



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

CRECIMIENTO, CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ALTAS PRESIONES DE
NIOBATO DE LITIO: Cr^{3+} CODOPADO CON ÓXIDO DE TUNGSTENO

TESIS

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

PRESENTA:

M. EN C. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ ALEJO

TUTOR PRINCIPAL

DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. NOVIEMBRE, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Un hombre no está hecho para la derrota. Puede ser destruido, pero jamás derrotado.

Ernest Hemingway

Byl pozdní večer - první máj - večerní máj - byl lásky čas...

Karel Hynek Mácha

Dedicatoria

A mi madre, todo este esfuerzo es por ella.

A mi hermana y a mi familia.

A mi querida Tereza Picková, parte importante de mi vida, que me dio fortaleza para seguir adelante en estos últimos años a pesar de todas las dificultades encontradas en el camino. Pese a que la distancia es un gran obstáculo, espero que nuestros caminos se vuelvan a encontrar. . .

A la bella Santander.

A la hermosa y adorada Praha.

Agradecimientos

Agradezco al Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM, por abrirme la puerta todos estos años y por la formación académica recibida. Al Dr. Enrique Camarillo por ser mi tutor, por su gran amistad y por todo el apoyo brindado. Al Dr. Héctor Murrieta por su amistad, por el apoyo brindado en todos los aspectos y por hacerme sentir parte del grupo. Al Dr. José M. Hernández por su amistad, apoyo y por ser miembro de mi comité tutor. A la M. en C. Cristina Flores por su amistad, apoyo y motivación en todo momento. Al muy buen amigo Ignacio Camarillo, por todo el apoyo recibido en el crecimiento de los cristales y por su muy sincera amistad. A mi amigo el Dr. Luis Mariscal por sus buenos consejos. A todo el equipo muchas gracias!

A todos los amigos del Instituto de Física.

Agradezco también a los miembros del jurado que aceptaron leer este trabajo, por sus valiosas recomendaciones y por sus aportaciones, al Dr. Octavio Alvaréz, al Dr. Ciro Falcony, a la Dra. Elsi Mejía. También a la Dra. María Elena Villafuerte por ser parte de mi comité tutor.

Agradezco al Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia del DCITIMAC de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria, España. Al Dr. Fernando Rodríguez por recibirme en la estancia doctoral y permitirme realizar todos los experimentos de esta investigación, además de ser una gran guía durante mi estancia y por su amistad. Al querido amigo Antonio Barreda por toda su ayuda en la parte experimental y por su gran amistad. A los entrañables amigos de la UNICAN, al Dr. Ignacio Hernández, Dr. Rafa Valiente, Dr. Jesús Rodríguez, Dr. Fernando Aguado, a María de la Fuente, a Carlos Renero, al Dr. Antonio Cendrero, a todos en general.

Agradezco a la querida Universidad Nacional Autónoma de México por todos estos años que me ha formado, gran parte de mi vida la he pasado aquí. Por los triunfos y derrotas en todo este tiempo y por ser mi alma mater. Pública, laica y gratuita por siempre!

Al Instituto de Física por sus instalaciones.

A la Facultad de Ciencias por ser el epicentro de mi formación académica, científica y social y por todo lo que aprendí.

Al pueblo de México que con sus contribuciones al CONACYT, me hicieron posible disponer de una beca doctoral y de una beca mixta para mi estancia en España.

A mis amigos académicos, de lucha y demás intereses en común, Julio Cruz, Rafael Mendoza, José Ley, Héctor (Diablos), Leo Ortíz.

A los demás amigos del Posgrado.

A mis amigos que olvidé nombrar, que alguna vez nos encontramos en algún momento de la vida y que actualmente siguen su camino.

A esas sombras que besan y luego se van...

Abstract

In this doctoral thesis work the study of optical spectroscopy and optical spectroscopy at high pressures of the congruent single crystal of $LiNbO_3:Cr^{3+}$ co-doped with W^{4+} is reported. This crystal was grown through the Czochralski technique in the laboratory. The $LiNbO_3$ is a material with many interesting properties and a good number of applications, in particular when doped with the optically active ion Cr^{3+} , the interest is focused on the optical properties. When it is co-doped with an optically neutral ion, some properties may change and even improve. The ion W^{4+} was chosen as the co-dopant due to the similarity of its ionic radius with the Cr^{3+} and with the Li^+ , this latter ion is the one which is substituted because congruent crystals were grown. Optical absorption spectroscopy was performed at high pressures. Monitoring the broad absorption band associated with the transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ was achieved, calculating with this the crystal field parameter $10 Dq$ as a function of the pressure. Emission spectroscopy was also performed as a function of pressure, reaching pressures close to 280 kbar; a structural phase change occurs from a trigonal $R\bar{3}c$ to an orthorhombic $Pnma$ (type- $NaIO_3$) at a pressure of 210 kbar. The emission intensity the R line due to the β optical center is magnified by increasing the pressure at the expense of the broad band associated with the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition, which disappears at 90 kbar. This demonstrates that the incorporation of W^{4+} helps the formation of β centers in the crystal. Two additional optical centers of lower emission intensity arise at 70 kbar, identified as a γ center and an unidentified third center. Lifetimes confirm that they are different centers. Through the crystalline field theory, it was possible to calculate the parameters of Racah B and C by varying the pressure, in particular the calculation was performed at 200 kbar of the β and γ centers. Finally, with the spectroscopic methods used and with the Murnaghan equation, the local crystal structure was determined, and the local bulk modulus was found to be larger (45%) than the lattice modulus.

Resumen

En esta tesis doctoral se reporta el estudio de espectroscopia óptica y espectroscopia óptica a altas presiones del cristal congruente de $LiNbO_3:Cr^{3+}$ codopado con W^{4+} . Este cristal fue crecido a través de la técnica de Czochralski en el laboratorio. El $LiNbO_3$ es un material con muchas propiedades interesantes y con una buena cantidad de aplicaciones, en particular al doparlo con el ion ópticamente activo Cr^{3+} las propiedades ópticas son las de interés. Al codopar con un ion neutro, algunas propiedades pueden cambiar e incluso mejorar, se eligió al ion W^{4+} como codopante debido a la similitud de su radio iónico con el Cr^{3+} y con el Li^+ , este último ion es el que es sustituido debido a que se crecieron cristales congruentes. Se realizó espectroscopia óptica de absorción a altas presiones, se logró el seguimiento de la banda ancha de absorción asociada a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, calculando con esto el parámetro de campo cristalino $10 Dq$ en función de la presión. También se realizó la espectroscopia de emisión en función de la presión, alcanzando presiones cercanas a los 280 kbar. En el cristal se produce un cambio de fase estructural de una trigonal $R\bar{3}c$ a una ortorrómbica $Pnma$ (tipo- $NaIO_3$) a la presión de 210 kbar. La intensidad de emisión de la línea R del centro óptico β encontrado en el cristal, se magnifica al incrementar la presión a expensas de la banda ancha asociada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, que desaparece a los 90 kbar. Con esto se demuestra que la incorporación de W^{4+} ayuda a la formación de centros β en el cristal. Dos centros ópticos adicionales de menor intensidad de emisión, surgen a partir de 70 kbar, identificados como centro γ y un tercer centro no identificado. Los tiempos de vida confirman que se tratan de centros diferentes. A través de la teoría de campo cristalino, se logró calcular los parámetros de Racah B y C al variar la presión, en particular se realizó el cálculo a 200 kbar de los centros β y γ . Además con los métodos espectroscópicos empleados y con la ecuación de Murnaghan se logró determinar la estructura local del cristal, y se encontró que el módulo de bulk local es mayor (45 %) que el de la red.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	6
1.2. Estructura cristalina del Niobato de Litio	7
1.3. Defectos intrínsecos	8
1.4. Defectos extrínsecos-impurezas y dopantes	9
2. Aspectos teóricos	11
2.1. Teoría de campo cristalino	11
2.2. El efecto sobre un ion d debido a un campo cristalino octaedral	16
2.3. Diagramas de Tanabe-Sugano	24
2.4. Interacción dinámica	27
2.4.1. Modelo de coordenada configuracional	27
2.5. Efectos generales de la presión	33
2.5.1. Ecuación de estado de Murnaghan	35
2.5.2. La interacción interelectrónica, los parámetros de Racah	35
3. Crecimiento cristalino	37
3.1. Método de crecimiento por la técnica de Czochralski	38
3.2. Resultados	43
4. Métodos experimentales	46
4.1. Espectroscopia de absorción	46
4.2. Espectroscopia de emisión	48
4.3. Espectroscopia óptica a altas presiones	49
4.3.1. Espectroscopia de emisión a altas presiones	54

4.3.2. Espectroscopia resuelta en tiempo	55
4.3.3. Espectroscopia de absorción a altas presiones	56
4.4. Programas de computo	59
5. Resultados y discusión	60
5.1. Espectroscopia de absorción	60
5.1.1. Espectroscopia de absorción a alta presión	63
5.2. Espectroscopia de emisión	67
5.2.1. Espectroscopia de emisión con variación en la presión	68
5.3. Espectroscopia óptica a bajas temperaturas	76
5.4. Espectroscopia resuelta en tiempo y tiempos de vida en función de la presión	79
5.5. Variación de los centros ópticos con la presión	85
5.6. Variación de los parámetros de Racah con la presión	88
6. Conclusiones	91
A. Contribución y desarrollo científico	94
Bibliografía	95

Índice de figuras

1.1.	Número de publicaciones referentes al niobato de litio entre los años de 1965 al año 2016, de acuerdo a la pagina WebOfScience [11].	2
1.2.	Representación de la celda de yunque diamantes, modificando la estructura cristalina provocando cambios en las propiedades electrónicas del ion dopante. Figura tomada de Barreda-Argüeso y colaboradores [50].	5
1.3.	Representación de la estructura del niobato de litio, se observan los átomos de litio y niobio con respecto al octaedro de oxígenos, en la parte derecha se observan las posiciones de los iones, donde las líneas representan los planos de oxigenos, en la fase ferroeléctrica del niobato de litio ($T < T_C$) [5].	8
2.1.	Representación esquemática de un centro AB_6 , constituido por un ion dopante central A , dentro de un entorno octaedral de seis iones ligandos B (círculos blancos). a representa la distancia entre el ion central A y los iones ligandos B	12
2.2.	Orbitales d dentro de un entorno octaedral; el círculo negro es el ion central A y los grises representan los iones ligandos B [63].	17
2.3.	Rompimiento del nivel de energía d debido a un entorno octaedral.	17
2.4.	Coordenadas esféricas del electrón de valencia.	18
2.5.	El efecto de un campo cristalino con simetría octaedral sobre un electrón d^1	22
2.6.	Diferentes arreglos de los iones dan distintos campos cristalinos, con diferente simetría, (a) octaedral (AB_6), (b) tetraedral (AB_4) y (c) cúbica (AB_8). En la figura el ion central A , se encuentra en el centro.	22
2.7.	Representación esquemática del rompimiento del nivel de energía de un electrón d para las diferentes simetrías (a) octaedral, (b) tetraedral, (c) cúbica [57].	23

2.8. Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración electrónica $3d^3$ en un entorno octaedral. La línea vertical denota el punto de cambio del primer estado excitado y es una frontera entre bajo campo cristalino (izquierda de la línea) y alto campo cristalino (derecha de la línea).	25
2.9. Diagrama de coordenadas configuracionales, se representan dos estados, el estado inicial vibracional y el estado final vibracional, donde la variable independiente es la coordenada configuracional Q [57].	30
2.10. La forma de las funciones $ \chi_0(Q) ^2$ hasta $ \chi_4(Q) ^2$ para un oscilador armónico cuántico.	31
2.11. Diagrama de niveles de energía para el Cr^{3+} en $LiNbO_3$. El esquema es de alto campo cristalino N_T y N_E son las poblaciones de los estados 4T_2 y 2E , respectivamente. g_T y g_E indican la degeneración de los niveles de energía de los estados 2E y 4T_2 , W_E y W_T están definidas como las probabilidades de transición total de 2E y 4T_2 . Esquema tomado de la referencia [68].	33
3.1. Esquema representativo de los elementos principales para el crecimiento cristalino por la técnica de Czochralski.	39
3.2. Diagrama de fases del sistema $Li_2O - Nb_2O_5$	41
3.3. Imagen del horno de crecimiento del Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.	42
3.4. Aspecto de un cristal de $LiNbO_3:Cr^{3+}; W^{4+}$ recién crecido en el Laboratorio.	43
3.5. Algunos monocristales de niobato de litio crecidos en el IFUNAM.	44
3.6. Aspecto del proceso de cortado de las muestras cristalinas, mediante una cortadora con disco de diamante.	44
3.7. Aspecto de las muestras cristalinas después del corte y del proceso de pulido mediante las técnicas adecuadas.	45
4.1. Representación del proceso de absorción. Cuando un haz incidente de cierta longitud de onda I_0 pasa a través de un material de espesor x , este cambia al final su intensidad I	47
4.2. Aspecto del espectrofotómetro Cary 6000i del Grupo de espectroscopia y altas presiones de la Universidad de Cantabria.	48
4.3. Esquema general de una celda típica de yunque diamantes DAC	50

4.4.	Desplazamiento de las líneas R de emisión del rubí como función de la alta presión aplicada. En esta imagen la presión inicial es de 6 kbar (0.6 GPa), al aplicar presión las líneas R de emisión se desplazaron unas décimas de nanómetro hacia mayor longitud de onda, obteniendo una presión final de 20 kbar (2.0 GPa) . Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente.	51
4.5.	Desplazamiento de la línea de emisión R ₁ del rubí con diferentes calibraciones, parámetros A y B [81, 85, 86].	52
4.6.	Aspecto del equipo de electroerosión beta (EDM) MH20M. A es el cabezal giratorio (objetivo-soporte del electrodo), B es el electrodo, a un alto voltaje, este genera una chispa que erosiona una junta metálica C, que se encuentra sumergido en un líquido dieléctrico. El electrodo se encuentra fijo. Un sujetador de la junta metálica D, se encuentra sobre una base de microtraslación vertical E, que se mueve automáticamente durante la perforación. F es una plataforma micrométrica XY, G es un porta electrodos ajustable y H es el microscópio de observación [89].	53
4.7.	Aspecto de la celda DAC Boehler utilizada en los experimentos a alta presión.	54
4.8.	Arreglo experimental de la fotoluminiscencia a altas presiones, DAC representa la celda de yunques diamantes.	55
4.9.	Arreglo experimental de la espectroscopia resuelta en tiempo.	56
4.10.	Aspecto del interior de la celda de membrana [89].	57
4.11.	Aspecto de la celda de membrana junto a todo el dispositivo que incluye en el interior el tanque de gas (nitrógeno).	57
4.12.	Esquema experimental para la espectroscopia de absorción a altas presiones.	58
5.1.	Espectro de absorción no polarizado de la muestra de $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ (0.05 %) codopado con W^{4+} (0.5 %) a temperatura ambiente y presión ambiente. Se observan dos bandas anchas y un pico estrecho, además se identifican las transiciones correspondientes.	61
5.2.	Desplazamiento de la banda ancha de absorción de menor energía $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, en función de la presión, con un espesor de la muestra cristalina de 30 μm	64
5.3.	Energía en el máximo de la transición $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ del espectro de absorción en función de la presión.	65
5.4.	Imagen de la muestra cristalina de $LiNbO_3$ a presiones de 11 kbar y 75 kbar, respectivamente, en las experiencias de espectroscopia de absorción. Las esferas pequeñas que se indican son las muestras de rubí.	66

5.5. Imagen de la muestra cristalina sometida a presiones de 151 kbar y 212 kbar, respectivamente, en las experiencias de espectroscopia de absorción a alta presión. Las esferas pequeñas que se indican, son las muestras de rubí.	67
5.6. Aspecto del espectro de emisión del $LiNbO_3:Cr^{3+}$ ($T = 65$ K, $\lambda_{exc} = 633$ nm) tomado de Salley y colaboradores. [28].	68
5.7. Variación de la fotoluminiscencia con la presión a temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 647$ nm).	69
5.8. Ajuste de la banda ancha de emisión ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ con una función gaussiana, para el espectro a 6 kbar de presión. Identificando la posición del máximo en 792 nm ($12\,626\text{ cm}^{-1}$).	70
5.9. Ajuste cuadrático en el seguimiento de la banda ancha ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ del espectro de emisión en función de la presión.	71
5.10. Espectro de emisión a temperatura ambiente a una presión de 91 kbar. El mejor ajuste se realizó considerando tres funciones lorentzianas. Lo que sugiere la existencia de tres centros luminiscentes.	72
5.11. Espectro de emisión a temperatura ambiente a una presión de 171 kbar, ahora las funciones lorentzianas se han desplazado hacia el rojo.	73
5.12. Desplazamiento de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ de los tres centros asignados en función de la presión. Se observa un comportamiento lineal y un cambio en la pendiente a 210 kbar.	75
5.13. Espectro de absorción y emisión a baja temperatura asociados a las transiciones ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ y ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ en el cristal de niobato de litio.	77
5.14. Espectro de absorción y emisión a baja temperatura de las líneas R, asociados a las transiciones ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ en el cristal de niobato de litio.	78
5.15. Espectro de emisión resuelta en tiempo de la banda de emisión a 20 kbar.	80
5.16. Espectroscopia resuelta en tiempo a 130 kbar.	81
5.17. Tiempos de vida del centro óptico β en función de la presión.	82
5.18. Tiempos de vida del centro óptico γ en función de la presión.	83
5.19. Tiempos de vida del tercer centro óptico en función de la presión.	84

Índice de cuadros

1.1. Centros ópticos conocidos del Cr^{3+} en niobato de litio	4
1.2. Algunas propiedades físicas del niobato de litio congruente (NLC) y del niobato de litio cercano al estequiométrico (NLCE)[7].	9
2.1. Se presentan los iones de metales de transición y sus correspondientes números (n) de electrones de valencia $3d$	15
5.1. Desplazamiento de los tres centros luminiscentes encontrados en función de la presión aplicada, centro β , centro γ y un centro desconocido.	74
5.2. Resumen de los centros ópticos encontrados en el espectro de absorción a baja temperatura.	78
5.3. Resumen de los centros ópticos encontrados en el espectro de emisión a baja temperatura.	79
5.4. Resumen de los tiempos de vida en función de la presión de los tres centros ópticos del cristal de niobato de litio.	85
5.5. Parámetros estructurales y espectroscopicos del $LiNbO_3 : Cr^{3+}; W^{4+}$ a presión ambiente y a 200 kbar.	89

NL	Niobato de Litio
DAC	Celda de Yunque Diamantes
H	Hamiltoniano
SO	Spin Orbita
CF	Campo Cristalino
FI	Ion Libre
GPa	Giga Pascal
kbar	kilo bar
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ENDOR	Electron-Nuclear Double Resonance
LF	Bajo Campo Cristalino
IF	Intermedio Campo Cristalino
HF	Alto Campo Cristalino
MT	Metal de Transición

Capítulo 1

Introducción

El niobato de litio ($LiNbO_3$) fue sintetizado por primera vez por Mathias y colaboradores en el año de 1949. Actualmente el método especialmente utilizado debido a su relativa sencillez y a la alta calidad del material obtenido es el método de Czochralski, este método fue aplicado por vez primera en la producción de $LiNbO_3$ de manera paralela por Ballman [1] y por Fedulov [2] y colaboradores respectivamente en 1965.

En su estado más puro es un material transparente e incoloro, con un alto brillo debido a su elevado índice de refracción, tiene además una gran dureza (5 en escala de Mohs) [3].

El $LiNbO_3$ es un material muy versátil, con interesantes propiedades que le permite ser usado para distintas aplicaciones. Posee propiedades de onda acústica muy útiles, y desde hace algunos años es uno de los materiales más importantes para aplicaciones de óptica no lineal [3, 4]. Sus buenas propiedades causan que sea extensamente utilizado en aplicaciones como transductores de onda acústica, líneas de retraso acústico, filtros acústicos, moduladores de amplitud óptica, moduladores de fase óptica, Q-Swiches, guías de onda dieléctricas, elementos de memoria, dispositivos de procesamiento de datos holográficos y otros más [5].

Este material tiene una estructura cristalina trigonal y ha sido caracterizado por sus grandes coeficientes piroeléctricos, pizoeléctricos, electroópticos y fotoelásticos [5–9].

Debido al carácter específico de cristalización, más del 95% de cristales de $LiNbO_3$ utilizados comúnmente, tienen composición congruente ($[Li]/[Nb] = 0.945$). Este hecho le da ciertas características particulares, por ejemplo se sabe que los cristales congruentes cambian sus propiedades ópticas debido al daño óptico, en cambio el niobato de litio cercano al estequiométrico ($[Li]/[Nb] \approx 1$) es más resistente a este daño óptico [10]. Así a los cristales de $LiNbO_3$ se les puede dopar con impurezas, con el objeto de mejorar algunas de sus

propiedades o de proveer nuevas.

El niobato de litio desde el mejoramiento de las técnicas de su crecimiento en el laboratorio, ha sido estudiado de manera amplia, debido a sus aplicaciones ya mencionadas. Muchos artículos han sido publicados al respecto desde 1965. El número de publicaciones por año ha tenido un aumento creciente, particularmente desde los años 80 y hasta los años 2000, alcanzando su punto máximo en el año 2007 donde se publicaron más de 750 trabajos [7]. Desde el año 2008 de acuerdo a la pagina *Web of Science* (Thomson Reuters) [11], el número de publicaciones dedicadas al niobato de litio se ha mantenido casi constante, con un promedio cercano a las 600 publicaciones por año. Pese a que ya no hay una tendencia creciente en el número de publicaciones, el niobato de litio sigue siendo un material de mucho interés, figura 1.1.

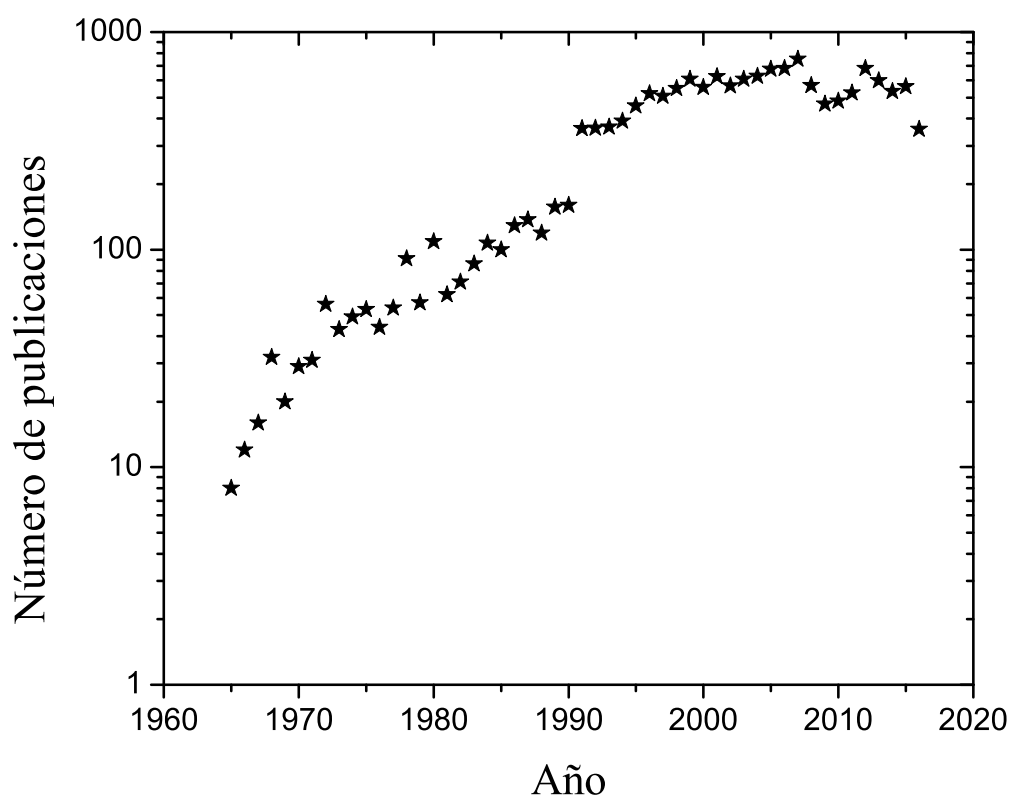


Figura 1.1: Número de publicaciones referentes al niobato de litio entre los años de 1965 al año 2016, de acuerdo a la pagina WebOfScience [11].

Ahora las últimas investigaciones se centran en otro tipos de propiedades o en el uso de

nuevas técnicas, como son la fabricación de películas delgadas y sus propiedades eléctricas [12], como la propuesta que existe de ser un nuevo material para su uso como fotocatalizador [13], como guías de onda para la detección de pulsos electromagnéticos [14], o el estudio de sus propiedades electroópticas [15]. También se reportan mejoras en su eficiencia láser al doparlo con Er^{3+} cerca del estequiométrico [16]. Corrientes fotovoltaicas mejoradas en películas, síntesis y caracterización de nanofibras, como un sensor de campo eléctrico, su actividad fotocatalítica sintonizable en nano cristales, la posibilidad de ser un material de enfriamiento óptico al doparlo con Ho^{3+} , o su desarrollo como sensor óptico de temperatura basado en la intensidad de su fluorescencia al ser dopado con Eu^{3+} , solo por mencionar algunos trabajos recientes [17–23].

Como se ha mencionado, el $LiNbO_3$ puede ser dopado con distintas impurezas, por ejemplo con Cr^{3+} . Es bien conocido que el ion de Cr^{3+} es un ion ópticamente activo y ocupan diferentes sitios en la red cristalina anfitriona del $LiNbO_3$, con esto se producen varios centros luminiscentes. También es posible codopar a la red, con iones ópticamente neutros, cambiando también sus propiedades. Los iones ópticamente neutros más comunes, son los iones de Mg y Zn , una de las virtudes de estos últimos iones, es que ayudan al material a ser más resistente al daño óptico [24, 25].

Los centros luminiscentes son en buena parte, consecuencia de la gran deficiencia de litio en la red, esta deficiencia generalmente se debe a la forma natural de crecimiento del niobato de litio, como se mencionó antes. Comúnmente crecen como cristales congruentes, cuya deficiencia de litio puede ser cercana al 5.5 % [26]. De esta forma, los cristales congruentes contienen muchos defectos intrínsecos, debido a la deficiencia habitual de litio.

Existe desde hace mucho tiempo un intenso debate en torno a los varios centros ópticos y los posibles sitios que ocupa el ion Cr^{3+} en la red cristalina del niobato de litio. Para resolver esta discusión, se han realizado diferentes tipos de estudios con distintas técnicas espectroscópicas y con cristales que cumplen ciertas características, como son: los cristales congruentes, los casi-estequiométricos, los estequiométricos, o bien los ricos en litio, además de que algunos se pueden co-dopar con otros iones ópticamente neutros [26–36]. Es decir, se han estudiado las propiedades ópticas de este cristal con diversas técnicas, en cristales que presentan defectos tanto extrínsecos como intrínsecos.

Varios estudios ópticos, así como estudios de *EPR* y *ENDOR* [33, 37–40], han sido llevados a cabo para ayudar a identificar los diferentes centros de Cr^{3+} y los posibles sitios que el ion puede tomar en la estructura cristalina del niobato de litio, estos son: cromo en sitio de litio [Cr_{Li}], cromo en sitio de niobio [Cr_{Nb}] o cromo en sitio vacante [Cr_{vac}]. El

cuadro 1.1 indica los centros hasta el momento encontrados y los sitios que el ion Cr^{3+} ocupa en la estructura cristalina del niobato de litio.

Centro	Sitio	Campo cristalino
α	Cr^{3+} sustituye al Li^+ [Cr_{Li}]	Alto campo
β	Cr^{3+} sustituye al Li^+ [Cr_{Li}]	Alto campo
γ	Cr^{3+} sustituye al Li^+ [Cr_{Li}]	Bajo campo
δ	Cr^{3+} sustituye al Nb^{5+} [Cr_{Nb}]	Bajo campo
ϵ	Cr^{3+} sustituye al Nb^{5+} [Cr_{Nb}]	Bajo campo

Cuadro 1.1: Centros ópticos conocidos del Cr^{3+} en niobato de litio

Por otra parte, en la actualidad para el estudio de la materia, los laboratorios de investigación ya no emplean únicamente como herramientas básicas a la temperatura y la composición química. Ahora es cada vez más común el uso de la presión como variable termodinámica fundamental. Nuevos fenómenos o nuevas características aparecen o se magnifican al someter la materia a altas presiones [41]. En el presente aun no es posible recrear en el laboratorio las condiciones extremas que ocurren en el universo, por ejemplo la presión estimada en el centro del sol es del orden de $10^7 GPa \sim 10^{11}$ atmósferas $\sim 10^8 kbar$, sin embargo es posible recrear condiciones extremas como las que ocurren en el centro de nuestro planeta donde la presión es de $364 GPa \sim 4 \times 10^6$ atmósferas $\sim 3600 kbar$. De esta forma es posible estudiar la materia a tales condiciones, observar su comportamiento y poder entender sus características. Una de estas herramientas para estudiar la materia bajo presión en el laboratorio, es la celda de yunques diamantes *DAC* (Diamond Anvil Cell) que debido a sus características, es un dispositivo idóneo y con muchas facultades para ser empleado en distintas técnicas espectroscópicas o de difracción de Rayos X, por mencionar algunos ejemplos.

En la literatura, el $LiNbO_3$ a altas presiones se ha estudiado de forma discreta debido a lo complejo de la técnica. El primer trabajo reportado fué el de da Jornada y colaboradores en 1985 [42], ellos encontraron una transición de fase a $300 kbar$. Otros trabajos como el proceso de relajación cruzada en los estados excitados más bajos del Tm en $LiNbO_3$ [43], las propiedades luminiscentes del Nd^{3+} en $LiNbO_3:Mg$ [44], la espectroscopia óptica del Pr^{3+} en $LiNbO_3$ [45, 46], la variación de los modos de fonón Raman en $LiNbO_3:Nd:Mg$

hasta 65 *kbar* [47], el comportamiento del transporte de carga a través de la medición de la impedancia hasta 400 *kbar* [48], son algunas de las investigaciones realizadas en los últimos años, además de nuestro trabajo del $LiNbO_3:Cr^{3+}:W^{4+}$ [49].

Dado que el $LiNbO_3$ es todavía un material de mucho interés, y por los antecedentes reportados en la literatura al ser dopado con Cr^{3+} , se ha despertado el interés en esta investigación de codoparlo con el ion ópticamente neutro W^{4+} , debido a la similitud que existe entre su radio iónico con los radios iónicos del Cr^{3+} y del Li^+ , dentro de un ambiente octaedral. También por los pocos antecedentes reportados sobre el $LiNbO_3$ sometido a altas presiones y dado que las técnicas de alta presión, permiten investigar los cambios en las propiedades electrónicas del ion dopante provocados por la modificación de la estructura cristalina, o incluso por la modificación de la estructura local del material.

En este trabajo doctoral se planteó el problema de crecer cristales congruentes de $LiNbO_3:Cr^{3+}:W^{4+}$ y caracterizarlos ópticamente, mediante las técnicas espectroscópicas de absorción a presión ambiente (a temperatura ambiente y baja temperatura) y espectroscopia de emisión a presión ambiente (a temperatura ambiente y baja temperatura). Además de realizar espectroscopia de absorción óptica, fotoluminiscencia y tiempos de vida a altas presiones, mediante una celda de yunque diamantes (*DAC*), aplicando presiones cercanas a los 300 *kbar*.

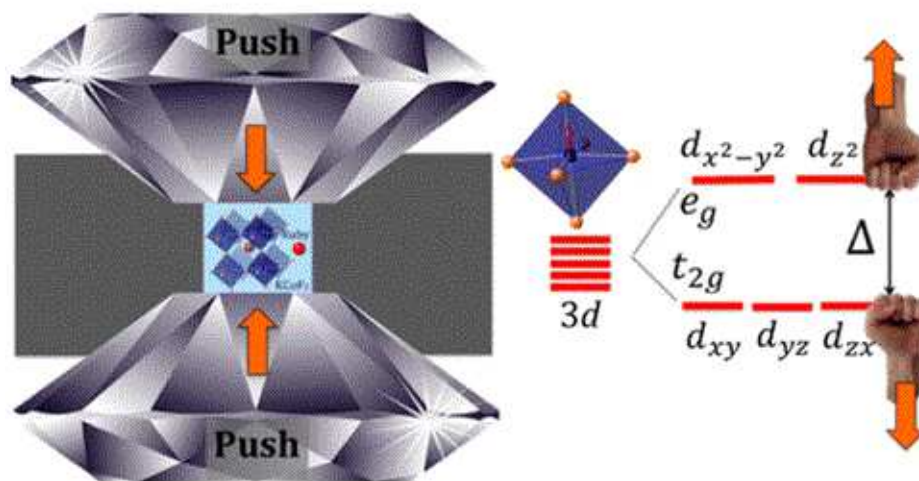


Figura 1.2: Representación de la celda de yunque diamantes, modificando la estructura cristalina provocando cambios en las propiedades electrónicas del ion dopante. Figura tomada de Barreda-Argüeso y colaboradores [50].

El estudio y el análisis de los resultados fueron soportados con la teoría de campo cris-

talino, los diagramas de Tanabe-Sugano y la ecuación de estado de Murnaghan. Bajo estas condiciones fue posible determinar los parámetros de Racah en función de la presión y encontrar los parámetros de estructura local del niobato de litio con este codopaje. También entender el papel que desempeña la presencia del W^{4+} .

Esta memoria doctoral está dividida en 6 capítulos. En el capítulo 1 se da una introducción con los antecedentes reportados del niobato de litio, los centros ópticos del Cr^{3+} encontrados anteriormente en la estructura cristalina, la importancia de la alta presión y los objetivos planteados en nuestra investigación. En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos, principalmente este trabajo está soportado por la teoría de campo cristalino. El capítulo 3 está dedicado al crecimiento cristalino por la técnica de Czochralski. En el capítulo 4 se da un breve explicación de los métodos experimentales utilizados para caracterizar ópticamente al cristal, además de las técnicas utilizadas para su estudio bajo alta presión. En el capítulo 5 se presentan los resultados y la discusión. Finalmente en el capítulo 6 se dan las conclusiones.

1.1. Objetivos

El objetivo general de este trabajo fue el crecimiento cristalino del $LiNbO_3:Cr^{3+}:W^{4+}$, su caracterización óptica y su estudio fotoluminiscente a altas presiones.

Los objetivos particulares encaminados hacia el objetivo principal, están puntualizados de la siguiente forma:

- Reiniciar el funcionamiento del horno de crecimiento de cristales del Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.
- A través la técnica de crecimiento de cristales de Czochralski, crecer los cristales de $LiNbO_3$ dopado con Cr^{3+} y codopado con W^{4+} .
- Preparar las muestras cristalinas para su caracterización óptica.
- Caracterizar las muestras cristalinas a presión ambiente, mediante espectroscopia de absorción y emisión (temperatura ambiente y bajas temperaturas).
- Identificar los centros luminiscentes presentes en el cristal.
- Conocimiento y manejo de las técnicas a altas presiones.
- Realizar la espectroscopia óptica de absorción a altas presiones.

- Realizar la fotoluminiscencia a altas presiones, seguir el desplazamiento de los centros ópticos presentes en nuestro cristal en función de la presión.
- A través de la ecuación de estado de Murnaghan, estudiar el comportamiento local debido a la presión.
- Entender el papel desempeñado por la presencia del W^{4+} dentro de la red cristalina.
- Estudiar el comportamiento de los parámetros de Racah al aplicar alta presión.

1.2. Estructura cristalina del Niobato de Litio

El $LiNbO_3$ pertenece al grupo ABO_3 tipo-ferroeléctricos. La estructura de este cristal a temperatura ambiente pertenece al grupo espacial trigonal (romboédrico) $R3c$ (C_{3v}^6) con grupo puntual $3m$ [7].

La estructura del $LiNbO_3$ a temperaturas debajo de la temperatura de Curie ($T_C = 1165$ °C), en fase ferroeléctrica, consiste de planos de átomos de oxígenos en una configuración hexagonal compacta distorsionada (figura 1.3). Los intersticios octaédricos formados de esta estructura son ocupados por una tercera parte de átomos de litio, una tercera parte de átomos de niobio y una tercera parte de vacancias. Es decir, a lo largo del eje $+c$, los átomos están en intersticios que tienen el siguiente orden: ..., Li , Nb , vacancia, Li , Nb , vacancia, Li , Nb , ... [5, 7].

Por arriba de la temperatura de Curie, el material se encuentra en fase paraeléctrica. Debajo de esta temperatura el $LiNbO_3$ pertenece a la misma clase de ferroeléctricos como el titanato de bario $BaTiO_3$ y al tantalato de litio $LiTaO_3$. [7]

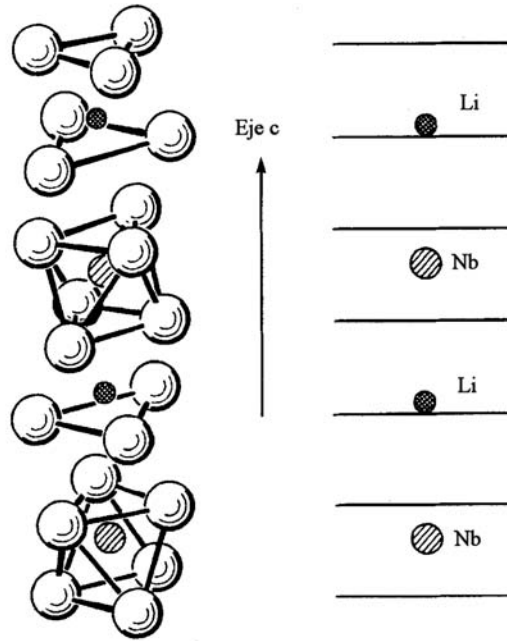


Figura 1.3: Representación de la estructura del niobato de litio, se observan los átomos de litio y niobio con respecto al octaedro de oxígenos, en la parte derecha se observan las posiciones de los iones, donde las líneas representan los planos de oxígenos, en la fase ferroeléctrica del niobato de litio ($T < T_C$) [5].

En el cuadro 1.2 se muestran algunas de las propiedades físicas del $LiNbO_3$ congruente (NLC) y del casi estequiométrico (NLCE).

1.3. Defectos intrínsecos

Como se mencionó antes, los cristales de niobato de litio congruentes (NLC) contienen cerca de 6% de sitios vacantes de litio [V_{Li}] a causa de la razón ($[Li]/[Nb] = 0.945$). Debido a la no estequiometría de los cristales NLC, por la forma natural de su crecimiento, es que se tiene como resultado diferentes tipos de defectos intrínsecos. Estos defectos tienen una fuerte influencia en las propiedades ópticas del cristal. Es así como existen vacancias de Li (V_{Li}) y vacancias de Nb (V_{Nb}). Estas vacancias no causan bandas de absorción, sin embargo son las responsables de que el borde de absorción fundamental, se desplace hacia el azul (longitudes de onda más cortas) cuando el cristal se hace más estequiométrico [51].

Propiedades	NLC	NLCE
Punto de fusión (°C)	1 255	1 200
Dureza (Mohs)	≈ 5	≈ 5
Estructura cristalina	trigonal	trigonal
Grupo espacial y grupo puntual	R3c 3m	R3c 3m
Constante de Red a_H (pm)	515.0	514.7
Constante de Red c_H (pm)	1 386.4	1 385.6
Densidad ($g\ cm^{-1}$)	4.647	4.635
Expansión térmica $\alpha_a\ 10^{-6}$ (K^{-1}) a 300 K	14.1	14.1
Expansión térmica $\alpha_c\ 10^{-6}$ (K^{-1}) a 300 K	4.1	6.0
Transparencia (nm)	320 - 5 000	300 - 5 000
Índice de Refracción $n_0; n_e$ (a 633 nm)	2.286; 2.203	2.288; 2.190

Cuadro 1.2: Algunas propiedades físicas del niobato de litio congruente (NLC) y del niobato de litio cercano al estequiométrico (NLCE)[7].

1.4. Defectos extrínsecos-impurezas y dopantes

En los cristales NLC existen muchas vacancias de Li y algunas vacancias de Nb, en donde algunos iones impurezas pueden ser incorporados en el lugar de estas vacancias. A estos defectos se les conoce como extrínsecos y estos iones impurezas pueden ocupar cualquiera de los tres sitios octaédricos disponibles (*Li*, *Nb* y octaedros vacíos). Sin embargo pese a que el radio iónico del Li^+ y del Nb^{5+} son similares, los iones impureza prefieren los sitios vacantes de *Li* independientemente de su carga [7]. La distribución de una impureza dentro de un cristal se describe matemáticamente de acuerdo al llamado *coeficiente de distribución efectivo* k_{eff} [6].

$$c_S/c_0 = k_{eff} [(1 - g)]^{-1} \quad (1.1)$$

donde g es la fracción de solidificación, y c_S y c_0 son las concentraciones de impurezas en el cristal y en el fundente respectivamente.

En este trabajo doctoral, de acuerdo a Shannon, los radios iónicos efectivos en óxidos de las impurezas utilizadas, W^{4+} y Cr^{3+} son semejantes, 0.65 Å y 0.62 Å, respectivamente

[52]. Haciéndolos atractivos para ingresar en sitio de Li^+ (radio iónico, 0.59 Å) de la red $LiNbO_3$ desde el fundente en el proceso de crecimiento cristalino.

Muchas de los defectos extrínsecos en $LiNbO_3$ son iones de metales de transición (MT), tales como el cromo (Cr), el manganeso (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu) y el níquel (Ni) [53–56].

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2.1. Teoría de campo cristalino

En general, las propiedades ópticas dependen principalmente de la presencia de centros ópticamente activos dentro de un material cristalino. Estos centros son iones ajenos a la estructura original, como impurezas que pueden ser colocadas de manera intencional durante el proceso de crecimiento de algún cristal dado, también pueden existir de forma natural, o bien pueden ser defectos de la red misma. Estos centros ópticos tienen la capacidad de proporcionar nuevos niveles de energía dentro de la brecha de energía del material, estos nuevos niveles no existirían sin la presencia de estos centros [57].

Las características de los centros ópticos dependen del tipo de impureza, así como del tipo de red en la que se encuentran, además del tipo de sitio donde se aloja la impureza en la red cristalina. Es muy bien conocido que los iones de Cr^{3+} en cristales de Al_2O_3 (rubí), dan lugar a dos líneas de emisión intensas en las posiciones de 694.3 nm y 692.8 nm respectivamente. Sin embargo este mismo tipo de iones Cr^{3+} dentro de otra red cristalina diferente, como es el caso de $BeAl_2O_4$ (alejandrita) produce una emisión muy diferente, en este caso, una banda ancha de emisión que está centrada alrededor de los 700 nm, o también se puede observar que este mismo tipo de iones de Cr^{3+} en redes como en $Al_2Be_3(SiO_3)_6$ (esmeralda), da lugar a una banda ancha de emisión luminiscente con cierta estructura, centrada entorno a la posición de 712 nm [58]. Y con un ancho de banda diferente a la mostrada por la alejandrita.

En general, es posible modificar las propiedades de los materiales puros introduciendo impurezas (iones) ajenas a la estructura del material original o compuesto puro. De esta forma es posible modificar algunas de las propiedades del material, como pueden ser sus

propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y/u ópticas del material. Este hecho de introducir impurezas, es estudiado para crear materiales con propiedades de gran interés en distintos ámbitos de la ciencia de materiales. En este trabajo el interés se centra básicamente en las propiedades ópticas.

Uno de los problemas consiste en calcular o determinar los niveles de energía que se forman al introducir la impureza, usualmente el problema se resuelve considerando primero los niveles de energía del ion dopante en su estado libre (fuera del entorno cristalino) y después se estudia la modificación de estos niveles dentro del cristal. Es decir, se inicia considerando los niveles de energía del ion libre dopante y después se calcula o experimentalmente se determinan cómo esos mismos niveles se ven afectados debido a la presencia de los primeros vecinos de la red cristalina en la cual están inmersos.

Consideremos un ion dopante A (ion central) que sustituye a un ion de la red, localizado en alguna parte de la red cristalina y que se encuentra por ejemplo, rodeado por un arreglo regular de seis iones B (iones ligando), separados a una distancia a del ion central A . Los iones ligandos B están localizados en las esquinas de un octaedro, como vemos en la figura (2.1). Esta configuración constituye un arreglo octaedral AB_6 , es un arreglo común para iones ópticos en sólidos, llamado *centro óptico*.

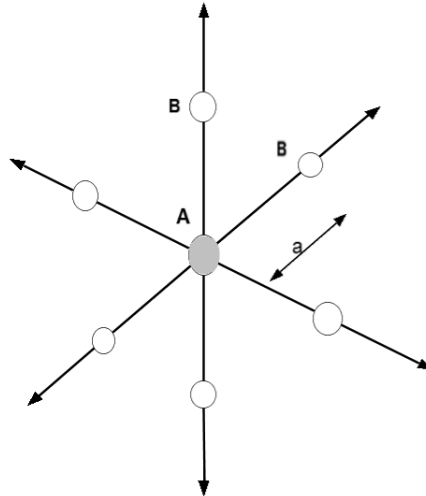


Figura 2.1: Representación esquemática de un centro AB_6 , constituido por un ion dopante central A , dentro de un entorno octaedral de seis iones ligandos B (círculos blancos). a representa la distancia entre el ion central A y los iones ligandos B .

En la figura 2.1, el ion A puede ser considerado como un ion con carga positiva, y los iones ligandos B con carga negativa.

El objetivo ahora es entender cómo estos centros generan la aparición de bandas estrechas o anchas y predecir sus principales características, tales como son su posición espectral, su forma, su intensidad, etc.

Queremos determinar los niveles de energía del centro óptico AB_6 de la figura anterior. La primera aproximación corresponde a una red estática, de tal forma que la distancia a permanece fija (esta puede suponerse como la posición promedio para el caso vibratorio). Los niveles de energía de A se ven modificados (desplazados y divididos) por la influencia de los iones ligandos B debido al campo eléctrico que ellos producen sobre A . Este campo eléctrico se conoce como el *campo cristalino*.

Para explicar las bandas de emisión y absorción del centro AB_6 , debemos determinar los niveles de energía E_i resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.1)$$

donde H representa un Hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las eigenfunciones del centro. Un método por ser más simple, para resolver la ecuación anterior, es la *teoría de campo cristalino*. En la *teoría de campo cristalino* se establece que los electrones de valencia pertenecen al ion impureza central A y que la carga de los iones B , que producen el campo eléctrico, no penetran dentro de la región ocupada por esos electrones de valencia. De esta forma el hamiltoniano se escribe como [57]:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (2.2)$$

donde H_{FI} representa el hamiltoniano de ion libre A y representa la situación en la cual el ion A está aislado, y H_{CF} es el hamiltoniano de *campo cristalino*, que representa la interacción de los electrones más externos del ion impureza A con el campo cristalino electrostático creado por los iones B . El hamiltoniano de campo cristalino puede escribirse como [57]:

$$H_{CF} = \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.3)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ (en coordenadas esféricas) del i -ésimo electrón de valencia del ion A . La suma es extendida sobre todos los electrones de valencia.

El término de ion libre es generalmente escrito como [57]:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.4)$$

donde H_0 es el hamiltoniano de campo central el cual describe la interacción de cada electrón con un campo promedio producido por el núcleo y los electrones por debajo de la carga de valencia, H_{ee} es un término que toma en cuenta cualquier perturbación debido a las interacciones de Coulomb entre los electrones exteriores (de valencia), es decir la interacción electrón-electrón, y H_{SO} representa la interacción espín-órbita sumada sobre estos electrones.

La expresión anterior que representa el hamiltoniano de un ion en un campo cristalino, también puede ser escrita de manera explícita como [59, 60]:

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.5)$$

Correspondiente a:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{CF} \quad (2.6)$$

Es necesario considerar diferentes aproximaciones para la solución aproximada de la ecuación (2.2) por métodos de perturbación, dependiendo del tamaño del término de campo cristalino H_{CF} en comparación con los tres términos de ion libre H_{FI} .

1. Campo cristalino débil $H_{CF} \ll H_0, H_{ee}$

En este caso los niveles de energía del ion libre A son perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ion libre son usados como funciones base para aplicar la teoría de perturbaciones, H_{CF} es el hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$ (donde S y L son los momentos de espín y angular orbital respectivamente, con $J = L + S$) [61]. Esta aproximación es generalmente aplicada para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras.

2. Campo cristalino intermedio $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$

En este caso el campo cristalino es fuerte en comparación a la interacción espín-órbita, pero es menos fuerte que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí, el campo cristalino es considerado una perturbación sobre los términos ^{2S+1}L . Esta aproximación es considerada para los centros de iones de metal de transición, como el Cr^{3+} en algunos cristales.

3. Campo cristalino fuerte $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$

En esta aproximación el término de campo cristalino domina sobre las otras dos interacciones, es decir sobre la espín-órbita y la electrón-electrón. Esta aproximación se aplica para los iones de metal de transición en algunos medios cristalinos.

Los iones de metales de transición son frecuentemente utilizados como dopantes ópticamente activos en fósforos comerciales y en láseres de estado sólido sintonizables, por citar un par de ejemplos. Están formados por átomos del cuarto periodo de la tabla periódica, desde el elemento 20 [57]. Este tipo de átomos tiende a perder los electrones externos $4s^2$ y en otros casos también pierde o gana electrones $3d$, formando diferentes cationes estables (cuadro 2.1). Los electrones $3d$ son fuertemente perturbados por la presencia del campo cristalino y sus energías del orden de $10,000\text{ cm}^{-1}$ están asociadas con el acoplamiento de los orbitales con este campo cristalino. Entonces los electrones $3d$ son precisamente los electrones responsables de las transiciones ópticas (i.e. los electrones de valencia)[60, 62].

n	Iones
1	$Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}, Mn^{6+}$
2	$Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}, Mn^{5+}, Fe^{6+}$
3	$V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{5+}$
4	$Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
6	Co^{3+}, Fe^{2+}
7	Co^{2+}, Ni^{3+}
8	Cu^{3+}, Ni^{2+}
9	Cu^{2+}

Cuadro 2.1: Se presentan los iones de metales de transición y sus correspondientes números (n) de electrones de valencia $3d$.

2.2. El efecto sobre un ion d debido a un campo cristalino octaedral

La descripción simple del campo cristalino ocurre para la configuración electrónica externa del tipo $3d^1$, es decir, para un electrón de valencia externo. Para este caso el hamiltoniano H_{ee} es despreciable, lo que implica que no hay distinción entre campo cristalino intermedio y fuerte. Consideremos esta configuración electrónica externa para el ion A en el centro AB_6 , es decir, un electrón en un campo cristalino octaedral. En ausencia de campo cristalino, esto es, para iones libres de configuración $3d^1$, el hamiltoniano tiene simetría esférica y las funciones propias angulares de los estados hidrogenoides $3d^1$ son los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$ con $l = 2$ y $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$; por lo que el estado $3d^1$ es 5-veces degenerado.

Para poder entender el efecto de campo cristalino sobre los iones d^1 , es muy ilustrativo considerar un conjunto de funciones base, los orbitales d mostrados en la figura 2.2. Estos orbitales son funciones reales que son derivadas de las siguientes combinaciones lineales de los armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} d_{z^2}\alpha Y_2^0, \quad d_{x^2-y^2}\alpha(Y_2^2 + Y_2^{-2}), \quad d_{xy}\alpha - i(Y_2^2 - Y_2^{-2}), \\ d_{xz}\alpha - (Y_2^1 - Y_2^{-1}), \quad d_{yz}\alpha i(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

En la figura 2.2 se muestra que 3 orbitales d^1 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) del ion central que son afectados de la misma forma, relacionado con la simetría entre si de los citados orbitales en un entorno octaedral generados por los iones ligandos, lo cual implica que estos orbitales tienen la misma energía. También puede ser mostrado, que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son afectados de forma similar por el entorno octaedral de los iones ligandos, lo cual también implica que tienen la misma energía. Con esto se observa que el nivel de energía cinco veces degenerado se divide en 2 niveles de energía, en uno triplemente degenerado, asociado con los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (llamados t_{2g}) y en otro doblemente degenerado, asociado a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (llamados e_g). La nomenclatura utilizada para clasificar los niveles *divididos* de campo cristalino, está basada en las consideraciones de teoría de grupos [57, 60].

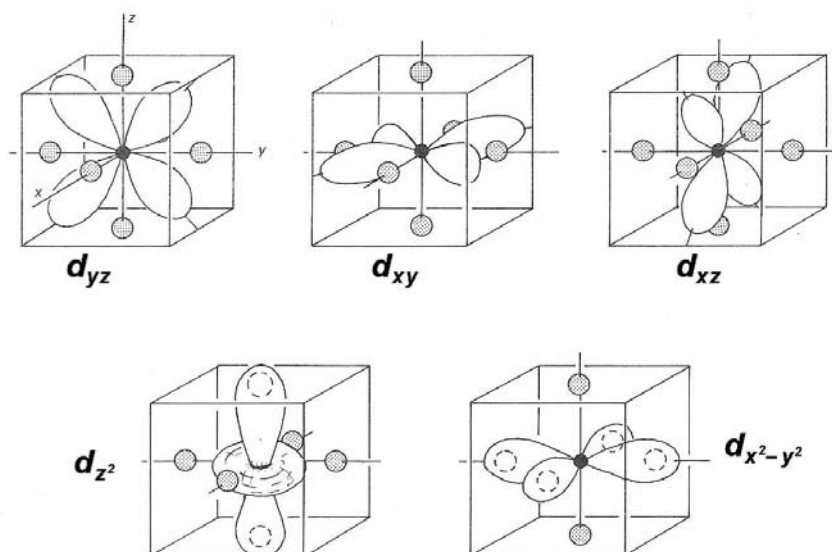


Figura 2.2: Orbitales d dentro de un entorno octaedral; el círculo negro es el ion central A y los grises representan los iones ligandos B [63].

De la figura 2.2, los orbitales d , podemos apreciar que los lóbulos de los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} están acomodados entre los iones ligandos B . Este hecho produce una situación más estable (menor energía) que para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, en los cuales los lóbulos siempre apuntan hacia los iones ligandos B . Este aspecto sugiere que el nivel de energía t_{2g} debe ser menor que el nivel de energía e_g , como vemos en la siguiente figura.

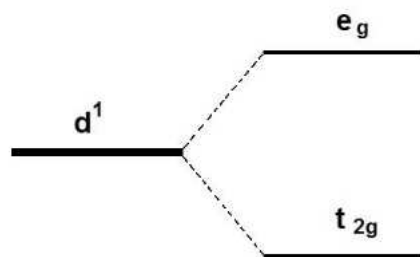


Figura 2.3: Rompimiento del nivel de energía d debido a un entorno octaedral.

Ahora bien, volvamos al caso octaedral como en la figura 2.1 del ion A rodeado de 6 iones ligandos B , separados por una distancia a y con un campo cristalino fuerte, $H_{SO} < H_{CF}$, actuando sobre el ion central. Así las eigenfunciones φ_{n,l,m_l} (n, l, m_l) de un electrón en un campo central puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\varphi_{n,l,m_l} = R \times Y_l^{m_l} \quad (2.8)$$

donde R es la parte radial y $Y_l^{m_l}$ es la parte angular.

Las funciones están relacionadas a la probabilidad de encontrar a un electrón a una distancia r desde el núcleo al ion central. Los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$ describen las propiedades direccionales y podemos escribirlas de la siguiente forma [57]:

$$Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l}(\theta) \times (2\pi)^{-1/2} \exp im_l \phi \quad (2.9)$$

donde $\Theta_l^{m_l}(\theta)$ son funciones trigonométricas de $\sin \theta$ y $\cos \theta$ asociadas con los polinomios normalizados de Legendre, θ y ϕ son las coordenadas polar y azimutal respectivamente. Ver siguiente figura.

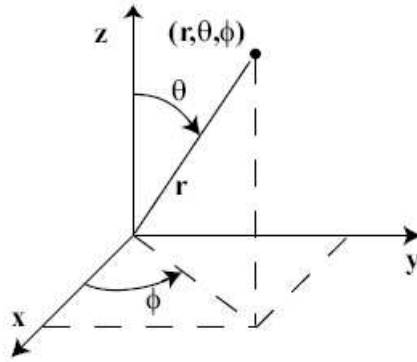


Figura 2.4: Coordenadas esféricas del electrón de valencia.

Entonces para un electrón d^1 , $l = 2$ y $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$ y las eigenfunciones φ_{n,l,m_l} pueden ser representadas un una notación más simple como las funciones (m_l) . El problema es calcular los elementos de matriz $H_{m_l, m'_l} = \langle m_l | H_{CF} | m'_l \rangle$ y resolver la ecuación secular siguiente:

$$\begin{vmatrix} H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\ H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\ H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\ H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\ H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.10)$$

donde $H_{CF} = e \times V(r, \theta, \phi)$ es el Hamiltoniano de campo cristalino, (r, θ, ϕ) son las coordenadas esféricas del electrón d^1 . Para nuestro entorno octaedral, se puede mostrar que el

potencial eléctrico creado por los iones ligandos B en el electrón d^1 puede ser escrito de la siguiente manera en forma aproximada [57]:

$$V(r, \theta, \phi) = 6\frac{Ze}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \left(Ze\frac{r^4}{a^5}\right) \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (2.11)$$

donde Z es la valencia del ion ligando y e es la carga del electrón. Así, es posible expresar la función $V(r, \theta, \phi)$ en términos de dos funciones, V_1 y V_2 , como:

$$V = V_1 + V_2 \quad (2.12)$$

donde V_1 y V_2 son los primeros y segundos términos del lado derecho de la ecuación 2.11. Los elementos de matriz relacionados a V_1 y V_2 pueden ser obtenidos separadamente. Calculamos los elementos de matriz relacionados a V_1 como:

$$\int_{vol} (m_l)^* \left(\frac{6Ze}{a}\right) (m_l') d\tau = \frac{6Ze}{a} \int (m_l)^* (m_l') d\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } m_l \neq m_l' \\ \frac{6Ze}{a} & \text{si } m_l = m_l' \end{cases} \quad (2.13)$$

donde la integral es extendida sobre todo el volumen infinito y (*) es el complejo conjugado de la función. Así, la contribución de V_1 a los elementos diagonales de matriz $H_{m_l, m_l'}$ es igual a $6\frac{Ze}{a}$.

Consecuentemente, su efecto es cambiar el nivel de energía de los estados d^1 en esa cantidad, pero no romper ese nivel.

Ahora consideremos el efecto V_2 , este será el término responsable para romper el nivel de energía d^1 . Para este propósito, tomaremos en cuenta la siguiente propiedad general de las funciones radiales:

$$\int_0^\infty (R_{n,l})^* r^s (R_{n,l}) r^2 dr = \langle r_{n,l}^s \rangle \quad (2.14)$$

donde $\langle r_{n,l}^s \rangle$ es el valor promedio de $r_{n,l}^s$. Para funciones d , $(m_l) = R_{n,2} \times Y_2^{m_l}$ y también, tomando en cuenta la ecuación 2.14, podemos escribir:

$$\begin{aligned} \int_{vol} (m_l)^* V_2(m_l') d\tau &= \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \langle r_{n,2}^4 \rangle \left(\frac{Ze}{a^5}\right) \\ &\quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(Y_2^{m_l^*} Y_4^0 Y_2^{m_l'} \text{sen}\theta d\theta d\phi \right) \\ &+ \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} \left(Y_2^{m_l^*} Y_4^4 Y_2^{m_l'^*} \text{sen}\theta d\theta d\phi + Y_2^{m_l^*} Y_4^{-4} Y_2^{m_l'} \text{sen}\theta d\theta d\phi \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ahora, tomando en cuenta la propiedad de los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$:

$$\int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_{l_1}} \times Y_{l_1}^{m_{l_2}} \times Y_{l_1}^{m_{l_3}} d\phi \neq 0 \text{ solo para } m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0 \quad (2.16)$$

y utilizando la ecuación 2.9, se puede obtener lo siguiente:

$$\int_{vol} (m_l)^* V_2(m_l) d\tau = \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} \left(\frac{Ze \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \int_0^\pi (\Theta_2^{m_l})^* \times \Theta_4^0 \times \Theta_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta \quad (2.17)$$

donde $\langle r_{n,2}^4 \rangle$ representa el valor medio de la posición del electrón a la cuarta potencia. Las integrales del término derecho de la ecuación anterior son tabuladas (aunque pueden calcularse directamente), así que los elementos de matriz $\langle m_l | eV_2 | m_l' \rangle$ son los siguientes:

$$\begin{aligned} e \int (0)^* V_2(0) d\tau &= e \left(\frac{Ze \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \\ e \int (\pm 1)^* V_2(\pm 1) d\tau &= -e \frac{2}{3} \left(\frac{Ze \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \\ e \int (\pm 2)^* V_2(\pm 2) d\tau &= e \frac{1}{6} \left(\frac{Ze \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \\ e \int (\pm 2)^* V_2(\mp 2) d\tau &= e \frac{5}{6} \left(\frac{Ze \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$.

Ahora, por simplicidad definimos el parámetro Dq (en unidades CGS) como:

$$Dq = \left(\frac{1}{6}\right) \left(\frac{Ze^2 \langle r_{n,2}^4 \rangle}{a^5}\right) \quad (2.19)$$

donde el factor $D = 35Ze^2/4a^5$ depende de las cargas puntuales circundantes (ligandos) y el factor $q = (2/105) \langle r_{n,2}^4 \rangle$ refleja las propiedades del ion central.

De esta forma podemos construir la ecuación secular, de la siguiente forma:

$$\begin{vmatrix} Dq - E & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -6Dq - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Dq - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

Este determinante se reduce fácilmente, para obtener:

$$E = -4Dq \text{ para los estados } (1) \text{ y } (-1)$$

$$E = 6Dq \text{ para los estados } (0)$$

$$\begin{vmatrix} Dq - E & 5Dq \\ 5Dq & Dq - E \end{vmatrix} \text{ para los estados } (2) \text{ y } (-2)$$

cuyas soluciones son:

$$E = -4Dq \text{ y}$$

$$E = 6Dq. \quad (2.21)$$

Esto significa que el nivel de energía 5 veces degenerado d^1 se rompe en dos niveles, dentro de un campo cristalino octaedral: en uno triplemente degenerado y en uno doblemente degenerado, como se ve en la figura 2.5. Los estados son nombrados como t_{2g} y e_g , respectivamente, de acuerdo a la notación utilizada en la teoría de grupos.

La figura 2.5 muestra el efecto que produce un campo cristalino octaedral sobre el nivel d^1 5-veces degenerado. Debido al termino V_1 el nivel se desplaza a mas alta energía, una cantidad de energía igual a $6\frac{Ze^2}{a}$. Después este nivel se rompe en dos niveles: el nivel t_{2g} (triplemente degenerado) a una energía de $E = -4Dq$ y el nivel e_g (doblemente degenerado) a una energía de $E = 6Dq$, ambas energía son medidas desde el nivel desplazado. La separación de energías entre estos dos estados es justo:

$$10Dq = Ze^2 \frac{5}{3} \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (2.22)$$

La teoría de campo cristalino predice que el parámetro $10Dq$ varia como R^{-5} , como puede verse en la ecuación anterior. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que el valor de n es menor o igual a 5[64]. Por ejemplo, para un número iones de tierras raras en diferentes compuestos se sugiere que $10Dq$ varía como R^{-2} [64].

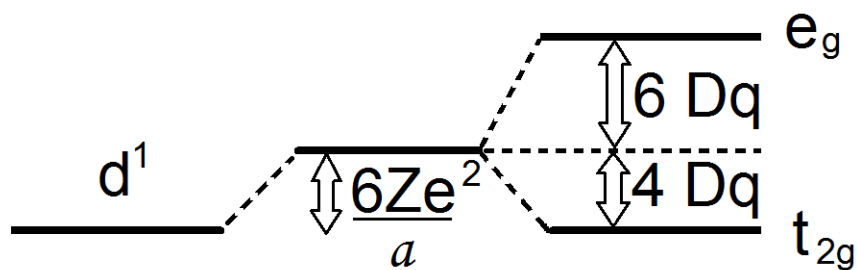


Figura 2.5: El efecto de un campo cristalino con simetría octaédrica sobre un electrón d^1 .

En general el diferente arreglo de iones da lugar a distintos campos cristalinos de simetría octaédrica, simetría tetraédrica o simetría cúbica. Como vemos en la figura 2.6.

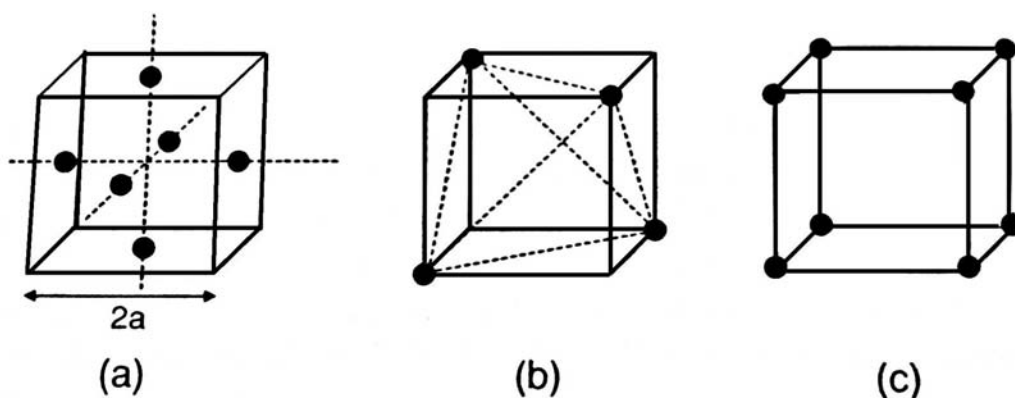


Figura 2.6: Diferentes arreglos de los iones dan distintos campos cristalinos, con diferente simetría, (a) octaédrico (AB_6), (b) tetraédrico (AB_4) y (c) cúbico (AB_8). En la figura el ion central A, se encuentra en el centro.

Como se dijo antes el arreglo octaédrico lo podemos representar como un centro AB_6 figura 2.6 (a), en esta representación los iones ligandos B se encuentran en las caras del cubo regular, de lados $2a$, la distancia del ion A al B es a mientras que el ion A se encuentra

en el centro del cubo. Con esta representación también es posible representar otro tipo de arreglos, como en la figura 2.6 (b) y (c). La disposición en la figura 2.6 (b) corresponde a un centro de AB_4 con estructura tetraédrica. Esta disposición (simetría T_d) consta de cuatro iones ligando B situados en los vértices opuestos del cubo regular, es decir, en los vértices de un tetraedro regular, mientras que el ion A está en el centro del cubo. La distancia aquí es ahora $A - B = a\sqrt{3}$. La disposición de la figura 2.6 (c) corresponde a un centro de AB_8 con simetría cúbica (simetría O_h). Este centro se puede visualizar mediante la localización de los ligandos B en las esquinas de cubo, con el ion central A en el centro del cubo. De igual forma que el caso anterior la distancia $A - B = a\sqrt{3}$. Estas simetrías pueden relacionarse fácilmente entre si, es fácil demostrar que la intensidad de campo cristalino de las simetrías cúbica y tetraédrica están relacionadas a la simetría octaédrica de la siguiente forma [57, 63]:

$$Dq(\text{octaédrica}) = -\frac{9}{4}(\text{tetraédrica}) = -\frac{9}{8}(\text{cúbica}) \quad (2.23)$$

De esta forma vemos en la figura 2.7 el desdoblamiento de los niveles de energía para las diferentes simetrías. Se observa que el valor del desdoblamiento de campo cristalino en simetría octaédrica es mayor por un factor de $\frac{9}{4}$ que la simetría tetraédrica y un factor mayor de $\frac{9}{8}$ que la simetría cúbica. El signo menos indica una inversión de los niveles de energía.

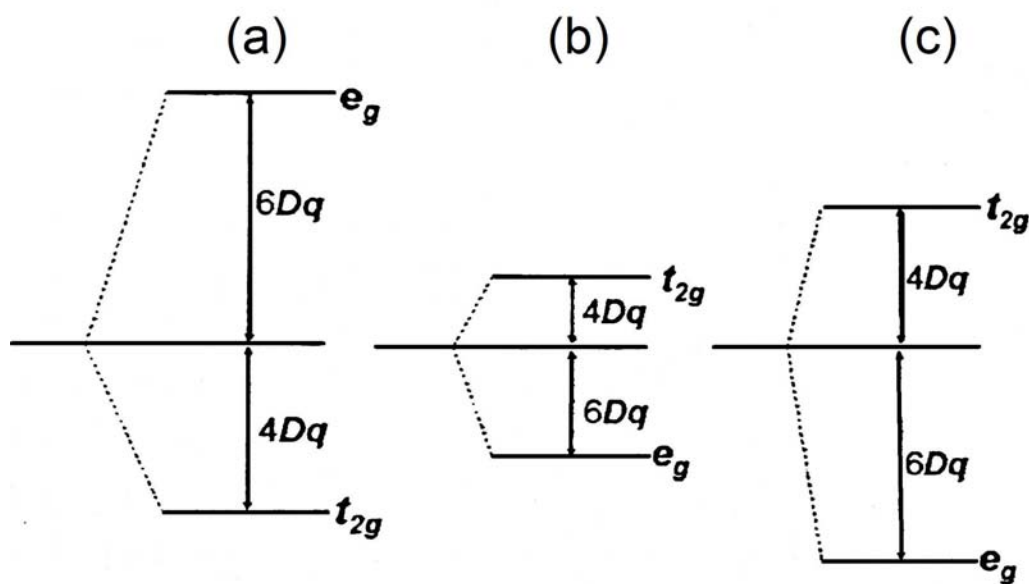


Figura 2.7: Representación esquemática del rompimiento del nivel de energía de un electrón d para las diferentes simetrías (a) octaedral, (b) tetraedral, (c) cúbica [57].

El rompimiento de los niveles de energía para multiples electrones d^n es mucho más complicado que para los estado d^1 . Las interacciones electrostáticas entre los electrones d deben ser tomadas en cuenta.

2.3. Diagramas de Tanabe-Sugano

Para el caso de iones tipo $3d^n$ con más de un electrón, se debe considerar la interacción que ocurre entre los electrones de valencia, H_{ee} . El problema ahora es mucho más complejo, y se resuelve por métodos perturbativos, considerando que las interacciones electrón-electrón H_{ee} y el hamiltoniano de campo cristalino H_{CF} , dominan sobre la interacción espín-órbita, H_{SO} [57].

Tanabe y Sugano calcularon el rompimiento de los niveles de energía en un campo cristalino octaedral ideal. Estos cálculos están representados en diagramas bidimensionales, llamados *diagramas de Tanabe – Sugano* [57, 65], los cuales son muy útiles en la interpretación de los espectros de iones de metales de transición, como es el caso del ion Cr^{3+} . En estos diagramas se muestra el comportamiento de los niveles de energía con el incremento del campo cristalino. Básicamente, se deben conocer tres parámetros para describir únicamente los niveles de energía de los iones de metales de transición en un campo cristalino octedral. Estos parámetros son, la intensidad de campo cristalino $10 Dq$ y dos parámetros de Racah B y C . Los parámetros de Racah describen los efectos de la repulsión inter-electrónica.

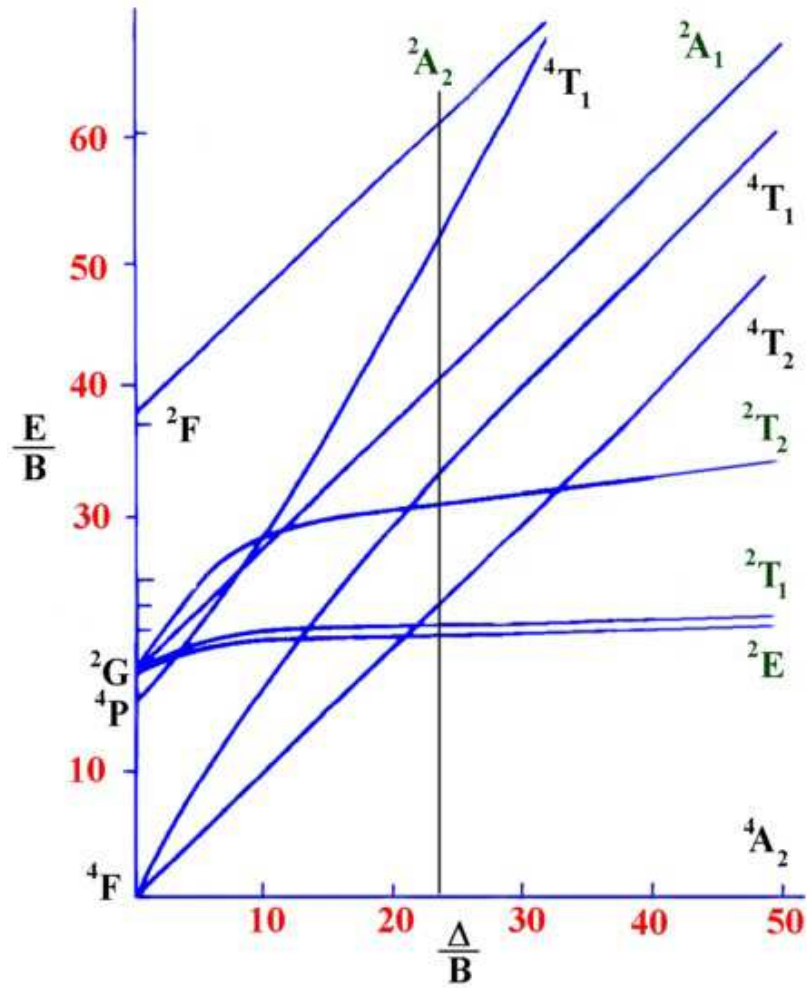


Figura 2.8: Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración electrónica $3d^3$ en un entorno octaedral. La línea vertical denota el punto de cambio del primer estado excitado y es una frontera entre bajo campo cristalino (izquierda de la línea) y alto campo cristalino (derecha de la línea).

En todos los diagramas de Tanabe-Sugano, el eje horizontal es expresado en términos de la razón de intensidad de campo cristalino $\Delta=10 Dq$ sobre el parámetro de Racah B , en tanto que el eje vertical está expresado entre la razón de las energías individuales de estado E sobre el mismo parámetro B .

La figura 2.8 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para un ion de metal de transición $3d^3$, tal como el Cr^{3+} , en un entorno octaedral. Los niveles de energía de ion libre $4F$, $4P$, $2G$ y $2F$, son mostrados en el eje vertical (eje y), en unidades de energía E/B . Estos niveles de ion libre, se rompen al aumentar la intensidad de campo cristalino octaedral. Primero podemos observar que el estado base de ion libre $4F$ se rompe en tres niveles de energía; en el estado base $4A_2$ y en 2 estados excitados $4T_2$ y $4T_1$, respectivamente. El otro nivel

de ion libre 4P no se rompe al estar dentro del campo cristalino, solo cambia al nivel de energía 4T_1 , este nivel se caracteriza por tener una gran pendiente, es decir, este nivel de energía aumenta de manera importante al incrementar la intensidad de campo cristalino. El siguiente nivel de ion libre 2G , se rompe parcialmente su degeneración en 4 niveles de energía dentro de un campo cristalino octaedral. En los niveles prohibidos de espín: 2E , 2T_1 , 2T_2 y 2A_1 , donde el nivel 2E , es el de menor energía y es casi independiente de la intensidad del campo cristalino, pues su pendiente es cercana a cero, al igual que el nivel de energía 2T_1 . Finalmente el nivel de ion libre 2F , tampoco se rompe dentro de un campo cristalino octaedral, solo cambia al nivel de energía 2A_2 , teniendo una gran pendiente.

Los diagramas de Tanabe-Sugano son graficados para un valor fijo de C/B , este valor depende principalmente del ion dopante específico que se encuentra dentro de la red, y existen pequeñas variaciones entre cada tipo de ion, es decir si se trata de Cr^{3+} , Mn^{4+} , etc. También este valor depende ligeramente de la red huespéd. Usualmente se gráfica con un valor alrededor de 4.5. Para los iones libres de los metales de transición (MT), el valor de C/B varía desde 4.19 hasta 4.88 [57, 65]. Los diagramas de Tanabe-Sugano son una herramienta de gran utilidad para el análisis y asignación de los espectros de los iones de metales de transición en sólidos.

Regresando a la figura 2.8, puede observarse que existen 2 niveles que son casi independientes del campo cristalino, 2E y 2T_1 , debido a que las pendientes de las líneas de energía son cercanas a cero. De igual forma, la energía del estado 2T_2 también es casi constante cuando $Dq/B > 1$. De esta forma podemos decir que las posiciones espectrales de las transiciones entre el nivel base 4A_2 y los niveles 2E , 2T_1 , y 2T_2 son casi independientes de la intensidad de campo cristalino Δ . Desde el punto de vista dinámico, esta forma casi independiente, significa que la transición de energía es prácticamente constante de la coordenada configuracional Q . La pendiente cercana a cero de estos niveles de energía da lugar a bandas ópticas estrechas, en particular el nivel 2E , con un parámetro de Huang-Rhys ¹ $S \approx 0$, tal que ellas tienen casi el mismo comportamiento de acoplamiento electrón-red con el nivel base 4A_2 , es decir que el comportamiento de estos niveles es parecido al nivel base en el acoplamiento electrón-red. Por otro lado, otros niveles como lo son los 4T_1 , 4T_2 , 2A_1 , tienen una pendiente grande en el diagrama de Tanabe-Sugano, esto significa que la separación de esos niveles de energía y el nivel base 4A_2 , dependen fuertemente de la intensidad de campo cristalino $10Dq$. Esto implica que las transiciones desde el nivel base 4A_2 hasta niveles de energía con

¹El parámetro de Huang-Rhys S es un parámetro adimensional, relacionado con la diferencia en el acoplamiento electrón-red

pendiente grande dependen fuertemente del campo cristalino, lo que lleva a que las bandas ópticas correspondientes aparezcan a muy diferentes posiciones en diferentes entornos octaedrales. Dicho de otra forma, para un ion $3d^3$ dado, las bandas ópticas correspondientes cambian a mayor o menor energía de una red a otra, como sucede con el cromo en diferentes redes cristalinas.

Otro hecho relevante a destacar del diagrama de Tanabe-Sugano, es la existencia de un valor crítico de la razón Δ/B (línea vertical de la figura 2.8) donde hay un cambio del primer estado excitado. A la izquierda de esa línea, las multiplicidades del estado base y el primer estado excitado son las mismas, en cambio a la derecha, las multiplicidades cambian. Esto indica que en el primer caso los espectros de emisión consisten de una banda ancha de una transición permitida de espín, mientras que en el segundo caso la emisión aparece como una línea estrecha de una transición prohibida de espín. A la región izquierda se le conoce como de bajo campo cristalino y a la derecha de alto campo cristalino.

2.4. Interacción dinámica

2.4.1. Modelo de coordenada configuracional

Un centro óptico en un cristal participa en el movimiento vibracional del cristal, este movimiento afecta las propiedades ópticas del centro. De esta forma se debe considerar cómo las vibraciones pueden modificar tales propiedades.

El modelo de campo cristalino que hemos visto hasta ahora, es un modelo estático que se emplea principalmente para las propiedades llamadas estáticas. Sin embargo otras características tales como la aparición de bandas anchas, de bandas estrechas o la desexcitación no radiativa, no pueden explicarse dentro de este modelo de campo cristalino. Estos fenómenos dependen de las vibraciones de los iones dentro de la red y son denominados fenómenos dinámicos.

Tomando en cuenta de nuevo el centro óptico AB_6 (figura 2.1), con geometría octaedral, observamos que los iones ligandos se pueden mover de varias formas, por ejemplo, los dos iones que están sobre el eje X se pueden mover en dirección ya sea hacia el centro, o bien en dirección hacia afuera, de la misma forma puede ocurrir esto, para los otros iones situados sobre los ejes Y y Z , además también puede haber una combinación de todos estos movimientos, por lo que nuestro sistema AB_6 tiene varios grados de libertad. A lo anterior se le conoce como los *modos normales* de vibración [63, 66]. Debido a estos efectos dinámicos, los espectros se ven modificados.

Para poder entender cómo los espectros ópticos se ven modificados debido a los efectos dinámicos, es necesario considerar al ion A acoplado a una red vibrante, lo cual significa que los iones B pueden vibrar en torno a las mismas posiciones promedio de equilibrio, y esto afecta los estados electrónicos del ion A . De igual forma el entorno (la red) también puede ser afectado por los cambios del estado electrónico del ion A . Por lo tanto debemos tomar en cuenta este acoplamiento (ion-red). Así que el Hamiltoniano estático dado por la ecuación 2.2, debe ser reemplazado ahora por [57]:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L \quad (2.24)$$

donde $H_{CF} = H_{CF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ es el Hamiltoniano de campo cristalino, el cual depende ahora tanto de las coordenadas de los electrones de valencia del ion $A(\mathbf{r}_i)$ como de las coordenadas de los iones $B(\mathbf{R}_i)$ y el hamiltoniano H_L es:

$$H_L = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + V_i(R_i) \quad (2.25)$$

este es el Hamiltoniano que describe a la red vibrante (las energías cinética y potencial de la red). Donde \mathbf{P}_i y \mathbf{R}_i son el momento y posición del i -ésimo ion y $V_i(\mathbf{R}_i)$ es la energía potencial interiónica.

La solución de la ecuación de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, se hace más complicada y deben ser consideradas las distintas fuerzas de acoplamiento. En el caso de acoplamiento débil entre el ion A y la red, el campo cristalino es muy débil ($H_{CF} \approx 0$) y de esta forma los movimientos iónicos y electrónicos son prácticamente independientes entre sí.

En el caso del acoplamiento fuerte, la forma de la banda es fuertemente afectada, como ocurre para la banda de emisión de los iones de Cr^{3+} en cristales de $LiNbO_3$, se ve una banda de emisión muy ancha (ver espectros de emisión del capítulo 5). Esta banda de emisión, la cual corresponde a una sola transición en la red estática, aparece fuertemente ensanchada como resultado del acoplamiento del fonón. Este tipo de acoplamiento se puede explicar, utilizando el *modelo de coordenada configuracional*. Este modelo está basado en 2 aproximaciones principales.

1. La primera aproximación es llamada *aproximación adiabática* propuesta por Born-Oppenheimer en 1927. Aquí se considera que los núcleos se mueven muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, de esta forma el movimiento electrónico da lugar a una coordenada nuclear. Esta aproximación es bien fundamentada, pues el

núcleo es mucho más pesado que los electrones y por lo tanto se mueve mucho más lentamente.

Así las funciones propias pueden ser factorizadas de la siguiente forma:

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)\chi(\mathbf{R}_i) \quad (2.26)$$

donde $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ son las funciones electrónicas para el caso estático, es decir R estática durante la transición y las funciones $\chi(\mathbf{R}_i)$ son las funciones de onda vibracionales con relación al movimiento de los iones.

2. La segunda aproximación se limita a un solo modo representativo (ideal) de vibración. El ion central A y sus vecinos B pueden oscilar entorno a sus posiciones de equilibrio. Existen pues, los llamados modos normales ², los cuales permiten expresar cualquier oscilación como una composición de todos los modos normales. Uno de estos modos normales, es el llamado *modo simétrico*. En este modo se considera al sistema moviéndose en una sólo dirección, es decir, los seis iones ligandos B se mueven radialmente hacia el centro con la misma rapidez, hasta una cierta distancia en que regresan, pasando por su posición original, alejándose todos los iones B del centro con la misma rapidez. A este modo particular de movimiento se le conoce como el *modo respiratorio*. De esta forma necesitamos una coordenada única (nuclear), llamada la *coordenada configuracional* Q , la cual corresponde a la distancia entre los iones A y B ($A-B$). Así que esto hace más simple nuestro problema, reduciendo a una sólo dimensión los modos normales, cuya única variable es la coordenada Q , pues sabemos que existe un gran número de modos vibracionales en el cristal. Con esto podemos explicar las transiciones que se llevan a cabo entre dos niveles vibrónicos de una forma menos complicada.

En general, la coordenada configuracional puede representar la amplitud promedio de uno de esos modos. Bajo esta consideración, las funciones propias dadas por la ecuación 2.24 se modifican como:

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, Q)\chi(Q) \quad (2.27)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger de nuestro centro óptico de una sola coordenada dinámica nos conduce a curvas de energía potencial para los estados base i y estado excitado

²Para un complejo octaedral, existen solo 15 modos normales de vibración. [63]

f ; respectivamente, estas curvas están representadas por los diagramas de la figura 2.9. Tal diagrama es conocido como el *diagrama de coordenada configuracional*.

Las curvas en el diagrama de la figura 2.9 representan la energía potencial de interacción interiónica, esto mediante el potencial de Morse [67], mientras las líneas horizontales sobre cada curva representan al conjunto de energías discretas permitidas. Hay que notar que las coordenadas de posición de equilibrio, Q_0 y Q'_0 , son diferentes para los estados base y excitado. A distancias cercanas a la coordenada de equilibrio, las curvas de potencial interiónica pueden ser aproximadas por parábolas (líneas punteadas), de acuerdo a la aproximación del oscilador armónico.

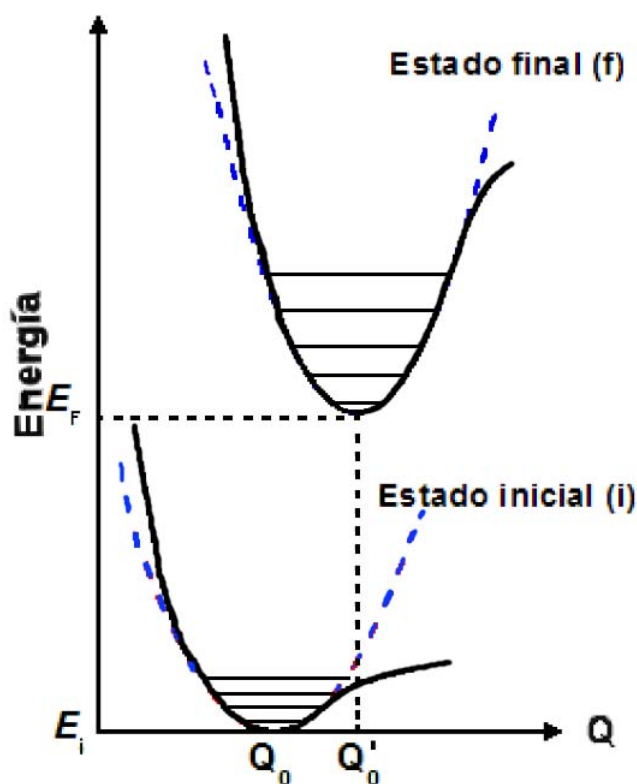


Figura 2.9: Diagrama de coordenadas configuracionales, se representan dos estados, el estado inicial vibracional y el estado final vibracional, donde la variable independiente es la coordenada configuracional Q [57].

Las líneas punteadas corresponden ahora a la aproximación armónica, las curvas son parábolas y para el oscilador armónico, los niveles de energía discretos son bosquejados como líneas horizontales en cada curva del potencial de la figura 2.9. Estos son consistentes

con los niveles de energía cuantizada (niveles de fonón) de un oscilador armónico. Para cada oscilador armónico de frecuencia Ω , las energías de fonón permitidas están dadas por la siguiente ecuación:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega \quad (2.28)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$. Cada uno de estos estados es descrito por una función de oscilador armónico $\chi_n(Q)$, donde la probabilidad de encontrar a un electrón en la posición Q , en el n -ésimo estado vibracional está dado por $|\chi_n(Q)|^2$.

Un ejemplo significativo puede verse en la figura 2.10, donde las formas de $|\chi_n(Q)|^2$ para los estados $n = 0$ hasta $n = 4$ han sido bosquejados. En esta figura se puede apreciar que para el estado de más baja energía, la probabilidad de máxima amplitud ocurre en la posición de equilibrio, Q_0 , mientras que para un valor mayor de n la máxima probabilidad ocurre en la coordenada configuracional $Q \neq 0$.

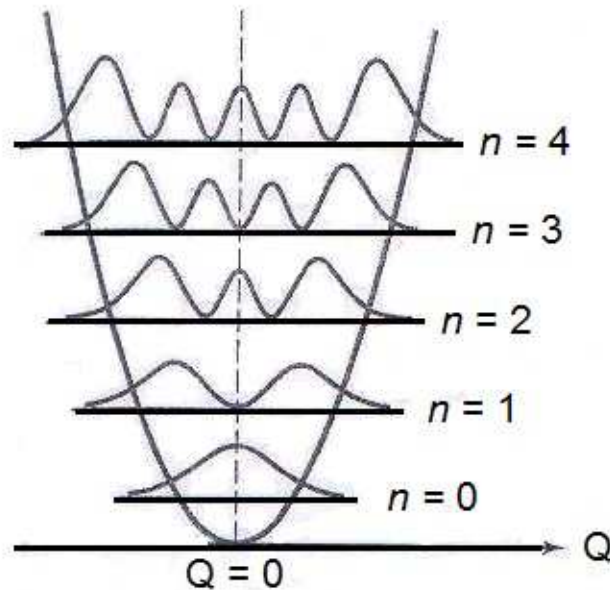


Figura 2.10: La forma de las funciones $|\chi_0(Q)|^2$ hasta $|\chi_4(Q)|^2$ para un oscilador armónico cuántico.

Los iones de Cr^{3+} como centros ópticamente activos en una red anfitriona interactúan fuertemente con los fonones de la red debido a la extensión espacial de los electrones d en

el sólido. Tomando en cuenta el hamiltoniano para el caso dinámico de nuestro centro AB_6 , podemos reescribir la ecuación 2.2 como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_{PH} + H_{EP} \quad (2.29)$$

$$H = (H_0 + H_{ee} + H_{SO}) + H_{CF} + H_{PH} + H_{EP} \quad (2.30)$$

$$H = (H_0 + H_{ee} + H_{CF}) + H_{SO} + H_{PH} + H_{EP} \quad (2.31)$$

$$H = H_{EL} + H_{SO} + H_{PH} + H_{EP} \quad (2.32)$$

donde $H_{EL} = (H_0 + H_{ee} + H_{CF})$ es el hamiltoniano electrónico, H_{SO} es el hamiltoniano espín-orbita, H_{PH} es el hamiltoniano red-fonón y H_{EP} es el hamiltoniano de la interacción electrón- fonón. En la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer, las funciones de onda vibrónicas pueden ser expresadas como un producto de las funciones de onda electrónicas y vibracionales [68].

Del modelo de coordenada configuracional en la aproximación armónica, los estados vibracionaes son representados por funciones de onda de oscilador armónico, $|n\rangle$, donde n es el número cuantico vibracional. Utilizando el modelo de coordenada configuracional, las funciones de onda vibrónicas para los estados cuarteto 4T_2 y doblete 2E son dados por:

$$\begin{aligned} |{}^2E, \alpha\rangle &= |{}^2E\rangle |\alpha\rangle, & E_E^\alpha &= E_E^0 + \alpha\hbar\omega, \\ |{}^4T_2, \beta\rangle &= |{}^4T_2\rangle |\beta\rangle, & E_T^\beta &= E_T^0 + \beta\hbar\omega, \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son los niveles vibracionales del 2E y 4T_2 potenciales de energía electrónicos armónicos. Para facilitar el trabajo, en general suele asumirse que la energía de fonón $\hbar\omega$ es la misma para ambos estados. E_E^0 y E_T^0 son las energías cero-fonon de los estados 2E y 4T_2 en ausencia de perturbaciones y están determinadas por el hamiltoniano $H_0 = H_{EL}$.

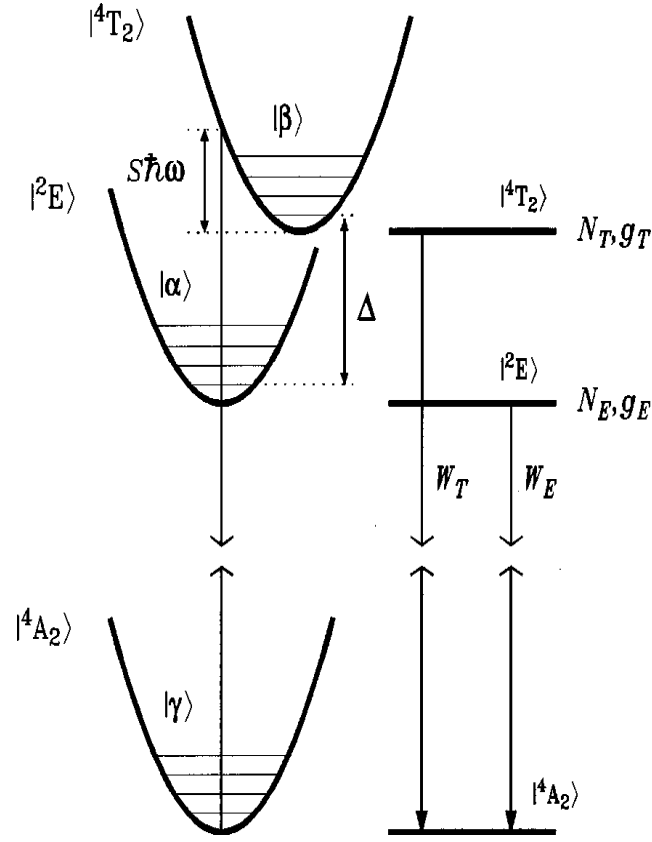


Figura 2.11: Diagrama de niveles de energía para el Cr^{3+} en $LiNbO_3$. El esquema es de alto campo cristalino N_T y N_E son las poblaciones de los estados 4T_2 y 2E , respectivamente. g_T y g_E indican la degeneración de los niveles de energía de los estados 2E y 4T_2 , W_E y W_T están definidas como las probabilidades de transición total de 2E y 4T_2 . Esquema tomado de la referencia [68].

La figura anterior muestra el diagrama del modelo de coordenada configuracional, para los estados excitados 2E y 4T_2 y el estado base 4A_2 del Cr^{3+} .

2.5. Efectos generales de la presión

Dentro de la teoría de campo cristalino, la intensidad $10Dq$ está relacionada a la distancia ion-ligando R como:

$$10Dq = \alpha R^{-n} \quad (2.34)$$

con α , una constante de proporcionalidad. Con la modificación de la distancia ion-ligando R , la intensidad de campo cristalino se modifica como:

$$\frac{Dq}{Dq_0} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^{-n} \quad (2.35)$$

con Dq_0 y R_0 a presión ambiente y Dq y R a presión P . Para pequeñas variaciones de R la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\frac{dDq}{\Delta R} = -n \frac{Dq_0}{R_0} \quad (2.36)$$

El comportamiento de compresión bajo presión hidrostática está caracterizada por el módulo de compresibilidad (módulo de bulk) como [69]:

$$K(V) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) \quad (2.37)$$

y su derivada con la presión como:

$$K'(V) = \left(\frac{\partial K}{\partial P}\right) = -\frac{V}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial V}\right) \quad (2.38)$$

Es decir el módulo de bulk, es el cambio de la presión P , con respecto al cambio del volumen V .

Dado que la intensidad de campo cristalino es una función potencia de la distancia ion central-ligando R , es posible relacionar el efecto de la presión sobre la estructura energética de los iones de transición a las propiedades elásticas del material huésped. Es razonable considerar que la presión causa un incremento en la intensidad de campo cristalino a razón de la siguiente relación [70]:

$$\frac{dDq}{dP} = -nDq \frac{1}{R} \frac{dR}{dP} = Dq \frac{nk}{3K_0} \quad (2.39)$$

K_0 es el módulo de compresibilidad (módulo de bulk) a presión ambiente del material huésped, y $nk \approx 3-5$ es un parámetro efectivo que escala la variación con la presión de R a la distancia interatómica, es decir la raíz cúbica del volumen, $L = V^{1/3}$. El coeficiente k puede ser explicado como una cantidad que describe, que tanto el efecto macroscópico de la presión modifica el entorno local del ion central con relación a la red. k puede tener diferentes valores, $k = 1$ significa que la compresión del sistema ion-ligando es el mismo, no hay cambio entre el módulo de compresibilidad de la red con el módulo de compresibilidad local, $k < 1$ significa que es más pequeña la compresión local que la de la red (bulk lattice) y $k > 1$ que es mas grande que la compresión de la red. Es decir el modulo de bulk local del octaedro CrO_6 es K_0/k .

2.5.1. Ecuación de estado de Murnaghan

De la termodinámica se sabe que, si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica concerniente al sistema puede deducirse de ella. Los criterios de estabilidad tienen que ser satisfechos por la ecuación fundamental de todo sistema que debe permanecer homogéneo y estable. Si los criterios de estabilidad no se satisfacen, el sistema se separa en dos o más partes. Esta separación es conocida como una transición de fase [71].

Una ecuación de estado es representada por magnitudes termodinámicas independientes, tales como la presión P , la temperatura T y el volumen V . Esta ecuación caracteriza el estado de un sistema termodinámico.

Existen varias ecuaciones de estado que relacionan la presión P con el volumen V , $P(V)$, una de ellas es la ecuación de estado para sólidos bajo una fuerte compresión, llamada la ecuación de estado de Murnaghan [72].

La ecuación de estado de Murnaghan es escrita de la siguiente forma [64, 73]:

$$L = L_0 \left(1 + P \frac{K'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (2.40)$$

donde L_0 y L son las distancias interatómicas a presión ambiente y a presión P , respectivamente, y particularmente $K_0 = 1340 \pm 30$ kbar es el modulo de bulk para el $LiNbO_3$, y $K' = 2.9 \pm 0.5$ es su derivada.

La ecuación local de estado de Murnaghan que relaciona la distancia R_0 ion-ligando ($Cr-O$) a presión ambiente P_0 con la distancia R ion-ligando a presión P es:

$$R = R_0 \left(1 + P \frac{kK'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (2.41)$$

la cual se modifica como el corrimiento ion-ligando por unidad de distancia como:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left[1 - \left(1 + P \frac{kK'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \right] \quad (2.42)$$

donde $\Delta R = R_0 - R$.

2.5.2. La interacción interelectrónica, los parámetros de Racah

En adición a la intensidad de campo cristalino Dq , los parámetros de Racah B y C se requieren para poder describir la interacción interelectrónica. Todos estos parámetros son

determinados desde de los espectros de absorción tomando en cuenta las siguientes relaciones [60, 63]:

$$E(^4T_2) = 10Dq \quad (2.43)$$

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\xi^2 - 10\xi}{15(\xi - 8)} \quad (2.44)$$

donde $\xi = \frac{E(^4T_1) - E(^4T_2)}{Dq}$

$$E(^2E) = 3.05C + 7.90B - 1.8B^2/Dq \quad (2.45)$$

donde, $E(^4T_1)$, $E(^4T_2)$ y $E(^2E)$ son las energías correspondientes a las bandas de absorción 4T_1 , 4T_2 y la línea estrecha de más baja energía del espectro de absorción 2E , respectivamente. Las fórmulas anteriores corresponden a las matrices diagonalizadas de Tanabe-Sugano para el ion Cr^{3+} (d^3) [74]. La razón C/B se asume como un valor constante de acuerdo a la teoría de Tanabe-Sugano en el intervalo de presiones explorado [33, 73].

De esta forma las ecuaciones 2.43 - 2.45 resumen las características importantes del espectro de absorción con los parámetros microscópicos locales del ion Cr^{3+} a presión ambiente.

Tomando en cuenta las bandas de energía del espectro de absorción de la figura 5.1, se obtienen los valores de $Dq = 1517 \text{ cm}^{-1}$, $B = 560 \text{ cm}^{-1}$, y $C/B = 5.7$. De esta forma la ecuación 2.45 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$E(^2E) = 25.30B - 1.8B^2/Dq \quad (2.46)$$

En los experimentos con presión, esta ecuación cuadrática provee el parámetro de Racah B, una vez que $E(^2E)$ y Dq son conocidas del espectro de absorción y asumiendo que la razón C/B no varía con la presión en el intervalo de presiones explorados. La energía $E_P(^2E)$ y Dq_P pueden obtenerse experimentalmente a través del espectro de emisión y absorción óptica a alta presión, respectivamente. Así la ecuación anterior puede reformularse como:

$$E_P(^2E) = 25.30B_P - 1.8B_P^2/Dq_P \quad (2.47)$$

El sufijo P en esta ecuación se refiere a los valores de los parámetros a una presión P . Así, la energía de las transiciones $^2E \rightarrow ^4A_2$ (emisión) y $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (absorción) como función de la presión nos permiten estimar los parámetros de Racah en el intervalo de presiones de 0-200 kbar.

Capítulo 3

Crecimiento cristalino

Existen varias técnicas para el crecimiento de cristales, las cuales dependen principalmente de las características que se quieren obtener del cristal, si son congruentes, estequiométricos, casi-estequiométricos, dopados, etc. Técnicas como la de Czochralski, o la de Bridgman son de las más usuales para crecer monocristales, pero también hay otras bien estudiadas, como por ejemplo para obtener cristales estequiométricos de niobato de litio existen los métodos de VTE (vapor transport equilibration) este método cambia la estequiometría del cristal ya crecido o el método TSSG (top-seeded solution growth) [75] Existen variables y características a tomar en cuenta para el crecimiento, como son las temperaturas de fusión de los materiales a crecer, las transiciones de fase, si se trata de óxidos, de halogenuros alcalinos, el tipo de impurezas a añadir, etc. Cada técnica tiene su importancia, así como sus dificultades, que dependen de los requerimientos que se necesiten estudiar al caracterizarlos o bien por su dificultad al realizarlos.

El uso de la técnica de Czochralski para crecer cristales semiconductores (*Si* y *Ge*) fué bien establecido desde la mitad de los años 50 del siglo pasado [76]. El método de Czochralski para el crecimiento de monocristales de niobato de litio a partir del fundido resulta muy adecuado. Existen varias ventajas de este método, como lo son el crecer grandes monocristales (algunos centímetros) en un tiempo relativamente corto, crecer en una orientación predeterminada dada la orientación de la semilla, además el cristal no está presionado por algún recipiente y crece con menores tensiones que por otros métodos. Son estas ventajas las que lo coloca como el método favorito en el crecimiento de monocristales de semiconductores, de halogenuros alcalinos y de óxidos de interés tecnológico [77].

3.1. Método de crecimiento por la técnica de Czochralski

El primer crecimiento de un cristal óxido ($CaWO_4$) fué utilizando la técnica de Czochralski en 1960. Desde ese tiempo esta técnica ha sido de las favoritas para crecer y producir muchos materiales óxidos, utilizados como componentes en la industria electrónica y óptica, por ejemplo en láseres, substratos, dispositivos ópticos no lineales, etc.[76]

Esta técnica consiste básicamente en tirar una semilla cristalina del mismo material a crecer, en una orientación determinada, que se encuentra sujeta a un porta-semilla, generalmente de platino [78], está se encuentra rotando a una cierta velocidad, entre 10 a 15 rev/min, para el caso del niobato de litio. La semilla se pone en contacto con en el material, dicho material se encuentra fundido (fundente) dentro de un horno y justo donde se da el contacto existe la transición de fase líquida-sólida, esto a una temperatura particular. Al tirar verticalmente la semilla, se va formando el monocristal, la velocidad de tiro pueden ser de uno o varios milímetros por hora, es decir, después de cierto tiempo (horas o incluso días) y con las condiciones adecuadas, se va formando un monocristal de algunos centímetros de longitud y diámetro. Las condiciones de crecimiento son altamente críticas durante el proceso, cualquier gradiente térmico o perturbación mecánica puede afectar de manera radical e importante el resultado final.

La composición final del cristal resultante está determinada por la composición inicial del fundente, a la cual se le puede se le puede agregar los dopantes, si se desea un cristal con impurezas.

Generalmente todos los materiales de niobato de litio disponibles comercialmente son crecidos en la composición congruente, es decir, el fundente es deficiente en litio, debido a su forma de crecimiento natural, como se vio en el capítulo 1.

Para lograr un crecimiento cristalino adecuado, el método debe cumplir básicamente con las siguientes características [79]:

1. El cristal y sus impurezas deben conformar un fundente congruente y no deben sufrir descomposición química durante todo el proceso.
2. El fundente no debe reaccionar con las paredes del contenedor (crisol), así como tampoco con el medio ambiente. Es común utilizar una atmósfera inerte. En el caso de óxidos esto no es necesario, como es en el niobato de litio.

3. Es fundamental encontrar una relación entre la razón de tiro y el gradiente de temperatura en el fundente.

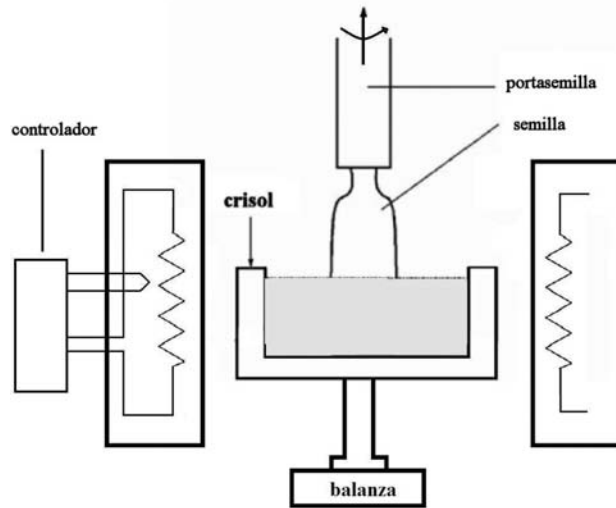


Figura 3.1: Esquema representativo de los elementos principales para el crecimiento cristalino por la técnica de Czochralski.

La figura 3.1 muestra un dibujo esquemático de los componentes del aparato de crecimiento. Consta básicamente de un portasemillas, que está conectado a un mecanismo de tiro y rotación, en el portasemillas se encuentra colocada la semilla de crecimiento. El crisol que contiene el material fundido a crecer, en nuestro caso de platino, está soportado por una base de cerámica de alta alúmina y está sobre una balanza, en donde se lleva el registro de las diferencias de masas (pérdida de peso), cuando se ha iniciado el proceso de crecimiento, un elemento calefactor (resistencia eléctrica), y un sistema controlador de temperatura.

Un cristal de buena calidad es aquel que tenga la menor cantidad de defectos estructurales y que además tenga una distribución uniforme de impurezas. Un cristal con dichas características puede ser obtenido mediante la técnica de crecimiento por diámetro controlado o pérdida de peso del método de Czochralski.

Para lograr un adecuado diámetro controlado y pérdida de peso, varios experimentales han optimizado este proceso, indentificando y cuantificando los parámetros físicos de mayor relevancia durante el proceso de crecimiento, básicamente son los siguientes:

1. Volumen del menisco.

2. Velocidad de tiro.
3. Tensión superficial.
4. Flujos de convección al interior del fundente.
5. Velocidad angular de la semilla (rotación).
6. Flujos de calor por la interfase líquida-sólida.

Son varios los factores físicos que intervienen en mayor o menor medida dentro del proceso de crecimiento cristalino, por lo que resulta complicado tener un control absoluto de todos ellos y más aún obtener una relación analítica entre ellas. Pero es fundamental tener el control de los de mayor importancia.

Con la técnica de Czochralski para crecer cristales de niobato de litio, existe un único punto donde las composiciones del fundente y cristal crecido son idénticas. Este punto corresponde a la composición congruente (48.6 % molar de Li_2O) la cual tiene la temperatura de fusión más alta con respecto a las otras composiciones en el intervalo de solución sólida. Debido a estas características, se presentan las condiciones para el crecimiento de cristales de buen tamaño y con buena homogeneidad.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama de fases del niobato de litio. Se observan las diferentes fases y regiones que indican si el cristal está en zona congruente, estequiométrica, con deficiencia en litio o en zona rica en litio.

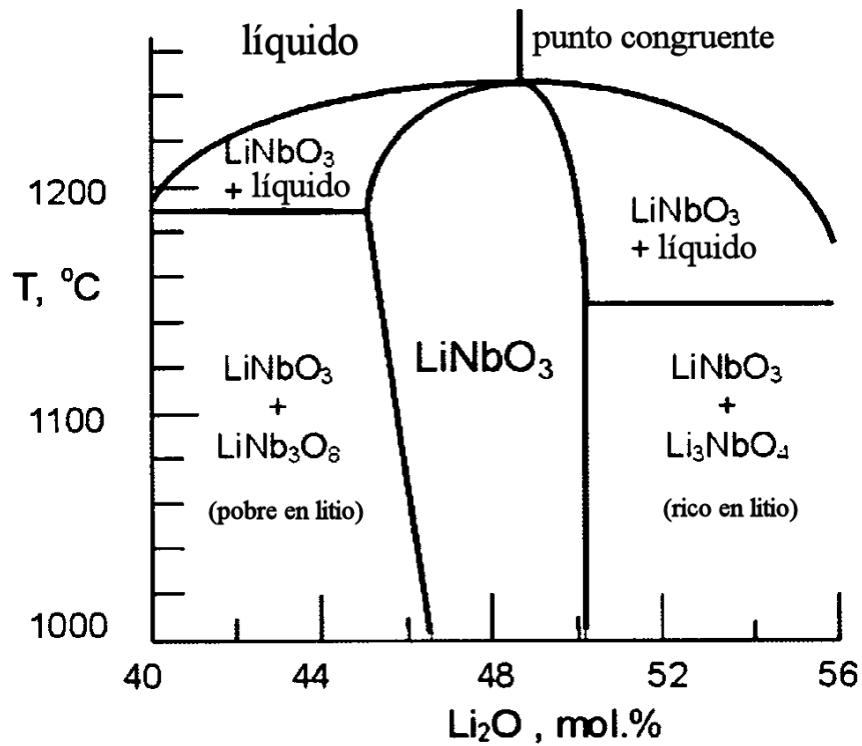


Figura 3.2: Diagrama de fases del sistema $Li_2O - Nb_2O_5$.

Observando el diagrama de fases de la figura 3.2, el niobato de litio es estable con concentraciones de Li_2O que van del 47% al 50%. En el estado congruente (deficiencia en Li) se corresponden las concentraciones de 48.45% de Li_2O y 51.55% de Nb_2O_5 a razón de $[Li]/[Nb] = 0.94$. Esto corresponde al congruente $LiNbO_3$ y contiene alrededor de 6% de sitios vacantes de Li en la red [7].



Figura 3.3: Imagen del horno de crecimiento del Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.

Los monocristales que se estudiaron en este trabajo doctoral, fueron crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), en colaboración con la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I).

Antes de poder realizar el primer crecimiento cristalino, fue necesario reparar el horno de crecimiento y reiniciar el funcionamiento del Laboratorio, este fue un trabajo arduo, que requirió de varios meses de mucho esfuerzo.

En la figura 3.3 se muestra la imagen del horno de crecimiento del Laboratorio de Crecimiento de Cristales del IFUNAM, puede observarse en la parte superior, la varilla que contiene a la portasemillas y a la semilla. En la parte inferior se encuentra la balanza que nos indica la masa que se ha crecido durante el proceso.

La figura 3.4 muestra la imagen de un cristal de niobato de litio crecido en este horno, dopado con Cr^{3+} y codopado con W^{4+} , el cristal es de un tamaño aproximado de 2 cm, se observa también en la parte superior de la imagen, el portasemilla de platino, dentro del portasemillas se encuentra la semilla de crecimiento.



Figura 3.4: Aspecto de un cristal de $LiNbO_3:Cr^{3+}; W^{4+}$ recién crecido en el Laboratorio.

3.2. Resultados

Después de varias pruebas y una vez en funcionamiento el horno, se crecieron mediante la técnica de Czochralski y por el método de diámetro controlado, los siguientes cristales:

- 4 cristales de $LiNbO_3$ puros
- 1 monocristal de $LiNbO_3 : WO_2(0.5 \%)$
- 1 monocristal de $LiNbO_3 : Cr_2O_3(0.05 \%) : WO_2(0.5 \%)$
- 1 monocristal de $LiNbO_3 : Cr_2O_3(0.05 \%) : WO_2(1.0 \%)$
- 1 monocristal de $LiNbO_3 : Cr_2O_3(0.05 \%) : WO_2(1.5 \%)$
- 1 monocristal de $LiNbO_3 : Cr_2O_3(0.05 \%) : WO_2(2.0 \%)$

De todos estos cristales se eligió uno para su estudio en este trabajo de investigación, debido al mejor resultado obtenido. Este cristal fue el de $LiNbO_3 : Cr^{3+}(0.05 \%):WO_2(0.5 \%)$. Los cristales puros, son necesarios para utilizarlos como semillas en futuros crecimientos, los demás quedaron fuera de este trabajo doctoral y serán utilizados en trabajos posteriores.



Figura 3.5: Algunos monocristales de niobato de litio crecidos en el IFUNAM.

Todos los cristales fueron crecidos con las mezclas adecuadas de polvos de $LiNbO_3$ (Aldrich 99.99%), Cr_2O_3 (Aldrich 99.995%) y WO_2 (Aldrich 99.99%), con una concentración constante de Cr_2O_3 de 0.05 %.



Figura 3.6: Aspecto del proceso de cortado de las muestras cristalinas, mediante una cortadora con disco de diamante.

Después del proceso de crecimiento cristalino y habiendo obtenido un buen cristal, todas las muestras fueron cortadas inmediatamente de bajo del cuello del cristal, de manera

perpendicular al eje de c de crecimiento, el cual supusimos como el eje óptico (figura 3.6).

Después del corte de las muestras cristalinas en obleas con un espesor de ≈ 2 mm, se llevó a cabo el proceso de pulido. Dicho proceso incluye varias partes, en primer término, el lijado con varias lijas de menor a mayor finura y finalmente el pulido fino, llevado a cabo a través del uso de una pasta de diamantes para obtener como resultado un pulido tipo espejo, necesarios para los estudios ópticos (figura 3.7).



Figura 3.7: Aspecto de las muestras cristalinas después del corte y del proceso de pulido mediante las técnicas adecuadas.

Capítulo 4

Métodos experimentales

En este capítulo se da una breve explicación de los métodos experimentales utilizados en este trabajo doctoral. Todo el trabajo experimental de la caracterización óptica y los experimentos a altas presiones se llevaron a cabo en el Laboratorio del *Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia del Departamento de Ciencias de La Tierra y Materia Condensada de la Facultad de Ciencias* de la Universidad de Cantabria, en España, bajo la supervisión del Dr. Fernando Rodríguez. En todos los experimentos se utilizó una muestra cristalina de $LiNbO_3:Cr^{3+}$ (0.05 %) codopado con W^{4+} (0.5 %).

4.1. Espectroscopia de absorción

La absorción óptica es una técnica espectroscópica muy útil para explorar la estructura electrónica de los materiales.

Cuando un haz de luz pasa a través de un material, este se atenúa. Teóricamente se ha demostrado que un haz con intensidad de atenuación dI después de atravesar un material con un espesor diferencial dx puede ser escrito de la siguiente forma:

$$dI = -\alpha I dx \tag{4.1}$$

donde I es la intensidad de la luz a una distancia x dentro del material y α constituye la cantidad de reducción debido a la constitución del material. α representa el coeficiente de absorción (extinción) del material. Este coeficiente es un valor que depende de λ y de la concentración de la muestra.

Integrando esta ecuación obtenemos la siguiente relación:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (4.2)$$

Esta es una ley de atenuación exponencial, que relaciona la luz de entrada con intensidad I_0 (intensidad espectral incidente) hasta una distancia x (espesor). Esta última ecuación se conoce como la *Ley Lambert – Beer* [57]. Entonces de lo anterior se puede observar que para un haz incidente I , su intensidad espectral disminuye exponencialmente en función de la distancia recorrida dentro del material y está controlada por el coeficiente de absorción α .

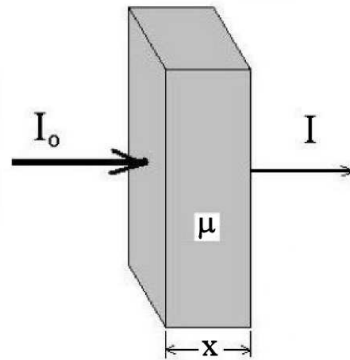


Figura 4.1: Representación del proceso de absorción. Cuando un haz incidente de cierta longitud de onda I_0 pasa a través de un material de espesor x , este cambia al final su intensidad I .

La absorbancia (A) está definida como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.3)$$

de acuerdo a la ecuación (4.2) el coeficiente de absorción se determina como:

$$\alpha = \frac{A}{x \log e} = 2.303 \frac{(A)}{x} \quad (4.4)$$

donde x es el espesor de la muestra. De esta forma si se mide la densidad óptica y el espesor de la muestra, el coeficiente de absorción α de la muestra puede ser determinado. Este coeficiente depende de la concentración de impurezas dentro del material y de la longitud de onda absorbida por las impurezas correspondientes.

Los espectros de absorción no polarizada a presión ambiente se obtuvieron mediante un espectrofotómetro *Cary 6000i* (VARIAN). Este aparato utiliza un doble haz modulado, que mide de manera paralela las intensidades I_0 e I . En la figura 4.2 se muestra el espectrofotómetro empleado.



Figura 4.2: Aspecto del espectrofotómetro Cary 6000i del Grupo de espectroscopia y altas presiones de la Universidad de Cantabria.

En el experimento de absorción a baja temperatura, se utilizó un compresor de ciclo cerrado de Helio *ARS-4HW* capaz de alcanzar 8K, y una bomba de vacío *Agilent Technologies TPS-mini*.

4.2. Espectroscopia de emisión

La emisión es en algunos casos, el proceso inverso de la absorción. En el proceso de absorción, tomando en cuenta un sistema simple de 2 niveles, se parte del estado base al estado excitado. Así, este sistema atómico puede retornar al estado base por emisión espontánea de fotones. Este proceso de desexcitación o relajación se le conoce como *luminiscencia* o *emission*. La luminiscencia es la emisión de luz desde algún sistema que es excitado por alguna forma de energía. Una de estas formas es la llamada fotoluminiscencia, la cual ocurre después de excitar con luz. La técnica de fotoluminiscencia proporciona información complementaria a la técnica de absorción. Esta técnica es de carácter selectiva, por lo que es posible observar las distintas contribuciones asociadas a la presencia de diferentes centros o estados electrónicos de la muestra. En la sección 4.3.1 se muestra el arreglo experimental.

4.3. Espectroscopia óptica a altas presiones

En general las propiedades que presentan los materiales sólidos se modifican por la presencia de defectos o de impurezas. Propiedades como la conductividad en semiconductores extrínsecos ($Si:P$; $NGa:Si$), propiedades mecánicas ($Al_2O_3 : Ti$) o las propiedades ópticas de materiales como el rubí ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$) o el zafiro ($Al_2O_3 : Ti$) son ejemplos que confirman esta afirmación [80]. Algunos defectos o impurezas de los ejemplos anteriores, presentan un carácter local, es decir, la estructura y sus propiedades físicas se pueden explicar en buena medida por una unidad estructural localizada que se limita a unos cuantos átomos en torno a la impureza. Este hecho se puede explicar como se mencionó en un capítulo anterior, suponiendo la idea del centro AB_6 , donde A es la impureza y B son los iones ligandos (vecinos más próximos). Las impurezas son iones de metales de transición o tierras raras.[41, 57, 63]

Uno de los obstáculos que se presentan en la comprensión a nivel microscópico de los fenómenos ligados a las impurezas reside en conocer su estructura local dentro del compuesto en que se ha introducido, así como los efectos que sobre las propiedades provocan los cambios estructurales o nuevos fenómenos inducidos por la presión al desplazarnos por el diagrama de fases $P-T$, a través de cambios de volumen en una fase dada o como medio para inducir cambios de fase estructural y detectar sus efectos a través de los espectros ópticos. De esta forma, el establecimiento de reciprocidad entre la geometría local del centro y la estructura electrónica o vibracional mediante espectroscopia óptica es de gran interés para obtener información estructural en sistemas localizados en experiencias a alta presión.

Hoy en día existen varias técnicas para generar presiones altas. Una de ellas es mediante la técnica que emplea el uso de la llamada celda de yunque de diamantes DAC (Diamond Anvil Cell) por sus siglas en inglés. La cual posee una gran versatilidad debido a las características propias del diamante, como son tanto la dureza como su transparencia en una amplia región del espectro electromagnético: visible, infrarojo, ultravioleta y rayos x. Esto hace posible que se puedan realizar investigaciones en diferentes ramas de la ciencia. Debido a lo compacto de su tamaño, es posible adaptarlo a varios equipos de medición y realizar diferentes estudios, como por ejemplo: en espectroscopia óptica, Raman, Mossbauer o en difracción de rayos x [41]. Las muestras que se estudian son generalmente sólidas.

Un celda DAC típica está representada en la figura 4.3, consta de un par de diamantes, una lámina metálica de acero (gasket) con un espesor de algunos cientos de micras, generalmente entre 100 y 250 μm , a esta junta metálica se le realiza una indentación de pocas decenas de micras, después de esto se realiza un orificio en el centro de la marca indentada, del orden de 100 μm a 300 μm , mediante una broca-taladro o con un equipo de electro-

erosión, justo en este orificio se introduce la muestra junto con el sensor óptico de presión, en muchos casos como el nuestro se utilizan pequeñas esferas de rubí, del orden de $10 \mu\text{m}$ de tamaño. En esta región se genera la alta presión hidrostática. Por último, los diamantes están soportados sobre una base metálica, en el presente caso de acero inoxidable *inconel*.

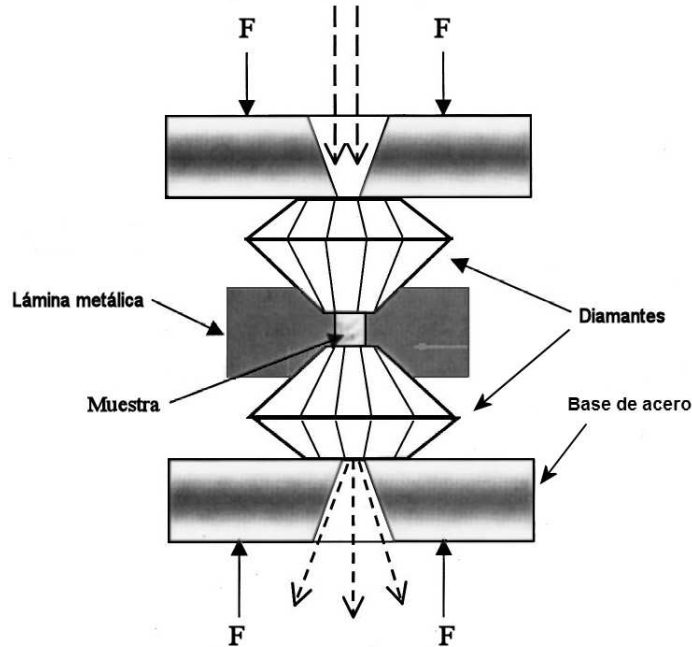


Figura 4.3: Esquema general de una celda típica de yunque diamantes *DAC*.

Para conocer la presión que se tiene dentro de la celda *DAC*, se utiliza un sensor óptico que mide la presión en el interior del orificio. Para presiones de unas cuantas decenas de gigapascuales es útil tomar como sensor óptico de presión, la emisión de las líneas *R* del rubí, las cuales están muy bien caracterizadas desde hace mucho tiempo. El desplazamiento de estas líneas *R* de emisión son utilizadas para calcular la presión generada por los diamantes dentro del orificio de la lámina metálica (gasket). La figura 4.4 muestra el desplazamiento de las líneas *R* del rubí, desde una presión inicial de 6 kbar a una presión final de 20 kbar.

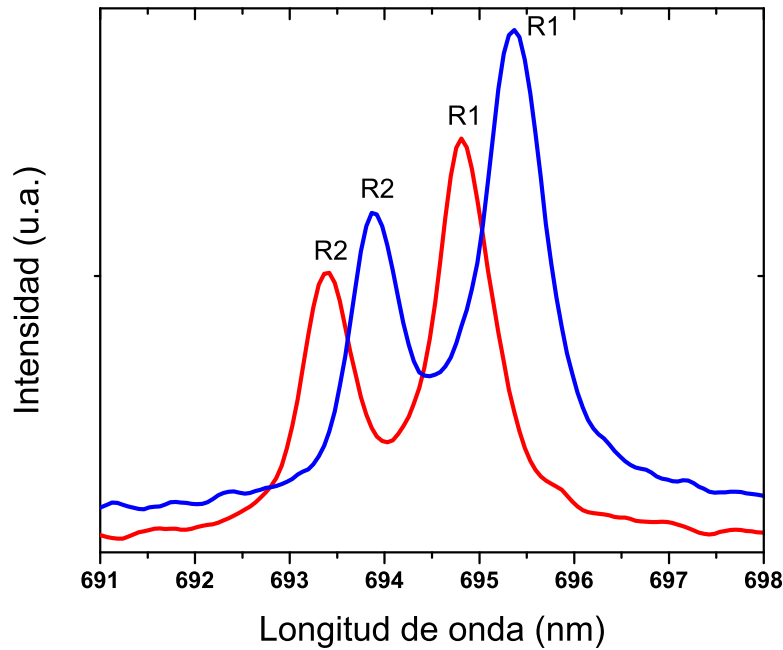


Figura 4.4: Desplazamiento de las líneas R de emisión del rubí como función de la alta presión aplicada. En esta imagen la presión inicial es de 6 kbar (0.6 GPa), al aplicar presión las líneas R de emisión se desplazaron unas décimas de nanómetro hacia mayor longitud de onda, obteniendo una presión final de 20 kbar (2.0 GPa) . Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente.

De acuerdo a muchos trabajos previos, se sabe que a presión ambiente la línea R_1 se encuentra en la posición de 694.2 nm y la línea R_2 en la posición de 692.8 nm. Estudios realizados por Piermarini, Mao y otros autores [81–83] encontraron que las líneas R del rubí se desplazan de forma aproximadamente lineal al aplicar presión en un amplio intervalo de presiones, Piermarini y colaboradores establecieron una relación lineal hasta 500 Kbar¹, mientras que Mao y colaboradores llegaron hasta 1 Mbar. [84].

¹1 Kbar = 0.1 GPa.

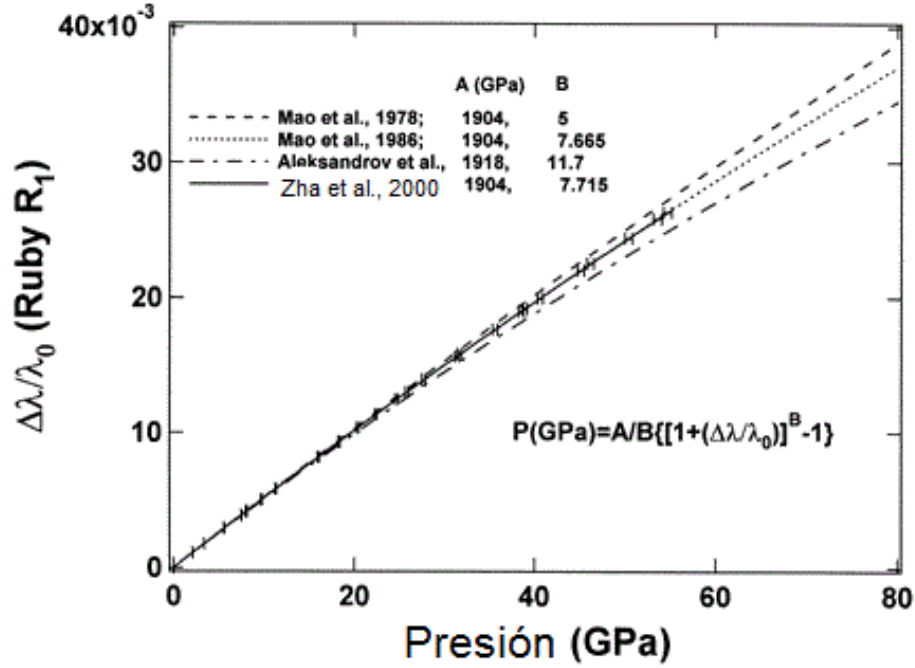


Figura 4.5: Desplazamiento de la línea de emisión R_1 del rubí con diferentes calibraciones, parámetros A y B [81, 85, 86].

La posición de las líneas R_1 y R_2 varía linealmente con la presión en un intervalo de 0 a 200 kbar (0 a 20 GPa) de acuerdo la siguiente relación [87]:

$$P(GPa) = 2.75\Delta\lambda(nm) \quad (4.5)$$

para mayor intervalo de presión está calibrada hasta 1 Mbar (100 GPa) y a condiciones cuasi-hidroestáticas de acuerdo a Mao [82] como:

$$P(GPa) = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (4.6)$$

donde λ_0 es la posición inicial de las líneas R_1 y R_2 a presión ambiente, $\Delta\lambda$ es el desplazamiento con respecto a λ_0 , $A = 1904$ GPa y B es un parámetro, cuyo valor es de 7.665 para medios hidroestáticos, que cambia de valor en condiciones de no hidrostaticidad hasta $B \approx 5$ [88]. Un estudio más reciente realizado por Zha y colaboradores garantizan una relación lineal con una precisión del 1% hasta 550 kbar (55 GPa) (figura 4.5) proponiendo $B = 7.715$ [85].

En esta investigación doctoral se utilizaron dos tipos de celdas de yunque diamantes diferentes para producir las altas presiones hidroestáticas.

La preparación de los experimentos a altas presiones requirió de varios pasos previos, uno de ellos fue la perforación de las juntas metálicas. Para realizar la perforación de éstas juntas metálicas (gaskets) se empleó el equipo de electroerosión betsa (EDM) MH20M, (máquina de descarga eléctrica motorizada) (figura 4.6). Con este equipo es posible realizar los orificios en las juntas metálicas de $200\ \mu\text{m}$ o menores.

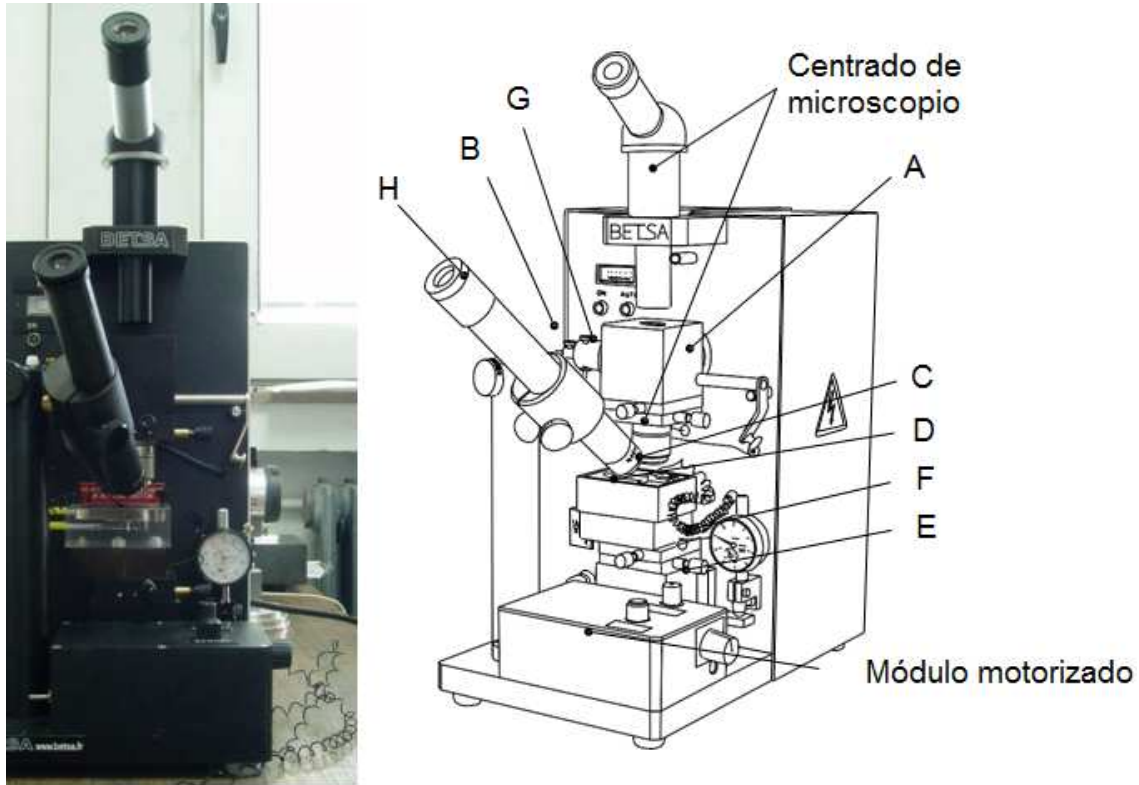


Figura 4.6: Aspecto del equipo de electroerosión betsa (EDM) MH20M. A es el cabezal giratorio (objetivo-soporte del electrodo), B es el electrodo, a un alto voltaje, este genera una chispa que erosiona una junta metálica C, que se encuentra sumergido en un líquido dieléctrico. El electrodo se encuentra fijo. Un sujetador de la junta metálica D, se encuentra sobre una base de micro-traslación vertical E, que se mueve automáticamente durante la perforación. F es una plataforma micrométrica XY, G es un porta electrodos ajustable y H es el microscópio de observación [89].

El medio transmisor de presión es muy importante para alcanzar las altas presiones y es primordial que mantenga las condiciones de hidrostaticidad en un intervalo amplio de presiones. Para las celdas de yunques diamantes, se emplean varios líquidos. Este medio debe ser transparente en una región amplia del espectro electromagnético. Es común utilizar una mezcla de metanol, etanol y agua a razón de 16:3:1 cuya hidrostaticidad se garantiza hasta 200 kbar (20 GPa) [90]. En esta experiencia se utilizó aceite de silicona (polidimetilsiloxano)

cuya hidrostática es similar, con la posibilidad de alcanzar presiones mayores.

4.3.1. Espectroscopia de emisión a altas presiones

Los experimentos de emisión a alta presión hidrostática fueron realizados mediante una celda de yunque diamantes (DAC) *Boehler-Almax* (figura 4.7), esta es una celda cuya presión se logra mecánicamente por medio de tornillos. El material de la celda es una aleación de acero *Vascomax 300*, el plato de soporte de los diamantes es de carburo de tungsteno, las dimensiones de la celda son: diámetro 49 mm y altura 21 mm. Es posible alcanzar según el fabricante presiones de hasta 100 GPa.



Figura 4.7: Aspecto de la celda DAC Boehler utilizada en los experimentos a alta presión.

Se utilizó una junta metálica (gasket) con una perforación de $200 \mu\text{m}$, la muestra de rubí fue del orden de $10 \mu\text{m}$ de tamaño. La muestra de niobato de litio fue del orden de $80 \mu\text{m}$.

Las mediciones de fotoluminiscencia a alta presión fueron llevadas a cabo desde presión ambiente hasta 260 kbar usando un espectrometro TRIAX 330 equipado para detección con una ICCD rápida. La señal óptica fue colectada con un New focus 9091-M y guiada con una fibra óptica a la entrada del espectrómetro. Se utilizó la línea 647.1 nm de un láser Coherent INNOVA I-302-K Krypton como fuente de excitación.

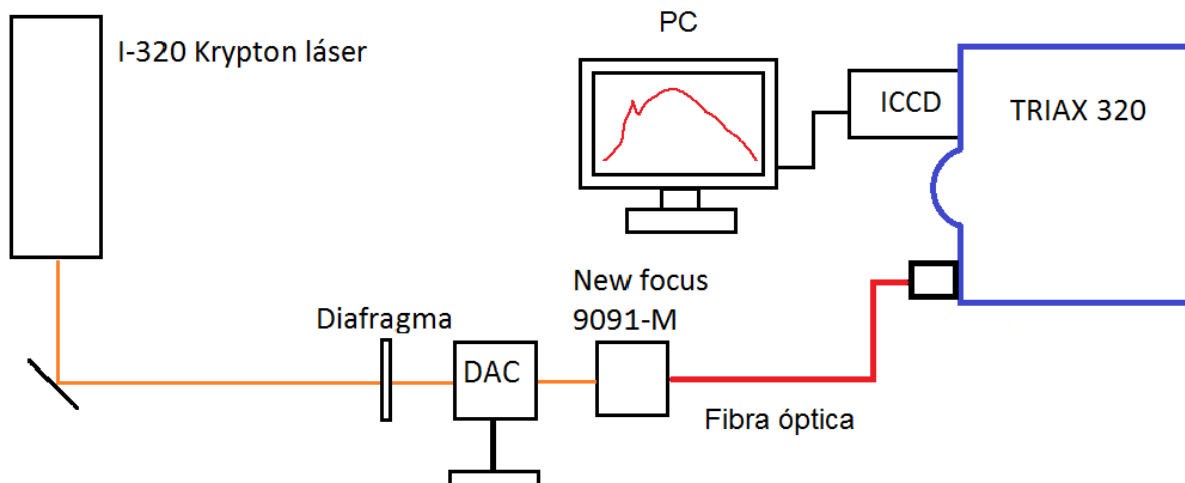


Figura 4.8: Arreglo experimental de la fotoluminiscencia a altas presiones, DAC representa la celda de yunques diamantes.

En el experimento de emisión a baja temperatura, se utilizó un compresor de ciclo cerrado de Helio *APD Cryogenics HC-2* y una bomba de vacío *Varian Turbo-V70LP*.

4.3.2. Espectroscopia resuelta en tiempo

Para realizar los experimentos de espectroscopia resuelta en tiempo se utilizó también la línea 647.1 nm de un láser Coherent INNOVA I-302-K Krypton láser, que fue modulado con un modulador acusto óptico Crystal Technology, inc. AOMO 3080-125, un generador de ondas Agilent 33220 20 MHz Agilent Technology, inc., un osciloscopio Agilent Technology DSO5012A 100 MHz, una fibra óptica con alineador New focus 9091-M, un detector ICCD con un espectrográfico/monocromador TRIAX 320, colectando los datos en una PC (figura 4.9).

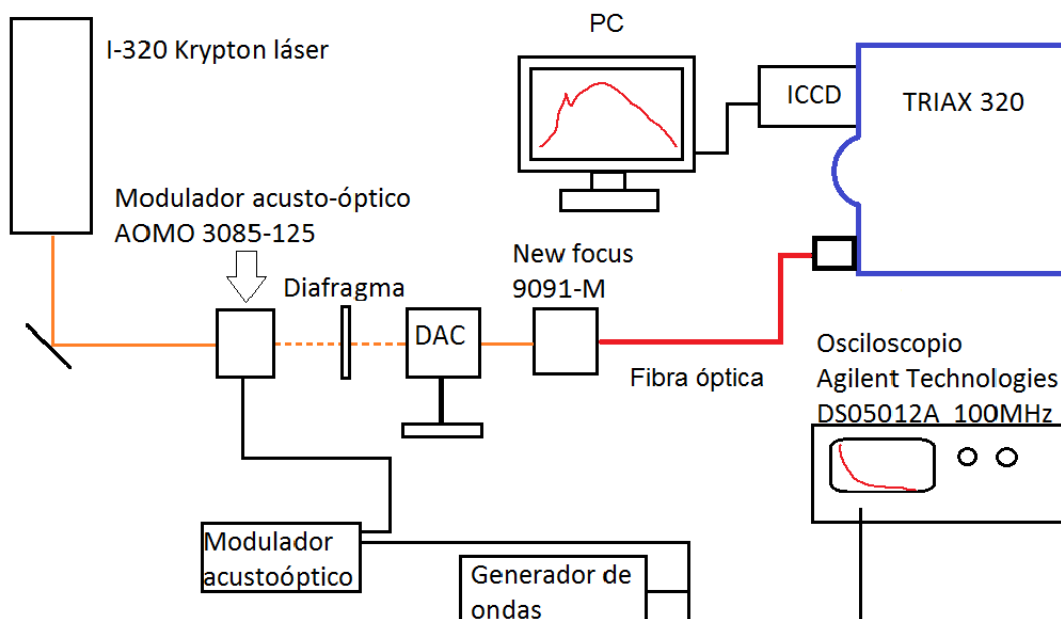


Figura 4.9: Arreglo experimental de la espectroscopia resuelta en tiempo.

4.3.3. Espectroscopia de absorción a altas presiones

En esta parte experimental se utilizó una celda de membrana, como se muestran en la figuras 4.10 y 4.11.

La celda DAC de membrana que se utilizó, consta de una membrana metálica para generar la presión, en lugar de los tornillos de la celda DAC convencional, esta celda se compone de dos partes de acero perfectamente ajustadas, entre ellas se encuentra una membrana metálica de forma toroidal en la que se introduce gas a presión, la membrana se encuentra encima de la celda. Al inflar la membrana con el gas (nitrógeno) se empuja el cilindro superior contra el inferior, produciendo un aumento en la presión dentro de la cavidad hidrostática. Esta celda de membrana, permite un control más fino en la presión (figura 4.10). El tamaño de las culatas (culets) de los diamantes fue de $500\mu\text{m}$.

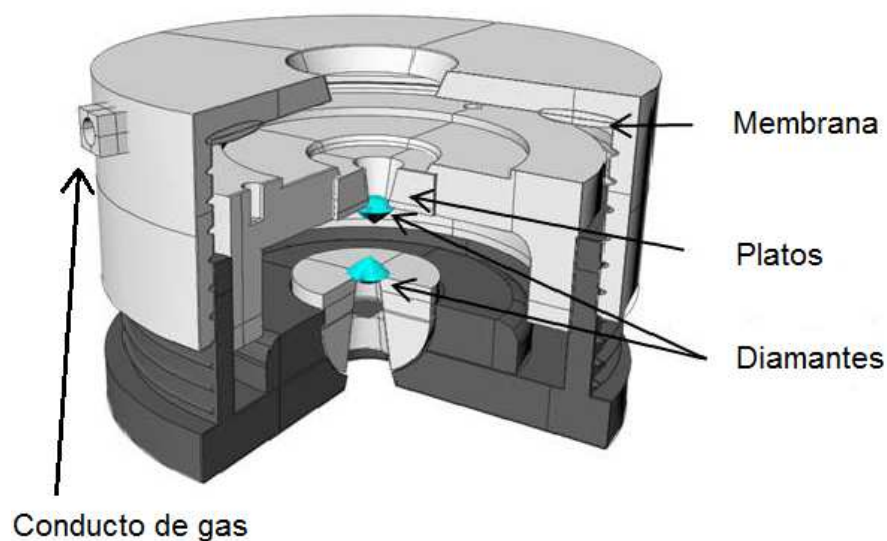


Figura 4.10: Aspecto del interior de la celda de membrana [89].

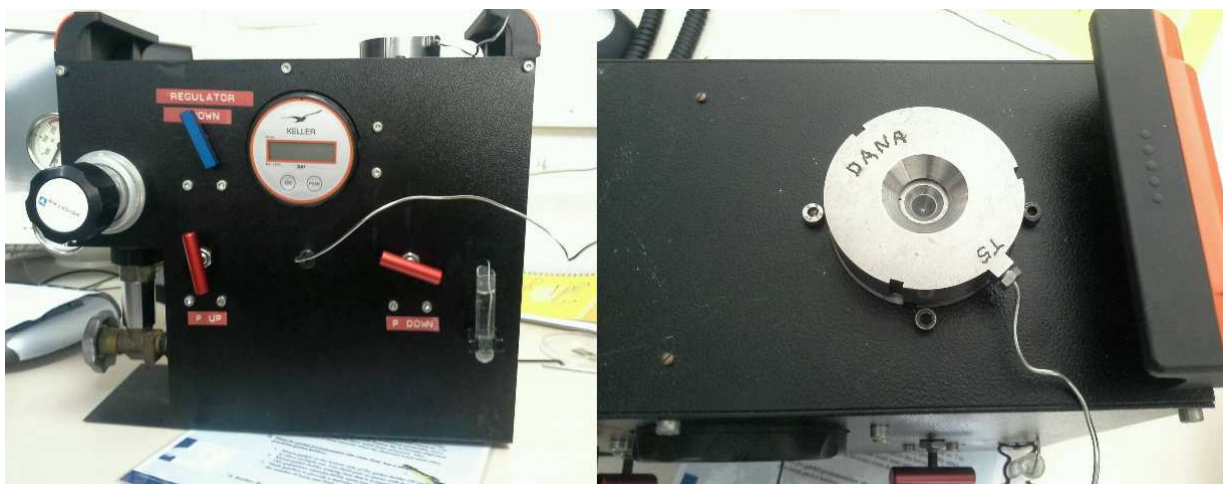


Figura 4.11: Aspecto de la celda de membrana junto a todo el dispositivo que incluye en el interior el tanque de gas (nitrógeno).

Se empleó una junta metálica de $200 \mu\text{m}$ de espesor, una vez indentada la junta metálica (gasket) se realizó una perforación con un electrodo de $150 \mu\text{m}$ de diámetro. Se colocó dentro de la perforación, una muestra de niobato de litio con un espesor menor a las $50 \mu\text{m}$. Además de la muestra se colocó el rubí (con un tamaño de unas cuantas μm) y un espacio libre para poder obtener la intensidad de referencia (I_0).

El montaje experimental para esta parte, fue un ingenioso ensamble patentado y realizado por el Grupo de Altas Presiones de la Facultad de Ciencias de la UNICAN, la idea

básica de este montaje es mostrado en la figura siguiente [91]:

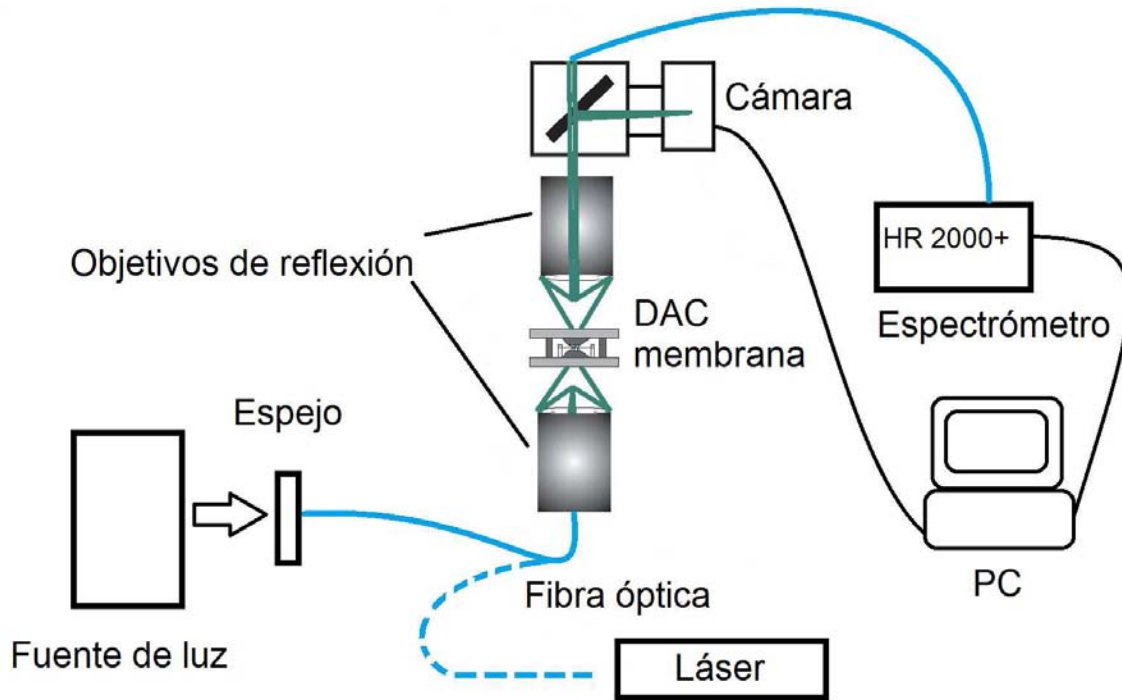


Figura 4.12: Esquema experimental para la espectroscopia de absorción a altas presiones.

Se utilizaron dos fuentes de excitación de manera alternada, la primera fue una fuente de luz láser violeta (405 nm) para excitar al rubí y la segunda fuente fue un foco incandescente que cubría toda la región del espectro visible. También se utilizaron 2 espectrómetros *OceanOptics* HR 2000+, uno para medir la emisión del rubí y otro para medir la emisión de la muestra de niobato de litio en tiempo real. Una cámara para fotografiar a la muestra en función de la presión y así observar los cambios que ocurrían en el interior de la celda. La absorbancia fue calculada de acuerdo a la ecuación 4.3:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.7)$$

donde I_0 es la intensidad de referencia, el haz que pasa sin tocar la muestra ni el rubí, I es la intensidad que pasa a través de la muestra cristalina de niobato de litio.

4.4. Programas de cómputo

Para realizar los ajustes a nuestros resultados se utilizaron los siguientes programas de cómputo: OriginPro8, Kaleidagraph y Grams/AI, con ellos fue posible hacer los ajustes de los datos experimentales llevados a cabo.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se exponen los resultados más importantes de este trabajo doctoral, se inicia con los resultados de la espectroscopia de absorción no polarizada en condiciones ambiente (presión y temperatura). Con esta se calculan los parámetros de Racah a presión ambiente.

Posteriormente se muestran los resultados de la espectroscopia de absorción a altas presiones, se siguió el desplazamiento de la banda ancha ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ en función de la presión, éste desplazamiento muestra un comportamiento lineal. Este es un resultado nuevo para este material.

Después se muestran los resultados de la espectroscopia de emisión a temperatura ambiente en función de la presión, alcanzando presiones de 280 kbar. También se muestran los resultados de la espectroscopia de absorción y de emisión a baja temperatura. Se identifican los centros ópticos. Finalmente se muestran los experimento de espectroscopia resulta en tiempo, y se calculan los tiempos de vida de los centros ópticos de nuestro cristal. En todos los experimentos se utilizó la muestra cristalina de $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ (0.05 %) codopado con W^{4+} (0.5 %).

5.1. Espectroscopia de absorción

La figura 5.1 exhibe el espectro de absorción no polarizado a temperatura ambiente de la muestra cristalina, en el intervalo óptico de 350 a 800 nm. Se aprecian las dos bandas anchas características del Cr^{3+} en un entorno octaedral. Las posiciones están asociadas a las transiciones ópticas muy bien conocidas permitidas de espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, centradas alrededor de las posiciones de 659 nm ($15\,174\text{ cm}^{-1}$) y 479 nm ($20\,877$

cm^{-1}) respectivamente, asociadas principalmente con el ion óptico Cr^{3+} del centro γ , como centro dominante (sitio mayoritario)[26, 28, 33]. Recordando del capítulo 1, el centro γ está asociado al $Cr_{Li^+}^{3+}$ de bajo campo cristalino. También se observa un pico estrecho de poca intensidad en relación a las dos bandas anchas, situado en la zona de mayor longitud de onda (menor energía), 727.5 nm ($13\,746\,cm^{-1}$) correspondiente a la posición de las líneas R, relacionadas a las transiciones prohibidas de espín $^4A_2 \rightarrow ^2E$. También se observa que el borde de absorción comienza a aparecer a partir de los 380 nm. La forma no simétrica de las bandas anchas de absorción, indican la posible existencia de más de un centro óptico, que pueden ser revelados con otras técnicas de espectroscopia ópticas. La intensidad de una banda ancha con respecto a la otra también nos puede dar más información acerca del centro óptico, en este caso la primera banda ancha centrada a menor longitud de onda es menos intensa que la segunda banda ancha.

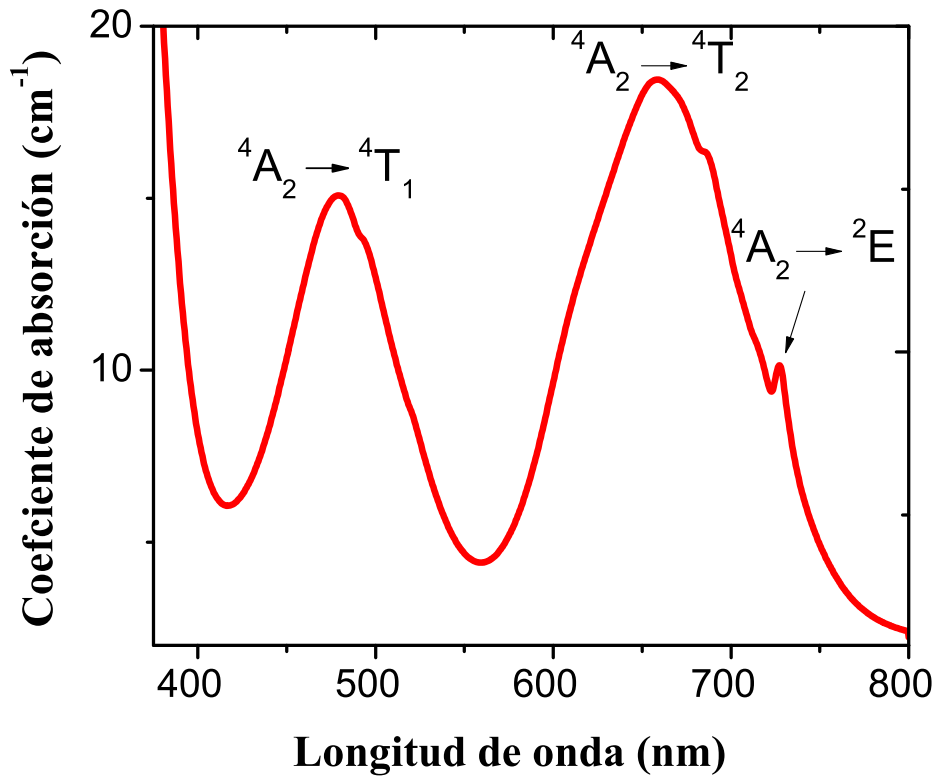


Figura 5.1: Espectro de absorción no polarizado de la muestra de $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ (0.05 %) codopado con W^{4+} (0.5 %) a temperatura ambiente y presión ambiente. Se observan dos bandas anchas y un pico estrecho, además se identifican las transiciones correspondientes.

La teoría de campo cristalino de Tanabe-Sugano nos permite calcular los parámetros de campo cristalino a partir del espectro de absorción, tales como son, la intensidad de campo cristalino $10Dq$ y los parámetros de Racah, B y C . La intensidad de campo cristalino se determina como la energía del estado 4T_2 , que corresponde al máximo de la banda ancha de baja energía, $E({}^4T_2) = 10Dq$, de esta forma $10Dq = 15170 \text{ cm}^{-1}$. El parámetro de Racah B se obtiene de la relación [63]:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\xi^2 - 10\xi}{15(\xi - 8)} \quad (5.1)$$

con ξ como:

$$\xi = \frac{E({}^4T_1) - E({}^4T_2)}{Dq} \quad (5.2)$$

donde $E({}^4T_1)$ y $E({}^4T_2)$ son las energías de los máximos de las bandas anchas de baja y alta energía del espectro de absorción, respectivamente. Estos parámetros se relacionan con la energía del estado $E({}^2E)$ del espectro de absorción por medio de la siguiente ecuación [92, 93]:

$$E({}^2E) = 3.05C + 7.90B - \frac{1.8B^2}{Dq} \quad (5.3)$$

De esta forma vemos que es posible relacionar las características del espectro de absorción con los parámetros microscópicos locales del ion Cr^{3+} a presión ambiente. Así el valor de Dq y los parámetros de Racah calculados del espectro de absorción para el centro γ a presión ambiente son los siguientes:

$$Dq = 1517 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 3206 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 564 \text{ cm}^{-1}$$

$$C/B = 5.7$$

$$Dq/B = 2.7$$

Más adelante se presentaran los resultados de los parámetros Dq , B y C en función de la presión.

5.1.1. Espectroscopia de absorción a alta presión

Con la misma muestra cristalina que en las experiencias de absorción a condiciones ambiente, pero en las experiencias a altas presiones, se realizó la espectroscopia de absorción en función de la presión a temperatura ambiente. Experimentalmente es una técnica muy delicada como se mencionó en el capítulo 4, debido al tamaño de la muestra (menor a 50 μm) y principalmente por el grosor de la misma, pues se trabajó con espesores del orden de 30 μm .

De acuerdo a la ecuación 4.4, la absorbancia depende del coeficiente de absorción α y del grosor de la muestra x . Pese a las dificultades experimentales, se logró seguir el desplazamiento de la banda ancha de absorción de menor energía correspondiente a la transición ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ hasta una presión cercana a los 250 kbar.

En la figura 5.2 se observa el desplazamiento hacia menor longitud de onda de la banda ancha de absorción de menor energía, para algunas presiones, en particular se muestran las 2 presiones más bajas experimentales de 2 kbar y 19 kbar, respectivamente, junto con 2 espectros más de absorción a 129 kbar y 151 kbar respectivamente.

Se observa que existe un cambio importante en los espectros al aumentar la presión, en relación a los primeros dos espectros de menor presión experimental. A menor presión los espectros de la banda ancha ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, están bien definidos. En cambio, conforme se incrementa la presión, ésta banda ancha tiende a ser menos definida. Sin embargo fue posible seguir el desplazamiento de la banda ancha en función de la presión hasta cerca de los 250 kbar.

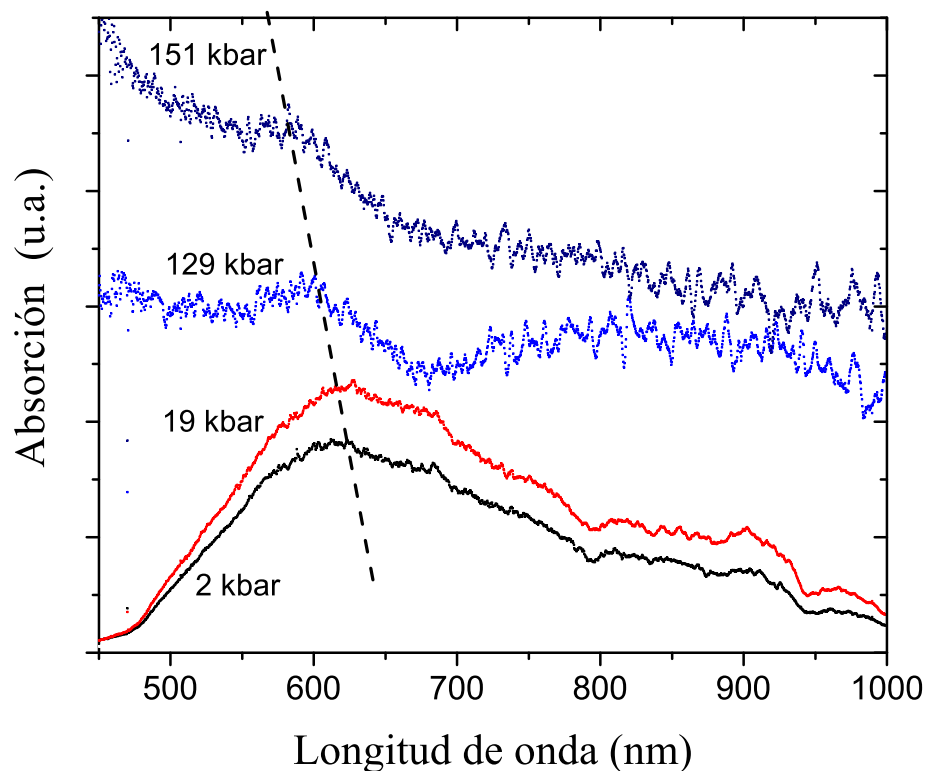


Figura 5.2: Desplazamiento de la banda ancha de absorción de menor energía ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, en función de la presión, con un espesor de la muestra cristalina de $30 \mu\text{m}$.

De los resultados anteriores, a pesar de la gran dispersión de los datos debido a las dificultades para extraer la absorción de fondo y dentro de la precisión experimental, se observa que la energía muestra un comportamiento lineal con la presión. El ajuste lineal nos establece un coeficiente de presión de $+13.0 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$, como se muestra en la figura 5.3. Este comportamiento lineal es muy parecido al desplazamiento con la presión de la banda ancha de emisión ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, que más adelante veremos en los espectros de emisión en función de la presión.

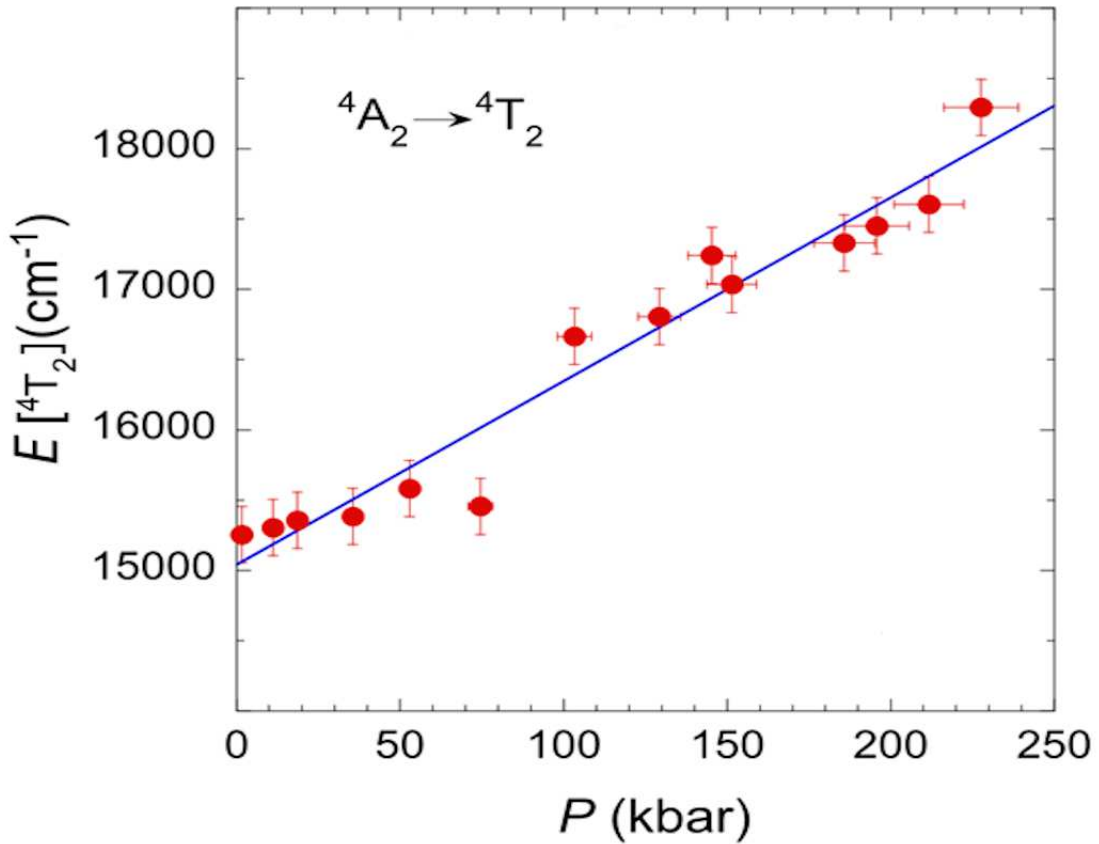


Figura 5.3: Energía en el máximo de la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ del espectro de absorción en función de la presión.

La dispersión de datos en la figura 5.3 es debido a las incertidumbres en la determinación de la banda máxima de absorción en las muestras absorbentes débiles, debido a que se trabajó como se mencionó arriba con espesores del orden de $30\mu\text{m}$. La incertidumbre asociada a cada medida no nos permite discernir si el salto ocurrido entre 70 kbar y 100 kbar de presión es debido a un efecto estructural real o solo es parte del error experimental. Sin embargo dado que no se observa un comportamiento similar en los espectros de emisión, como veremos más adelante, este salto fue asociado a la desviación de las incertidumbres experimentales.

Como se mencionó en el capítulo 4, en las experiencias de absorción óptica a altas presiones, fue posible tomar algunas imágenes de la muestra cristalina de niobato de litio a diferentes presiones y observar los cambios que ocurrían al aumentar la presión. En la figura 5.4 se observan las imágenes del cristal sometido a presiones de 11 kbar y 75 kbar,

respectivamente. Se aprecia que el cristal en ambas presiones no ha sufrido ningún cambio substancial. Sus aspectos son muy similares entre sí.

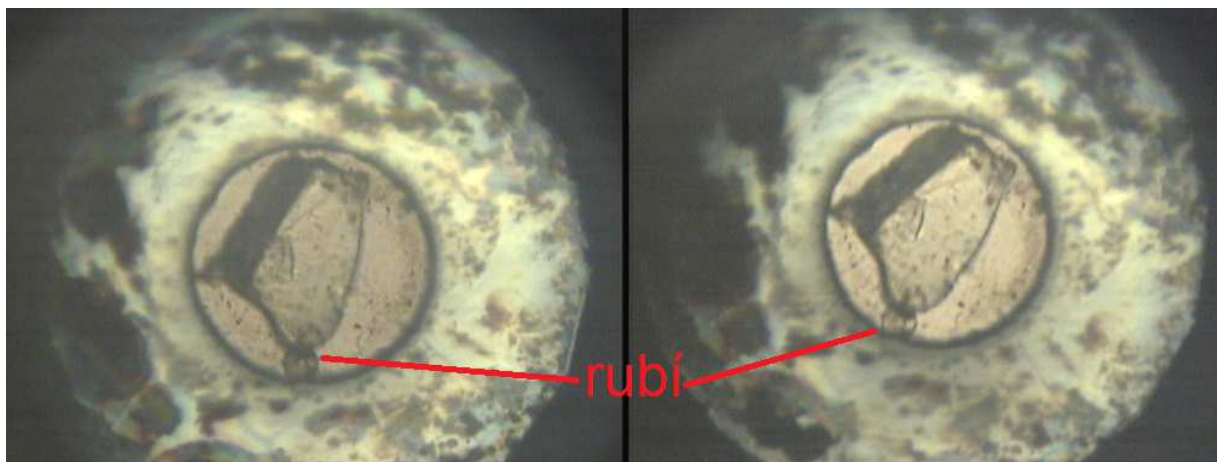


Figura 5.4: Imagen de la muestra cristalina de $LiNbO_3$ a presiones de 11 kbar y 75 kbar, respectivamente, en las experiencias de espectroscopia de absorción. Las esferas pequeñas que se indican son las muestras de rubí.

En la figura 5.5 se muestran las imágenes de la muestra de niobato de litio sometida a presiones mayores, en este caso a 151 kbar y 212 kbar, respectivamente. Se observa claramente, que hay un cambio significativo en comparación a las presiones menores de las imágenes de la figura 5.4.

A la presión de 151 kbar se observan unas líneas diagonales en el cristal, posiblemente se trate de dominios ferroeléctricos. Más aun, se observa un cambio importante al aumentar la presión a 212 kbar, es evidente una zona oscura en el centro del cristal, lo cual fue atribuido a un posible cambio de fase en la estructura cristalina. Mas adelante mostraremos que existe un cambio de fase a esta presión en el cristal, reportados en otros trabajos como un transición de fase estructural trigonal (hexagonal) $R\bar{3}c$ a una ortorrómbica $Pnma$ [94, 95].

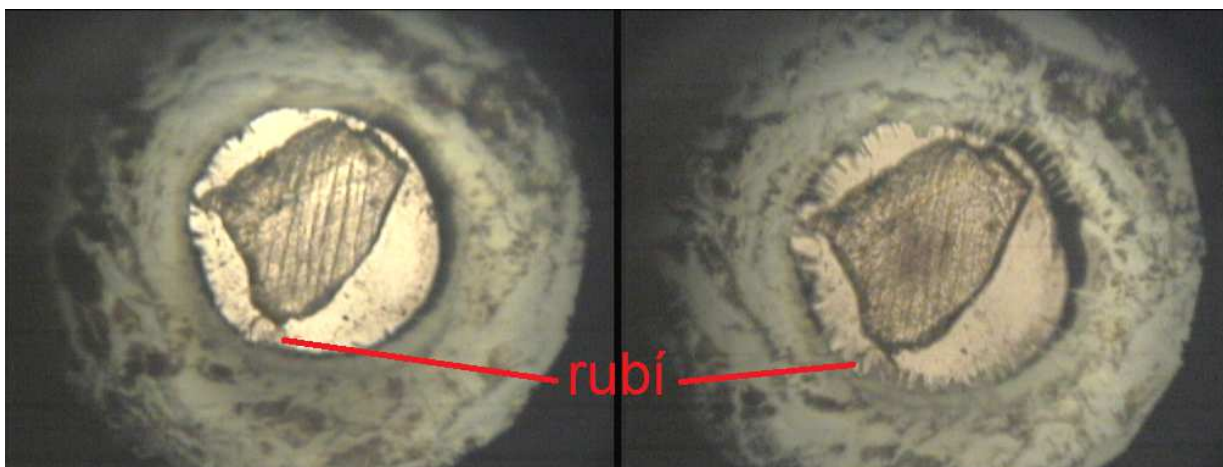


Figura 5.5: Imagen de la muestra cristalina sometida a presiones de 151 kbar y 212 kbar, respectivamente, en las experiencias de espectroscopia de absorción a alta presión. Las esferas pequeñas que se indican, son las muestras de rubí.

Es importante destacar que los resultados de la espectroscopia óptica de absorción a altas presiones, es un hecho novedoso que se presenta en este trabajo, ya que existen muy pocos trabajos reportados en la literatura, debido a la alta complejidad experimental. En particular para este cristal no existen reportes publicados.

5.2. Espectroscopia de emisión

El espectro de emisión típico del $LiNbO_3:Cr^{3+}$, se compone de una banda ancha, localizada entre los 700 nm a 1100 nm, como se aprecia en la figura 5.6. De acuerdo a los diagramas de Tanabe-Sugano, la banda ancha de emisión está asignada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con la espectroscopia de emisión (fotoluminiscencia) a temperatura ambiente, en función de la presión. Se hace notar que se utilizó una cámara ICCD, ésta tiene resolución hasta los 900 nm, por lo que no se observa de manera completa la banda ancha característica del espectro de emisión del $LiNbO_3:Cr^{3+}$ a presión ambiente, pues la banda ancha termina aproximadamente hasta los 1100 nm (9000 cm^{-1}) y tiene su máximo en torno a los 900 nm (11000 cm^{-1}) [28, 96]. Sin embargo es posible observar y seguir su comportamiento al aumentar la presión y obtener resultados de interés para nuestros propósitos.

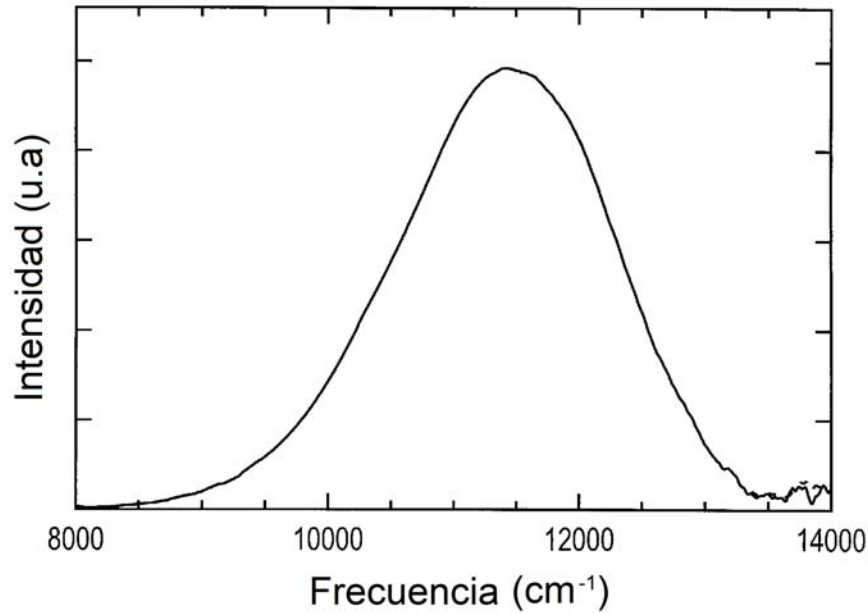


Figura 5.6: Aspecto del espectro de emisión del $LiNbO_3:Cr^{3+}$ ($T = 65$ K, $\lambda_{exc} = 633$ nm) tomado de Salley y colaboradores. [28].

5.2.1. Espectroscopia de emisión con variación en la presión

En esta experiencia se realizó la espectroscopia de emisión a temperatura ambiente en función de la presión por medio de una celda *DAC*. Se estudió el comportamiento de los espectros al incrementar la presión, desde presión ambiente hasta 280 kbar.

El espectro de emisión como función de la presión a temperatura ambiente es mostrado en la figura 5.7. Inicialmente a presión ambiente la fotoluminiscencia consiste de una banda ancha asignada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Al aplicar una presión de 6 kbar, se observa encima de esta banda ancha una banda estrecha, situada a una posición de 731 nm (13680 cm^{-1}), ésta corresponde a la transición prohibida de espín ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. A esta presión en particular, la aparición de la banda estrecha, indica que ha ocurrido un cruce entre los estados excitados 2E y 4T_2 , es decir, ha habido un cruce desde campo cristalino débil a campo cristalino fuerte en el diagrama de Tanabe-Sugano.

A la presión de 20 kbar no hay un cambio significativo en el espectro, sin embargo arriba de los 53 kbar, el pico estrecho incrementa progresivamente su intensidad con la presión. El aumento de la intensidad de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ se produce a expensas de la banda ancha ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Se observa además que la banda relativamente estrecha presenta un ligero corrimiento sistemático hacia el rojo, en cambio la banda ancha, experimenta un

desplazamiento hacia el azul, es decir, hacia mayor energía. La banda ancha es cada vez menos intensa.

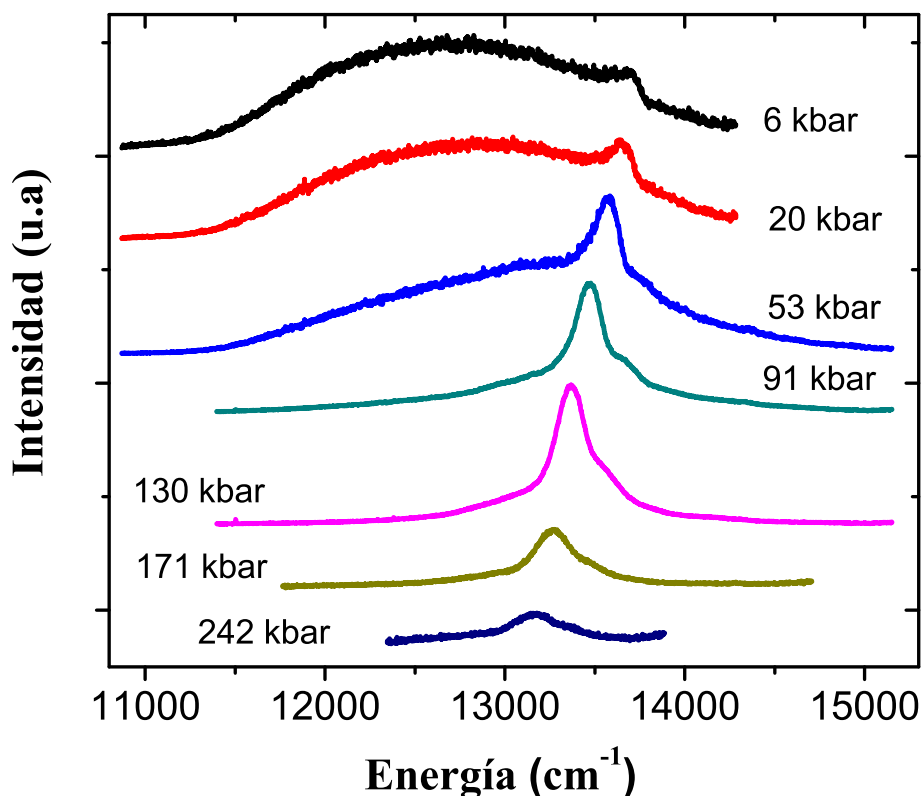


Figura 5.7: Variación de la fotoluminiscencia con la presión a temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 647$ nm).

A una presión de 91 kbar, tiene lugar un cambio drástico en la forma del espectro, a esta presión, la banda estrecha es la que ahora domina el espectro de emisión, mientras que la banda ancha casi se ha extinguido. A ésta presión, ya no fue posible seguir el desplazamiento de la banda ancha ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Sin embargo, con los datos obtenidos de presiones menores fue posible seguir su desplazamiento.

La banda estrecha alcanza su mayor intensidad a la presión de 130 kbar, por encima de esta presión a 171 kbar, la intensidad ahora decrece, probablemente debido tanto a una menor eficiencia en el bombeo de la línea de excitación, como a posibles modificaciones en la intensidad de absorción o a una disminución de la eficiencia cuántica. La menor eficiencia en el bombeo se debe al corrimiento hacia el azul de la banda de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ de acuerdo a la relación $10Dq = 13.0 \Delta P$, el corrimiento a esta presión es de alrededor de 85

nm, relativo a la línea de excitación láser de Kr-647 nm en los experimentos de emisión. Además la influencia de una transición de fase estructural en el niobato de litio a esta presión es otra causa probable [64].

En los primeros espectros, hasta la presión de 53 kbar, el seguimiento en unidades de energía (cm^{-1}) o posición (nm) del punto máximo de intensidad de la banda ancha se realizó al ajustar el espectro mediante una función gaussiana. Así se obtuvo el máximo para cada presión aplicada. La figura 5.8 muestra el ajuste a una gaussiana de la banda ancha del espectro de emisión a una presión de 6 kbar. Este mismo procedimiento se realizó para los siguientes espectros en donde fue posible seguir la banda ancha de emisión.

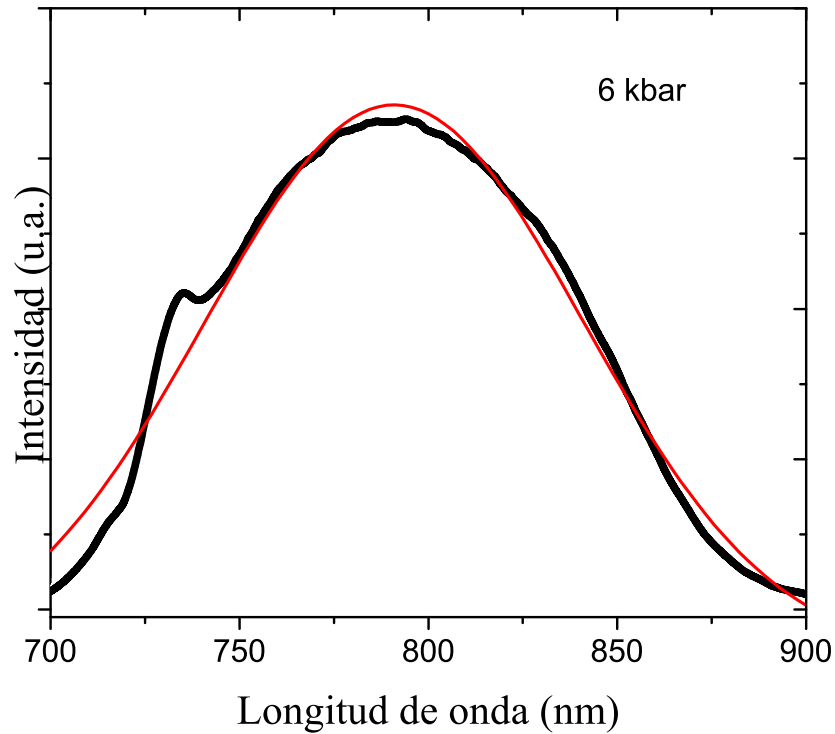


Figura 5.8: Ajuste de la banda ancha de emisión ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ con una función gaussiana, para el espectro a 6 kbar de presión. Identificando la posición del máximo en 792 nm ($12\,626\text{ cm}^{-1}$).

La energía $E_P({}^4T_2)$ de la banda ancha de emisión como función de la presión hidrostática fue seguida hasta cerca de 60 kbar antes de que la banda ancha desapareciera (figura 5.7). La dependencia con la presión muestra una componente cuadrática pequeña (fig. 5.9) como:

$$E_P({}^4T_2) = E_0({}^4T_2) + \Delta({}^4T_2)P + \delta({}^4T_2)P^2$$

donde $E_0(^4T_2) = 12580 \text{ cm}^{-1}$ es la energía de la banda ancha 4T_2 a presión ambiente, $\Delta(^4T_2) = 12.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ y $\delta(^4T_2) = -0.035 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-2}$. Dentro del error experimental, su energía muestra un comportamiento cuadrático con la presión, con un coeficiente de $+12.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, este valor es experimentalmente igual, dentro de los errores experimentales, a lo observado en los experimentos de absorción a altas presiones, cuyo valor fue de $+13.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ (figura 5.3).

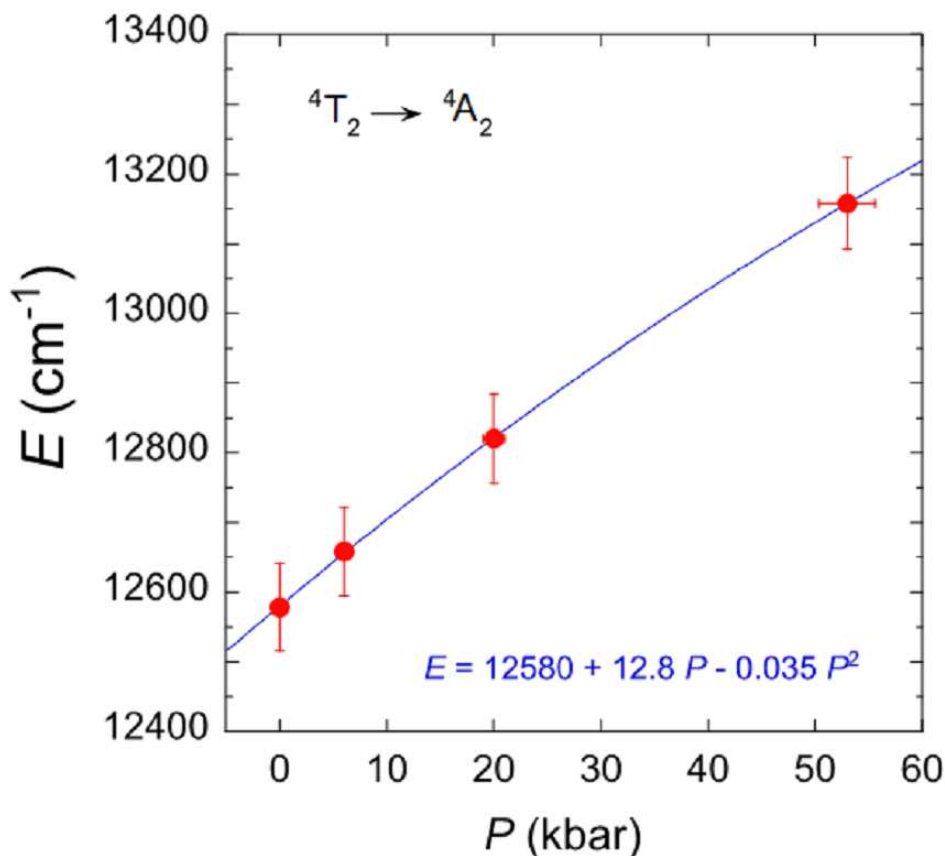


Figura 5.9: Ajuste cuadrático en el seguimiento de la banda ancha $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ del espectro de emisión en función de la presión.

El dominio de la banda estrecha al aumentar la presión es evidente, además se observa que dichas bandas estrechas, no son simétricas y que tienen cierta estructura, no son totalmente delgadas como son las típicas líneas R, lo que sugiere, al igual que el caso de las experiencias en absorción, de la existencia de más de un centro luminiscente en nuestro cristal.

La figura 5.10 muestra la estructura compleja de la banda estrecha a una presión de 91 kbar. Esta se puede describir por tres funciones lorentzianas, los ajustes indican que las lorentzianas están centradas a 731.6 nm (13669 cm^{-1}), 743.4 nm (13452 cm^{-1}) y 761.9 nm

(13125 cm^{-1}), esta estructura compuesta por tres funciones lorentzianas, se mantiene a más altas presiones. El pico más intenso localizado a 743.4 nm es identificado como el centro β , Cr_{Li}^{3+} de alto campo cristalino[26, 30].

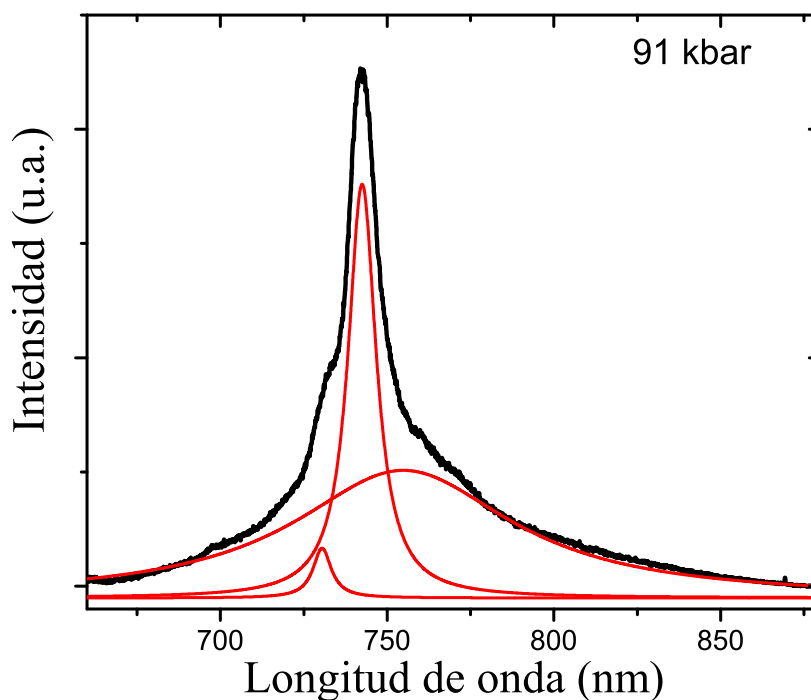


Figura 5.10: Espectro de emisión a temperatura ambiente a una presión de 91 kbar. El mejor ajuste se realizó considerando tres funciones lorentzianas. Lo que sugiere la existencia de tres centros luminiscentes.

La figura 5.11 muestra la estructura de la banda estrecha a una presión mayor, 171 kbar. Como se mencionó anteriormente, se mantiene una estructura semejante en la banda, compuesta de tres bandas, se realiza el ajuste con tres lorentzianas. El ajuste resulta en que las funciones lorentzianas están centradas en las posiciones de 742.5 nm (13468 cm^{-1}), 754.4 nm (13256 cm^{-1}) y 778.6 nm (12844 cm^{-1}), respectivamente.

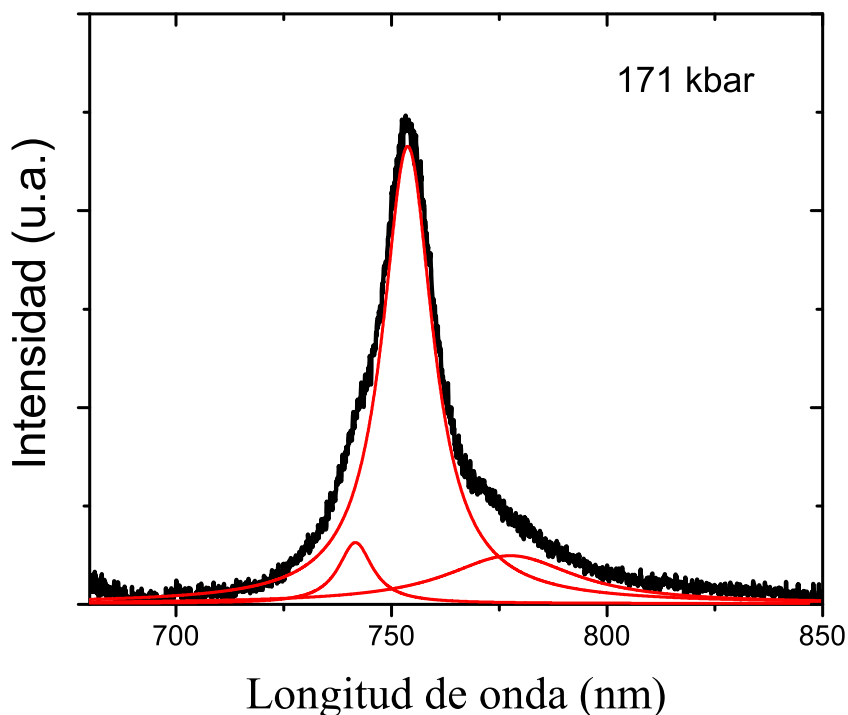


Figura 5.11: Espectro de emisión a temperatura ambiente a una presión de 171 kbar, ahora las funciones lorentzianas se han desplazado hacia el rojo.

En las dos figuras anteriores se mostraron los ajustes para dos presiones particulares (91 y 171 kbar, respectivamente), de manera semejante, estos ajustes en la banda estrecha, se realizaron para todas las presiones con tres lorentzianas.

El cuadro 5.1 presenta los ajustes realizados, este indica los valores experimentales de los tres centros luminiscentes encontrados en nuestro cristal, desplazándose en función de la presión en unidades de energía en cm^{-1} . Se observa, que el pico correspondiente al centro llamado β [33] fue el único que surge al aplicar una presión baja, desde 6 kbar, como claramente se aprecia en la figura 5.7.

El desplazamiento de los centros en función de la presión aplicada, son mostrados en la figura 5.12. Por otro lado el cambio en la intensidad de las tres bandas tienen un comportamiento análogo, que consiste de una disminución lineal. Además se observa un corrimiento lineal con la presión para los tres centros hasta una presión de 210 kbar, justo a esta presión

$P(\text{kbar})$	centro γ (cm^{-1})	centro β (cm^{-1})	centro no identificado (cm^{-1})
6		13 678	
20		13 648	
53		13 569	
70	13 732	13 506	13 118
91	13 669	13 452	13 125
106	13 637	13 416	13 055
130	13 556	13 346	12 999
152	13 524	13 308	12 918
171	13 468	13 256	12 844
196	13 407	13 221	12 822
242	13 369	13 161	12 763
268		13 141	

Cuadro 5.1: Desplazamiento de los tres centros luminiscentes encontrados en función de la presión aplicada, centro β , centro γ y un centro desconocido.

existe un cambio en la pendiente debido a una transición de fase estructural en la muestra cristalina. Hecho que también se observó en los experimentos de absorción óptica a altas presiones (figura 5.5), a esta misma presión se observó un cambio atribuido a la transición de fase de una trigonal (hexagonal) $R\bar{3}c$ a una ortorrómbica $Pnma$ (tipo- NaIO_3), como está reportada en los trabajos de Mukaide y Nakamura [94, 95]

Con los ajustes a cero presión (presión ambiente) se identifican 2 centros ópticos luminiscentes, centro β , centro tipo γ , como los que reporta la literatura [30, 33–35, 92] y un tercer centro no identificado hasta ahora de menor energía.

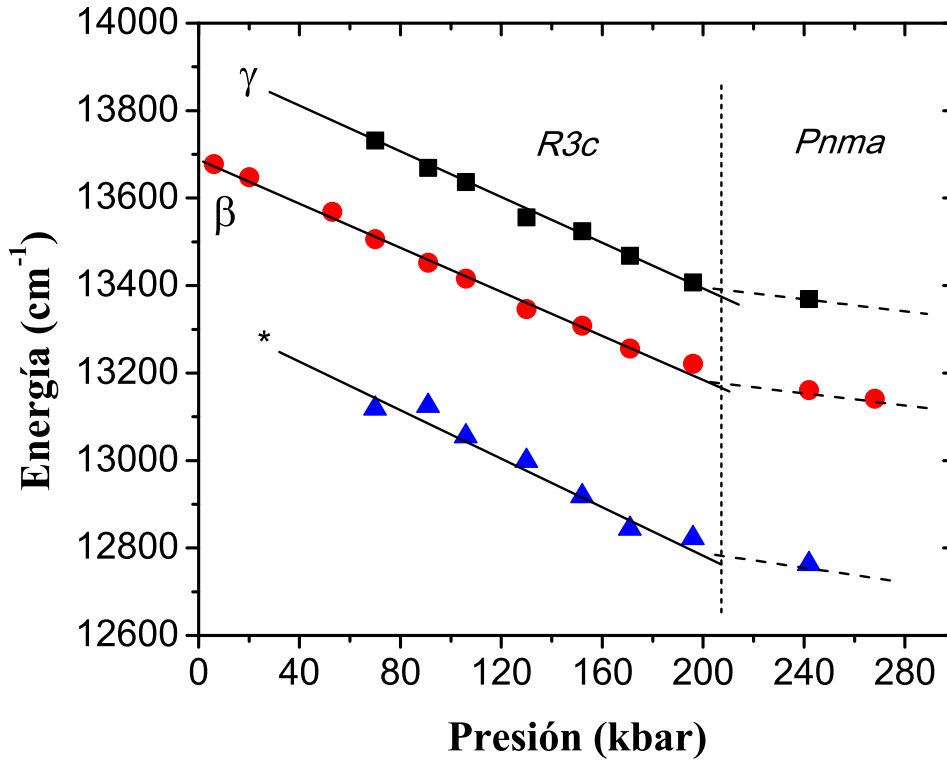


Figura 5.12: Desplazamiento de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ de los tres centros asignados en función de la presión. Se observa un comportamiento lineal y un cambio en la pendiente a 210 kbar.

De la figura 5.12, vemos que el corrimiento debido a la presión del centro asignado como β es lineal con una razón de $-2.50 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$. La extrapolación a presión cero conduce a una posición de la línea a presión ambiente de $13689 \text{ cm}^{-1} \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ que coincide con otros estudios [30, 35].

Apartir de 70 kbar, la función $E(P)$ para las líneas ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ muestra un comportamiento lineal de acuerdo a la relación $E(P) = E_0 + mP$ con ajustes en los parámetros de $E_0 = 13904 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ y pendiente $m = -2.55 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ para el pico con la energía más alta (centro γ), mientras que para el pico de la menor energía, los valores de ajuste son; $E_0 = 13337 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$ y $m = -2.71 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ (centro no identificado *).

En resumen, los ajustes lineales hasta una presión de 210 kbar, se muestran a continuación:

$$E_{\gamma}(\text{cm}^{-1}) = 13\,904 - 2.55 P$$

$$E_{\beta}(\text{cm}^{-1}) = 13\,689 - 2.50 P$$

$$E_*(\text{cm}^{-1}) = 13\,337 - 2.71 P$$

con P en unidades de kbar.

Por otra parte, el centro β es el único que se puede seguir desde baja presión hasta 200 kbar, este tiene una razón de cambio de $-2.50 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Este valor es casi 3.5 veces mayor a la razón de cambio del rubí, que es de $-0.757 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ($0.0365 \text{ nm}/\text{kbar}$) [97], con una linealidad hasta 200 kbar de acuerdo a estudios previos [98]. Esto indica que nuestro cristal tiene una resolución mayor que el rubí y podría ser un candidato como sensor óptico de presión hasta 200 kbar, con una resolución 3.5 mayor al rubí.

5.3. Espectroscopia óptica a bajas temperaturas

En esta sección se muestran los resultados de la espectroscopia de absorción y emisión a bajas temperaturas a presión ambiente. La figura 5.13 muestra los espectros de absorción y emisión a una temperatura de 15K, de la misma forma que a temperatura ambiente, se observan, para el espectro de absorción la banda ancha asociada a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (no se muestra la banda ancha de mayor energía), y para el espectro de emisión se observa la banda ancha característica asociada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Se destaca la definición de las bandas estrechas, que se magnifican a bajas temperaturas, en absorción asociadas a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ y en emisión asociadas a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

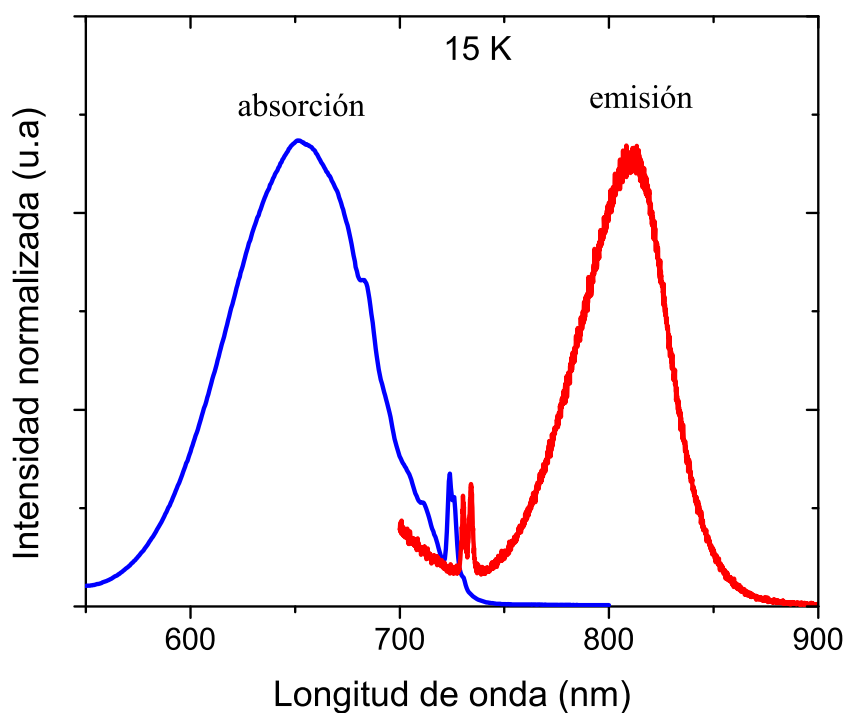


Figura 5.13: Espectro de absorción y emisión a baja temperatura asociados a las transiciones ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ y ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ en el cristal de niobato de litio.

La figura 5.14 muestra los espectros de absorción y emisión, de las líneas R a temperatura de 10 K. En el espectro de absorción se identifican los centros γ de bajo campo cristalino (LF) y de campo cristalino intermedio (IF) [26, 29]. La línea más intensa es la identificada como $\gamma(\text{LF})$. A mayor longitud de onda (menor energía), se nota también la existencia del centro β , con una intensidad muy pequeña en comparación a la intensidad de los centros γ . Por otro lado, en el espectro de emisión a baja temperatura de las líneas R, se identifican de manera clara, los centros α y β , muy intensos, con el centro α ligeramente mayor en intensidad.

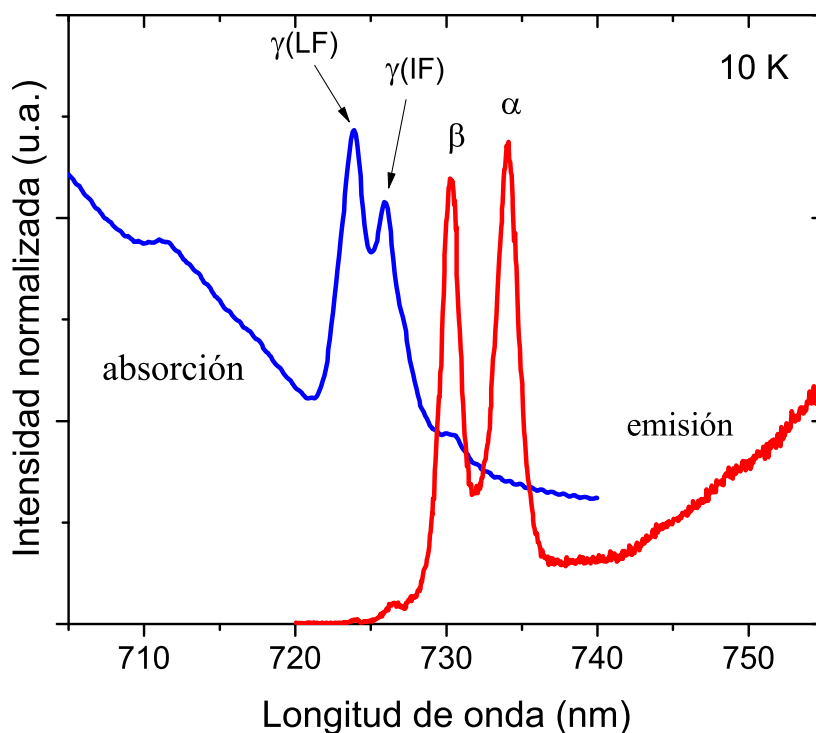


Figura 5.14: Espectro de absorción y emisión a baja temperatura de las líneas R, asociados a las transiciones ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ en el cristal de niobato de litio.

Los cuadros 5.2 y 5.3 muestran el resumen de la posición, energía y los centro ópticos encontrados en los espectros de absorción y emisión a bajas temperaturas del niobato de litio.

Posición (nm)	Energía (cm^{-1})	Centro	Campo	Sitio
724	13812	γ	LF (Bajo campo)	$Cr^{3+}(Li)$
726	13774	γ	IF (Campo intermedio)	$Cr^{3+}(Li)$
730	13699	β	HF (Campo alto)	$Cr^{3+}(Li)$

Cuadro 5.2: Resumen de los centros ópticos encontrados en el espectro de absorción a baja temperatura.

Posición (nm)	Energía (cm^{-1})	Centro	Campo	Sitio
730.4	13690	β	(Campo alto)	$Cr^{3+}(Li)$
734.6	13613	α	(Campo alto)	$Cr^{3+}(Li)$

Cuadro 5.3: Resumen de los centros ópticos encontrados en el espectro de emisión a baja temperatura.

5.4. Espectroscopia resuelta en tiempo y tiempos de vida en función de la presión

Gracias a la cámara ICCD es posible obtener el espectro completo de emisión en una secuencia de ventanas de tiempo, posterior a la excitación pulsada.

En la figura 5.15 se muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente y su evolución en el tiempo, a una presión de 20 kbar. De igual forma que en la espectroscopia de emisión a temperatura ambiente en función de la presión, se observa a esta presión que la banda ancha domina, pero es evidente la presencia de la banda estrecha, correspondiente a las líneas R de emisión. Como se mencionó antes, esta banda estrecha prácticamente tiene la misma intensidad que la banda ancha a esta presión de 20 kbar. Se observa que el decaimiento es más rápido para la banda ancha que para la banda estrecha. Es decir, el tiempo de vida es más rápido para la banda ancha que para la línea estrecha. Utilizando los mismos procedimientos de deconvolución que en la espectroscopia de emisión, se calcularon los tiempos de vidas (vidas medias) en función de la presión, para cada una de las componentes del espectro de emisión. Es decir el tiempo de vida para los tres centros ópticos en nuestro cristal.

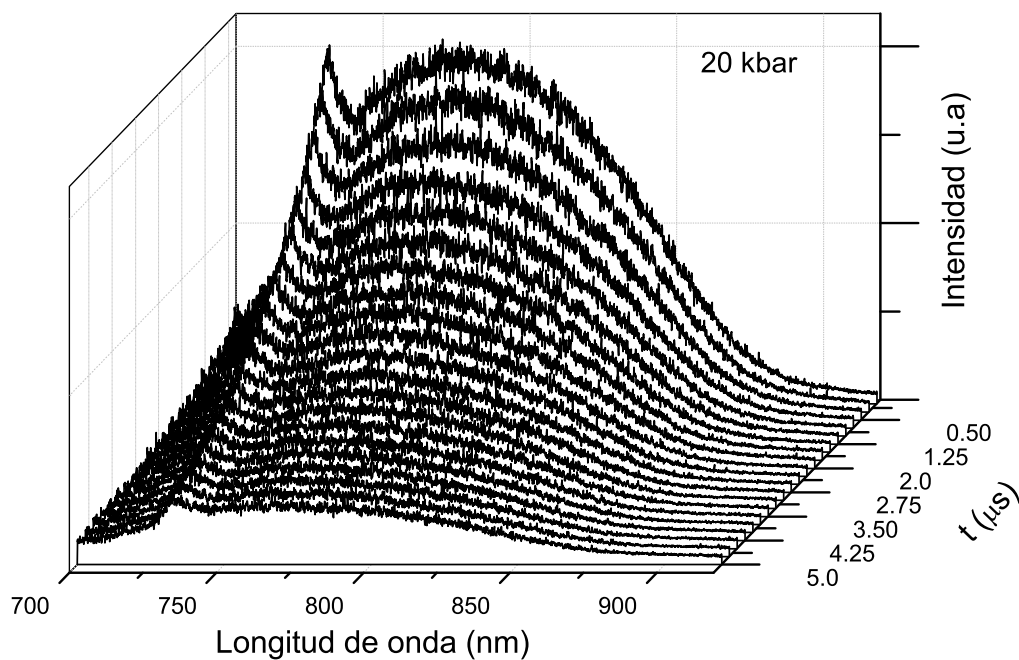


Figura 5.15: Espectro de emisión resuelta en tiempo de la banda de emisión a 20 kbar.

En la figura 5.16 se muestra el espectro de emisión y su evolución en el tiempo a una presión de 130 kbar, aquí la banda ancha ha desaparecido completamente y solo domina la banda estrecha. De igual forma que en la figura anterior y para todas las presiones se realizaron los mismos ajustes de tres lorentzianas y se calcularon sus tiempos de vida. Se observa que a esta presión el tiempo de decaimiento de la banda es más largo en comparación con la presión de 20 kbar. En general, se sigue con este comportamiento al aumentar la presión.

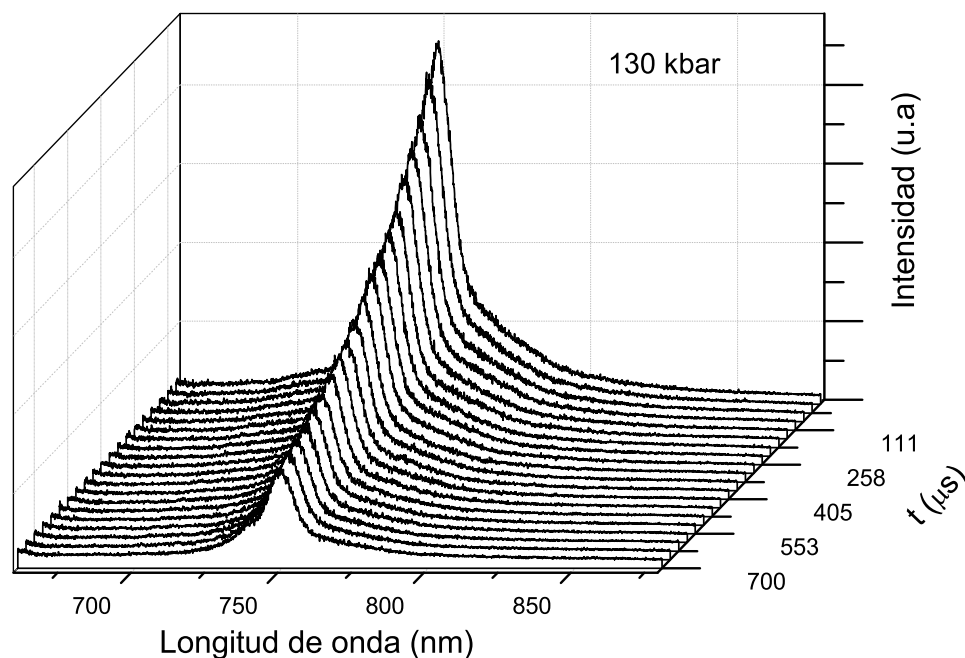


Figura 5.16: Espectroscopia resuelta en tiempo a 130 kbar.

De los resultados de la evolución en el tiempo, fue posible calcular los tiempos de vida de cada centro en función de la presión. En las figuras 5.17-5.19, se muestran los tiempos de vida y su evolución con la presión de los tres centros ópticos presentes en nuestra muestra cristalina. En la figura 5.17, se presentan los tiempos de vida del centro β al variar la presión, se observa que a baja presión, sus tiempos de vida son muy cortos, parecidos a los tiempos de vida de la banda ancha. A una presión de 2 kbar el tiempo de vida es de $3 \mu\text{s}$, al aumentar la presión a 70 kbar el tiempo de vida aumenta significativamente a $61 \mu\text{s}$. En tanto que a la máxima presión alcanzada experimentalmente, el tiempo de vida es ahora de 1.54 ms. Hubo un incremento de tres ordenes de magnitud, es decir, al incrementar la presión, los tiempos de vida aumentan considerablemente.

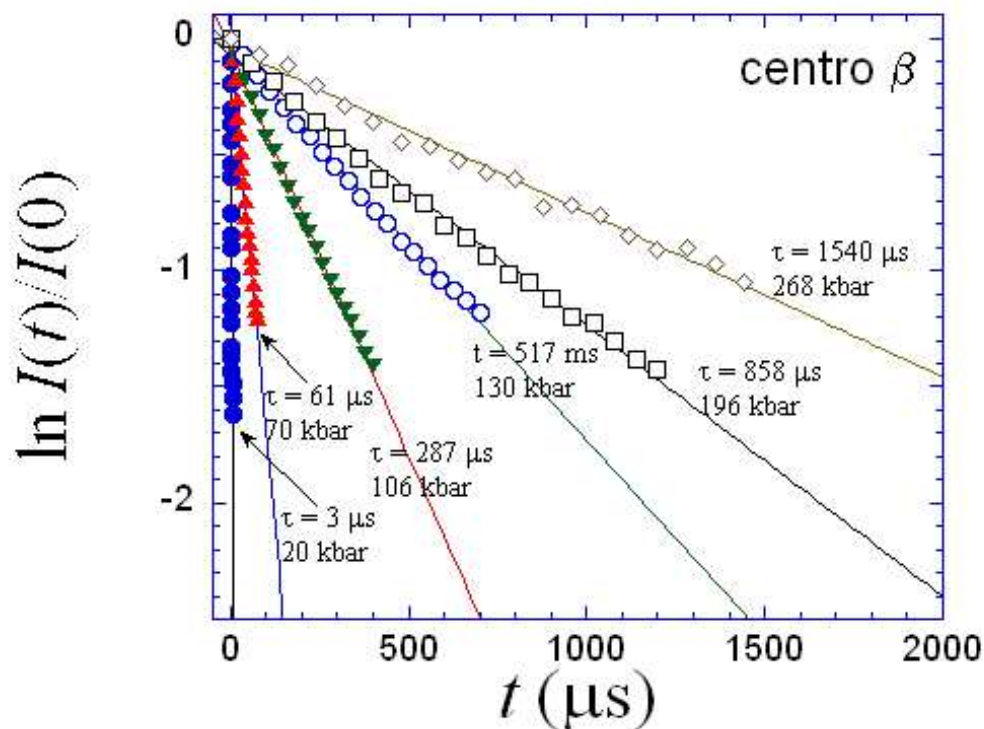


Figura 5.17: Tiempos de vida del centro óptico β en función de la presión.

En la figura 5.18 se presentan los tiempos de vida asignados al centro γ en función de la presión. Puede observarse que al igual que el centro β , a baja presión, sus tiempos de vida son muy cortos. Este centro se empieza a observar a partir de los 70 kbar, para esta presión su tiempo de vida es de $48 \mu s$. Al aumentar la presión, sus tiempos de vida aumentan significativamente, a la presión de 196 kbar, su tiempo de vida es de $757 \mu s$, este centro fue posible seguirlo hasta la presión 242 kbar, obteniendo un valor del tiempo de vida parecido al de 196 kbar, de $720 \mu s$. El cambio en este centro es menos radical que para el centro β .

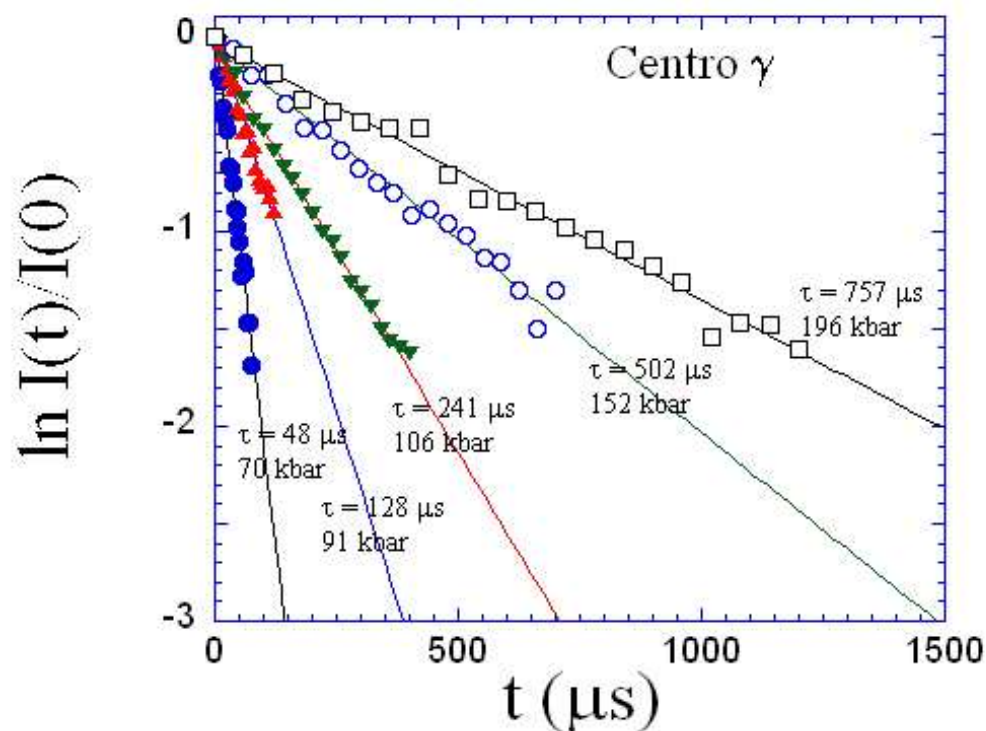


Figura 5.18: Tiempos de vida del centro óptico γ en función de la presión.

La figura 5.19 muestra los tiempos de vida para el tercer centro en función de la presión. De igual forma que los centros anteriores, β y γ , el tiempo de vida inicia con un tiempo corto, de $64 \mu\text{s}$ a 70 kbar y se incrementa al aumentar la presión, en la figura observamos que el tiempo de vida aumenta a $857 \mu\text{s}$ a una presión de 196 kbar, y hasta $1470 \mu\text{s}$ a 242 kbar de presión (cuadro 5.4). En este centro, ha habido un cambio de orden y medio de magnitud.

En el cuadro 5.4 se muestran los tiempos de vida en función de la presión para los tres centros ópticos encontrados en nuestra muestra cristalina de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ codopado con W^{4+} . Se observa que la variación de los tiempos de vida con la presión son diferentes. El seguimiento de los tiempos de vida para dos centros, el centro γ y el centro no identificado, fue posible a partir de los 70 kbar de presión.

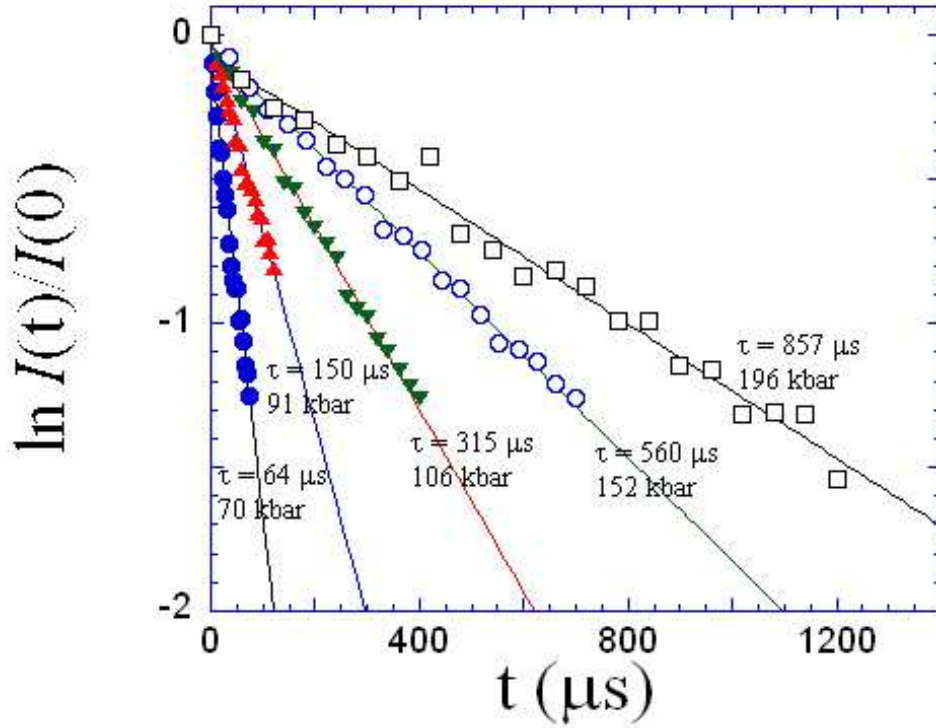


Figura 5.19: Tiempos de vida del tercer centro óptico en función de la presión.

La observación de la línea del centro β como una característica principal del espectro de emisión a altas presiones es relevante. Esto sugiere que al codopar el niobato de litio con Cr^{3+} y W^{4+} favorece la formación del centro β , Cr_{Li}^{3+} distorsionado, en lugar de los centros α y γ ambos observados como características principales en el espectro de emisión a altas presiones del niobato de litio dopado con Cr^{3+} y codopado con Mg en otros trabajos [26, 30]. También contrasta con el cristal casi estequiométrico de niobato de litio dopado con Cr^{3+} y codopado con Mg , donde la línea del centro δ Cr_{Nb}^{3+} es la característica principal del espectro de emisión a altas presiones [26].

En general, codopar el niobato de litio Cr^{3+} con W^{4+} nos permite investigar la dependencia del centro β con la alta presión en detalle hasta una presión por encima de la transición de fase estructural a 210 kbar [64]. Además este estudio revela la presencia de una línea no

Presión (kbar)	τ_γ (μs)	τ_β (μs)	τ_* (μs)
6		2.1 ± 0.1	
20		3.1 ± 0.1	
53		10.8 ± 0.2	
70	48 ± 1	61 ± 1	64 ± 2
91	128 ± 4	145 ± 2	150 ± 4
106	241 ± 4	287 ± 4	315 ± 5
130	435 ± 9	517 ± 9	479 ± 9
152	502 ± 16	592 ± 8	560 ± 8
171	650 ± 16	806 ± 10	781 ± 13
196	757 ± 21	858 ± 14	857 ± 25
242	720 ± 30	1110 ± 20	1470 ± 190
268		1540 ± 64	

Cuadro 5.4: Resumen de los tiempos de vida en función de la presión de los tres centros ópticos del cristal de niobato de litio.

identificada de Cr^{3+} , su naturaleza estructural no se puede develar de los actuales métodos ópticos. Esta nueva línea corresponde a un diferente centro de Cr^{3+} , probablemente a un centro de *Li*-distorsionado. Como se muestra claramente por su intensidad dependiente del tiempo, cuyos tiempos de vida y su correspondiente variación con la presión es diferente en relación a las otras dos líneas, centros β y γ (figuras 5.17-5.19).

El punto importante concerniente a la presencia de Cr^{3+} y W^{4+} como codopantes es que el centro β para el Cr^{3+} aparece como característica dominante en ambos espectros de emisión a baja temperatura y a condiciones ambiente. Aunque el centro γ es detectado como la mayor característica en los espectros de absorción a baja temperatura, este no es observado en los espectros de emisión a baja temperatura, donde los principales picos de emisión corresponden a los centros α y β (figura 5.14).

5.5. Variación de los centros ópticos con la presión

Definimos la separación entre los estados 2E y 4T_2 a presión P (las líneas cero fonón asociadas con esos estados) como:

$$\Delta E_P = \Delta E_0 + [\Delta(^4T_2) - \Delta(^2E)] P \quad (5.4)$$

donde $\Delta E_0 = E_0(^4T_2) - E_0(^2E) = -230 \text{ cm}^{-1}$ es la separación de los estados 2E y 4T_2 a presión ambiente del centro γ [34]. El segundo término de la ecuación 5.4 es:

$$\Delta(^4T_2) - \Delta(^2E) = 13.0 - (-2.55) = 15.55 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$$

con $\Delta(^4T_2) = 13.0 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ y $\Delta(^2E) = -2.55 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$, que fueron calculados en la sección 5.2.1. El anterior término es la razón de presión de la separación de energías, sobre el supuesto de que la línea cero-fonon y la banda máxima lateral fonon del estado 4T_2 tienen la misma dependencia en la presión, como se ha demostrado en otros trabajos de Cr^{3+} en fluoruros [99]. Así la ecuación 5.4 para el centro γ se reescribe como:

$$\Delta E_{P\gamma} = -230 + 15.55P \quad (5.5)$$

De esta expresión, se puede concluir que el cruzamiento, llamado *crossover* como primer estado excitado $^4T_2 \leftrightarrow ^2E$ del centro γ , se lleva a cabo a una presión de 15 kbar y que la brecha de energía, el gap ΔE_P es cercano a 2900 cm^{-1} al pasar de presión cero (ambiente) a 200 kbar. De esta forma el espectro de emisión fotoluminiscente a presión ambiente consiste de solo una banda ancha asociada con la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ y con $\Delta E_P = \Delta E_0$. El espectro de emisión a baja temperatura (fig. 5.14) confirma este comportamiento ya que no hay línea asociada con el centro γ . Sin embargo las líneas R de esos centros se observan claramente en el espectro de absorción.

Como se ha demostrado en otros trabajos [99, 100], la razón por la cual coexisten la banda ancha 4T_2 y la banda estrecha 2E arriba de la presión de cruce de 15 kbar (fig. 5.7) se debe a la alta probabilidad de transición de la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ ($\approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) con respecto a la transición parcialmente prohibida de espín $^2E \rightarrow ^4A_2$ ($\approx 10^3 \text{ s}^{-1}$). Dado que la población de ambos estados excitados está en equilibrio térmico, la banda ancha puede ser observada aun muy por encima de la presión de cruce (55 kbar).

Por otro lado, de acuerdo a Kaminska [26], la brecha de energía entre los estados 2E y 4T_2 para el centro β a presión ambiente es de $\Delta E_0 = -20 \text{ cm}^{-1}$. Así, utilizando también los resultados de la sección 5.2.1 para el centro β , la ecuación 5.4 se reescribe para este centro como:

$$\Delta E_{P\beta} = -20 + 15.5P. \quad (5.6)$$

Para una presión de 6 kbar se obtiene $\Delta E_P = 73 \text{ cm}^{-1}$, por lo tanto el cruce de los estados excitados se llevó a cabo en β a menor presión (1.3 kbar). Este centro es de alto campo cristalino, el primer estado excitado es 2E , desde el cual la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ se alcanza por arriba de 1.3 kbar. Sin embargo esta estimación implica que el espectro de emisión a presión ambiente para el centro β a baja temperatura debería solo de estar constituido por una banda ancha 4T_2 sin la emisión de las líneas R, desde el estado excitado. Sin embargo esto es contrario a las observaciones de la figuras 5.13 y 5.14. La presencia de la línea R del centro β indica que la energía de la ZPL del estado 4T_2 para este centro debe ser más alta que la energía de las líneas R. En acuerdo al modelo dado en otros lugares [34]. Así que el centro β es un centro de alto campo con 2E como el estado excitado de más baja energía a presión ambiente.

La banda ancha de emisión, principalmente relacionada al centro γ , permanece en el espectro de emisión desde presión ambiente hasta cerca de los 91 kbar. Coexiste con la banda estrecha del centro β , el cruzamiento (crossover) para el centro γ toma lugar a presiones relativamente bajas (15 kbar). Esta coexistencia se puede evitar a muy baja temperatura (4-10 K) donde la banda ancha o banda estrecha puede ser detectada dependiendo de la presión aplicada abajo o arriba de la presión de cruce.

Para presiones arriba de los 70 kbar, dos líneas estrechas localizados a 13732 y 13118 cm^{-1} aparecen en el espectro de emisión a temperatura ambiente, como se mencionó arriba, están asociados con la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ de los centros γ y el otro un centro no bien identificado del Cr^{3+} , respectivamente. Kaminska [26] reporta $\Delta E_0 = -230 \text{ cm}^{-1}$ para el centro γ en acuerdo a los resultados en otros trabajos [34]. A esta presión, la brecha de energía ${}^2E - {}^4T_2$ para el centro γ es de acuerdo a la ecuación 5.5, $\Delta E_P = 855 \text{ cm}^{-1}$, y así el cruce del estado excitado ha ocurrido antes. Una banda ancha de emisión toma lugar por acoplamiento térmico entre esos estados. Las bandas estrechas crecen a expensas de la banda ancha y casi desaparece a 90 kbar. El desplazamiento en presión de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (centro γ) es de $-2.55 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, este valor es ligeramente mayor que el de $-2.35 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ reportado a 4 K por Basun y colaboradores [34].

Finalmente, el ajuste para los datos de menor energía (centro no identificado) indican una pendiente de $-2.71 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, cuya ordenada al origen indica una posición a presión ambiente de 13337 cm^{-1} , esta nunca ha sido reportada antes. De hecho constituye la línea R de Cr^{3+} de más baja energía jamás reportada en el niobato de litio.

Regresando a la figura 5.12, se observa que a la presión de 210 kbar ocurre un cambio drástico en la pendiente de las tres líneas R. Esto significa que este efecto no está asociado

a un solo centro en particular de Cr^{3+} pues se produce a la misma presión, pero un efecto en la red que nosotros asociamos con una transición de fase estructural en el niobato de litio que ha sido bien caracterizado por experimentos de DRX [94], y confirmado por métodos de DFT [95], de una estructura hexagonal $R3c$ a un ortorrómbico $Pnma$ (tipo- $NaIO_3$). Esta interpretación está en acorde con la transición de fase reportada a 250 kbar en los cristales de niobato de litio casi congruentes [94, 95] y confirmado teóricamente a una presión de 187 kbar por Dan-Dan [101]. Aunque la transición de fase inducida por presión depende de la razón $[Li]/[Nb]$ de los cristales congruentes [102]. Nuestra presión de transición medida es consistente con los cristales de niobato de litio congruente empleados en el presente trabajo doctoral. Además la falta de hidrostaticidad en el medio transmisor de presión en este intervalo de presiones puede reducir la presión en la transición de fase [94].

5.6. Variación de los parámetros de Racah con la presión

La ecuación 2.47 provee una relación entre la posición del máximo de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ en energía, los parámetros de Racah y Dq a una presión P como:

$$E_P({}^2E) = 25.30B_P - 1.8B_P^2/Dq_P \quad (5.7)$$

sobre el hecho de que $C/B = C_P/B_P = 5.7$ es constante [73]. Tomando el valor experimental $Dq = 1517 \text{ cm}^{-1}$, el parámetro de campo cristalino a presión de 200 kbar es: $Dq_{200kbar} = Dq + \Delta Dq$; con $\Delta Dq = 1.3 \Delta P = 260 \text{ cm}^{-1}$, con este valor obtenemos $Dq_{200kbar} = 1777 \text{ cm}^{-1}$, ahora del ajuste lineal para el centro γ de la figura 5.12, obtenemos a 200 kbar, $E_{200kbar}({}^2E) = 13394 \text{ cm}^{-1}$. De esta forma podemos calcular los parámetros de Racah, para el centro γ de la ecuación 5.7, resultando $B_{200kbar} = 541 \text{ cm}^{-1}$ y $C_{200kbar} = 3074 \text{ cm}^{-1}$ a una presión de 200 kbar, esto significa que ha habido una reducción de $\Delta B_P = -23 \text{ cm}^{-1}$, y $\Delta C_P = -132 \text{ cm}^{-1}$, en relación a los parámetros de Racah a presión ambiente (sección 5.1). Por lo tanto, la aplicación de presión en el cristal de $LiNbO_3:Cr^{3+};W^{4+}$ reduce la distancia $Cr-O$ y está de acuerdo con el aumento de Dq y el decremento de los parámetros de Rach B y C .

Cuando los parámetros B y C son desconocidos para un centro de Cr^{3+} dado, como el centro β , debido a que el espectro de absorción asociado se traslapa con las asociadas a otros centros, es posible estimarlos a partir de la dependencia con la presión de la correspondiente línea 2E a través de la ecuación 5.7. Tomando $C_P/B_P = 5.7$ y $Dq_0 = 1517 \text{ cm}^{-1}$, se obtiene para el centro β a presión ambiente (ec. 2.46), $B_0 = 556 \text{ cm}^{-1}$ y $Dq_{\beta 0}/B_{\beta 0} = 2.7$. Utilizando

el valor $E_0(^2E) = 13904 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 5.12); y a una presión de 200 kbar, de igual forma obtenemos $B_{\beta 200\text{kbar}} = 533 \text{ cm}^{-1}$ usando $E_{\beta 200\text{kbar}}(^2E) = 13189 \text{ cm}^{-1}$ y $Dq_{\beta 200\text{kbar}} = 1777 \text{ cm}^{-1}$. El cuadro 5.5 muestra alguno de los resultados reelevantes relativo a los parámetros espectroscópicos y estructurales a presión ambiente y a 200 kbar.

Parámetros	Presión ambiente	200 kbar	cambio (%)
V/V_0	1	0.88	-12
$(V/V_0)^{1/3}$	1	0.96	-4.0
R/R_0	1	0.96	- 4.0
10 Dq	15170 cm^{-1}	17770 cm^{-1}	17
B_γ	564 cm^{-1}	541 cm^{-1}	-4.1
C_γ	3206 cm^{-1}	3074 cm^{-1}	-4.1
B_β	556 cm^{-1}	533 cm^{-1}	-4.1
C_β	3156 cm^{-1}	3027 cm^{-1}	-4.1
Dq/B_β	2.70	3.30	22
$\Delta E_P(\gamma)$	-230 cm^{-1}	2830 cm^{-1}	1300

Cuadro 5.5: Parámetros estructurales y espectroscopicos del $LiNbO_3 : Cr^{3+}; W^{4+}$ a presión ambiente y a 200 kbar.

Finalmente, Yang y colaboradores [73] realizaron cálculos de primeros principios sobre la energía de transición del centro β en $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ en un intervalo de presiones de 56 a 136 kbar. En este estudio el cálculo del corrimiento con la presión del estado $E(^2E)$ es de $-3.1 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, en acuerdo con nuestros presentes resultados. Aunque la razón de cambio es ligeramente más alto que los resultados experimentales, posiblemente debido a las limitaciones del método y a los cálculos a temperatura de cero kelvin.

Un hecho importante en la presente investigación, está sobre la base de tomar el cambio de presión de $+12.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ en los experimentos de emisión de la banda ancha $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ entre 0 y 55 kbar y una razón de cambio de $+13.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ de la banda ancha $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ del espectro de absorción, podemos obtener de esto el exponente nk de la ley de

potencia en la dependencia de R del parámetro de campo cristalino Dq (ecuaciones 2.38 y 2.39), dado que las razones de cambio en absorción y en emisión son similares, es posible sustituir la variación de $10Dq$, es decir sustituir la variación de la banda 4T_2 de absorción por la variación de la correspondiente 4T_2 de la emisión, como ocurre con los fluoruros, cuyos cambios en presión son similares en ambos sistemas [99, 100].

Utilizando entonces los valores de la razón de cambio de la energía con la presión, $\frac{dDq}{dP}$, Dq y K_0 de la ecuación 2.39, se obtiene el valor $nk= 3.44$, este valor es muy cercano al dado en otro trabajo [70]. Este valor obtenido implica que el enlace $Cr-O$ es menos compresible que las distancias promedio interatómicas, $V^{1/3}$ en el niobato de litio. Es decir, el octaedro CrO_6 sufre menos compresión que la red de niobato de litio. Tomando el hecho de que el parámetro de campo cristalino $10Dq$ depende de R como $10Dq \approx R^{-5}$, se obtiene que $k = 0.69$, indicando que el enlace $Cr-O$ decrece con la presión, esta reducción relativa es de alrededor del 45 % de la compresión del parámetro de red, es decir, el módulo de bulk del niobato de litio y el modulo de bulk local de CrO_6 , son 1340 y 1942 kbar, respectivamente.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se logró reiniciar el funcionamiento del horno de crecimiento de cristales del Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.
- Se logró el crecimiento de monocristales congruentes de $LiNbO_3:Cr^{3+}$ codopados con W^{4+} a través de la técnica de Czochralski.
- Como un hecho novedoso, se realizó la espectroscopia de absorción a altas presiones por primera vez para este cristal codopado con Cr^{3+} y W^{4+} , se alcanzaron presiones cercanas a los 250 kbar. Se logró el seguimiento de la banda ancha de menor energía ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y se calculó el parámetro de campo cristalino $10 Dq$ en función de la presión.
- Se dió seguimiento a la banda ancha de emisión en función de la presión. Se obtuvo un valor de $+12.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, valor muy similar al encontrado en las experiencias de absorción que fue de $+13.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$. Este valor está en acorde a lo encontrado en otros trabajos como el de Kaminska que reporta $+13.5 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ para niobato de litio dopado con Cr y $+11.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ codopado con MgO [26].
- En los espectros de emisión se identificaron tres centros ópticos, identificadas como centro β , centro γ y un posible centro desconocido.
- Se muestra que los cristales congruentes de $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ codopados con W^{4+} favorece la incorporación de Cr^{3+} en sitio de Li^+ principalmente en centro β y γ con alguna cantidad del centro α . En contraste con otras muestras codopadas con Mg^{2+} en lugar de W^{4+} que aparece en la literatura.

- Se establece una correlación entre los parámetros de campo cristalino derivados del espectro de absorción y los datos estructurales a través de la ecuación de estado del $LiNbO_3$. Estas correlaciones nos permiten demostrar que:
 - a) la aplicación de presión hidrostática desde presión ambiente hasta 280 kbar sobre el $LiNbO_3: Cr^{3+}$ codopado con W^{4+} , reduce, casi de forma lineal a una pequeña fracción, la distancia $Cr-O$, $\Delta \approx 0.96 R_0$, lo cual significa el 4 % de reducción de la distancia interatómica de la red.
 - b) La ley de potencia relacionada a la intensidad de campo cristalino depende sobre L como $Dq \approx L^{-3.4}$. Esta ley de potencia fue posible gracias a las mediciones precisas de la banda de absorción 4T_2 en un amplio intervalo de presiones. En este trabajo también se muestra que la presión incrementa progresivamente la separación en energía de los estados 2E y 4T_2 produciendo cambios drásticos sobre los espectros de emisión, desde el cual podemos conocer que centros de Cr^{3+} emiten todavía a altas presiones. En particular se muestra que al rededor de 70 kbar la fotoluminiscencia cambia desde una banda ancha de emisión originada desde el estado excitado 4T_2 a una línea estrecha de emisión desde el estado excitado 2E . Esta transformación nos permite identificar diferentes centros de Cr^{3+} (β y γ) formados en el cristal a través de sus características líneas R, la posición de la cual es muy sensible a pequeñas distorsiones o perturbaciones del octaedro CrO_6 . Además de los centros β y γ , otro posible centro fotoluminiscente desconocido se dio a conocer a alta presión. Curiosamente, este centro no identificado, se emite desde más baja energía jamás observado en $LiNbO_3: Cr^{3+}$. La ausencia del centro α en la fotoluminiscencia (observado en absorción) indica una poca concentración de Cr^{3+} .
- Se calcularon los valores de los parámetros de Racah para los centros β y γ en función de la presión, particularmente a 200 kbar.
- Este cristal tiene una resolución 3.5 veces mayor al rubí, por lo que puede ser candidato como sensor óptico de presión a presiones menores a 200 kbar.
- Finalmente, se han deducido desde las correlaciones estructurales utilizando sondas espectroscópicas locales sensibles al entorno del Cr^{3+} , la compresibilidad local del octaedro CrO_6 de K_0 (local) = $K_0/k = 1942$ kbar, que es un valor mucho más alto que el módulo de bulk ($K_0 = 1340$ kbar). Estos resultados nos han permitido conocer la variación del parámetro de campo cristalino Dq , los parámetros de Racah B y

C con la presión y la distancia $Cr-O$ que es importante para el estudio del efecto nefelauxético.

Apéndice A

Contribución y desarrollo científico

La contribución y el desarrollo científico relativos a este trabajo doctoral se resumen en los siguientes puntos:

- Un artículo de investigación *Photoluminescence study LiNbO₃ : Cr³⁺;W⁴⁺ at high pressure. Pressure dependence of spectroscopic parameters and local structure of Cr³⁺* en Opt. Mater, 60, 94-100 (2016).
- Presentación del trabajo *High-pressure photoluminescence spectroscopy of LiNbO₃ : Cr³⁺;W⁴⁺. Pressure dependence of spectroscopic parameters and local structure of Cr³⁺* en el IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, septiembre 2016.
- Estancia de investigación en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria, junio-diciembre de 2014.
- Plática en el Seminario CITIMAC del Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Cantabria, julio de 2014.

Bibliografía

- [1] Ballman, *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 112 (1965).
- [2] S. A. Fedulov et al. *Kristallografiya* 10, 268 (1965).
- [3] L. Arizmendi, *Phys. Status Solidi A* 201, 253-283 (2004).
- [4] A. Kaminska, A. Suchocki, S. Kobayakov, L. Arizmendi, M. Potemski, F. J. Teran, *Physical Review B* 76, 144117 (2007).
- [5] R.S. Weis and T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A* 37, 191-203 (1985).
- [6] K. K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, INSPEC, London, U.K. (2002).
- [7] T. Volk, M. Wöhlecke, *Lithium Niobate: Defects, photorefraction and Ferroelectric Switching*, Springer (2008).
- [8] Han et al. *Chemical Physics Letters* 364, 323-327 (2002).
- [9] F. M. Dala Rosa de Oliveira, I. Chiamenti, J. L. Fabris, M. Muller, *Latin America Optics and Photonics Conference (LAOP)* (2014).
- [10] M. Y. Salloum, O. S. Grunsky, A. A. Manshina, A. S. Tveryanovich and Yu. S. Tveryanovich, *Russ. Chem. Bull., Int.Ed.*, Vol. 58, No. 11, November, 2229 (2009).
- [11] <https://webofknowledge.com/>
- [12] M. Sumets, A. Kostyuchenko, V. Ievlev, S. Kannykin, V. Dybov, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 26, 4250-4256 (2015).
- [13] M. Stock, S. Dunn, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 58, no. 9, 1988 (2011).

- [14] A. J. Waddie, A. Dzipalski, I. Thurston, M. Moutrie, M. R. Taghizadeh, *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 16, NO. 14, 5603 (2016)
- [15] Wan-Ying Du, Zi-Bo Zhang, Jia-Qi Xu, Wing-Han Wong, Dao-Yin Yu, Edwin Yue-Bun Pun, De-Long Zhang, *Opt. Mater Express*, 6, 8, 2593 (2016).
- [16] Yannan Qian, Zhongxiang Xie, Rui Wang, Haiyan Zhang, Qibai Wu, *Optics & Laser Technology* 74 173-177 (2015).
- [17] Ryotaro Inoue, Shusuke Takahashi, Yuuki Kitanaka, Takeshi Oguchi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayam, *Phys. Status Solidi A* 212, 12, 2968-2974 (2015).
- [18] M.C. Maldonado-Orozco, M.T. Ochoa-Lara, J.E. Sosa-Márquez, S.F. Olive-Méndez, F. Espinosa-Magaña, *Ceramics International* 41, 14886-14889 (2015).
- [19] Qing Yang, Shangpeng Sun, Rui Han, Wenxia Sima and Tong Liu, *AIP Advances* 5, 107130 (2015).
- [20] Xun Wang, Wenbo Yan, Lixia Zhang, Lihong Shi, Hongjian Chen, Yuwei Zhang, Meng Wu, and Peijie Zhang, *Opt. Mater Express*, 5, 10, 2240-2245 (2015).
- [21] G. G. Demirkhanyan, E. P. Kokanyan, H. G. Demirkhanyan, D. Sardar, M. Aillerie, *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciens)* Vol. 51, 1, 28-34 (2016).
- [22] Zhang Liang, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao, *Sensors and Actuators A* 238, 215-219 (2016).
- [23] MRH. Sarker, H. Karim, R. Martinez, N. Love, YR. Lin, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 16, 15, 5883-5888 (2016).
- [24] T.P.J. Han, F. Jaque, V. Bermúdez, E. Diéguez, *Chemical Physics Letters* 369, 519-524 (2003).
- [25] Y. Zhang, Y.H. Xu, M.H. Li, Y.Q. Zhao, *Journal of Crystal Growth* 233, 537-540 (2001).
- [26] A. Kaminska, A. Suchoki, L. Arizmendi, D. Callejo, F. Jaque and M. Grinberg, *Phys. Rev. B* 62, 10802 (2000).
- [27] Camarillo, Tocho, García-Solé, *Phys. Rev. B* 45, 4600 (1992).

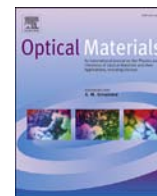
- [28] G. M. Salley, S. A. Basun, G.F. Imbusch, A. A. Kaplyanskii, S. Kapphan, R. S. Meltzer, U. Happek. *Journal of Luminescence* 83-84, 423-427 (1999).
- [29] F. Lhommé, *Eur. Phys. J. AP* 20, 29-40 (2002).
- [30] A. Kaminska, García-Solé, *Physical Review B*, Vol. 60, num. 11 (1999).
- [31] G.A. Torchia et al. *Journal of luminescence* 92, 317-322 (2001).
- [32] J. M. Almeida, A. P. Leite, R. M. De La Rue, C. N. Ironside, J. Amin, M. Hempstead, J. S. Wilkinson, *OSA TOPS, Advanced Solid-State Lasers*, 478 (1996).
- [33] P.I. Macfarlane et al. *J. Phys. Condens. Matter* 7, 9643 (1995).
- [34] S. A. Basun, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, V. Dierolf, T. Troester, S.E. Kapphan, K. Polgar, *Appl. Phys. B* 73, 453-461 (2001).
- [35] V. Dierolf, A.A. Kaplyanskii, S. Kapphan, A.B. Kutsenko, *Radiation effects and Defects in Solids*, Vol. 155, 241-246 (2001).
- [36] J. Diaz-Caro, J. Garcia-Sole, J. L. Martinez, B. Henderson, F. Jaque, T. P. J. Han, *Opt. Mater*, 10, 69 (1998).
- [37] F. Jaque, J. García-Solé, E. Camarillo, F. J. López, H. Murrieta, J. Hernández A., *Phys. Rev. B* 43, 5432 (1993).
- [38] J. Diaz-Caro, J. Garcia-Sole, H. Murrieta, F. Jaque, *Journal of Luminescence* 72-74, 177-178 (1997).
- [39] J. Díaz-Caro, J. García-Solé, D. Bravo, J. A. Sanz-García, F. J. López and F. Jaque, *Phys. Rev. B* 54, 13042 (1996).
- [40] V. Grachev and G. Malovichko, *Phys. Rev. B* 62, 7779 (2000).
- [41] *Materia a alta presión fundamentos y aplicaciones*, J. M. Menéndez, F. Aguado, R. Valiente y J. M. Recio (coordinadores), Ediciones de la Universidad de Oviedo, (2011).
- [42] J. A. H. da Jornada, S. Block, F. A. Mauer, G. J. Piermarini, *J. Appl. Phys.* 57, 842 (1985).
- [43] M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cussó, J. A. Barreda-Argüeso, J. González, R. Valiente, F. Rodríguez, *Opt. Mater Express*, 5, 5, 1168 (2015).

- [44] U. R. Rodríguez-Medoza, A. Ródenas, D. Jaque, I. R. Martín, F. Lahoz, V. Lavín, *High Pressure Research*, Vol. 26, 4, 341-344 (2006).
- [45] W. Gryk, B. Kuklinski, M. Grinberg, M. Malinowski, *Journal of Alloys and Compounds*, 230-234 (2004).
- [46] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, M. Malinowski, *Photonics Letters of Poland*, Vol. 3 (2), 67-69 (2011).
- [47] M.R. Tejerina, K. Pereira da Silva, A.R. Goñi, G.A. Torchia, *Opt. Mater*, 36, 581-583 (2013).
- [48] Q. Wang, C. Liu, Y. Gao, Y. Ma, Y. Han, C. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 106, 132902 (2015).
- [49] M. A. Sánchez-Alejo, F. Rodríguez, J. A. Barreda-Argüeso, I. Camarillo, C. Flores, H. Murrieta S., J. M. Hernández, F. Jaque and E. Camarillo, *Opt. Mater*, 60, 94-100 (2016).
- [50] J. A. Barreda-Argüeso, F. Aguado, J. González, R. Valiente, L. Nataf, M. N. Sanz-Ortiz, F. Rodríguez, *J. Phys. Chem. C*, 18788-18793 (2016).
- [51] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, M. Wöhlecke, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2801 (1997).
- [52] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25, 925 (1969).
- [53] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, and A. Räuber, *Appl. Phys.* 12, 355 (1977).
- [54] Y. Yang, D. Psaltis, M. Luennemann, D. Berben, U. Hartwig and K. Buse, *J. Opt. Soc. Am. B* 20, 1491 (2003).
- [55] Y. Li, *J. Phys. Condens. Matter* 7, 4075 (1995).
- [56] A. M. Glass, *J. Chem. Phys.* 50, 1501 (1969).
- [57] J. García Solé, L. Bausá, D. Jaque; *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; John Wiley and Sons, Ltd, (2005).
- [58] M. A. Sánchez-Alejo, *Tesis de Maestria*, Universidad Nacional Autónoma de México, (2011).
- [59] C. Ballhausen; *Introduction to Ligand Field Theory*; Mc Graw Hill; (1962).

- [60] B. Henderson, R. H. Bartram; *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials*; Cambridge University Press, (2000).
- [61] Ira N. Levine; *Química cuántica*; Quinta edición; Prentice Hall; Madrid, (2001).
- [62] B. Di Bartolo; *Optical Interactions in Solids*; John Wiley and Sons, INC, (1968).
- [63] B. Henderson, G. F. Imbush; *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Clarendon Press Oxford (1989).
- [64] M. Ramirez, L. Bausa, S. W. Biernacki, A. Kaminska, A. Suchocki and M. Grinberg, *Physical Review B* 72, 224104 (2005).
- [65] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura; *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; Ed. Academic Press (1970).
- [66] B. Di Bartolo; *Optical Interactions in Solids*; John Wiley and Sons, Inc., New York, (1968).
- [67] M. Fox; *Optical Properties of Solids*; Oxford University Press, (2001).
- [68] Y. R. Shen and K. L. Bray, *Physical Review B* 56, 10882 (1997).
- [69] K. Syassen, *High pressure Research*, Vol. 28, No. 2, 75-126, (2008).
- [70] M. Grinberg, A. Suchocki, *Journal of Luminiscence* 125, 97-103 (2007).
- [71] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, second edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1985).
- [72] V. G. Tyuterev, N. Vast, *Computacional Materials Science* 38, 350-353 (2006).
- [73] Kuo Yang, Yong Song and Jian Tang, *Modern Physics Letters B*, Vol. 25, No. 17 1503-1510 (2011).
- [74] S.W. Biernacki, A. Kaminska, A. Suchocki, L. Arizmendi, *Appl. Phys. Lett.* 81, 350-353 (2002).
- [75] Yanqing Zheng, Erwei Shi, Zhiping Lu, Suxian Cui, Shaohua Wang, Weizhuo Zhong, *Journal of Crystal Growth* 275, e895-e898 (2005)
- [76] C.D. Brandle, *Journal of Crystal Growth* 264, 593-604 (2004).

- [77] Gonzalez-Luna, F. Abella, E. Dieguez y L. Arizmendi, *Anales de Química*, vol. 87, 509-512 (1991).
- [78] T. Tsukada, K. Kakinoki, M. Hozawa, N. Imaishi, K. Shimamura, T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* 180, 543-550 (1997).
- [79] Daniel Vazquez, Tesis de Maestría en Ciencias Físicas (2005).
- [80] *Materia a Alta Presión, Fundamentos y Aplicaciones*, J. M. Menéndez, F. Aguado, R. Valiente, J. M. Recio (Coordinadores), Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo y Universidad de Cantabria (2011).
- [81] R. J. Hemley and H. K. Mao; Overview of static high pressure science; Italian Physical Society, Proceedings of the International School of Physics *Enrico Fermi* Course CXLVII, High Pressure Phenomena, Ios Press (2001).
- [82] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, 49, 3276 (1978)
- [83] Mao H. K., Xu J. and Bell P. M., *J. Geophys. Res.*, 91, 4673 (1986)
- [84] A. Jayaraman; Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations; *Reviews of Modern Physics*, Vol. 55, No. 1 (1983).
- [85] C. S. Zha, H. K. Mao and R. J. Hemley., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97 13494 (2000)
- [86] I. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, A. N. Zisman, S. M. Stishov, *Sov. Phys. JETP*, 66 384 (1987).
- [87] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science*, 176, 284 (1972).
- [88] W. B. Holzapfel, *J. Appl. Phys.*, 93, 1813 (2003).
- [89] R. Martín Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria (2010).
- [90] I. Hernández, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria (2006).
- [91] J. A. Barreda-Argüeso and, F. Rodriguez, Patent No. PCT/ES2014/000049 (2014).
- [92] P.I. Macfarlane, K. Holliday, B. Henderson, *Chemical Physics Letters* 252, 311 (1996).

- [93] B. Henderson, A. Marshall, M. Yamaga, K. P. O'Donnell, B. Cockayne, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 6187-6198 (1988) .
- [94] T. Mukaide, T. Yagi, N. Miyajima, T. Kondo, N. Sata, and T. Kikegawa, *J. Appl. Phys.* 93, 3852- 3858 (2003).
- [95] K. Nakamura, S. Higuchi, and T. Ohnuma, *J. Appl. Phys.* 111, 033522 (2012).
- [96] G. A. Torchia, J. O. Tocho, F. Jaque, *J. Phys. Condens. Matter* 12, 8927-8932 (2000).
- [97] J. Yen, M. Nicol, *J. Appl. Phys.* 72, 15, 5535-5540 (1992).
- [98] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46, 2774 (1975).
- [99] M. N. Sanz-Ortíz, F. Rodríguez, I. Hernández, R. Valiente and S. Kück, *Physical Review B* 81, 045114 (2010).
- [100] I. Hernandez, F. Rodriguez and A. Tressaud, *Inorg. Chem.* 47, 10288-98 (2008).
- [101] S. Dan-Dan, W. Qing-Lin, H. Chong, C. Kai, P. Yue-Wu, *Chin. Phys. B* 24, 077104 (2015)
- [102] A. Suchocki, W. Paszkowicz, A. Kaminska, A. Durygin, S. K. Saxena, L. Arizmendi, V. Bermudez, *Appl. Phys. Lett.* 89, 261908 (2006).



Photoluminescence study of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}; \text{W}^{4+}$ at high pressure. Pressure dependence of spectroscopic parameters and local structure of Cr^{3+}



M.A. Sánchez-Alejo^{a,*}, F. Rodríguez^b, J.A. Barreda-Argüeso^b, I. Camarillo^c, C. Flores J.^a, H. Murrieta S.^a, J.M. Hernández A.^a, F. Jaque^d, E. Camarillo^a

^a Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México D.F., Mexico

^b MALTA Consolider Team, DCITIMAC, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005, Santander, Spain

^c Departamento de Física, UAM-Iztapalapa, Apdo. Post. 55-534, México D. F. 09340, Mexico

^d Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 March 2016

Received in revised form

10 June 2016

Accepted 12 July 2016

Keywords:

Lithium niobate

Chromium

High pressure

Photoluminescence

ABSTRACT

In this study, the photoluminescence properties of congruent codoped $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}; \text{W}^{4+}$ crystals have been systematically investigated by performing photoluminescence studies at room temperature in the 0–280 kbar pressure range. In particular, we focus on the influence that hydrostatic pressure has on the ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (R-lines) transitions of Cr^{3+} . It has been observed that the pressure dependence of the spectral position of the R-lines associated with both Cr^{3+} centres β and γ shows a bilinear behaviour with an abrupt slope change near 210 kbar. This change is related to the existence of a pressure-induced structural phase transition in the LiNbO_3 host. The analysis of experimental results provides the Racah parameters B and C and the crystal field parameter $10Dq$ and their pressure and volume, through the crystal field theory and equation of state, dependences.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the synthesis and growth of lithium niobate crystals (LiNbO_3 , LN), a great interest arose due to their important technological applications as infrared tunable laser, frequency doubler, surface acoustic waves (SAW) devices, as well as in nonlinear optics, being an archetypical photorefractive material [1–4].

The LN crystals are grown using the Czochralski method, showing the so-called congruents (ratio $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.945$) a greater ease of growth. However, they present a high concentration of structural defects, for example: lithium vacancies, antisites, *i. e.* Nb^{5+} ions at lithium sites in different crystalline environments. It has been shown that the antisite concentration is 3.7% and vacancies, which can be decreased up to the point of almost getting ‘stoichiometric-like’ crystal through doping with metallic ions of valence 2+, 3+ and 4+ [2,5,6]. In particular, Cr^{3+} ions are incorporated in congruent LN crystals, either in distorted octahedra or antisites (γ centres), in distorted octahedra (α and β centres) or

replacing Nb^{5+} (δ centre) in nearly stoichiometric crystals [7–9]. The congruent doped $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ have been intensively investigated for decades aiming to identify these centers by different experimental techniques such as electron paramagnetic resonance (EPR), electron-nuclear double resonance (ENDOR) and optical absorption/emission spectroscopies [7,10–13]. In particular, several octahedral Cr^{3+} centres having slightly different crystal surroundings have been identified, each centre exhibiting a different photoluminescent (PL) response depending on its crystal-field strength [14]. Emission spectroscopy reveals the crystal-field strength through the width and position of the PL band. A broad band emission occurs in weak field, and corresponds to the transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ whereas in strong field a narrow PL peak appears due to the ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition, ${}^4\text{A}_2$ being the ground state. The application of hydrostatic pressure increases the crystal field strength at Cr^{3+} by shortening of the ion-ligand distance thus enabling an excited state spin crossover ${}^2\text{E} \leftrightarrow {}^4\text{T}_2$ on passing from a weak field to a strong field. This crossover modifies PL from a broad band to a narrow peak emission allowing a direct identification of Cr^{3+} centres in LN. Due to this, high pressure within optical spectroscopy constitutes a powerful tool to investigate Cr^{3+} optical centres formed in low symmetry crystals with multisite like LN.

* Corresponding author.

E-mail address: marco@fisica.unam.mx (M.A. Sánchez-Alejo).