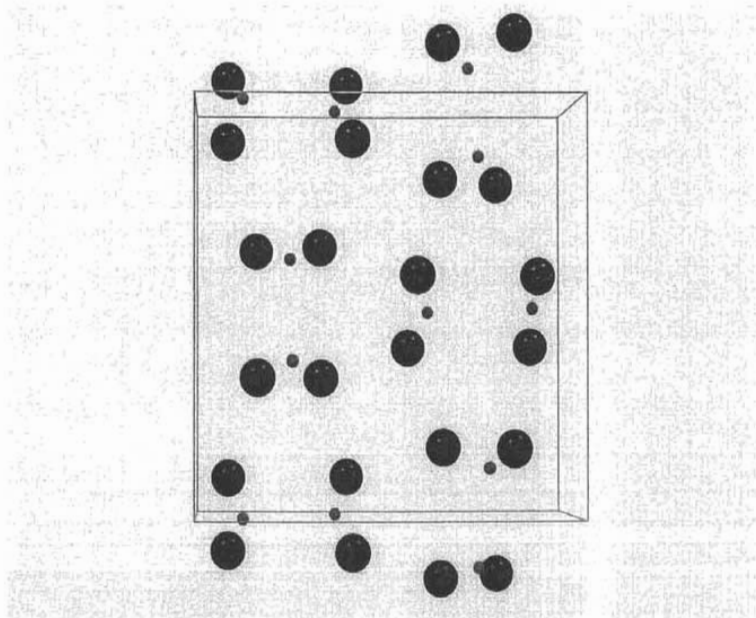


Fig. 4.5b. Tetraedro alrededor del Silicio en BSO (2:3)



**Fig. 4.5c. Estructura del BSO (2:3)**

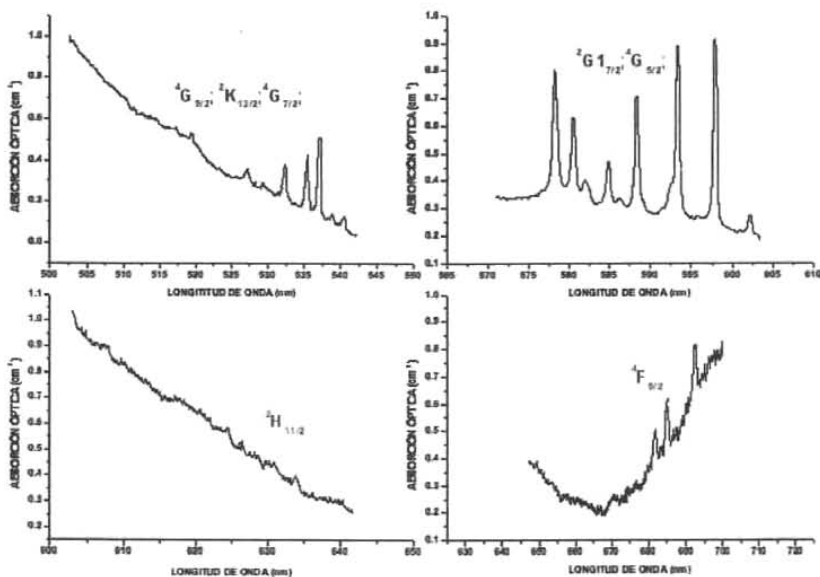
Como la celda unidad esta constituida por 79 átomos, 48 son átomos de oxígeno. De los 16 iones de  $\text{Bi}^{3+}$  4, se sitúan en la diagonal de la celda unidad, ver Fig. 4.5d.



**Fig. 4.5d. Estructura cristalográfica del BSO (2:3)**

#### 4.6. Absorción óptica del BSO.

Para obtener los niveles de energía del  $\text{Nd}^{3+}$  en BSO es necesario obtener los espectros de absorción a baja temperatura (18 K) y así eliminar las transiciones térmicas. Por medio de los espectros de absorción es posible identificar varios subniveles de energía de la configuración  $4f^{3+}$  del neodimio.



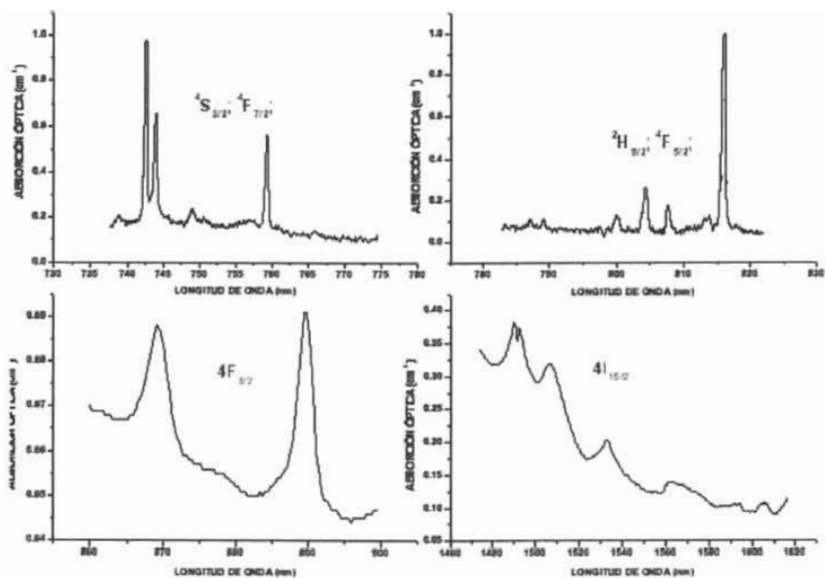
Graf.4.6a. Espectros de absorción del BSO (6:1)  $\text{Nd}^{3+}$ , obtenidos a 20K.

En las gráficas 4.6a y 4.6b se observan las absorciones ópticas que se generan cuando se ocurren las transiciones del estado base del  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4I_{9/2}$ ) a sus diferentes estados de mayor energía en el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Mientras que en las gráficas 4.7a y 4.7b corresponden a las absorciones que se efectúan en el sistema  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

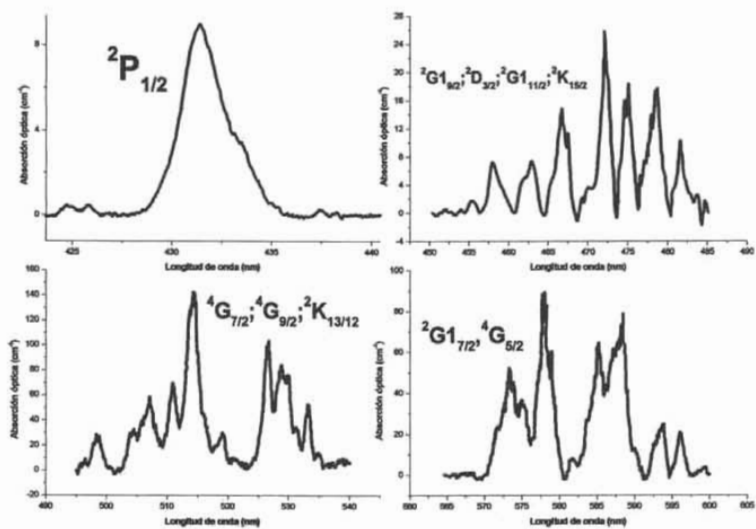
En la gráfica 4.7c, se conjunta las absorciones en ambos sistemas, en ella se pueden visualizar las diferencias entre ambas señales.

En 4.7d, al igual que 4.7c pero ahora la comparación se hace de manera particular para zonas selectas del espectro, en ella se pueden comparar los efectos del campo cristalino sobre los niveles electrónicos  $2s+1L_J$ .

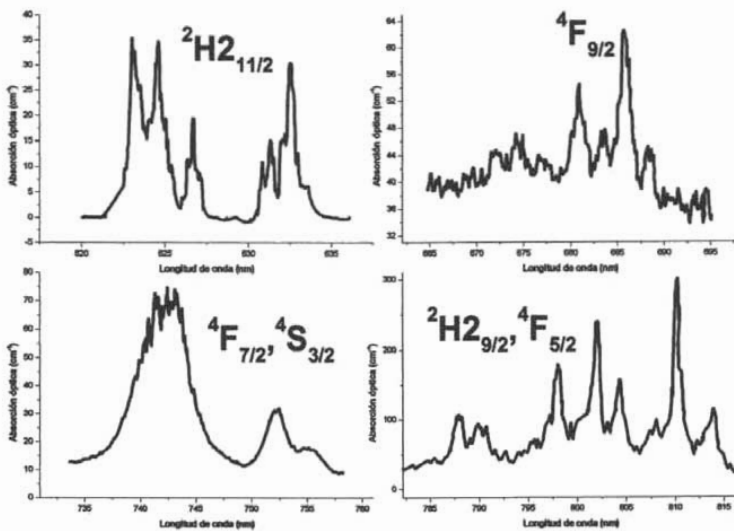




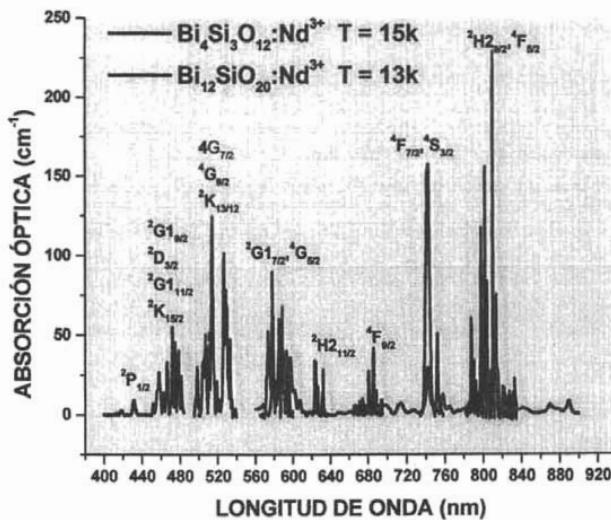
Graf.4.6b. Espectros de absorción del BSO (6:1) Nd<sup>3+</sup>, obtenidos a 20K.



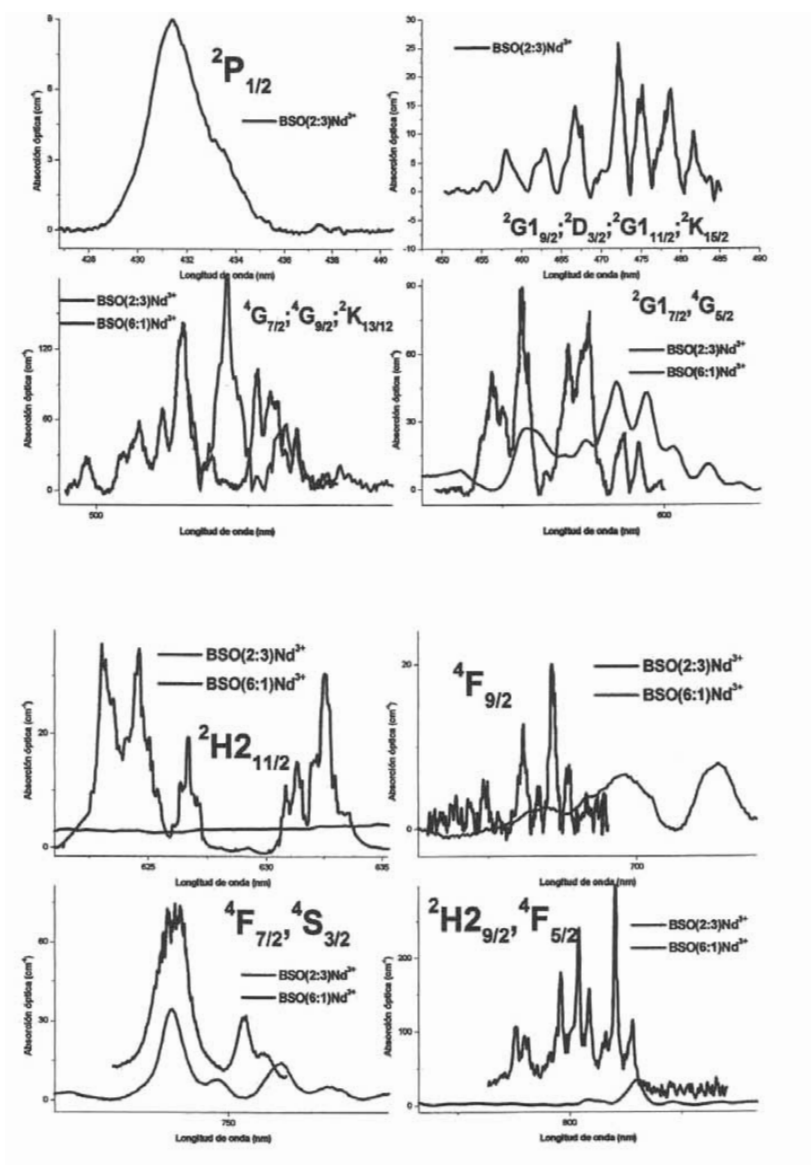
Graf.4.7a. Espectros de absorción del BSO (2:3) Nd<sup>3+</sup>, obtenidos a 13K



Graf.4.7b. Espectros de absorción del BSO (2:3)  $\text{Nd}^{3+}$ , obtenidos a 13K



Graf.4.7c. Espectros de absorción del  $\text{Nd}^{3+}$  en BSO (2:3), y BSO(6:1), a 13K



Graf.4.7d. Comparación por zona de los espectros de absorción para Nd<sup>3+</sup> en BSO (2:3), y BSO (6:1), a 13K

#### 4.7. Fotoluminiscencia del BSO.

La fotoluminiscencia consiste en un proceso mediante el cual un sistema óptico absorbe una determinada longitud de onda, para después emitirla a longitudes de onda generalmente mayores a la de la luz incidente. El estudio de tales emisiones permite entender porque el BSO es un material con características favorables foto-conductivas, foto-refractivas, electro-ópticas y magneto-ópticas. Por lo que, el BSO en su estado cristalino es potencialmente empleado como material láser.

Para ello, uno de los pasos experimentales principales es la obtención de espectros de excitación y de emisión. El primero consiste en variar la longitud onda que absorbe la muestra y fijando la longitud de onda de detección de la luz emitida por la misma muestra; y la segunda se basa en fijar la longitud de onda absorbida por el cristal y variar la longitud de onda de detección de la luz emitida por la muestra.

Para obtener los espectros de emisión para (6:1), se empleó un láser tipo IV de He-Ar, Spectra-Physics, modelo 2020, excitando a la muestra con diferentes longitudes de onda  $\lambda_{Exc.} = 476.5 \text{ nm}$ ,  $488.5 \text{ nm}$ ,  $496.5 \text{ nm}$  y  $514.5 \text{ nm}$ ; con una potencia promedio a 20 mW.

El arreglo instrumental y óptico empleado en la obtención de espectros de emisión se esquematiza en la Fig.4.6

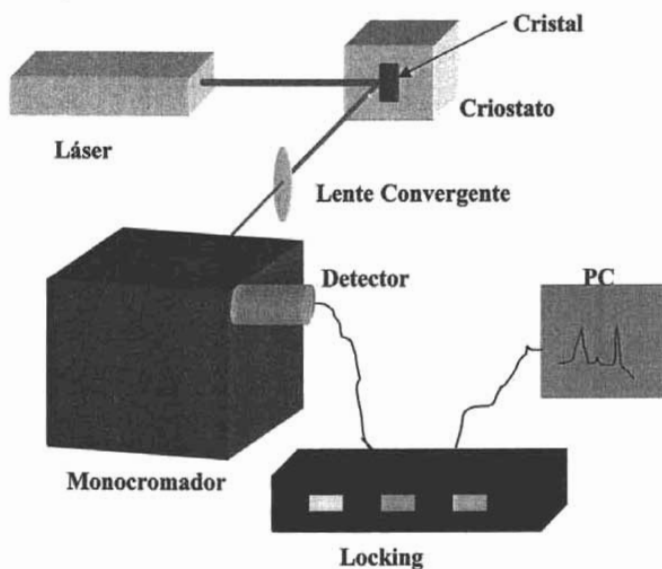
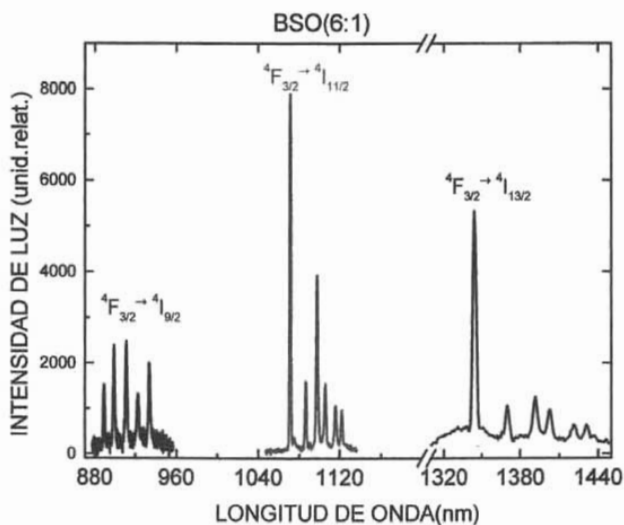
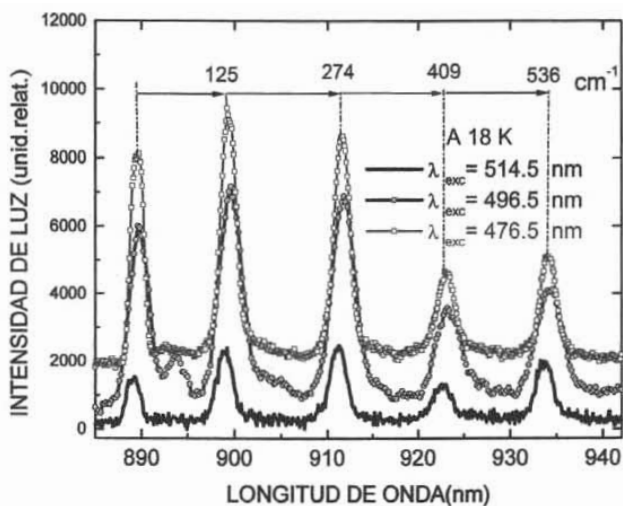


Fig.4.6. Esquema empleado para registro experimental de espectros de emisión.

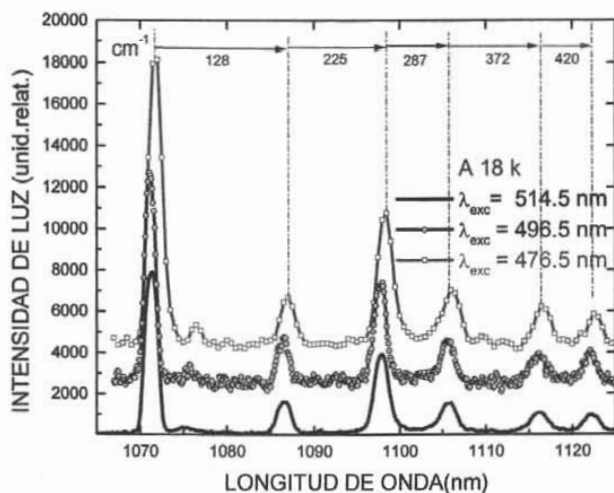
Las gráficas 4.8a 4.8b y 4.8c presenta los espectros de emisión pertenecientes a las transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  a los estados  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$ , para el BSO(6:1). De igual manera, en gráficas 4.9a, 4.9b, 4.9c y 4.9d se ilustran los espectros de emisión de las transiciones del primer estado excitado  ${}^4F_{3/2}$  a los estados  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$ , para el BSO (2:3), respectivamente.



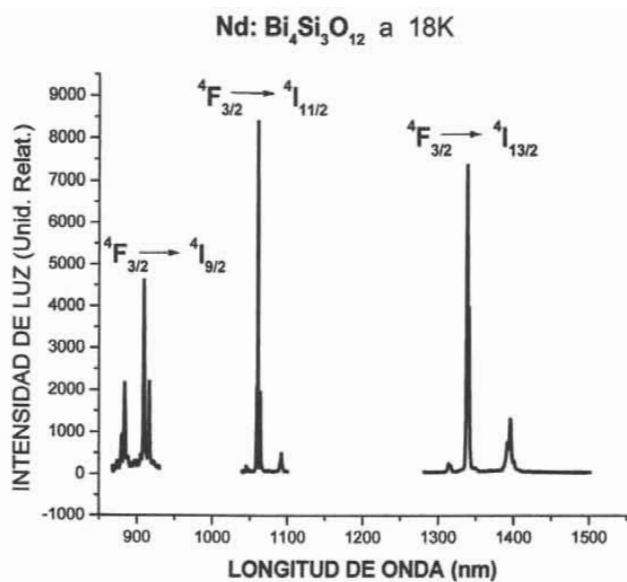
**Graf.4.8a. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  a los estados  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$ , para el BSO (6:1).**



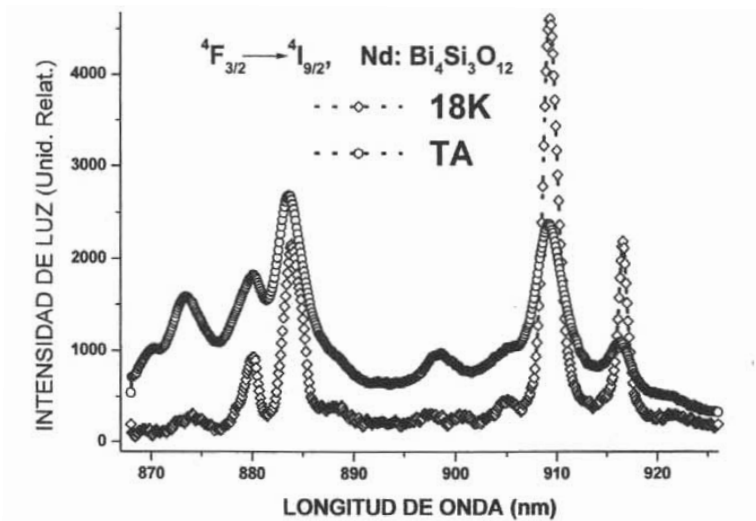
Graf.4.8b. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  al estado  ${}^4I_{9/2}$ , para BSO(6:1).



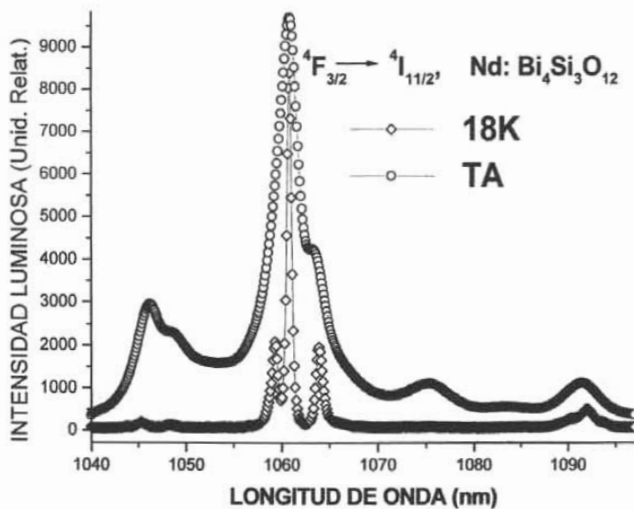
Graf.4.8c. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  al estado  ${}^4I_{11/2}$ , para BSO(6:1).



**Graf.4.9a.** Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  a los estados  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$ , para el BSO (2:3).

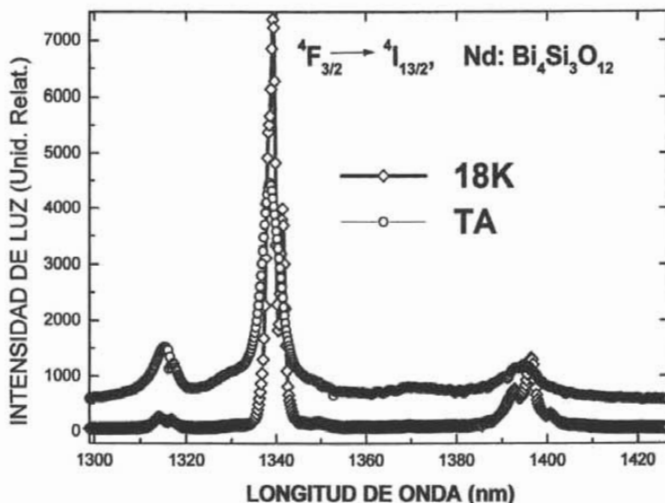


Graf.4.10b. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  al estado  ${}^4I_{9/2}$ , para BSO (2:3).



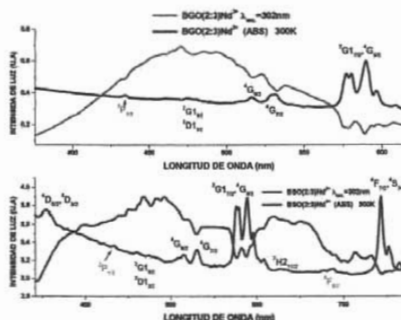
Graf.4.9c. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  al estado  ${}^4I_{11/2}$ , para BSO (2:3).





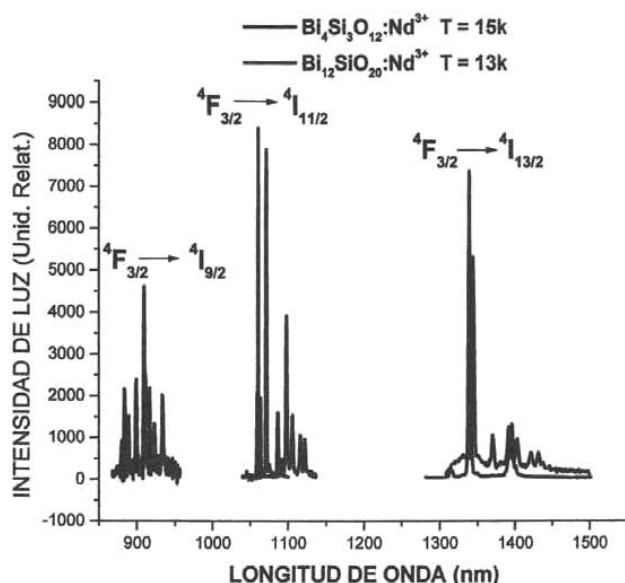
Graf.4.9d. Transiciones del estado  ${}^4F_{3/2}$  al estado  ${}^4I_{13/2}$ , para BSO (2:3).

En la grafica complementaria 4.10, se presenta la comparación de espectros de emisión y absorción para BSO(2:3), y como comparativo se adjunta la comparación con el BGO que es un compuesto isomorfo al BSO. El BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) es otro compuesto que también ha sido estudiado en el grupo de propiedades de ópticas del IFUNAM.



Graf.4.10. Comparación de espectros de emisión con espectro de absorción para  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ .

En grafica siguiente (4.11), es el resultado de la unión de las graficas 4.9a y 4.10a.



**Graf. 4.11. Emisión de BSO (2:3) y BSO (6:1)**

#### 4.8. Determinación de los parámetros de Judd-Ofelt.

Para estimar los parámetros Judd-Ofelt, se analizan los espectros de absorción óptica obtenidos a medio ambiente de las muestras cristalinas de interés. En primer lugar, de los espectros de absorción se mide la absorbancia integrada  $\Gamma_x$  y  $\Gamma_\sigma$ , para las diferentes bandas de absorción presentes. En las Fig. 4.12 y Fig.4.13 se observan los espectros de absorción para el BSO (2:3) y el BSO (6:1).

La absorción óptica en un medio es caracterizado por su coeficiente de absorción  $\alpha$ . Es definido como la fracción de la potencia absorbida por unidad de longitud del medio. Si el haz de luz se propaga en la dirección  $z$ , y la intensidad en la posición  $z$  es  $I(z)$ , el decremento en la intensidad de haz al cruzar un pequeño elemento  $dz$  es  $dI = -\alpha I(z) dz$ , de donde se obtiene la ley de Beer

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad 4.1$$

La absorción óptica en un medio también es cuantificada en términos de la densidad óptica ó absorbancia ( $\Gamma$ ), ella se define como:

$$\Gamma = -\log_{10} \left( \frac{I(l)}{I_0} \right) \quad 4.2$$

$l$  es la longitud del medio de absorción.

Para determinar la absorbancia de una banda específica será necesario determinar el área bajo la curva de la misma, para ello se conjunta las ecuaciones 4.1 y 4.2, resultando

$$\Gamma = \int \alpha(\lambda) d\lambda = \left( \frac{1}{L} \right) \int \ln \left[ \frac{I_0}{I(\lambda)} \right] d\lambda \quad 4.3$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda,  $L$  es el espesor de la muestra,  $I_0$  la intensidad incidente, y  $I(\lambda)$  la intensidad transmitida. Para determinar la intensidad de absorción de cada banda de absorción,  $S(J, J')$ , se aplica la ecuación que la relaciona con  $\Gamma$ , tal ecuación es:

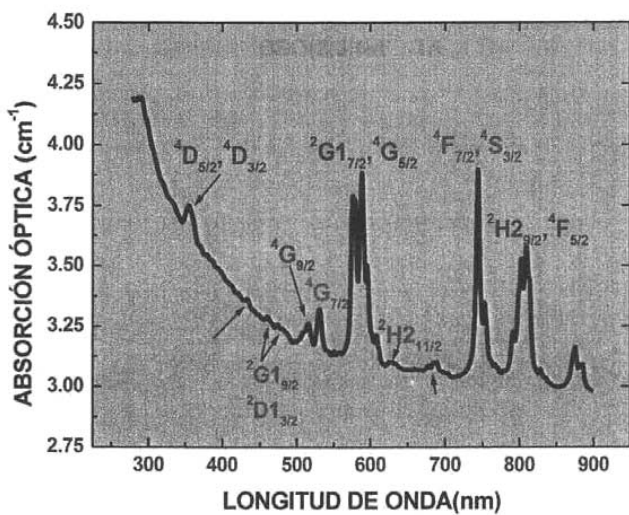
$$\Gamma = \frac{4\pi^2 N \alpha_f \bar{\lambda} (n^2 + 2)^2}{3(2J + 1) \rho n} S(J, J') \quad 4.4$$

$N$  = concentración del ión  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\alpha_f$  = constante de estructura fina,  $\bar{\lambda}$  = longitud de onda promedio correspondiente a la transición  $J \rightarrow J'$  y  $n$  = índice de refracción del cristal bajo estudio. Loemheim y colaboradores [120] mostraron que  $\Gamma = \frac{\Gamma_\pi + 2\Gamma_\sigma}{3}$ , Al combinar

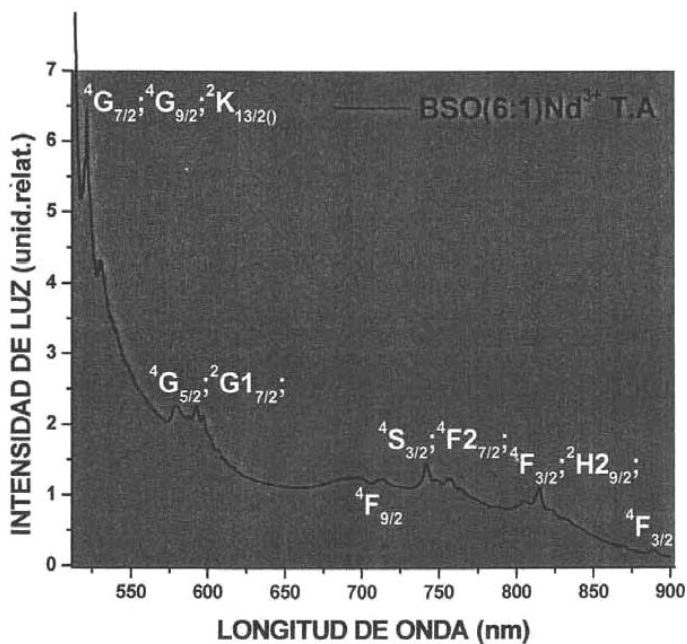
los factores de absorbancia integrada con los del índice de refracción ordinario y extraordinario, mediante la ecuación de Séller, se calculan las intensidades de línea experimental,  $S_{\text{exp}}$ .

El índice de refracción para el BSO (2:3) lo obtuvieron Bortfeld y Meier [121], y para el BSO (6:1) por Aldrich y colaboradores [122], ambos índices se calcularon entre los 400 nm a 650 nm. Los datos obtenidos por ellos se ajustan mediante la ecuación de Sellmeier:

$$n - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2} \quad 4.5$$



Graf.4.12. Espectros de absorción para el BSO(2:3).



Graf.4.13 Espectro de absorción para el BSO (6:1).

Mediante el empleo del programa de cómputo Origin se ajusta la ecuación anterior para los datos obtenidos por los autores anteriores para ambas fases del BSO, resultando

$$n_{NSO(6:1)Nd^{3+}} = 1 + \left[ (4.67225599 \lambda^2 (\lambda^2 - 58403.20 \text{ nm}^2)^{-1}) \right] \quad 4.6$$

$$n_{NSO(2:3)Nd^{3+}} = 1 + \left[ (2.82351092 \lambda^2 (\lambda^2 - 28235.11 \text{ nm}^2)^{-1}) \right]$$

La estimación de la concentración del ión  $Nd^{3+}$ , fue de  $2.4 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup> para BSO (2:3) y  $6 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>3</sup> para BSO(6:1).

Al sustituir los valores en la ecuación 4.2, y realizar las operaciones algebraicas se obtienen los valores para  $SC_{exp}$ . Al introducir estos valores experimentales, a un programa de cómputo se evalúan los  $SC_{Teo}$ . Y por un ajuste por mínimos cuadrados se minimiza la cantidad

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \left[ (SC_i)_{exp.} - (SC_i)_{teor.} \right]^2 \quad 4.7$$

con respecto a los parámetros  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ . Y ello se logra al diferenciar la cantidad anterior respecto a los  $\Omega_\lambda$ , es decir,

$$\frac{\partial}{\partial \Omega_{2l}} \sum_{i=1}^N \left[ (SC_i)_{exp.} - \sum_{j=1}^3 U_i^{(2j)} \Omega_j \right] = 0 \quad 4.8$$

Con  $l = 1, 2, 3$ . Esto genera tres ecuaciones con tres incógnitas cuyas soluciones corresponden a los mejores valores para los parámetros  $\Omega_2, \Omega_4$ , y  $\Omega_6$ .

Los parámetros Judd-Ofelt para el BSO (2:3) $Nd^{3+}$  se pueden ver en el último renglón de la tabla 4.4. Mientras que para el BSO (6:1) $Nd^{3+}$  en la tabla 4.6.

En la tabla 4.3, se presentan los centros de gravedad para las diferentes líneas del ión  $Nd^{3+}$ , en diferentes matrices obtenidos por diferentes investigadores.

Configuración	a Energía (cm <sup>-1</sup> )	B Energía (cm <sup>-1</sup> )	C Energía (cm <sup>-1</sup> )	D Energía (cm <sup>-1</sup> )	E Energía (cm <sup>-1</sup> )	F Energía (cm <sup>-1</sup> )	G Energía (cm <sup>-1</sup> )	h Energía (cm <sup>-1</sup> )
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2030	...	...	...	...			
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	4014	4010	4089	3875	...			
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6064	...	...	5950	...			
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	11400	11439	11613	11232	11524	11414	<b>11 400</b>	<b>11 303</b>
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	12477	12466	12610	12277	12607	12480	<b>12 404</b>	<b>12 337</b>
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	12625	12618	12707	12527	12612	12590		
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	13439	13437	...	13113	13452	13500	<b>13 402</b>	<b>13 326</b>
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	13526	13524	13646	13268	13611	13500		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14628	14722	14849	14587	14903	14700	<b>14 604</b>	
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	15954	15935	16050	15864	15985		<b>15 875</b>	
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	17138	17135	17328	16879	17356		<b>170 68</b>	<b>16 915</b>
<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	17253	...	17551	17044	17354			
<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	19044	19020	19239	18823	19320			
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	19489	19434	19700	19260	19720		<b>19 151</b>	<b>18 796</b>
<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	19592	...	...	18803	18978			
<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	21062	21056	...	20879	21255			
<sup>2</sup> D <sub>13/2</sub>	21191	21129	...	21041	21247			
<sup>2</sup> G <sub>11/2</sub>	21432	...	...	...			<b>21 059</b>	
<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	21584	...	...	...	21027			
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>		21426	...	21272	21826			
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	23207	23214	23468	22903	23147		<b>23 191</b>	
<sup>2</sup> D <sub>15/2</sub>	23776	23780	...	23549	23880			
<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	26158	26160	...	26047	26348			
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	27988	27981	...	27945	28641		<b>28 240</b>	
<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	28137	...	...	28164	28836			
<sup>4</sup> D <sub>1/2</sub>	28514	28505	...	28511	29276			
<sup>2</sup> I <sub>11/2</sub>	29326	...	...	28320	28694			
<sup>2</sup> L <sub>15/2</sub>	30166	...	...	29074	29413			
<sup>4</sup> D <sub>7/2</sub>	30239	...	...	30190	31004			
<sup>2</sup> I <sub>13/2</sub>	30712	...	...	29655	30070			
<sup>2</sup> L <sub>17/2</sub>	31646	...	...	30562	30932			
<sup>2</sup> H <sub>19/2</sub>	32744	...	...	32334				
<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	33212	...	...	33219				
<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	34083	...	...	34488				
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	34130	...	...	33629				

**Tabla 4.3.** Niveles de energía para Nd<sup>3+</sup> en: a) YVO<sub>4</sub>, ver Lomheim y Deshacer [120]. b) LaCl<sub>3</sub>, c) LaF<sub>3</sub>, ver Carnall y colaboradores [123]. d) HaClO<sub>4</sub>-DClO<sub>4</sub>, ver Carnall y colaboradores [124], e) BGO(2:3), ver C.A. Morrison y R.P. Leavitt [125], g) nuestros resultados [BSO(2:3)Nd<sup>3+</sup>] y h) nuestros resultados [BSO(6:1)Nd<sup>3+</sup>]

Configuración	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	$n$	$n/(n^2+2)^2$	$\Gamma(\text{nm})$	$SC_{\text{exp}}(\text{cm}^{-2})$	$SC_{\text{cal}}(\text{cm}^{-2})$
${}^4F_{3/2}$	877.16	11 400	1.98269	0.05636	2.45599	0.87806	1.228526
${}^4F_{3/2}+{}^2H_{9/2}$	806.21	12 403	1.987900	0.05612	11.07348	4.28876	3.882589
${}^4S_{3/2}+{}^4F_{7/2}$	746.14	13 402	1.99358	0.05585	8.54308	3.55823	3.823028
${}^4F_{9/2}$	684.72	14 604	2.00111	0.0555	0.98007	0.44204	0.2680994
${}^2H_{11/2}$	629.91	15 875	2.00993	0.0551	0.28947	0.14088	6.966212E-02
${}^4G_{3/2}+{}^2G_{17/2}$	585.9	17 068	2.01905	0.05468	16.08284	8.3514	8.337587
${}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}+{}^2K_{13/2}$	522.16	19 151	2.03708	0.05386	2.98824	1.71515	1.974344
${}^2G_{19/2}+{}^2D_{3/2}+{}^2G_{11/2}+{}^2K_{15/2}$	474.85	21 059	2.05613	0.05301	0.74172	0.46076	0.3971599
${}^2P_{1/2}$	431.20	23 191	2.08064	0.05194	0.31093	0.2084	0.1659763
${}^4D_{3/2}+{}^4D_{5/2}$	354.11	28 230	2.155	0.04882	1.83995	1.41136	1.271379
$\Omega_2 = 5.737\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; $\Omega_4 = 4.038\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; $\Omega_6 = 5.503\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; RMS = 0.0529							

Tabla 4.4. Datos necesarios para el cálculo de las probabilidades de transiciones del ión  $\text{Nd}^{3+}$  en BSO (2:3).

Configuración	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	n	$n/(n^2+2)^2$	$\Gamma(\text{nm})$	$SC_{\text{exp}}(\text{cm}^2)$	$SC_{\text{cal}}(\text{cm}^2)$
${}^4F_{3/2}$	884.72	11 303	2.46044	0.03793	1.2722	0.22192	0.1429589
${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	810.56	12 337	2.47489	0.03749	1.84498	0.34409	0.4315833
${}^4S_{3/2}+{}^4F_{7/2}$	750.41	13326	2.49325	0.03693	2.36232	0.47158	0.4099469
${}^4F_{9/2}$							
${}^2H_{11/2}$							
${}^4G_{5/2}+{}^2G_{17/2}$	591.19	16 915	2.5707	0.03469	6.00009	1.42331	1.42246
${}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}+{}^2K_{13/2}$	532.02	18796	2.63605	0.03292	5.34842	2.85000	2.20200
${}^2G_{19/2}+{}^2D_{3/2}+{}^2G_{11/2}+{}^2K_{15/2}$							
${}^2P_{1/2}$							
${}^4D_{3/2}+{}^4D_{5/2}$							
	$\Omega_2 = 6.895\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; $\Omega_4 = 7.494\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; $\Omega_6 = 11.416\text{E-}20 \text{ cm}^2$ ; RMS = 0.457						

Tabla 4.5. Datos necesarios para el cálculo de las probabilidades de transiciones del ión  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{BSO}(6:1)$ .



Huésped	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$\Omega_4 / \Omega_6$	RMS	Referencia
$Y_3Al_5O_{12}$	0.2	2.7	5.0	0.54		[126]
$YAlO_3$	1.24	4.68	5.85	0.80		[127]
$YVO_4$	5.88	4.08	5.11	0.80		[128]
YAG	0.2	2.7	5.0	0.54		[129]
$YAl_3(BO_3)_4$	1.79	2.44	3.25	0.75		[130]
$YAl_3(BO_3)_4$	3.09	5.04	3.11	1.62	0.5	[131]
$La_2Be_2O_5$	2.11	4.39	6.06	0.72		[132]
$CaY_2Mg_2Ge_3O_{12}$	0.93	2.94	4.41	0.67		[133]
$Gd_3Ga_5O_{12}$	0.05	3.25	3.66	0.89		[132]
$Gd_3Ga_5O_{12}$	0	3.3	3.7	0.89		[133]
$Gd_3Ga_5O_{12}$	0	3.7	3.7	1.00		[134]
$CaF_2$	0.87	3.44	9.47	0.36		[135]
$Bi_{12}SiO_{20}$	106.767	3.385	8.386	0.404	0.941	[136]
$Bi_4Ge_3O_{12}$	10.567	7.765	13.949	0.557	0.0578	[137]
$Bi_{12}SiO_{20}$	1.128	0.483	0.586	0.656	0.4570	Nuestro
$Bi_4Si_3O_{12}$	5.737	4.038	5.503	0.733	0.05291	Nuestro

**Tabla. 4.6.** Valores para los parámetros de Judd-Ofelt para  $Nd^{3+}$  a 300 K, contenido en varios huéspedes (unidades de  $10^{-20} \text{cm}^2$ ).

## Resultados y discusión

El funcionamiento de la crecedora de cristales del Laboratorio de Propiedades Ópticas de Sólidos del IFUNAM (ver figura 4.1) fue satisfactoria, permitió obtener cristales de BSO con buena calidad óptica. Con tal diseño, se logró obtener pérdidas de pesos uniformes, ello puede ser constatado del análisis de la gráfica 4.1, la pendiente calculada fue de 0.03g/min, es decir de alrededor de los 2 gramos por hora.

Para obtener un buen cristal es fundamental mantener la temperatura en la interfase sólido-líquido y limitar sus variaciones al mínimo, la gráfica 4.3 es una constancia de ello, las variaciones de temperatura en nuestras muestras fue de alrededor de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Los cristales de BSO(6:1) demandan una metodología de crecimiento con mayor control que la correspondiente al del BSO(2:3), los cristales obtenidos para el BSO(6:1) fueron de menor calidad óptica que los correspondientes a los del BSO(2:3). Una causa posible es que la estructura cristalográfica del BSO(6:1) es más complicada que la del BSO(2:3). Aún así, los cristales obtenidos para el BSO(6:1) muestran una geometría aproximadamente cilíndrica, ver figura 4.3b. Del análisis de la gráfica 4.4 se llega a que el cristal del BSO(6:1) fue obtenido bajo una velocidad de crecimiento longitudinal de alrededor de los 5 mm por hora.

En la gráfica 4.12 se observa que el borde de absorción para BSO(2:3) está alrededor de los 300nm y en la Fig.4.13 notará que para el BSO(6:1) lo está en los 500nm. Al excitar con una longitud de onda cerca al perfil de absorción se genera una emisión intrínseca debida a la transición interna del ión  $\text{Bi}^{3+}$ , ver Weber y colaboradores, [138]. En ambas figuras se pueden observar los grupos de líneas correspondientes a las transiciones electrónicas del estado base del  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ , a los estados excitados de la configuración electrónica  $4f^3$  ( $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$ , etc). Dichos estados corresponden a las caracterizaciones realizadas por otros autores, los cuales están contenidos en la tabla 4.3. En las dos últimas columnas de tabla 4.3 están contenidos los centros de gravedad para las líneas de absorción del BSO(2:3) y BSO(6:1), notándose que los centros de gravedad para el 6:1, por lo general, tienen un centro de gravedad a longitudes de onda mayores, respecto a las correspondientes al 2:3. Aunque para el 6:1, debido a su perfil de absorción no fue posible detectar las bandas

correspondientes a,  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{17/2}$ ;  ${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ ;  ${}^2G_{19/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2G_{11/2} + {}^2K_{15/2}$ ;  ${}^2P_{1/2}$  y  ${}^4D_{3/2} + {}^4D_{5/2}$ . Mientras que las bandas  ${}^4F_{9/2}$ ;  ${}^2H_{11/2}$  no son detectadas. Estas últimas ausencias en el 6:1 son a causa de que el ión  $Nd^{3+}$  no se incorporó con la misma eficiencia que en el crecimiento 2:3 y por consiguiente su espectro de absorción correspondiente es de una intensidad muy débil.

En las gráficas 4.7d, se presentan regiones selectas de emisión de los espectros del ión  $Nd^{3+}$ , en BSO(2:3) y BSO(6:1), sobre todo se puede observar en la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , que la separación entre niveles es mayor en el BSO(6:1) que en BSO(2:3) debido a que en el primero la intensidad del campo cristalino es mayor que el existente en el 2:3.

En gráfica 4.10 se sustenta el hecho de que el proceso de transferencia entre la red huésped (BSO) y el ion de la impureza ( $Nd^{3+}$ ) ocurre en nuestros cristales.

La gráfica 4.11 está de acuerdo con el resultado de 4.7d, se observa claramente como las transiciones en el BSO(6:1) ocurren a mayor longitud de onda, consecuencia de los diferentes simetrías de campo cristalino existentes, en ambos crecimientos, alrededor del ion Nd.

Las tablas 4.4 y 4.5, contienen los valores que se emplearon para obtener los parámetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ). En el renglón inferior de ambas tablas se presentan los valores para estos parámetros. Si aplicamos el criterio creado por Kaminskii [139] para determinar la calidad espectroscópica de un cristal, resulta que el factor  $\Omega_2/\Omega_4$  para el BSO(6:1):  $Nd^{3+}$  es igual 0.656, mientras que para el BSO(2:3):  $Nd^{3+}$  le corresponde 0.73, ver tabla 4.6.

La tabla 4.6, contiene los parámetros Judd-Ofelt para el  $Nd^{3+}$  en varias estructuras cristalográficas, si se comparan los valores ( $\Omega_4/\Omega_6$ ) de los demás compuestos con los valores obtenidos para nuestros cristales, se podrá notar que son valores que en su mayoría son similares.

## Conclusiones

El equipo diseñado, para crecer cristales de óxidos metálicos impurificados con tierras raras, fue eficiente para tal fin.

En el cristal del  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  se logró incorporar al interior de su red el ión  $\text{Nd}^{3+}$ , observando, por absorción óptica, la mayor parte de multipletes en la región de los 400nm a 890nm. Las emisiones características desde el nivel  $^4\text{F}_{3/2}$  a los primeros tres multipletes  $^4\text{I}$  fueron satisfactoriamente registradas a baja temperatura. Un análisis de los espectros de absorción a temperatura ambiente nos ha permitido evaluar los parámetros de Judd-Ofelt para el  $\text{Nd}^{3+}$  en este cristal.

Los cristales de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  no fueron de igual calidad a los de  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , en la región próxima a su borde de absorción no fue posible observar claramente los multipletes. Lograr que el  $\text{Nd}^{3+}$  se incorpore a la red es más complicado en el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  que en el  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , a causa de la menor simetría cristalográfica en el primero.

Para verificar que la “menor calidad óptica” de nuestro cristal de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , respecto a la del  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , es consecuencia del proceso de crecido será necesario optimizar su obtención mediante un control más estricto de los cambios en la temperatura en la interfase sólido-líquido, así como un estudio más detallado de las velocidades de giro de cristal.

En base a los parámetros Judd-Ofelt ( $\Omega_4 / \Omega_6$ ) tanto el  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  como el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , son candidatos adecuados para ser empleados como materiales láser, a causa de la mejor calida cristalina del BSO(2:3), éste le lleva una ventaja al BSO(6:1).

Al comparar estos dos sistemas, se observan diferencias en los desdoblamientos de cada multiplete, a causa de que el  $\text{Nd}^{3+}$  entra en diferentes sitios de la red y al desplazar al ion  $\text{Bi}^{3+}$  se generan diferentes simetrías de campo cristalino.

De los espectros de emisión y absorción, se deduce que solo existe un sitio cristalográfico donde se coloca el  $\text{Nd}^{3+}$  en los dos tipos de red.

Estos resultados nos motivan a seguir con el crecimiento y caracterización óptica de otro tipo de cristales de óxidos metálicos, dopados con iones de tierras raras trivalentes, por ejemplo: BGO:Tb, BSO:Tb, BTO:Nd, etc.

# APÉNDICES

## APÉNDICE A1

Se presentan los cálculos para los elementos de matriz de Coulomb para dos electrones  $f^2$ . Es necesario el manejo de los operadores tensoriales que a continuación se presentan.

Si se desea calcular los elementos de matriz del operador tensorial dado por la Ec.3.20, es necesario determinar sus relaciones de conmutación con  $J_x$ ,  $J_y$  y  $J_z$ , para ellos solamente basta encontrarlas para el operador de momento angular ( $l$ ) debido a que este operador es el único que no conmuta con  $C_{kq}$ ; partiendo de

$$I_z = \left(\frac{1}{i}\right) \left(\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad \text{y} \quad I_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \pm \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} + i \cot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad \text{A.1}$$

Considerando las siguientes reglas de conmutación

$$[J, C_{kq}] = qC_{kq} \quad \text{y} \quad [J_{\pm}, C_{kq}] = [k(k+1) - q(q \pm 1)]^{\frac{1}{2}} C_{kq \pm 1} \quad \text{A.2}$$

Se definen los operadores  $T_{kq}$  o  $U_{kq}$  que similarmente cumplen con las reglas de conmutación anteriores,

$$[J_z, T_{kq}] = qT_{kq} \quad \text{y} \quad [J_{\pm}, T_{kq}] = [k(k+1) - q(q \pm 1)]^{\frac{1}{2}} T_{kq \pm 1} \quad \text{A.3}$$

Para el caso más simple se tiene elementos de matriz, entre dos estados, con momentum  $j$  y su proyección  $m$ . La dependencia en la proyección de  $m$  es calculada por el teorema de Wigner-Eckart:

$$(\gamma j m | T_{kq} | \gamma' j' m') = (-1)^{j-m} (\gamma j | T_k | \gamma' j') \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad \text{A.4}$$

$T_{kq}$  es la matriz reducida y el último factor es el símbolo  $3j$ . se mantiene para todos los números cuánticos en los cuales el operador tensorial no actúa. Por lo tanto el problema se reduce a calcular los elementos de la matriz reducida. Se normaliza,

$$(l | T_{kq} | l') = 1 \quad \text{A.5}$$

$l$  es el momento angular de un electrón. Otras normalizaciones útiles son:

$$\begin{aligned} (l | l | l') &= \delta_{ll'} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \\ (s | s | s) &= \delta_{ss'} [s(s+1)(2s+1)]^{\frac{1}{2}} \\ (l | C_k | l') &= (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \text{A.6}$$

A menudo es necesario calcular los elementos de matriz de un operador que actúa solamente sobre una parte específica del sistema. Por ejemplo, el operador del campo cristalino actúa solo sobre el momento angular orbital y es diagonal para la interacción spin-órbita. El caso más general de esta situación es cuando se tiene un producto de operadores tensoriales, uno de los cuales actúa sobre solo en una parte del sistema y el otro en el resto. Para este caso, el producto tensorial es dado por:

$$X_{KQ} = \sum T_{k_1 q_1} U_{k_2 q_2} (2k+1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{k_1 - k_2 + Q} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \quad \text{A.7}$$

Donde  $T_{k_1 q_1}$  actúa solamente en la parte 1 (momento angular orbital), y  $U_{k_2 q_2}$  lo hace en la parte 2 (en la parte de espín).  $X_{KQ}$  cumple con las relaciones de conmutación

$$[J_z, X_{KQ}] = Q X_{KQ} \quad \text{y} \quad [J_{\pm}, X_{KQ}] = [K(K+1) - Q(Q \pm 1)]^{\frac{1}{2}} X_{K \pm 1} \quad \text{A.8}$$

Si  $k_1 = k_2 = k$ , se define el producto escalar de dos operadores tensoriales por:

$$(T_k \bullet U_k) = \sum (-1)^q T_{kq} U_{k-q} \quad \text{A.9}$$

o

$$(T_k \bullet U_k) = (-1)^k (2k+1)^{\frac{1}{2}} \{T_k \bullet U_k\}_{00} \quad \text{A.10}$$

Para calcular los elementos de matriz de  $X_{KQ}$  la parte que contiene la proyección del número cuántico  $Q$  puede ser obtenido por el teorema de Wigner-Ekart:

$$(\gamma j_1 j_2 J M_J \| X_{KQ} \| \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J) = (-1)^{J-M_J} \times \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{pmatrix} (\gamma j_1 j_2 J \| X_{KQ} \| \gamma' j'_1 j'_2 J') \quad \text{A.11}$$

Los elementos de la matriz reducida pueden ser expresados en productos de elementos de las matrices reducidas  $T_{k_1}$  y  $U_{k_2}$ .

$$(\gamma j_1 j_2 J \| X_{KQ} \| \gamma' j'_1 j'_2 J') = \sum (\gamma j_1 \| T_{K_1} \| \gamma'' j''_1) (\gamma'' j''_2 \| U_{K_2} \| \gamma' j'_2) \times \{ (2J+1)(2K+1)(2J'+1) \}^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ J & J' & K \end{pmatrix} \quad \text{A.12}$$

Siendo el último factor el símbolo  $9j$ . Si  $k_1 = k_2 = k$ , entonces  $K = 0$ , y usando la definición de para el producto escalar la A.12, se simplifica

$$(\gamma j_1 j_2 J M_J \| T_k \bullet U_k \| \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J) = (-1)^{j_1 + j_2 + J} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \times \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ j_2 & j_1 & k \end{matrix} \right\} \sum (\gamma j_1 \| T_{K_1} \| \gamma'' j''_1) (\gamma'' j''_2 \| U_{K_2} \| \gamma' j'_2) \quad \text{A.13}$$

Aquí, el factor  $\{ \}$  es el símbolo  $6j$ .

Empleando la A.12, con el fin de que el operador  $T_k$  actúe solo sobre la parte 1 y  $U_k$  solo en la parte 2 del mismo sistema; haciendo  $k_1 = k_2 = 0$  se llega a:

$$(\gamma^j \nu_2^J \| T_k \| \gamma' j' \nu' 2^{J'}) = \delta_{j_2 j'_2} (-1)^{j_1 + j_2 + J + k} \{(2J + 1)(2J' + 1)\}^{\frac{1}{2}} \times \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ j'_1 & j_2 & j_1 \end{matrix} \right\} (\gamma j_1 \| T_k \| \gamma' j'_1) \quad \text{A.14}$$

$$(\gamma^j \nu_2^J \| U_k \| \gamma' j' \nu' 2^{J'}) \delta_{j_1 j'_1} (-1)^{j_1 + j_2 + J + k} \{(2J + 1)(2J' + 1)\}^{\frac{1}{2}} \times \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ j'_2 & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} (\gamma j_2 \| T_k \| \gamma' j'_2) \quad \text{A.15}$$



## APÉNDICE A2

### INTERACCIÓN COULOMBIANA Y ESPÍN-ÓRBITA.

Partimos de

$$H_{S-O} = \sum \xi(r_i) s_i \cdot l_i$$

es un operador tensorial. Por lo tanto, para un término particular

$$\begin{aligned} (\gamma S L J M_J | s_i \cdot l_i | \gamma S' L' J' M'_{J'}) &= (-1)^{S'+L+J} \delta(J, J') \delta(M_J, M'_{J'}) \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L & L' & J \end{Bmatrix} \\ &\times \sum_{\gamma''} (\gamma S \| s_j \| \gamma'' S') (\gamma'' L \| l_j \| \gamma' L') \end{aligned}$$

La función delta en la ecuación anterior indica que  $H_{S-O}$  es diagonal respecto a  $J$  y  $M_J$ . Cuando  $S'=S$  y  $L=L'$ ,

$$(-1)^{S+L+J} \begin{Bmatrix} S & S & 1 \\ L & L & J \end{Bmatrix} = \frac{J(J+1)-S(S+1)-L(L+1)}{\{S(2S+1)(2S+2)L(2L+1)(2L+2)\}^{\frac{1}{2}}}$$

Si se considera la configuración  $f^2$ .

$$(S \| s_1 \| S') = (-1)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + S+1} \{[S][S']\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} (s \| s \| s)$$

$$(L \| l_1 \| L') = (-1)^{3+3+S+1} \{[L][L']\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & 1 & L' \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (l \| l \| l')$$

Similares expresiones se cumplen para el segundo electrón. Donde,

$$\begin{aligned} (l \| l \| l) &= [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} = 2(21)^{\frac{1}{2}} \quad \text{para } l = 3 \\ (s \| s \| s) &= [s(s+1)(2s+1)]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{para } s = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Para  $f^2$ , se encuentra que,

$$\begin{aligned} (f^2 S L J M_J | H_{so} | f^2 S' L' J' M'_{J'}) &= 6\sqrt{14} \zeta (-1)^{S'+L+J+1} \{[S][S']\}^{\frac{1}{2}} \delta(J, J') \delta(M_J, M'_{J'}) \\ &\times \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

donde

$$\zeta = \int R_{nl}(r) \xi R_{nl}(r) dr$$

Para calcular los diferentes términos de energía, se emplean las propiedades siguientes para el símbolo 6-j:

a) El símbolo 6-j es invariante bajo cualquier permutación de columnas.

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{array} \right\}$$

b) Es invariante bajo el intercambio de argumentos superiores e inferiores en cualquier par de dos columnas.

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{array} \right\}$$

c)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 0 & c & b \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{1}{(2b+1)(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

d)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c - \frac{1}{2} & b + \frac{1}{2} \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{(s-2b)(s-2c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

e)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c - \frac{1}{2} & b - \frac{1}{2} \end{array} \right\} = (-1)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{(s+1)(s-2a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

f)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

g)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

h)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

i)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c & b \end{array} \right\} = (-1)^S \left[ \frac{2[a(a+1)-b(b+1)-c(c+1)]}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Por ejemplo para  $J=J'=4$ , el cálculo de los términos son dados a continuación

$${}^1I_6 - {}^1I_6 \Rightarrow J = J' = 6; S = S' = 0; L = L' = 6.$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 6 & 6 & 6 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 6 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{array} \right\} = 0$$

ya que:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 6 & 6 & 6 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 6 & 0 \\ 1 & 0 & 6 \end{array} \right\} = (-1)^{12} \frac{6(7)-6(7)-0}{[3]} = 0$$

$${}^1I_6 - {}^3H_6 \Rightarrow J = J' = 6, S = 0, L = 6 \quad y \quad S' = 1, L = 5.$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 5 & 6 & 6 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 5 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{array} \right\} = \frac{1}{2}(6)^{\frac{1}{2}} \zeta$$

debido a:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 5 & 6 & 6 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 5 & 6 & 1 \\ 0 & 1 & 6 \end{array} \right\} = (-1)^{12} \left[ \frac{1}{(13)[3]} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\} = (-1)^2 \left[ \frac{1}{(2)(3)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 5 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 3 & 6 \\ 1 & 5 & 3 \end{array} \right\} = (-1)^{12} \left[ \frac{1}{(7)(8)(11)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Para  ${}^3H_6 - {}^3H_6 \Rightarrow J = J' = 6, S = S' = 5, L = L' = 5$ .

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 5 & 5 & 6 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 5 & 5 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{array} \right\} = \frac{5}{2}\zeta$$

para ello:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 5 & 5 & 6 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 5 & 1 \\ 1 & 1 & 5 \end{array} \right\} = \left[ \frac{5}{(3)(11)(12)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} = -\frac{1}{3}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 5 & 5 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 3 & 5 \\ 1 & 5 & 3 \end{array} \right\} = \left[ \frac{5}{(7)(8)(11)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

resultando la matrix

$$\begin{pmatrix} W_c({}^3H_4)^{\frac{1}{2}} - 3\zeta & -\left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta & 0 \\ -\left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta & W_c({}^1G_4) & \left(\frac{11}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta \\ 0 & \left(\frac{11}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta & W_c({}^3F_4) - \frac{3}{2}\zeta \end{pmatrix}$$

Los elementos de matrix puede ser calculados por las razones hidrogenoides  $\frac{F_4}{F_2} = 0.138, \frac{F_6}{F_2} = 0.0151$

Siendo para  $\text{Pr}^{3+}, F_2 = 310\text{cm}^{-1}$ .

Obteniendose

$$\begin{aligned} W_c({}^3H_4) &= -3.2F_2 = 9981\text{cm}^{-1} \\ W_c({}^3F_4) &= -18.9F_2 = 5859\text{cm}^{-1} \\ W_c({}^1G_4) &= -15.4F_2 = 4774\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

De igual manera se obtienen las ecuaciones seculares para la configuración  $f^2$ .

$$J=6 \quad \begin{array}{c} {}^1I_6 \\ {}^3H_6 \end{array} \begin{pmatrix} {}^1I_6 & {}^3H_6 \\ I & 6^{\frac{1}{2}}\zeta \\ 6^{\frac{1}{2}}\zeta & H + 5\zeta \end{pmatrix}$$

$$J=5 \quad \begin{array}{c} {}^3H_5 \\ {}^3H_5 \end{array} (H - \zeta)$$

$$J=4 \quad \begin{matrix} & {}^3H_4 & {}^1G_2 & {}^3F_4 \\ {}^3H_4 & \left( \begin{array}{ccc} H-6\zeta & -2\left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta & 0 \\ -2\left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta & G & 2\left(\frac{11}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta \\ 0 & 3(2)^{\frac{1}{2}}\zeta & F+3\zeta \end{array} \right) \\ {}^1G_2 & & & \\ {}^3F_4 & & & \end{matrix}$$

$$J=3 \quad \begin{matrix} & {}^3F_3 \\ {}^3F_3 & (F-\zeta) \end{matrix}$$

$$J=2 \quad \begin{matrix} & {}^3F_2 & {}^1D_2 & {}^3P_2 \\ {}^3F_2 & \left( \begin{array}{ccc} F-4\zeta & -2(6)^{\frac{1}{2}}\zeta & 0 \\ -2(6)^{\frac{1}{2}}\zeta & D & 3(2)^{\frac{1}{2}}\zeta \\ 0 & 3(2)^{\frac{1}{2}}\zeta & P+\zeta \end{array} \right) \\ {}^1D_2 & & & \\ {}^3P_2 & & & \end{matrix}$$

$$J=1 \quad \begin{matrix} & {}^3P_1 \\ {}^3P_1 & (P-\zeta) \end{matrix}$$

$$J=0 \quad \begin{matrix} & {}^3P_0 & {}^1S_0 \\ {}^3P_0 & \left( \begin{array}{cc} P-2\zeta & -4(3)^{\frac{1}{2}}\zeta \\ -4(3)^{\frac{1}{2}}\zeta & S \end{array} \right) \\ {}^1S_0 & & \end{matrix}$$

## APÉNDICE A3

### Electrones equivalentes; coeficientes de parentesco fraccionario:

Al sumar tres momentos angulares, surgen varios términos con la misma L y S. Siendo necesario una caracterización completa para especificar el tipo de acoplamiento.

En primer lugar se acopla  $j_1$  y  $j_2$  para después acoplar la J resultante con un  $j_3$ , para ello, las eigenfunciones son:

$$\begin{aligned} \psi(j_1 j_2 j_3 (J'') JM) &= \sum_{m_3 M'} \psi(j_1 j_2 J' M') \phi(j_3 m_3) (J' j_3 M' m_3 | J' j_3 JM) \\ &= \sum_{m_1 m_2 m_3 M'} \phi(j_1 m_1) \phi(j_2 m_2) \phi(j_3 m_3) (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J' M') (J' j_3 M' m_3 | J' j_3 JM) \end{aligned}$$

Ec.1

Si se acoplan primero  $j_2$  con  $j_3$  y la  $J'$  resultante con  $j_1$ , entonces

$$\psi(j_1, j_2 j_3 (J''), JM) = \sum_{m_1 m_2 m_3 M'} \phi(j_1 m_1) \phi(j_2 m_2) \phi(j_3 m_3) (j_2 j_3 m_2 m_3 | j_2 j_3 J'' M'') (j_1 J' m_1 M'' | j_1 J'' JM)$$

Ec.2

La transformación unitaria de ambas representaciones es dada por

$$\begin{aligned} (j_1 j_2 (J') j_3 | j_1, j_2 j_3 (J''), J) &= \sum_{m_1 m_2 m_3 M' M''} (J' j_3 JM | J' j_3 M' m_3) (j_1 j_2 J' M' | j_1 j_2 m_1 m_2) \\ &\quad (j_2 j_3 m_2 m_3 M'' | j_2 j_3 J'' M'') (j_1 J' m_1 M' | j_1 J'' JM). \end{aligned}$$

Ec.3

La cual después de cierta algebra se transforma a

$$(j_1 j_2 (J') j_3 | j_1, j_2 j_3 (J''), J) = [(2J' + 1)(2J'' + 1)]^{\frac{1}{2}} W(j_1 j_2 j_3; J' J'') \quad \text{Ec.4}$$

Donde W es dado por:

$$\begin{aligned} W(abcd; ef) &= \left[ \frac{(a+b-e)(a+e-b)(b+e-a)(c+d-e)(c+e-d)(d+e-c)(a+c-f)(a+f-c)(c+f-a)(b+d-f)(b+f-d)(d+f-b)}{(a+b+e+1)(c+d+e+1)(a+c+f+1)(b+d+f+1)} \right] w(abcd : ef) \\ w(abcd; ef) &= \sum (-1)^z \frac{(a+b-c+d+1-z)!}{(a+b-e-z)(c+d-e-z)(a+c-f-z)(b+d-f-z)z!(e+f-a-d+z)(e+f-b-c+z)!} \end{aligned}$$

En ocasiones es necesario considerar un cambio de acoplamiento con el cambio en el orden de vectores, y para ello se tiene,

$$(j_1 j_2 (J') j_3 | j_1 j_3 (J'') j_2) = [(2J' + 1)(2J'' + 1)]^{\frac{1}{2}} W(J' j_3 j_2 J''; J j_1) \quad \text{Ec.5}$$

Para tres electrones la transformación entre los diferentes parientes, en acoplamiento LS, son extensiones de las ecuaciones 4 y 5, es decir

$$(s_1 l_1 s_2 l_2 (S' L') s_3 l_3 SL | s_1 l_1, s_2 l_2 s_3 l_3 (S' L''), SL) = [(2S' + 1)(2S'' + 1)(2L' + 1)(2L'' + 1)]^{\frac{1}{2}} \cdot W(s_1 s_2 s_3; S' S'') W(l_1 l_2 l_3; L' L'')$$

**Ec.6**

El acoplamiento de dos electrones equivalentes genera eigenfunciones antisimétricas o simétricas dependiendo de si S+L es par o impar; las eigenfunciones con L+S par son las eigenfunciones normalizadas de las funciones para los estados  $I^2$  permitidos.

Si se suman los estados permitidos de  $I^2$  a un tercer electrón  $l$ , resultarán por lo general funciones antisimétricas para los primeros electrones, pero no para el tercer electrón. Si aplicamos a  $\psi(I^2(S' L') l SL)$  la transformación

$$\psi(I^2(S' L') l SL) = \sum_{S'' L''} \psi(l, II(S'' L'') SL) (l, II(S'' L''), SL | I^2(S' L') l SL) \quad \text{Ec.7}$$

la matriz de transformación dada por Ec.6, al aplicarla en Ec.7 genera valores permitidos y no permitidos y por ello  $\psi(I^2(S' L') l SL)$  no puede ser eigenfunción de  $I^3$ .

Y la combinación como la siguiente

$$\Psi(I^3 \alpha SL) = \sum_{S'' L''} \psi(I^2(S' L') l SL) (I^2(S' L') l SL | I^3 \alpha SL) \quad \text{Ec.8}$$

puede ser una eigenfunción de  $I^3$  para la cual los coeficientes  $(I^2(S' L') l SL | I^3 \alpha SL)$  se hacen cero para cualquier valor prohibido para  $S'' L''$  después de aplicar la transformación dada por Ec.8. Los coeficientes de parentesco fraccionario  $(I^2(S' L') l SL | I^3 \alpha SL) (I^2(S' L') l SL | I^3 \alpha SL)$  debe satisfacer la relación

$$\sum_{S'' L''} (l, II(S'' L''), SL | I^2(S' L') l SL) \cdot (I^2(S' L') l SL | I^3 \alpha SL) = 0 \quad \text{si } S'' + L'' = \text{impar} \quad \text{Ec.9}$$

Ejemplifiquemos este método calculando la eigenfunción para el término  $p^2 D$ , apliquemos la Ec.7

$$\begin{aligned} \psi(p^2(^3P) p^2 D) &= \sum_{S'' L''} \psi(p, p^2(S'' L'')^2 D) (p, p^2(S'' L''), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) \\ \psi(p^2(^3P) p^2 D) &= \psi(p, p^2(^3D)^2 D) (p, p^2(^3D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) \\ &\quad + \psi(p, p^2(^1D)^2 D) (p, p^2(^1D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) \quad \text{Ec.10} \\ &\quad + \psi(p, p^2(^1P)^2 D) (p, p^2(^1P), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) \\ &\quad + \psi(p, p^2(^3P)^2 D) (p, p^2(^3P), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) \end{aligned}$$

Para calcular los términos  $(p, p^2(S'' L''), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D)$  aplicamos la Ec.6

Cálculo de  $(p, p^2(^3D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D)$ ;  $SL = ^2 D$ ,  $S' L' = ^3 P$ , y  $S'' L'' = ^3 D$

$$(p, p^2(^3D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) = [(3)(3)(3)(5)]^{\frac{1}{2}} W\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 11\right) W(1121; 12) = \left(\frac{3}{16}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Cálculo de  $(p, p^2(^1D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D)$ ;  $SL = ^2 D$ ,  $S' L' = ^3 P$ , y  $S'' L'' = ^1 D$

$$(p, p^2(^1D), ^2 D | p^2(^3P) p^2 D) = [(3)(1)(3)(5)]^{\frac{1}{2}} W\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 10\right) W(1121; 12) = \frac{3}{4}$$

Cálculo de  $(p, p^2(^1P), ^2D|p^2(^3P)p^2D)$ ;  $SL=^2D, S'L'=^3P, y S''L''=^1D$   
 $(p, p^2(^1D), ^2D|p^2(^3P)p^2D) = [(3)(1)(3)(5)]^{\frac{1}{2}} W(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 10) W(1121; 11) = -(\frac{3}{16})^{\frac{1}{2}}$

Cálculo de  $(p, p^2(^3P), ^2D|p^2(^3P)p^2D)$ ;  $SL=^2D, S'L'=^3P, y S''L''=^3P$   
 $(p, p^2(^3P), ^2D|p^2(^3P)p^2D) = [(3)(3)(3)(3)]^{\frac{1}{2}} W(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 11) W(1121; 11) = -\frac{1}{4}$

Sustituyendo estos valores en **Ec.10**

$$\psi(p^2(^3P)p^2D) = (\frac{3}{16})^{\frac{1}{2}} \psi(p, p^2(^3D)^2D) - (\frac{3}{16})^{\frac{1}{2}} \psi(p, p^2(^1P)^2D) + (\frac{3}{4}) \psi(p, p^2(^1D)^2D) - (\frac{1}{4}) \psi(p, p^2(^3P)^2D)$$

y de igual forma se obtiene

$$\psi(p^2(^1D)p^2D) = (\frac{3}{16})^{\frac{1}{2}} \psi(p, p^2(^3D)^2D) - (\frac{3}{16})^{\frac{1}{2}} \psi(p, p^2(^1P)^2D) + (\frac{1}{4}) \psi(p, p^2(^1D)^2D) + (\frac{3}{4}) \psi(p, p^2(^3P)^2D)$$

Como

$$\Psi(p^3^2D) = x\psi(p^2(^3P)p^2D) + y\psi(p^2(^1D)p^2D)$$

ya que los coeficientes  $\psi(p, p^2(^3D), ^2D)$  y  $\psi(p, p^2(^2P), ^2D)$  son cero.

Finalmente se obtiene

$$\Psi(p^3^2D) = (\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}} [\psi(p^2(^3P)p^2D) - \psi(p^2(^1D)p^2D)]$$

Los elementos de la matriz para interacción de Columb para un sistema de tres electrones (abc)

son dados por:

$$\begin{aligned} W[abc; (S_{ab}, L_{ab})SL: (S'_{ab}, L'_{ab})S'L'] &= (SM_S, LM | \sum_{i < j} (\frac{e^2}{r_{ij}}) | S'M'_S, L'M') \\ &= (SM_S, LM | \frac{e^2}{r_{12}} | S'M'_S, L'M') + (SM_S, LM | \frac{e^2}{r_{13}} | S'M'_S, L'M') + (SM_S, LM | \frac{e^2}{r_{23}} | S'M'_S, L'M') \\ &= (SM_S, LM | \sum_k (\frac{r_k^2}{k^{k+1}}) C^{(k)}(1).C^{(k)}(2) | S'M'_S, L'M') + (SM_S, LM | \sum_k (\frac{r_k^2}{k^{k+1}}) C^{(k)}(1).C^{(k)}(3) | S'M'_S, L'M') \\ &\quad + (SM_S, LM | \sum_k (\frac{r_k^2}{k^{k+1}}) C^{(k)}(2).C^{(k)}(3) | S'M'_S, L'M') \end{aligned}$$



El primer término se expresa como:

$$\begin{aligned} \left( SM_S, LM \left| \sum_k \left( \frac{r_k}{k^{k+1}} \right) C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2) \right| S' M'_S, L' M' \right) &= \delta(L, L') \delta(M, M') \delta(S, S') \delta(M_S, M'_S) \delta(L_{ab}, L'_{ab}) \\ &\quad \times \delta(M_{ab}, M'_{ab}) \delta(S_{ab}, S'_{ab}) \delta(M_{S_{ab}}, M'_{S_{ab}}) (2l_a + 1)(2l_b + 1) \\ &\quad \times \left[ \begin{aligned} &(-1)^{L_{ab}} \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l_b & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L_{ab} \\ l_b & l_a & k \end{Bmatrix} F^k(a, b) + \\ &(-1)^{S_{ab}} \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_b & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L_{ab} \\ l_a & l_b & k \end{Bmatrix} G^k(a, b) \end{aligned} \right] \end{aligned}$$

El segundo y tercer término son corresponden al reacomplamiento de los parentajes  $|(ab)c$ .

El segundo término corresponde al reacomplamiento del estado

$|(ab)c$  como el  $|(ac)b$ , resultando:

$$\begin{aligned} \left( SM_S, LM \left| \sum_k \left( \frac{r_k}{k^{k+1}} \right) C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(3) \right| S' M'_S, L' M' \right) &= \delta(L, L') \delta(M, M') \delta(S, S') \delta(M_S, M'_S) \delta(L_{ac}, L'_{ac}) \\ &\quad \times \delta(M_{ac}, M'_{ac}) \delta(S_{ac}, S'_{ac}) \delta(M_{S_{ac}}, M'_{S_{ac}}) (2l_a + 1)(2l_c + 1) [(2L_{ab} + 1)(2L'_{ab} + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \left[ \begin{aligned} &(-1)^{L+l_b} \delta(S_{ab}, S'_{ab}) \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_c & l_c & L \\ L_{ab} & L'_{ab} & k \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} L_{ab} & L'_{ab} & k \\ l_a & l_a & l_b \end{Bmatrix} F^k(a, c) + \\ &+ (-1)^{L_{ab}+L'_{ab}} [(2S_{ab} + 1)(2S'_{ab} + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S & \frac{1}{2} & S_{ab} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'_{ab} \end{Bmatrix} \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_b & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} l_c & l_a & k \\ L & L'_{ab} & l_c \\ L_{ab} & l_b & l_a \end{Bmatrix} G^k(a, c) \end{aligned} \right] \end{aligned}$$

El tercer término corresponde al reacomplamiento del estado  $|(ab)c$  como  $|a(bc)$ ,

$$\begin{aligned} (SM_S, LM | \sum_k \left(\frac{r_k^2}{k^{k+1}}\right) C^{(k)}(2) \cdot C^{(k)}(3) | S' M'_S, L' M') &= \delta(L, L') \delta(M, M') \delta(S, S') \delta(M_S, M'_S) \delta(L_{bc}, L'_{bc}) \\ &\times \delta(M_{bc}, M'_{bc}) \delta(S_{bc}, S'_{bc}) \delta(M_{S_{bc}}, M'_{S_{bc}}) (2l_b + 1)(2l_c + 1) [(2L_{ab} + 1)(2L'_{ab} + 1)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\times \left[ \begin{aligned} &(-1)^{l_a + L_{ab} + L'_{ab} + L} \delta(S_{ab}, S'_{ab}) \sum_k \begin{pmatrix} l_b & l_b & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_b & l_b & k \\ L_{ab} & L'_{ab} & l_a \end{matrix} \right\} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L_{ab} & L'_{ab} & k \\ l_c & l_c & L \end{matrix} \right\} F^k(b, c) + \\ &+ (-1)^{S_{ab} + S'_{ab}} [(2S_{ab} + 1)(2S'_{ab} + 1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_{ab} \\ \frac{1}{2} & S & S'_{ab} \end{matrix} \right\} \sum_k \begin{pmatrix} l_b & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \left\{ \begin{matrix} l_b & l_c & k \\ l_a & L'_{ab} & l_b \\ L_{ab} & L & l_c \end{matrix} \right\} G^k(b, c) \end{aligned} \right]$$

Los elementos diagonales de la matriz de energía en el esquema Russell-Saunders será dada por:

$$E[abc; (S_{ab}, L_{ab})SL] = W[abc; (S_{ab}, L_{ab})] - \sum_{(pares)} \left[ F^0(i, j) - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} l_i & l_j & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^k(i, j) \right]$$

Los elementos fuera de la matriz son,

$$E[abc; (S_{ab}, L_{ab})SL : (S'_{ab}, L'_{ab})SL] = W[abc; (S_{ab}, L_{ab})SL : (S'_{ab}, L'_{ab})SL]$$

**Ejemplo:**

Calculemos el elemento de matriz para las configuraciones  $(sp)p'$ ,  $s(pp')$

Para  $(sp)p' \Rightarrow l_a = 0, l_b = 1, l_c = 1$ .

Para el término  $W[(^3P)^4D] \Rightarrow L_{ab} = L'_{ab} = 1; S_{ab} = S'_{ab} = 1, L = 2; S = \frac{3}{2}$

Al sustituir estos valores en ecuaciones anteriores,

$$W[(^3P)^4D] = 3x \left[ \begin{aligned} & (-1)^1 \sum_k \begin{pmatrix} 0 & 0 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & k \end{matrix} \right\} F^k(sp) + \\ & + (-1)^1 \sum_k \begin{pmatrix} 0 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & k \end{matrix} \right\} G^k(sp) \end{aligned} \right] +$$

$$9x \left[ \begin{aligned} & (-1)^3 \sum_k \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 0 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^k(sp') + \\ & (-1)^2 (3) \left\{ \begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \sum_k \left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & k \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(sp') \end{aligned} \right] +$$

$$27x \left[ \begin{aligned} & (-1)^4 \sum_k \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^k(pp') + \\ & (-1)^2 3 \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \end{matrix} \right\} \sum_k \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(pp') \end{aligned} \right]$$

Para  $k=0$ ;

$$W[({}^3P) {}^4D] = 3x \left[ \begin{aligned} &(-1)^1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} F^0(sp) + \\ &+ (-1)^1 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} G^0(sp) \end{aligned} \right] +$$

$$9x \left[ \begin{aligned} &(-1)^3 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^0(sp') + \\ &(-1)^2 (3) \left\{ \begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^0(sp') \end{aligned} \right] +$$

$$27x \left[ \begin{aligned} &(-1)^4 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^0(pp') + \\ &(-1)^2 3 \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^0(pp') \end{aligned} \right]$$

Al calcular los 3-j y 6-j,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{3}$$

$$\left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{3} \quad \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{9}$$

Para  $k=1$ ,

$$W[({}^3P)({}^4D)] = 3x \left[ \begin{aligned} &(-1)^1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} F^1(sp) + \\ &+ (-1)^1 \sum_k \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} G^1(sp) \end{aligned} \right] +$$

$$9x \left[ \begin{aligned} &(-1)^3 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^1(sp') + \\ &(-1)^2 (3) \left\{ \begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^1(sp') \end{aligned} \right] +$$

$$27x \left[ \begin{aligned} &(-1)^4 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^1(pp') + \\ &(-1)^2 3 \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^1(pp') \end{aligned} \right]$$

Donde,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt[3]{3}} \quad \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{6} \quad \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} = -\frac{1}{3}$$

Para  $k=2$ ,

$$W[({}^3P) {}^4D] = 3x \left[ \begin{aligned} &(-1)^1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{matrix} \right\} F^2(sp) + \\ &+ (-1)^1 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} G^2(sp) \end{aligned} \right] +$$

$$9x \left[ \begin{aligned} &(-1)^3 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^2(sp') + \\ &(-1)^2 (3) \left\{ \begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^2(sp') \end{aligned} \right] +$$

$$27x \left[ \begin{aligned} &(-1)^4 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^2(pp') + \\ &(-1)^2 3 \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^2(pp') \end{aligned} \right]$$

Siendo,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \left(\frac{2}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{30} \quad \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{3} \quad \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{90}$$

Al sustituir estos valores se obtiene:

$$W[(^3P)^4D] = F^0(pp') - G^0(pp') - \frac{1}{3}G^1(sp) - \frac{1}{3}G^1(sp') + \frac{1}{25}F^2(pp') + \frac{1}{25}G^2(pp')$$

Y los elementos de matriz son:

$$E[spp';(1,1)\frac{3}{2}2] = W[spp';(1,1)] - \sum_{(pares)} \left[ F^0(i,j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & l_j & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(i,j) \right]$$

$$E[spp';(1,1)\frac{3}{2}2] = F^0(pp') - G^0(pp') - \frac{1}{3}G^1(sp) - \frac{1}{3}G^1(sp') + \frac{1}{25}F^2(pp') + \frac{1}{25}G^2(pp') - \sum_{(pares)} \left[ F^0(i,j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & l_j & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(i,j) \right]$$

$$E[spp';(1,1)\frac{3}{2}2] = F^0(pp') - G^0(pp') - \frac{1}{3}G^1(sp) - \frac{1}{3}G^1(sp') + \frac{1}{25}F^2(pp') + \frac{1}{25}G^2(pp')$$

$$-F^0(sp) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^0(sp) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^1(sp) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^2(sp)$$

$$-F^0(sp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^0(sp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^1(sp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^2(sp')$$

$$-F^0(pp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^0(pp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^1(pp') + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^2(pp')$$

Calculando los 3-j, y sumando términos semejantes se llega a:

$$E[(^3P)^4D] = \frac{1}{25}F^2(pp') - \frac{1}{6}G^1(sp) - \frac{1}{6}G^1(sp') - \frac{5}{6}G^0(pp') + \frac{2}{75}G^2(pp') - [F^0(sp) + F^0(sp') + F^0(pp')]$$

De manera similar se obtienen los otros términos para la configuración.

Si se realizan los cálculos, pero ahora acoplando primeramente (pp'), se obtiene

$$E[(^3D)^4D] = \frac{1}{25}F^2(pp') - \frac{1}{6}G^1(sp) - \frac{1}{6}G^1(sp') - \frac{5}{6}G^0(pp') + \frac{2}{75}G^2(pp')$$

Observándose que los cuartetos coinciden. Sin embargo, para términos con la misma S y L, pero diferente parentesco, la matriz de energía es no diagonal y los elementos de la diagonal así como los de fuera de la diagonal son diferentes en las configuraciones (sp)p' y s(pp'). Cuando la matriz es diagonalizada, los términos son los mismos para ambas configuraciones.

La configuración ( $a^2c$ ) puede ser deducida de los resultados previos de la configuración general para tres electrones (ab)c. Reduciéndose la expresión general a:

$$\begin{aligned}
 & W[a^2c; (S_{ab}, L_{ab})SL : (S'_{ab}, L'_{ab})S'L'] = \delta(L, L')\delta(M, M')\delta(S, S')\delta(M_S, M'_S) \\
 & \times \left\{ \delta(L_{aa}, L'_{aa}) \delta(M_{aa}, M'_{aa})\delta(S_{aa}, S'_{aa})\delta(M_{S_{aa}}, M'_{S_{aa}}) \frac{(2l_a+1)^2}{2} \right. \\
 & \times [1 + (-1)^{L_{aa}+S_{ab}}] (-1)^{L_{ab}} \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left. \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} F^k(a, a) + \right. \\
 & + \delta(L_{ac}, L'_{ac})\delta(M_{ac}, M'_{ac})\delta(S_{ac}, S'_{ac})\delta(M_{S_{ac}}, M'_{S_{ac}}) 2(2l_a + 1)(2l_c + 1) \\
 & \times \left. \left[ \begin{aligned} & \delta(S_{aa}, S'_{aa}) (-1)^{L+l_a} \sum_k \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} L_{aa} & L'_{aa} & k \\ l_a & l_a & l_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_{aa} & L'_{aa} & k \\ l_c & l_c & L \end{matrix} \right\} \\ & \times \begin{pmatrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^k(a, c) \\ & + (-1)^{L_{aa}+l'_{aa}} [(2S_{aa} + 1)(2S'_{aa} + 1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'_{aa} \\ \frac{1}{2} & S & S_{aa} \end{matrix} \right\} \\ & \times \sum_k \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} l_a & l_c & k \\ l_a & L'_{aa} & l_a \\ L_{aa} & L & l_c \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l_a & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^k(a, c) \end{matrix} \right. \end{aligned} \right] \\
 & \times [(2L_{aa} + 1)(2L'_{aa} + 1)]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Los elementos de la matriz de energía son dados por:

$$\begin{aligned}
 E[a^2c; (S_{aa}, L_{aa})SL] &= W[a^2c; (S_{aa}, L_{aa})SL] - F^0(a, a) + \frac{2l_a+1}{4l_a+1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_a & l_a & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(a, a) \\
 & - 2F^0(a, c) + \sum_k \begin{pmatrix} l_a & l_c & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(a, c)
 \end{aligned}$$

Los elementos fuera de la diagonal son,

$$E[a^2c; (S_{aa}, L_{aa})SL : (S'_{aa}, L'_{aa})SL] = W[a^2c; (S_{aa}, L_{aa})SL : (S'_{aa}, L'_{aa})SL]$$



Por ejemplo, el elemento fuera de la diagonal  $E[d^2p; ({}^1D)^2P : ({}^1S)^2P]$  se calcula,  
 Para  $l_a = 2$ ,  $l_c = 1$ ,  $L_{aa} = 2$ ,  $S_{aa} = 0$ ,  $L'_{aa} = 0$ ,  $S'_{aa} = 0$ ,  $L = 1$ ,  $S = \frac{1}{2}$ .

$$E[d^2p; ({}^1D)^2P : ({}^1S)^2P] =$$

$$(2)(5)(3)(5)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{array}{c} - \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\} \\ \times \left( \begin{array}{ccc} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) F^2(d,p) \\ + \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{array} \right\} \left( \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 G^1(d,p) \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 3 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{array} \right\} \left( \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 G^3(d,p) \end{array} \right]$$

$$= \frac{4}{5\sqrt[3]{7}} F^2(d,p) - \frac{\sqrt[3]{7}}{15} G^1(d,p) - \frac{3}{35\sqrt[3]{7}} G^3(d,p)$$

## APÉNDICE A4

### Otra forma de tratar a tres electrones equivalentes

Las funciones de onda para los términos con la misma L y S pero diferente parentesco son combinación lineal de las funciones correspondientes a las del parentesco pura, cada una multiplicada por un factor que es obtenido por la diagonalización de la matriz de energía.

Por ejemplo los tres términos  $^2P$  de la configuración  $p^2p'$  tiene las funciones,

$$\begin{aligned} \Psi(1, ^2P) &= a_{11}\psi \left[ ({}^3P) {}^2P \right] + a_{12}\psi \left[ ({}^1D) {}^2P \right] + a_{13}\psi \left[ ({}^1P) {}^2P \right] \\ \Psi(1, ^2P) &= a_{21}\psi \left[ ({}^3P) {}^2P \right] + a_{22}\psi \left[ ({}^1D) {}^2P \right] + a_{23}\psi \left[ ({}^1P) {}^2P \right] \\ \Psi(1, ^2P) &= a_{31}\psi \left[ ({}^3P) {}^2P \right] + a_{32}\psi \left[ ({}^1D) {}^2P \right] + a_{33}\psi \left[ ({}^1P) {}^2P \right] \end{aligned} \quad \text{Ecs.1}$$

siendo las  $\psi$ 's las funciones pertenecientes a una parentesco pura. Los terminos  $a_{ij}$  son los elementos de la matriz unitaria  $N \times N$  que la diagonalizan, siendo N los diferentes términos con los mismos L y S. A estos coeficientes se les llama COEFICIENTES DE PARENTEZCO MEZCLADO.

**El problema de parentesco aparece a partir de las configuraciones contres o más electrones en capa abierta.**

La función de onda para un sistema de tres electrones es dada por:

$$\begin{aligned} | abc; (S_{ab}, L_{ab}) S M_S, M_L \rangle &= (-1)^{\frac{1}{2} + l_a + l_b + l_c - S_{ab} - L_{ab} - M_S - M} \left[ \frac{(2S+1)(2L+1)(2S_{ab}+1)(2L_{ab}+1)}{N_{ab}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \sum \sum (-1)^{M_{ab} + M_{S_{ab}}} \begin{pmatrix} L_{ab} & l_c & L \\ M_{ab} & m_c & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{ab} & \frac{1}{2} & S \\ M_{S_{ab}} & m_{sc} & -M_S \end{pmatrix} \\ &\times \sum \sum \begin{pmatrix} l_a & l_b & L_{ab} \\ m_a & m_b & -M_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_{ab} \\ m_{sa} & m_{sb} & -M_{S_{ab}} \end{pmatrix} \Phi(a, b, c; 1, 2, 3) \end{aligned}$$

Ec.2

donde  $N=1$  si  $a \neq b$  y  $N_{ab} = 2$  si  $a = b$ , y  $\Phi(a, b, c; 1, 2, 3)$  un determinante de Slater.

Empleando las siguientes propiedades para los símbolos  $3j$  y  $6j$ ,

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \frac{\delta(j_3, j'_3) \delta(m_3, m'_3)}{2j_3+1} \quad \text{Ec.3}$$

$$\sum_{l_3} (-1)^{j_3 + j_3 + l_3} (2l_3 + 1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j'_3 \\ j_2 & l_2 & l'_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j'_3 \end{Bmatrix} \quad \text{Ec.4}$$

y considerando todas la posibles permutaciones equivalentes, se obtiene

$$(abc; (S_{ab}L_{ab})SL \mid abc; (S'_{ab}, L'_{ab})SL) = \delta(L_{ab}, L'_{ab})\delta(S_{ab}, S'_{ab}) \quad \text{Ec.5}$$

$$(a^2c; (S_{aa}L_{aa})SL \mid a^2c; (S'_{aa}, L'_{aa})SL) = \delta(L_{aa}, L'_{aa})\delta(S_{aa}, S'_{aa})[1 + (-1)^{L_{aa}+S_{aa}}] \quad \text{Ec.6}$$

$$(ab^2; (S_{ab}L_{ab})SL \mid ab^2; (S'_{ab}, L'_{ab})SL) = \delta(L_{ab}, L'_{ab})\delta(S_{ab}, S'_{ab}) \\ + (-1)^{L_{ab}+S_{ab}+L'_{ab}+S'_{ab}}[(2L_{ab}+1)(2S_{ab}+1)(2L'_{ab}+1)(2S'_{ab}+1)] \\ \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'_{ab} \\ \frac{1}{2} & S & S_{ab} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L'_{ab} \\ L & l_b & L'_{ab} \end{Bmatrix} \quad \text{Ec.7}$$

$$(a^3; (S_{aa}L_{aa})SL \mid a^3; (S'_{aa}, L'_{aa})SL) = \delta(L_{aa}, L'_{aa})\delta(S_{aa}, S'_{aa}) \\ + 2[(2L_{aa}+1)(2S_{aa}+1)(2L'_{aa}+1)(2S'_{aa}+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'_{aa} \\ \frac{1}{2} & S & S_{aa} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L'_{aa} \\ L & l_b & L'_{aa} \end{Bmatrix} \quad \text{Ec.8}$$

Las funciones de onda LSM para las configuraciones  $abc$  y  $a^2c$  son funciones ortogonales. Para el caso  $ab^2$  las funciones de onda son fácilmente ortogonalizadas por un reacoplamiento de  $(bb)$  y introduciendo una constante de renormalización  $(N_{aa})^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$

La Ec.8 se reduce a la Ec.7 mediante el empleo de Ec.4 y de Ec.9, dada a continuación,

$$\sum_{j_3} (2j_3+1)(2l_3+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l'_3 \end{Bmatrix} = \delta(l_3, l'_3) \quad \text{Ec.9.}$$

Para tres electrones equivalentes la situación es más complicada y la ortogonalidad entre las funciones de onda por un reacoplamiento no puede ser efectuado por un reacoplamiento debido a que los diferentes acoplamientos posibles no son distingibles. El tercer electron como acoplado a los otros dos electrones, y la función de onda los para tres electrones equivalentes se puede expresar como una combinación lineal de los estados  $|a^2a; (S_0L_0)SL)$  como

$$|a^3; (S_0L_0)aSL) = \sum_{L'S'} A(S'L')|a^2a; (S'L')SL) \quad \text{Ec.10.}$$

donde  $A(S'L')$  son los llamdos **coeficientes de parentesco fraccionario**. En cierto grado estos coeficientes son analogos a los coeficientes  $A_{ij}$ .

Los  $A(S'L')$  corresponden a la notación empleada por Racah ( $a^3aSL\{a^2S'L', a\}$ ). Al multiplicar Ec.10 por  $(a^2a; (S''L'')SL)$  y empleado las Ec.5 y Ec.8, se llega a:

$$\sqrt{N} (a^3aSL\{a^2S'L', a\}) = \delta(L_0, L')\delta(S_0, S') + 2[(2L_0+1)(2S_0+1)(2L'+1)(2S'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S' \\ \frac{1}{2} & S & S_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L' \\ L & l_a & L_0 \end{Bmatrix} \quad \text{Ec.11}$$

La constante de normalización es dada por

$$\sqrt[4]{N} = \sum_{L'S'} \left[ \begin{array}{c} \delta(L_0, L')\delta(S_0, S') + 2[(2L_0 + 1)(2S_0 + 1)(2L' + 1)(2S' + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ X \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S' \\ \frac{1}{2} & S & S_0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_a & l_b & L' \\ L & l_a & L_0 \end{array} \right\} \end{array} \right] \quad \text{Ec.12}$$

### Coefficientes de parentesco fraccionario para la configuración $p^3$ .

Para la configuración de  $p^3$  hay tres términos parientes ( $S'L'$ ),  ${}^3P$ ,  ${}^1D$  y  ${}^1S$ , cualquiera de los tres puede ser elegido como **pariente principal** para determinar si tal o cual elección genera coeficientes de parentesco fraccionario independientes y diferentes de cero para todos los términos Russell-Saunders de  $p^3$ . Apliquemos la Ec.10,

$$|a^3; (S_0L_0)aSL) = \sum_{L'S'} (a^3aSL\{|a^2S'L', a\}|a^2a; (S'L')SL)$$

Si consideramos a  ${}^3P$  como pariente principal, es decir  $L_0 = S_0 = 1$ ,

$$\begin{aligned} |p^3; ({}^3P)^4S) &= \sum_{L'S'} (p^3{}^4S\{|p^2S'L', p\}|p^2p; (S'L')^4S) \\ &= (p^3{}^4S\{|p^2{}^1S, p\}|p^2p; ({}^1S)^4S) + (p^3{}^4S\{|p^2{}^3P, p\}|p^2p; ({}^3P)^4S) \\ &\quad + (p^3{}^4S\{|p^2{}^1D, p\}|p^2p; ({}^1D)^4S) \end{aligned}$$

Ec.13.

Apliquemos Ec.11

$$L_0 = S_0 = 1, L' = S' = 0, L = 0 S = \frac{3}{2}$$

$$\sqrt[4]{N_1} (p^3{}^4S\{|p^2{}^1S, p\}) = 0 + 2[(3)(3)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = 0$$

$$\text{ya que } \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\} = (1)^2 \frac{1}{2} \left( \frac{3 \times 2 \times 0 \times 1}{3} \right)^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$L_0 = S_0 = 1, L' = S' = 1, L = 0 S = \frac{3}{2}$$

$$\sqrt[4]{N_1} (p^3{}^4S\{|p^2{}^3P, p\}) = 1 + 2[(3)(3)(3)(3)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = 3$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} = -\frac{1}{3} \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = -\frac{1}{3}$$

$$L_0 = S_0 = 1, L' = 2 \quad S' = 0, L = 0 \quad S = \frac{3}{2}$$

$$\sqrt[3]{N_1} (p^3 \ ^4S \{ |p^{2 \ 1} D, p \}) = 2[(3)(3)(1)(5)]^{\frac{1}{3}} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = 0$$

debido a que

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\} = (-1)^3 \frac{1}{2} \left[ \frac{4x_2 + 1x_0}{5} \right] = 0$$

Para calcular el coeficiente de normalización al aplicar Ec.12, se llega a

$$\sqrt[3]{N_1} = 3$$

Por lo tanto la función de onda ortogonal para el término  $^4S$ , la Ec.13 adquiere la forma

$$|p^3; (^3P)^4S\rangle = |p^2p; (^3P)^4S\rangle$$

De la misma forma se encuentra

$$\sqrt[3]{N_2} (p^3 \ ^2P \{ |p^{2 \ 1} S, p \}) = -1 \quad \sqrt[3]{N_2} (p^3 \ ^2P \{ |p^{2 \ 3} P, p \}) = \frac{3}{2} \quad \sqrt[3]{N_2} (p^3 \ ^2P \{ |p^{2 \ 1} D, p \}) = \frac{\sqrt[3]{5}}{2}$$

$$|p^3; (^3P)^2P\rangle = -\frac{1}{\sqrt[3]{18}} \left[ 2|p^2p; (^1S)^2P\rangle - 3|p^2p; (^3P)^2P\rangle - \sqrt[3]{5} |p^2p; (^1D)^2P\rangle \right]$$

Y para  $|p^3; (^3P)^2D\rangle$ , se obtiene

$$\sqrt[3]{N_3} (p^3 \ ^2D \{ |p^{2 \ 1} S, p \}) = 0 \quad \sqrt[3]{N_3} (p^3 \ ^2D \{ |p^{2 \ 3} P, p \}) = \frac{3}{2} \quad \sqrt[3]{N_3} (p^3 \ ^2D \{ |p^{2 \ 1} D, p \}) = -\frac{3}{2}$$

$$N_3 = \frac{3}{2} \sqrt[3]{2}$$

$$|p^3; (^3P)^2D\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \left[ |p^2p; (^3P)^2D\rangle - |p^2p; (^1D)^2D\rangle \right]$$

La elección de  $^1S$  ó  $^1D$  como pariente principal dan cero para los coeficientes de parentesco fraccionario del término  $|p^3 \ ^4S\rangle$ , la Ec.10 adquiere la forma

### Configuración $d^3$

Para esta configuración los parientes ( $L'S'$ ) son  ${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G$ , si se elige como pariente principal ( $L_0S_0$ ) a  ${}^3P$ , es decir  $L_0 = S_0 = 1$

La Ec.10 adquiere la forma

$$\begin{aligned} |d^3;({}^3P)^2P\rangle &= \sum_{L'S'} (d^3 {}^2P \{ |d^2 S' L', d \rangle |d^2 d; (S' L')^2 P \rangle) \\ &= (d^3 {}^2P \{ |d^2 {}^1S, d \rangle |d^2 d; ({}^1S)^2 P \rangle) + (d^3 {}^2P \{ |d^2 {}^3P, d \rangle |d^2 d; ({}^3P)^2 S \rangle) \\ &\quad + (d^3 {}^2P \{ |d^2 {}^1D, d \rangle |d^2 d; ({}^1D)^2 P \rangle) + (d^3 {}^2P \{ |d^2 {}^3F, d \rangle |d^2 d; ({}^3F)^2 P \rangle) \\ &\quad + (d^3 {}^2P \{ |d^2 {}^1G, d \rangle |d^2 d; ({}^1G)^2 P \rangle) \end{aligned}$$

Al aplicar Ec.11 y Ec.12, se obtiene

$$|d^3;({}^3P)^2P\rangle = \left(\frac{1}{30}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ (7)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3P)^2 P\rangle + (15)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^1D)^2 P\rangle - (8)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3F)^2 P\rangle \right]$$

#### Ec.14.

Otros términos son

$$\begin{aligned} |d^3;({}^3P)^4P\rangle &= \left(\frac{1}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ (8)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3P)^4 P\rangle + (7)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3F)^4 P\rangle \right] \\ |d^3;({}^3P)^2D\rangle &= \left(\frac{1}{30}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{aligned} &-2 |d^2 d; ({}^1S)^2 D\rangle + 5 |d^2 d; ({}^3P)^2 D\rangle - (5)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^1D)^2 D\rangle \\ &+ 4 |d^2 d; ({}^1G)^2 D\rangle \end{aligned} \right] \end{aligned}$$

#### Ec.15.

$$\begin{aligned} |d^3;({}^3P)^2F\rangle &= \left(\frac{1}{70}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{aligned} &2(7)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3P)^2 F\rangle - (10)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^1D)^2 F\rangle + (7)^{\frac{1}{2}} |d^2 d; ({}^3F)^2 F\rangle \\ &- 5 |d^2 d; ({}^1G)^2 F\rangle \end{aligned} \right] \\ |d^3;({}^3P)^4F\rangle &= \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ |d^2 d; ({}^3P)^4 F\rangle - 2 |d^2 d; ({}^3F)^4 F\rangle \right] \end{aligned}$$

y dado que  $|d^3;({}^3P)^2G\rangle = 0$  y  $|d^3;({}^3P)^2H\rangle = 0$ , esto implica que pueden elejirse como pariente

principales a otros términos.

Considerando a  ${}^1S$  como pariente principal ( $L_0 = S_0 = 0$ ), todos los coeficientes de parentesco fraccionario son cero, excepto para  ${}^2D$ ,

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{N_1} (d^3 {}^2D \{ |d^2 {}^1S, d \rangle) &= \frac{4}{5} \quad \sqrt[3]{N_1} (d^3 {}^2D \{ |d^2 {}^3P, d \rangle) = -\frac{3}{5} \quad \sqrt[3]{N_1} (d^3 {}^2D \{ |d^2 {}^1D, d \rangle) = -\frac{\sqrt[3]{5}}{5} \\ \sqrt[3]{N_1} (d^3 {}^2D \{ |d^2 {}^3F, d \rangle) &= -\frac{\sqrt[3]{21}}{5} \quad \sqrt[3]{N_1} (d^3 {}^2D \{ |d^2 {}^1G, d \rangle) = -\frac{3}{5} \end{aligned}$$

siendo

$$\sqrt[3]{N_1} = 2 \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

y

$$|d^3; ({}^1S)^2D) = \left(\frac{1}{60}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{array}{c} 4|d^2d; ({}^1S)^2D) - 3|d^2d; ({}^3P)^2D) - \sqrt[3]{5}|d^2d; ({}^1D)^2D) \\ -\sqrt[3]{21}|d^2d; ({}^3F)^2D) - 3|d^2d; ({}^1G)^2D) \end{array} \right]$$

Si comparamos esta última expresión con la Ec.15, se notará que estas dos funciones no son ortogonales ya que

$$(d^3; ({}^1S)^2D | d^3; ({}^3P)^2D) = -\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Para ortogonalizar se aplica el hecho de que si **A** y **B** son dos vectores no ortogonales ellos pueden ser ortogonalizados al fijar uno de ellos y rotar el otro. Por ejemplo el vector  $\mathbf{B}' = \mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{A}$  es ortogonal a **A**. Por ellos,

$$\begin{aligned} |d^3; ({}^3P)^2D)' &= |d^3; ({}^3P)^2D) + \left(\frac{3}{10}\right)^{\frac{1}{2}} |d^3; ({}^1D)^2D) \\ &= \frac{1}{10\sqrt[3]{21}} \left[ \begin{array}{c} 7|d^2d; ({}^3P)^2D) - 3\sqrt[3]{5}|d^2d; ({}^1D)^2D) - (21)^{\frac{1}{2}}|d^2d; ({}^3F)^2D) \\ +5|d^2d; ({}^1G)^2D) \end{array} \right] \end{aligned}$$

y normalizada

$$|d^3; ({}^3P)^2D)'' = \frac{1}{\sqrt[3]{140}} \left[ \begin{array}{c} 7|d^2d; ({}^3P)^2D) - 3\sqrt[3]{5}|d^2d; ({}^1D)^2D) - (21)^{\frac{1}{2}}|d^2d; ({}^3F)^2D) \\ +5|d^2d; ({}^1G)^2D) \end{array} \right]$$

Si ahora consideramos a  ${}^1D$  como el pariente principal ( $L_0 = 2, S_0 = 0$ ), los únicos términos sobrevivientes son,

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{N_1} (d^3 \ ^2P \{ |d^2 \ ^1S, d) &= 0 & \sqrt[3]{N_1} (d^3 \ ^2P \{ |d^2 \ ^3P, d) &= -\frac{\sqrt[3]{105}}{10} & \sqrt[3]{N_1} (d^3 \ ^2P \{ |d^2 \ ^1D, d) &= \frac{3}{2} \\ \sqrt[3]{N_1} (d^3 \ ^2P \{ |d^2 \ ^3F, d) &= -\frac{\sqrt[3]{30}}{5} & \sqrt[3]{N_1} (d^3 \ ^2P \{ |d^2 \ ^1G, d) & \end{aligned}$$

siendo

$$N_1 = \frac{15}{4}$$

y además

$$|d^3; ({}^1D)^2P) = \left(\frac{1}{30}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ (7)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3P)^2P) + (15)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2P) - (8)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^2P) \right]$$

Si se compara con Ec.14, notará que no son iguales, por lo tanto no se genera nuevo estado independiente.

Sea ahora  ${}^3F$  el pariente principal

$$\begin{aligned} |d^3; ({}^3F)^2P\rangle &= -\left(\frac{1}{30}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ (7)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3P)^2P\rangle + (15)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2P\rangle - (8)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^2P\rangle \right] \\ &= -|d^3; ({}^3P)^2P\rangle \end{aligned}$$

$$|d^3; ({}^3F)^4P\rangle = -\left(\frac{1}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ (8)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3P)^4P\rangle + (7)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^4P\rangle \right] = -|d^3; ({}^3P)^4P\rangle$$

$$|d^3; ({}^3F)^2D\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{30} \left[ \begin{array}{c} 2(21)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1S)^2D\rangle + 40\left(\frac{3}{35}\right)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2D\rangle \\ -15 |d^2d; ({}^3F)^2D\rangle - 3\left(\frac{3}{7}\right)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1G)^2D\rangle \end{array} \right]$$

$$|d^3; ({}^3F)^2F\rangle = \left(\frac{1}{70}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{array}{c} 2(7)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3P)^2F\rangle - (10)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2F\rangle \\ (7)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^2F\rangle - 5 |d^2d; ({}^1G)^2F\rangle \end{array} \right] = |d^3; ({}^3P)^2F\rangle$$

$$|d^3; ({}^3F)^4F\rangle = -\left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ |d^2d; ({}^3P)^4F\rangle - 2 |d^2d; ({}^3F)^4F\rangle \right] = |d^3; ({}^3P)^4F\rangle$$

$$|d^3; ({}^3F)^2G\rangle = \left(\frac{1}{42}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{array}{c} -(10)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2G\rangle + (21)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^2G\rangle \\ (11)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1G)^2G\rangle \end{array} \right]$$

$$|d^3; ({}^3F)^2H\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ |d^2d; ({}^3F)^2H\rangle - |d^2d; ({}^1G)^2H\rangle \right]$$

como  $(d^3; ({}^1S)^2D \mid d^3; ({}^3F)^2D) = -\frac{7}{\sqrt{70}}$  será necesario ortogonalizar

$$|d^3; ({}^3F)^2F\rangle'' = -\left(\frac{1}{140}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{array}{c} 7 |d^2d; ({}^3P)^2D\rangle - 3(5)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^1D)^2D\rangle \\ -(21)^{\frac{1}{2}} |d^2d; ({}^3F)^2D\rangle + 5 |d^2d; ({}^1G)^2D\rangle \end{array} \right] = -|d^3; ({}^3P)^2D\rangle$$

De lo anterior se deduce que  ${}^3F$  es el pariente principal.



## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. W. Rutter, y B. Chalmers, *Can. J. Phys.* **31**, 15(1953).
- [2] D. T. Hurlle, *Solid State Electron*, **3**, 37(1961)
- [3] C. D. Thurmod, in *Semiconductors*, Ed. por N. B. Hannay, Reinhold, New York, 1959, pp.145ff.
- [4] W. G. Pfann, *Trans. AIME*, **194**, 747(1952).
- [5] W. G. Pfann, *Trans. AIME*, **203**, 961(1955).
- [6] W. G. Pfann, *Zone Melting*, 2da. ed. Wiley, New York, 1966, pp. 8ff, 31ff, 290ff.
- [7] P. H. Kech, M. J. E. Golay, *Phys. Rev.* **89**, 1297(1953).
- [8] R. von Emeis, *Z. Naturforsch.* **9a**, 67(1954).
- [9] H. Theuerer, *U.S.Pat.*, 3, 060,123, filed December 17,1952, issued October 23,1962.
- [10] Czochralski, *J. Physik. Chem. (Leipzig)* **92**, 219(1917).
- [11] J. J. Rubin, y L.G. Van Uitert, *Motor. Res. Bull.* **1**, 211(1966a).
- [12] R. G. Rhodes, *Imperfections and Active Center en semiconductors*, Mc Millan, New York, 1964, pp.125ff.
- [13] J. R. Carruthers, y K. Nassau, *J. Appl. Phys.* **39**, 5205(1968).
- [14] W.P. Slichter, y J. A. Burton, in *Transistor Technology*, Vol.I, Ed. por H.E.
- [15] E. Billig, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A229**, 346(1955).
- [16] W. R. Wilcox, y L.D. Fullmer, *J. Appl. Phys.* **36**, 2201(1965).
- [17] T. B. Read, in *Crystal Growth*, Ed. por H. Peiser, Pergamon, New York, 1967, pp. 39ff.
- [18] A. Muller, y M. Wilhelm, *Z. Naturfosch.* **199**, 254 (1964).
- [19] J. Livison, *US Patent No. 2*, 908, 004 Oct. 6<sup>th</sup> 1959.
- [20] T. Rummel, *US Patent No. 3*, 259, 469 Jul.5<sup>th</sup> 1966.
- [21] W. Bardsley, D. T.J. Hurlle, y G.C. Joyce, *J. Crystal Growth.* **40** (1977) 13.
- [22] W. Bardsley, D. T. J. Hurlle, G.C. Joyce, y G. Wilson, *J. Crystal Growth.* **40** (1977) 21.
- [23] W. Bardsley, B. Cockayne, G.W. Green, D. T. J. Hurlle, y G.C. Joyce, J. Roslington, P. J. Tufton, y H. C. Webbe, *J. Cristal Growth.* **24/25** (1974) 369.
- [24] D.T. J. Hurlle, G. C. Joyce, M. Chassempoory, A..B. Crowley, y E. J. Stern, *J. Crystal Growth.* **100** (1990) 369.
- [25] H. Johansen, *J. Crystal Growth.* **80** (1987) 343.
- [26] A. Hirata, M. Tachibana, Y. Okano, y L. Arizmendi, , *J. Crystal Growth.* **128**

- (1993) 195.
- [27] M. T. Santos, J.C. Rojo, L. Arizmendi, y E. Diéguez, , J. Crystal Growth. **142** (1994) 103.
- [28] J. H. Jeong, J. Oh, y I. S. Kang. J. Crystal Growth. **177** (1997) 303.
- [29] A. E. Zinnes, B.E. Nevis, y C. D. Brandle, , J. Crystal Growth. **19** (1973) 187.
- [30] B. C. Grabmaier, y F. Otto, , J. Crystal Growth. **79** (1986)682.
- [31] R. González-Luna, F. Abella, E. Diéguez, y L. Arizmendi, Anales de Química C-IV (1991) 504.
- [32] K. E. Domey, Solid State Technol. (Oct. 1971) 41.
- [33] U. Cross, y R. Kersten, J. Crystal Growth. **15** (1972) 85.
- [34] K. J. Gartner, K. F. Rittinghaus, A. Seeger y N. Uelhoff, J. Crystal Growth. **15/14**, (1972) 619.
- [35] D. F. O'Kane, T. W. Kwap, L. Gulitz, y A. L. Bednowitz, J. Crystal Growth. **13/14** (1972) 619.
- [36] H. J. A. van Dijk, C. H. G. Jochem, G. J. Scholl, y P. van Werf, J. Crystal Growth.**21** (1972) 310.
- [37] W. Bardsley, G. W. Green, C. H. Holliday, y D. T. J. Hurle, J. Crystal Growth. **16**, (1972), 277.
- [38] S. V. Tsivinskii, Inzh.-Fiz. Zh.Akad. Nauk Bellorussk. SSR5 (1962) 59.
- [39] L. D. Landau, y E. M. Lifshitz, Curso de Física Teórica, vol.6 Mecánica de Fluido (Pergamo, Oxford, 1959).
- [40] K. Mica, y W. Uelhoff, J. Crystal Growth. **30** (1975) 9.
- [41] D. T. J. Hurle, J. Crystal Growth. **42** (1977) 473.
- [42] A. S. Jordan, R. Caruso y A. R. Von Neide, Bell System Tech. J. **62** (1983) 477.
- [43] T. Surek, Scripta. Mat. **10** (1976) 425.
- [44] H. Wenzl, A. Fattan, D. Gustin, M. Mihelcic y W. Uelhoff, J. Crystal Growth. **43** (1978) 607.
- [45] G. Zydzik, Mater. Res. Bull. **10** (1975) 701.
- [46] S. Miyazawa, Y. Mori, B. Homma y K. Kitamura, Mater. Res. Bull. **13** (1978) 675.
- [47] B. Cockayne, M. Chesswas, P. J. Born, y J. D. Filby, J. Mater. Sci. **4** (1969) 236.
- [48] K. Takagi, T. Fukazawa, y M. Ishii, J. Crystal Growth. **32**, (1976) 89.
- [49] C. D. Brandle, J. Crystal Growth. **42**, (1977) 400.
- [50] H. Kimura, H. Maeda, y M. Sato, J. Crystal Growth. **74**, (1986) 187.
- [51] B. Cockayne, B. Lent, y J. M. Roslington, J. Mater. Sci. **11**, (1976) 259.

- [52] J. C. Brice, T. M. Bruton, O. F. Hill, y P. A. C. Whiffin, *J. Crystal Growth*. **24/25** (1974) 429.
- [53] P. A. C. Whiffin, T. M. Bruton, y J. C. Brice, *J. Crystal Growth*. **32**, (1976) 205.
- [54] J. R. Carruthers, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 959.
- [55] K. Shisoki, *J. Crystal Growth*. **40** (1977) 129.
- [56] R. Lamprecht, D. Schwabe, A. Scharmann, y E. Schultheiss, *J. Crystal Growth*, **65**,(1983) 143.
- [57] A. D. W. Jones, *J. Crystal Growth*. **61**, (1983) 235.
- [58] A. D. W. Jones, *J. Crystal Growth*, **69**. (1984) 165.
- [59] K. Takagi, y T. Fukazawa, *J. Crystal Growth*, **76**. (1986) 328.
- [60] H. Kimura, *J. Crystal Growth*, **78**. (1986) 19.
- [61] H. Kimura, *J. Crystal Growth*, **78**. (1986) 322.
- [62] N. Kobayashi, y T. Arizumi, *Japan. J. Appl. Phys.* **9**, (1970) 361.
- [63] N. Kobayashi, *J. Crystal Growth*. **52**, (1981) 425.
- [64] W. E. Langlois, *J. Crystal Growth*. **46**, (1979) 743.
- [65] J. R. Carruthers, *J. Crystal Growth*. **36** (1976) 212.
- [66] S. Miyazawa, *J. Crystal Growth*. **49**, (1980) 515.
- [67] S. Miyazawa, y Iwasaki, *Japan. J. Appl. Phys.* **9**, (1970) 441.
- [68] D.T. Hurle, in: *Current Topics in Materials science*, Vol.2, Eds. E. Kaldis and H. J. Scheel (North-Holland, Amsterdam, 1977) p. 549.
- [69] N. Koyabashi, *Comp. Methods Appl. Mec. Eng.* **23**, (1980) 21.
- [70] V. Nikolov, K. Iliev, y P. Peshev, *J. Crystal Growth*, *J. Crystal Growth*. **89** (1988) 313.
- [71] V. Nikolov, K. Iliev, y P. Peshev, *J. Crystal Growth*, *J. Crystal Growth*. **89** (1988) 324.
- [72] J. R. Carruthers, *J. Crystal Growth*. **32**, (1976) 13.
- [73] N. Kobayashi, y T. Arizumi, *J. Crystal Growth*. **30**, (1975) 177.
- [74] N. Kobayashi, y T. Arizumi, *J. Crystal Growth*. **49**, (1980) 419.
- [75] M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, y P. Peshev, *J. Crystal Growth*. **108** (1991) 225.
- [76] G. Racah, *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).
- [77] G. Racah, *Phys. Rev.* **63**, 367 (1943).
- [78] G. Racah, *Phys. Rev.* **76**, 1352 (1949).

- [79] A. R. Edmonds, Angular momentum in quantum mechanics, Princeton University Press, 1957.
- [80] J. P. Elliott, B. R. Judd y W. A. Runciman, Proc. Roy. Soc. A. **240**, 509 (1957).
- [81] B. R. Judd, Proc. Roy. Soc. A. **250**, 562 (1958a).
- [82] L. C. Biedenharn, Tables of Racah coefficients, ORNL 1098 (1952).
- [83] P. J. Redmond, Proc. Roy. Soc. A. **222**, 84 (1954).
- [84] J. W. Stephenson y K. Smith. Proc. Roy. Soc. A. **70**, 571 (1957).
- [85] J. Sugar, Phys. Rev. Lett. **14**, 731 (1965)
- [86] J. F. Kielkopf y H.M. Crosswhite, J. Opt. Soc. Am. **60**, 347 (1970)
- [87] H. M. Crosswhite y H. W. Moss, Conf. Opt. Properties Ions in Crystals, p.3. Wiley (Interscience), New York, 1967.
- [88] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis y K. Wooten, "The 3-j and 6-j symbols", MIT Press, Cambridge Massachusetts, 1959.
- [89] D. S. Mc. Clure, Solid. State. Phys. **9**, 399 (1959).
- [90] E. U. Condon, y G. H. Shortly, Theory of Atomic Spectra, C.U.P., New York (1953).
- [91] C. N. Nielson y G. F. Koster, Spectroscopic Coefficients for the p, d y f Configuration. MIT, Cambridge, Mass. (1963)
- [92] R. Latter, Phys. Rev. **99**, 510 (1955).
- [93] C. A. Caulson y C. S. Sharma, Proc. Phys. Soc. **79**, 920 (1962).
- [94] S. Aarjy y R. V. Colvin, Rare Earth Research, Mac. Millan (1961) p.178.
- [95] J. C. Slater, Phys. Rev., **36** 51 (1930).
- [96] G. Burns, J. Chem. Phys. **41**, 152 (1964).
- [97] E. C. Ridley, Proc. Camb. Phil. Soc. **56**, 41 (1960).
- [98] B. R. Judd y I. Lindgren, Phys. Rev. **122**, 1802 (1961); I. Lindgren, Nucl. Phys. **32**, 151 (1962).
- [99] A. J. Freeman, y R. E. Watson, Phys. Rev., **127** 2058 (1962).
- [100] O. J. Sovers, J. Phys. Chem. Solids. **28**, 1073 (1967).
- [101] B. R. Judd, Proc. Phys. Soc. **82**, 874 (1963).
- [102] T. Ishidzu y S. Obi, J. Phys. Soc. Japan, **5**, 145, 1950.
- [103] B. R. Judd, Proc. Roy. Soc. A. **250**, 562 (1959a).
- [104] J. H. Van Vleck, J. Phys. Chem. **41**, 67 (1937)

- [105] L. J. F. Broer, C. J. Gorter y J. Hoogschagen, *Phys.* **11**, 231 (1945).
- [106] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [107] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [108] R. D. Peacock, *Structure and Bonding*. Edit. J. P. Druitz. Springer, **22**, 83 (1975)
- [109] J. P. Huignard, J. P. Herriau y T. Valentin, *Appl. Opt.* **16**, 2786 (1977).
- [110] B. A. Horowitz y F. J. Corbett, *Opt. Eng.* **17**, 353 (1978).
- [111] N. A. Vainos y M. C. Gower, *Opt. Lett.* **16**, 363 (1991)
- [112] L. Arizmendi, J. M. Cabrera y F. Agulló-López, *Int. J. Optoelectronics.* **7**, 149 (1992).
- [113] A. R. Tanguay, Jr. S. Mroczkowski y R. C. Barker. *J. Crystal. Growth.* **42**, 431 (1977).
- [114] M. T. Santos, C. Marín y E. Diéguez. *J. Cristal. Growth* **160**, 283 (1996).
- [115] M. T. Santos, C. Marín, J. J. Derby y E. Diéguez. *J. Cristal. Growth* **183**, 604 (1999).
- [116] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein y C. Svensson, *J. Chem. Phys.* **71**, 788 (1979).
- [117] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson y J. L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967)
- [118] D. J. Segal, R. P. Santoro y R. E. Newnham, *Zeitschrift für Kristallographie*, **123**, 73 (1966)
- [119] A. A. Kaminskii, et al, *Phys. Stat. Sol. (a)* **33**, 737 (1976).
- [120] T. S. Lomheim y L. G. Deshazer, *J. Appl. Phys.* **49**, 5517 (1978).
- [121] D. P. Botfeld y H. Meier, *J. Appl. Phys.* **43**, 5110 (1972).
- [122] R. E. Aldrich, S. L. Hov y M. L. Harvill, *J. Appl. Phys.* **42**, 493 (1971)
- [123] W. T. Carnall, P. R. Fields y K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4412 (1968).
- [124] W. T. Carnall, P. R. Fields y B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **42**, 3797 (1965).
- [125] C. A. Morriss y R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* **74**, 25 (1981).
- [126] W.F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electrón.* **QE-8**, 450 (1974)
- [127] M. J. Weber y T. E. Varitimos, *J. Appl. Phys.* **42**, 2996 (1971)
- [128] T. S. Lomheim y L. G. DeShazer, *J. Appl. Phys.* **49**, 5517 (1978)
- [129] W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electrón.* **QE-7**, 153 (1971)
- [130] Pan Heng-fu, Liu Ming-guo, Xue Jing y Lu Bao-sheng. *J. Phys: Condens. Matter.* **2**, 4525 (1990).

- [131] D. Jaque, J. Capmany, Z. D. Luo y J. García-Solé. *J.Phys. Condens. Matter.* **9**, 9715 (1997)
- [132] T. S. Lomheim y L. G. De Shazer. *Phys. Rev. B.* **20**, 4343 (1979)
- [133] W.F. Krupke, *Opt. Commun.* **12**, 210 (1974)
- [134] W.F. Krupke, IEEE Region VI Conference, Albuquerque, N.M., 1974 (no publicado)
- [135] D. K. Sadar, R. C. Velarde-Montecinos, y S. Vizcarra. *Phys. Stat. Sol. A.* **136**, 555 (1993)
- [136] F. Ramos, D. Jaque, J. Romero, J. García Solé y U. Caldiño G. *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 3210 (1999)
- [137] J. Hernández, E. Camarillo, H. Loro y H. Murrieta S. *J. Alloy. Compounds*, 2001 (por publicarse).
- [138] M. J. Weber y R. R. Monchamp, *J. Appl. Phys.* **44**, 5495 (1973).
- [139] A. A. Kaminskii y L. Li, *Zh. Tekh. Fiz. Pisma* **1**, 567 (1975).