

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



**Espectroscopía Óptica y
Fotoacústica en monocristales de
 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO},\text{MgO}$**

TESIS DOCTORAL

GUSTAVO A. TORCHIA

SEPTIEMBRE DE 2000

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



**Espectroscopía Óptica y
Fotoacústica en monocristales de
 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO},\text{MgO}$**

Tesis para optar al grado de Doctor presentada por:

Gustavo Adrián Torchia

Director: Dr. Jorge O. Tocho

Codirector: Dr. Francisco Jaque Rechea

Lugar de realización: Centro de Investigaciones Ópticas, CIOp
Depto. de Física de Materiales-Universidad Autónoma de Madrid

Septiembre 2000

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Capítulo I	
Propiedades de los Materiales	7
1-1-El Niobato de Litio- LiNbO_3	7
1-2 -El ion Cromo- Cr^{3+}	30
Capítulo II	
Técnicas Experimentales	63
2-1-Espectroscopía Óptica.....	63
2-1-1-Absorción Óptica.....	63
2-1-2-Espectroscopía de luminiscencia Fotoestimulada.....	66
2-1-3-Espectroscopía de Excitación.....	73
2-2 -Espectroscopia Fotoacústica.....	77
2-2-1- Determinación de Eficiencias Cuánticas.....	81
2-2-2 -Cálculo de Eficiencias Cuánticas a partir de métodos espectroscópicos	83
2-2-3-Métodos Fototermicos y fotoacústicos.....	87
2-3- Resonancia Paramagnética Electrónica.....	106
2-4- Técnicas de análisis de contenido de impurezas.....	117

Capítulo III

Resultados experimentales y discusión en cristales

congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$	118
3-1- Crecimiento de monocristales por el método de Czochralski	119
3-2-Análisis de contenido de Impurezas.....	123
3-3-Preparación de las muestras.....	126
3-4- Absorción Óptica.....	127
3-5- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).....	132
3-6- Luminiscencia.....	139
3-6-1-Espectros de emisión.....	139
3-6-2- Vidas Medias	157
3-7- Espectroscopía Resuelta en tiempos (TRS)	149
3-8- Espectroscopía de Resolución de Sitio	152
3-9- Espectroscopía Fotoacústica	157
3-9-1-Fotoacústica Pulsada	157
3-9-2- Fotoacústica Continua	164
3-9-3- Determinación de la Eficiencia Cuántica mediante el cociente de tiempos de vida.....	169
3-10- Absorción de las bandas de absorción IR asociadas a los radicales OH presentes en cristales de LiNbO_3	173
3-11- Variación de los índices de refracción en función del contenido de ZnO	179

3-12- Acoplamiento electrón-red 190

Capítulo IV

Resultados experimentales y discusión en cristales

Estequiométricos de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ 202

4-1- Crecimiento de monocristales estequiométricos 202
4-2- Absorción Óptica 204
4-3- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) 209
4-4- Absorción de las bandas de absorción IR
asociadas a los radicales OH presentes en cristales
de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+} : \text{MgO}$ 213
4-5- Líneas R 220

Capítulo V

Conclusiones Generales..... 223

Referencias..... 230

Introducción

En los últimos años el estudio espectroscópico sobre iones de metales de transición y tierras raras en matrices cristalinas ha sido un tema muy relevante en el proceso de caracterización de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos láser, guías de onda planas, guías amplificadas, láseres autodoblados, osciladores paramétricos, moduladores de fase, amplificadores de fibras ópticas etc., es decir se ha puesto mucho énfasis en el desarrollo de nuevos sistemas para la optoelectrónica.

Los iones más estudiados comprenden las tierras raras trivalentes como lo son: Neodimio, Yterbio, Erblio, Tantalio, Praseodimio, las cuales cubren un amplio espectro electromagnético y sus diversas cualidades posibilitan la fabricación de estos nuevos dispositivos.

También entre los metales de transición se ha estudiado el Cr^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} . Entre los metales de transición el Cromo ha sido el ion preferido, ya que históricamente ha mostrado su diversidad de aplicaciones en sistemas láseres; desde su aparición en una matriz de Al_2O (rubí), pasando por la alejandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) y los sistemas CGGO y SGGO también estudiados y evolucionados en el presente.

El Niobato de Litio se eligió como la matriz cristalina para ampliar la aplicación de estos elementos ópticamente activos, combinando las importante propiedades no lineales

que posee, tales como la condición de ajuste de fase para la generación de segundo armónico, sus aplicaciones optoacústicas, electroópticas características que enriquecen las propiedades de nuevos materiales. Es posible combinar las propiedades ópticas de ion Cr^{3+} y el LiNbO_3 y desarrollar un nuevo sistema óptico láser sintonizable tanto en el espectro visible como en el infrarrojo cercano. Es importante destacar que la combinación de las propiedades de los dopantes y la matriz cristalina de LiNbO_3 ha generado importantes láseres autodoblados. En los últimos años se han desarrollado con éxito láseres autodoblados en la matriz de LiNbO_3 de Nd^{3+} dopado MgO o ZnO para inhibir el daño fotorrefractivo. También se desarrollaron sistemas láseres autodoblados en $\text{Yb}^{3+}:\text{MgO}$.

La caracterización mediante la absorción de defectos e impurezas ha sido también una faceta muy importante en el afán de conseguir una completa caracterización de estos sistemas. Uno de los defectos más conocidos en los cristales de LiNbO_3 son los radicales OH presentes luego de un crecimiento en atmósfera abierta. La ubicación de las bandas de absorción IR responde a centros formados por los OH y otros iones dopantes, que permiten explicar los procesos de formación de dichos centros.

El estudio de Resonancia Magnética Electrónica (EPR) responde a la caracterización de líneas de resonancia del ion Cr^{3+} en distintos entornos cristalinos en la red del LiNbO_3 .

En este trabajo de Tesis presentaremos el estudio espectroscopico óptico y fotoacústico en cristales de LiNbO_3 dopado con Cr^{3+} y ZnO crecido a partir de una composición congruente. También se presentará en esta Tesis la caracterización de monocristales estequiométricos de LiNbO_3 codopado con Cr^{3+} y MgO crecidos por distintas técnicas.

La técnica fotoacústica empleada nos remite información acerca de la eficiencia cuántica luminiscente de los centros del ion Cr^{3+} presentes en estos cristales, esta es una técnica que da información en forma absoluta, mediante una referencia interna de calibración, a través de una conexión no radiativa entre dos estados excitados de energía del ion.

El estudio de EPR será determinante a la hora de encontrar las simetrías cristalinas que rodean al ion cromo en ambos tipos cristales.

El estudio espectroscópico de estos cristales se efectúo en función del segundo dopante, empleado para evitar el daño óptico. Con concentraciones entre 2.9 % y 5.9 % para el Zn^{2+} en cristales congruentes y de 0 % y 0.2 % para el Mg^{2+} en cristales estequiométricos.

La Tesis fue dividida en cinco Capítulos:

- Capítulo I: trata las propiedades generales del LiNbO_3 y del ion cromo, como así también se presentan las características ópticas del ion cromo dentro de un sistema cristalino.
- Capítulo II: trata de las técnicas experimentales empleadas como así también se realiza una descripción del instrumental utilizado para cada una de ellas.
- Capítulo III: corresponde a los resultados experimentales y su discusión en cristales congruentes.
- Capítulo IV: presenta los resultados experimentales y su discusión hallados en cristales estequiométricos.
- Capítulo V se presentan las conclusiones generales de este trabajo de Tesis.

Esta Tesis esta basada en los siguientes trabajos científicos:

- “Redistribution of Cr^{3+} Centres from Li^+ to Nb^{5+} sites in ZnO codoped $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ Crystals”
G. A. Torchia, J. A. Sanz-García, F. Jaque y T.P. Ham.
Revista: Chemical Physics Letter, **vol 288, pag. 65-70(1998)** .
- “Concentration dependence of refractive index in Zn-doped LiNbO_3 crystals”
R. Nevado, J. Lifante, G. A. Torchia, J. A. Sanz-García and F. Jaque.
Revista: Optical Materials, **vol 11, pag. 35-40 (1998)**.
- “Compositional effect on Cr^{3+} sites distribution in MgO or ZnO Codoped $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ congruent and stoichiometric crystals”
G. A. Torchia, G. A. Sanz García, F. J. López, D. Bravo, J. García Solé, F. Jaque,
H. J. Gallagher and T. P. J. Ham.
Revista: Journal Physics Condensed Matter, **vol 10, pag 341-345 (1998)**.

Trabajos enviados para su consideración:

- “The luminescent quantum efficiency of Cr^{3+} ions in codoped crystals of $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ determined by simultaneous multiple-wavelength photoacoustic and luminescence experiments “.

G.A. Torchia, J.A. Muñoz, F. Cussó, F. Jaque and J.O. Tocho.

Enviado a Journal of Luminescence abril de 2000.

- “Site- selective spectroscopy of Cr^{3+} in congruent co-doped LiNbO_3 : ZnO crystals

G. A. Torchia, J. O. Tocho and F. Jaque

Enviado a Journal Of Physics Condensed Matter Junio de 2000.

Trabajos en preparación:

- “ OH^- defect in co-doped LiNbO_3 : Cr^{3+} : ZnO congruent crystals”

G.A. Torchia , F. Jaque and J.O. Tocho.

- “Coupling electron-lattice in congruent co-doped LiNbO_3 : Cr^{3+} :ZnO crystal”

G.A. Torchia, O. Martinez Matos, P. Vaveliuk and J.O. Tocho.

- “R-line corresponding at Cr^{3+} ions in Nb^{5+} sites in stoichiometric LiNbO_3 : MgO”

G. A. Torchia, O. Martinez-Matos and J.O. Tocho.

- “The luminescent quantum efficiency of Cr^3 ions in co-doped of LiNbO_3 crystals with lower ZnO determined SIMPLE method at pulsed and continuum regime “.

G.A. Torchia, E. Cantelar, F. Cussó , F. Jaque and J.O. Tocho

Capítulo I

Propiedades de los materiales

1-1-El Niobato de Litio-LiNbO₃

Generalidades

El niobato de litio (LiNbO₃) fue sinterizado por primera vez, en forma cristalina por Matthias y Remeika [Matthias 1949]. En 1965, Ballman [Ballman 1965] y Fedulov [Fedulov 1965] consiguen crecerlo por el método de Czochralski, obteniendo cristales de mayor tamaño. Es a partir de entonces cuando comienzan a estudiar las propiedades de este material, apareciendo como magnífico por sus propiedades acústicas, ópticas y eléctricas.

El niobato de litio es uno de los cuatro componentes del sistema Li₂O-Nb₂O₅. LiNb₃O₈ Li₃NbO₄ LiNbO₃. Presenta una estructura cristalina trigonal constituida por octaedros de oxígeno que puede considerarse una modificación de la estructura tipo perovskita.

El LiNbO₃ muestra una fase ferroeléctrica con una temperatura de Curie situada entre 1050 y 1200 °C para variaciones extremas de la relación Li/Nb [Bergman 1968].

Crecimiento

El diagrama de fase del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [Svaaand 1991] se muestra en la figura 1.1.1 Se observa que la temperatura máxima de la curva sólido-líquido no corresponde a una composición estequiométrica (50% LiO_2), sino que ocurre para la composición denominada congruente, en la que la fracción molar de óxido de litio es de 48.38 % [Bordui, 1991]. Es para esta proporción para la que se obtienen cristales cuya homogeneidad y calidad cristalina son inferiores a las que presentan en sistemas congruentes.

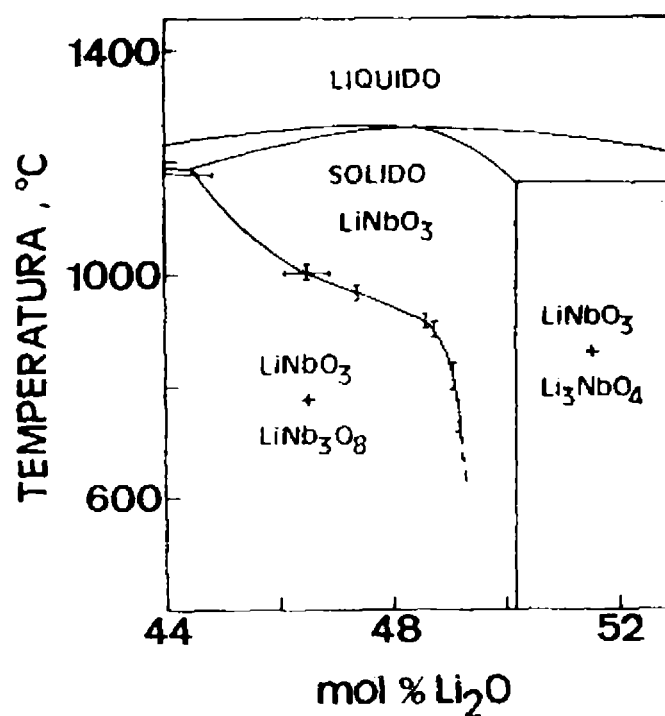


Figura 1.1.1. Diagrama de fase del LiNbO_3 .

La relación Li/Nb va a determinar diversas características del niobato de litio, entre otras, la temperatura de Curie y el índice de refracción [Bergman 1968], la temperatura de ajuste de fase (“phase matching”) para los índices en la generación de segundo armónico [Clow 1974], el borde de absorción óptico[Földvari 1984], la densidad y el parámetro de red [Lerner 1968].

Este hecho justifica el esfuerzo realizado en los últimos años por determinar con exactitud la composición congruente. Así, desde un valor inicial de la concentración molar de Li_2O de 48.6 % [Carrthers 1971], se ha revisado sucesivamente a 48.5 % [O'Bryan 1985], 45.38 % [Bordui 1991] y finalmente según el eje Z y 48.49 % para crecimiento según el eje X [Baumnn 1974].

Experimentalmente se observó que el borde de absorción depende de la relación Li/Nb, de forma que en cristales estequiométricos aparece desplazado $\approx 0.1\text{eV}$ a mayores energías respecto a los cristales congruentes [Redfield 1974].

Estructura Cristalina

En las dos fases eléctricas, paraeléctrica y ferroeléctrica, el LiNbO_3 , presentan una estructura de octaedros de oxígeno ligeramente distorsionados compartiendo sus caras colindantes, a diferencia de lo que ocurre en la estructura tipo perovskita, donde los octaedros comparten vértices.

Para temperaturas mayores que al punto de Curie la estructura del niobato de litio pertenece al grupo espacial romboédrico (trigonal) $R3c$, y al grupo puntual $3m(D_{3d})$. [Niizeki 1967]. La celda unidad convencional es hexagonal y el eje c (eje óptico) definido por el eje ternario del cristal. En la figura 1.2 se muestra la cadena de octaedros de oxígenos a lo largo del eje c , en el cual los iones Nb^{5+} ocupan el centro de uno de cada tres octaedros y los iones Li^+ están localizados en el centro del triángulo de oxígenos común a dos octaedros vacíos.

Para temperaturas inferiores al punto de Curie la estructura se caracteriza por el grupo espacial $R3c$ y el grupo puntual $3m(C_{3v})$. En la fase ferroeléctrica tanto el litio como el niobio experimentan un desplazamiento a lo largo del eje c , originando una polarización neta. Este desplazamiento da origen a un entorno octaédrico distorsionado, dejando otro sitio octaédrico vacante, donde la simetría C_{3v} es sólo aproximada, pues en realidad se pierden los planos de simetría y entonces el grupo es C_3 [Ashkin 1966]. En la figura 1.2 se muestra la secuencia de litio y niobio en el arreglo cristalino descrito anteriormente.

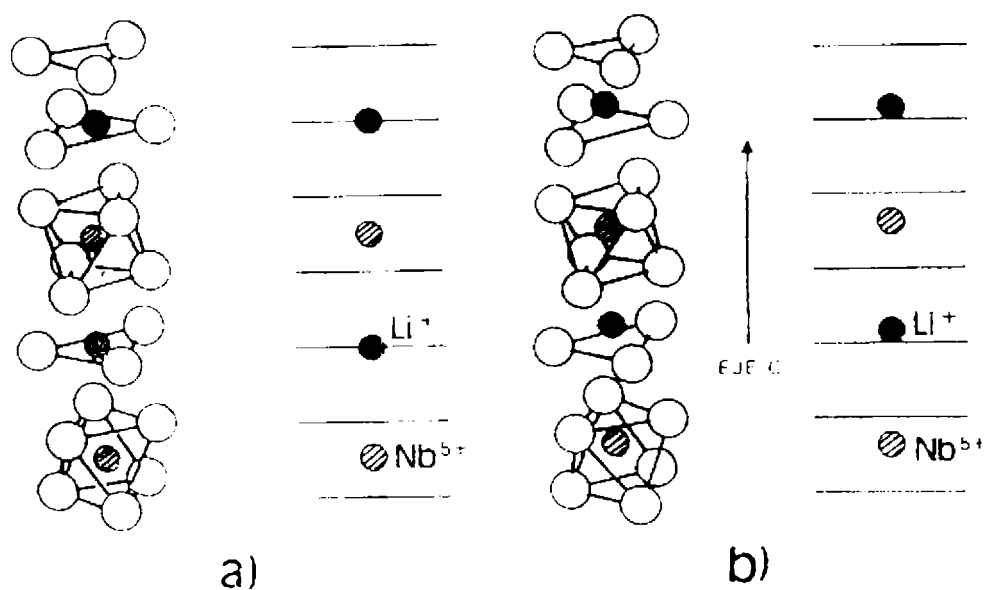


Figura 1.2. Posición de cationes respecto a los octaédros de oxígeno en la estructura del LiNbO_3 en la fase paraeléctrica (a) o en la fase ferroeléctrica (b).

Propiedades Ópticas

El niobato de litio en su estado puro y perfectamente oxidado es transparente e incoloro, presentando un brillo fuerte debido a su alto índice de refracción (2.3 en el visible). La región de transparencia se extiende desde el borde de absorción ultravioleta $0.3 \mu\text{m}$ hasta $5 \mu\text{m}$ en el infrarrojo, donde comienza la absorción asociada a vibraciones de la red.

La interpretación de las propiedades ópticas de los compuestos tipo ABC_3 en el visible y en el ultravioleta se basan generalmente en el cálculo de la estructura de bandas para $SrTiO_3$ [Kahn 1964], según el cual, el octaédro BO_6 es el responsable de las principales transiciones ópticas. Los estudios sobre la estructura de bandas del $LiNbO_3$ confirman que están caracterizadas por el octaedro NbO_6 de manera que la absorción óptica fundamental corresponde a transiciones electrónicas desde la banda de valencia, formada por los orbitales p del oxígeno, hasta la banda de conducción, formada por los orbitales d del niobio. [Mamedov 1984, Hafid 1986].

Experimentalmente se observa que el borde de absorción para cristales estequiométricos se sitúa $\sim 0.1\text{eV}$ por encima del borde de absorción de los cristales congruentes [Redfield 1974].

Índices de Refracción

El niobato de litio es un cristal uniáxico caracterizado por tanto por dos índices de refracción principales, el índice extraordinario (n_e) y el índice ordinario (n_o). Presenta una birrefringencia negativa $n_e - n_o \sim -0.008$, responsable de la obtención de ajuste de fase en la generación de segundo armónico [Boyd 1964].

Ambos índices se han medido con exactitud tanto en la región espectral visible como en el infrarrojo cercano ($4\ \mu\text{m}$) [Boyd 1964]. A partir de los datos experimentales

obtenidos para el rango de temperaturas 20-375 °C, Hobden y col. [Hobden 1966] obtuvieron las ecuaciones de Sellmeier para los dos índices:

$$n_o^2 = 4.9130 + \frac{1.173 * 10^5 + 1.65 * 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2.12 * 10^2 + 2.7 * 10^{-5} T^2)^2} - 2.78 * 10^{-8} \lambda^2$$

$$n_e^2 = 4.5567 + 2.605 * 10^{-7} T^2 \frac{0.97 * 10^5 + 2.70 * 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2.01 * 10^2 + 5.4 * 10^{-5} T^2)^2} - 2.24 * 10^{-8} \lambda^2$$

donde T se expresa en Kelvin y λ en nm.

Las discrepancias que se observan comparando diversas fuentes, se atribuyen a la diferente composición de los cristales utilizados en los experimentos. De hecho se observa una dependencia con la relación Li/Nb. Si bien el índice ordinario no presenta fuertes desviaciones, no ocurre así para el extraordinario que llega a presentar cambios de hasta $\Delta n_e \sim 0.03$ para desviaciones de la concentración de Li_2O entre 46 y 50 % [Berman 1968]. Medidas posteriores de ambos índices en función de la longitud de onda y de la composición, pusieron de manifiesto que el índice ordinario también presenta un cambio para el mismo rango de concentraciones de litio, aunque menos marcado, $\Delta n_o \sim 0.004$ [Scharlab 1993].

Efecto Fotorrefractivo

El efecto fotorrefractivo se observó por primera vez en niobato de litio [Askin 1966], como “daño óptico” en experimentos de generación de segundo armónico. Los cambios de índice producido por la luz láser provocaban una dispersión del haz y una pérdida de coherencia.

Sin embargo la presencia de este efecto en los cristales de niobato de litio encuentra importantes aplicaciones positivas, en procesamiento de imágenes [], memorias holográficas y filtros interferenciales de banda estrecha [Muller 1994].

En 1969 Chen y col. [Chen 1968] aprovecharon este efecto para realizar grabado de hologramas. La posibilidad de almacenar información mediante este efecto resulta atractiva en cuanto se alcanza densidades elevadas de información de forma estable en el tiempo, siendo además un proceso reversible.

En este caso resultan útiles las impurezas, por ejemplo Fe^{2+} . De manera esquemática el efecto fotorrefractivo en niobato de litio se origina al iluminar el cristal con luz visible, de forma que los electrones de las impurezas donadoras (Fe^{2+}) alcanzan la banda de conducción. Estos electrones una vez fotoexcitados se mueven en la banda de conducción mediante diferentes mecanismos de transporte, como puede ser la difusión y preferentemente, el efecto fotovoltaico. Posteriormente, los electrones son atrapados por

impurezas aceptoras (Fe^{3+}), situadas en zonas de oscuridad. De esta manera se crea una distribución de carga a lo largo de todo el material, que da lugar a la aparición de un campo eléctrico local. El campo eléctrico, vía el efecto Pockels (efecto electro-óptico lineal), provoca una modulación en el índice de refracción y en consecuencia la aparición del holograma.

Defectos

La presencia de defectos en la red de niobato de litio no sólo tienen importancia por los cambios que pueda provocar en las propiedades del material, sino también porque puede dar lugar a la aparición de nuevas características de gran utilidad como, por ejemplo, el efecto fotorrefractivo, la obtención de guías de onda superficiales o la generación de luz láser.

En general, como ocurre en otros cristales, existen diversos métodos para generar defectos puntuales en el niobato de litio. Crecimiento cristalino, dopaje de impurezas, reducción termoquímica e irradiación, son algunos de ellos. Los dos primeros métodos son analizados en detalle ya que permitirán interpretar diversos resultados experimentales de este trabajo.

Defectos intrínsecos

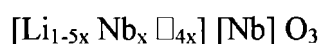
El Niobato de Litio se crece generalmente mediante el método de Czochralki con una composición diferente a la estequiométrica en la que siempre hay un exceso de Nb_2O_5 con el consiguiente defecto de Li_2O , siendo la composición congruente la más favorable. Esta deficiencia de litio debe compensarse mediante algún tipo de defecto que equilibre la carga electrónica. En la literatura hay propuestos una serie de modelos encaminados a explicar cuantitativamente la no estequiometría de los cristales. En la figura 1.3 se presenta la estructura secuencial catiónica del $LiNbO_3$ libre de defectos (A), con vacantes de litio y antisitios (B), vacantes de niobio (C) y estructura tipo ilmenita (D).

(A)	(B)	(C)	(D)
Nb Li	Nb Li	Nb Li	Nb Li
Nb Li	— Li	Nb Li	Li Nb
Nb Li	Nb Li	Nb Li	Nb Li
Nb Li	Nb Nb	— Nb	Li Nb
Nb Li	Nb Li	Nb Li	Nb Li
Nb Li	Nb Li	Nb Li	Li Nb

Figura 1.3.. Secuencias catiónicas del $LiNbO_3$: sin defectos (A), vantes de litio (B), vacantes de niobio (E) y estructura tipo ilmenita (D).

Históricamente el primero de estos modelos de compensación de carga es el propuesto por Fay et al. . En el mismo, se sugiere que la creación de vacantes de oxígeno para compensar la carga. El modelo de vacantes de oxígeno no puede explicar sin embargo, la dependencia de la densidad con el cociente $[Li]/[Nb]$, el aumento de los parámetros de red [Lerner 1968]. Así mismo, la concentración de vacantes de oxígeno en el $LiNbO_3$ es despreciable a no ser que se efectúen tratamientos tales como la irradiación con electrones de alta energía.

Lerner et al. [Lerner 1968] propusieron otro modelo en el que no existían vacantes de oxígeno pero sí vacantes de litio (\square_{Li}). Así se designa como modelo de vacantes de litio. La deficiencia de litio se compensa con los denominados antisitios, que son niobios en posiciones de litio (Nb_{Li}). La fórmula estequiométrica propuesta es:



donde el primer corchete representa posiciones de Li^+ y el segundo posiciones de Nb^{5+} . Según esta fórmula, para una composición congruente $[Li]/[Nb]=0.945$, tendremos que x es igual a 0.0092 y por tanto existirán 0.9 % de antisitios y un 3.7 % de vacantes de litio.

Los estudios de Peterson y Carnevale [Peterson 1972] con Resonancia Magnética Nuclear del Nb^{93} detectaron un 5.9% de iones niobio en un entorno perturbado. Esta cantidad muy superior a la que se dedujo del modelo de vacantes de litio, los llevo a proponer un nuevo

modelo en el que se compensa el exceso de antisitios (Nb_{Li}) con vacantes de niobio (\square_{Nb}). Este modelo de vacantes d sitios de niobio que se representa mediante la fórmula estequiométrica ,



Para esta fórmula y una composición congruente $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.945$, tendremos como resultado de x otra vez 0.0092 y por tanto existirán un 4.6% de antisitios y un 3.7% de vacantes de niobio. Ese 4.6 % de iones de niobio en sitio de litio se aproxima a los resultados obtenidos por Peterson y Carnevale.

Abrahams y Marsh [Abrahams 1986] no detectaron desorden atómico en el LiNbO_3 pero descubrieron que un 5.9% del total de Li^+ habían desaparecido de las posiciones de Li^+ en la composición congruente. Cada ion Li^+ era sustituido por un ion Nb^{5+} (Nb_{Li}), y la neutralidad de carga era mantenida con un 4.7% de vacantes en los sitios de Nb^{5+} .

La presencia de tal cantidad de vacantes de Nb^{5+} parece ser desfavorable energéticamente, sobre todo teniendo en cuenta que la formación de un antisitio implica que dos octaédros consecutivos podrían estar ocupados por niobios (Fig. 1.3.) Para solucionar esta situación , Smyth et al. [Smith 1986] propusieron que el LiNbO_3 congruente contiene regiones donde la secuencia normal de apilamiento de los cationes es sustituido por el ordenamiento ilmenita. La configuración ilmenita, en la que se alterna la secuencia

normal de Nb Li , con zonas, Li Nb . (Fig.1.3) es ligeramente menos estable que la estructura normal del LiNbO_3 . A través de modelos semiempíricos [Donnerberg 1989] también se ha tenido evidencia experimental de esta estructura [Kumada 1985, Metha 1993].

Trabajos recientes en los que emplean técnicas de difracción de rayos X, difracción de neutrones y resonancia magnética nuclear concluyen que la concentración de antisitios en los cristales de LiNbO_3 congruente es mínima (<1%)[Iyi 1992, Wilkinson 1993, Zotov 1994, Blumel 1994]. Estos resultados inducen a pensar que la compensación de carga se realiza principalmente a través de las vacantes de los sitios de litio. Sin embargo, es obvio que la deficiencia de litio es compensada por la presencia de antisitios.

Los defectos extrínsecos de Mg^{2+} y Zn^{2+}

Además de los elementos constitutivos del LiNbO_3 (Li, Nb y O) se pueden incorporar otros elementos denominados impurezas o defectos extrínsecos. Con crecimientos controlados, la proporción de las impurezas no deseadas es despreciable frente a los dopantes deseados. Aunque la concentración de defectos extrínsecos se intenta definir a partir de las cantidades de los elementos de partida, como ya hemos visto mas adelante los dopantes no se incorporan al cristal en la misma concentración dependiendo del tipo impureza y de las condiciones de crecimiento.

Una de las intenciones de agregar impurezas al LiNbO_3 es reducir el daño óptico o efecto fotorrefractivo. El efecto fotorrefractivo o daño óptico, como ya lo describimos anteriormente, consiste en la variación de los índices de refracción de un cristal en las zonas iluminadas. Este efecto, negativo a la hora de emplear al LiNbO_3 como matriz para dispositivos láser [Chen 1969, Glass 1978] tiene aplicaciones en almacenamiento de imágenes, memorias ópticas holográficas y filtros interferenciales [Chen 1968, Muller 1994].

Shimer y von der Linde [Schirmer 1978] descubrieron que el daño óptico se reduce notoriamente en las muestras crecidas de un fundido congruente conteniendo una alta concentración de MgO. La inhibición del efecto fotorrefractivo llevó a la fabricación de láseres y autodobladores [Fan 1986, Cordova-Plaza 1987, Lallier 1990, Montoya 1999].

Además del magnesio, el ion divalente zinc es otra impureza que hace resistente al daño óptico al LiNbO_3 [Volk 1990 (a), Volk 1990 (b), Jaque 2000]. Un tercer elemento que juega este mismo papel es ion trivalente indio [Volk 1992, Kong 1995].

Finalmente hay que mencionar que dopando con escandio también se consigue la disminución del efecto fotorrefractivo para concentraciones de Sc_2O_3 del 1% molar [Yamamoto 1992]. Esta baja concentración con respecto al 5% molar del MgO, hace más factible el crecimiento de cristales de alta calidad, libres de inhomogeneidades en la composición.

Uno de los rasgos más interesantes de los dopantes divalentes, Mg^{2+} y Zn^{2+} , es la existencia de un umbral de concentración de las impurezas para las propiedades dependientes de la composición del cristal, que se manifiesta en los cambios abruptos de algunas propiedades físicas: un fuerte aumento de la luminiscencia bajo excitación con rayos X [Koppitz 1989] o luz ultravioleta [Klose 1989], un corrimiento del borde de absorción hacia energías mayores hasta concentración molares de magnesio de 4.7 %, seguido de un comportamiento inverso para concentraciones superiores [Bryan 1985], temperatura de ajuste de fase [Young 1991], luminiscencia excitada en el ultravioleta [Klose 1989, luminiscencia inducida por rayos X [Koppitz 1989], mejora de la resistencia al daño óptico y aumento de la fotoconductividad [Bryan 1984], espectros de absorción de los radicales OH^- [Watanabe 1995] etc. La posición espectral de la banda de absorción asociada al OH^- cambia ante la presencia de magnesio y otras impurezas como zinc, cromo, etc. [Kovacs 1987, de Rosendo 1986]. Los umbrales de concentración definidos en diferentes trabajos han estado en el rango del 4 al 5 % molar. El trabajo de Bryan et al. [Bryan 1984] estableció un valor umbral concreto del 4.5% molar para la mejora de la resistencia al daño fotorrefectivo. Tanto la temperatura de Curie como la constante de red aumentan con la concentración de magnesio, no así la densidad que experimenta una reducción de ~ 0.2% para la concentración umbral de magnesio [Grabmaier 1986].

La incorporación de iones impureza en la red de $LiNbO_3$ involucra a los defectos intrínsecos, que resultan principalmente de la deficiencia de Li_2O observada en los cristales

de LiNbO_3 . Así mismo, el umbral de concentración de las impurezas Mg y Zn, y el consiguiente efecto umbral sobre algunas propiedades físicas del LiNbO_3 , entre las que se encuentra el efecto fotorrefractivo, también debería ser explicado desde este marco estructural de posiciones de red. Sin embargo, es complicado hacerlo desde los modelos estructurales de defectos intrínsecos de este material.

Los modelos de autocompensación de carga son los más favorables energéticamente, para la incorporación de impurezas en el LiNbO_3 perfectamente estequiométrico, de todos los mecanismos posibles de conservación de carga y partículas. Según esto, las impurezas sustituirán a los iones Li^+ y Nb^{5+} con casi la misma concentración, sin embargo, este resultado no está en concordancia con las observaciones experimentales de que la mayoría de las impurezas se incorporan en sólo uno de los sitios anteriores.

Esto obliga de nuevo a tener en cuenta los defectos estructurales inducidos por la no estequiometría, debido a la deficiencia de Li_2O . Los defectos estructurales dominantes son según Smyth et al. [Smyth 1986] las estructuras ilmenita deficientes en Li_2O con compensación a través de antisitios Nb_{Li} . Las vacantes de Li de la ilmenita se pueden representar como defectos ($\text{Nb}_{\text{Li}} - \square_{\text{Nb}}$). En base a ese modelo y a partir de todos los mecanismos de carga y partículas, los iones divalentes o trivalentes preferían sustituir a los defectos de antisitio (Nb_{Li}) presentes intrínsecamente, así las impurezas ocuparán los sitios de Li^+ [Donnenberg 1991]. Este resultado se obtiene considerando los antisitios Nb_{Li}

aislados y con defectos cercanos ($\text{Nb}_{\text{Li}} - \square_{\text{Nb}}$), este último complejo más probable en las zonas ilmenita deficientes en Li^+ .

Estos mecanismos de disolución de impurezas son estrictamente válidos sólo para pequeñas concentraciones de impurezas. Sin embargo el Mg^{2+} representa una desviación de esas predicciones al admitirse concentraciones de varios átomos por ciento. Experimentalmente se ha comprobado que el dopaje del LiNbO_3 con MgO hasta un 5% molar, hace que el porcentaje de Li_2O decrezca del 48.5 % molar al 45 % molar [Grabnaier 1986]. Al 6% de MgO parece que el equilibrio se ha alcanzado. Porcentajes superiores de MgO se incorporan al cristal con el mismo coeficiente de distribución aunque el contenido de Li_2O permanezca estable [Grabnaier 1986].

Según Donnenbreg et al. [Donnenberg 1991] la incorporación del Mg^{2+} al LiNbO_3 podría pasar por varias fases a lo largo de todo el rango de disolución. Por debajo del 1% molar el Mg sustituye a los antisitios intrínsecos $\text{Nb}_{\text{i.i.}}$. Del 1 % al 5 % molar, el Mg se sigue incorporando sustituyendo a los antisitios, pero debido a la desestabilización de la estructura ilmenita llega a ser preferidos por otros mecanismos por razones energéticas y/o cinéticas. Otro punto de transición en torno al 5 % molar de MgO se encuentra bien definido por ausencia completa de los iones Nb desplazados. A partir de este umbral se asume el modo autocompensante como modelo dominante de disolución de impurezas. Estas posiciones pueden ser cambiadas variando la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$.

Seeney et al. [Seeney 1984] asumen que el nivel umbral de dopaje del Mg no es constante y depende directamente de las vacantes de Li^+ en el cristal. Así, el efecto umbral observado sobre unas bandas de absorción presentes en el $\text{LiNbO}_3\text{:MgO}$ calentado en vacío, pasa a tener lugar a concentraciones de MgO superiores al 5 % molar cuando el fundido es deficiente en Li^+ . Su conjetura que por debajo y por encima del valor umbral los iones de Mg entran en sitios litio con diferentes defectos en el entorno cercano. Esta suposición intenta ser confirmada con la existencia de dos complejos OH diferentes, cuyas bandas de absorción son observadas a $2.87 \mu\text{m}$ y $2.83\mu\text{m}$, cuando el cristal esta dopado por debajo o por encima del umbral, respectivamente.

Otros trabajos se inclinan por asignar posiciones de red concretas a la hora de explicar la incorporación de Mg^{2+} a la estructura cristalina del LiNbO_3 . A partir de los resultados obtenidos de análisis químicos del LiNbO_3 [Grabmaier 1986], de la influencia del dopaje con Mg sobre el aumento del cociente $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ [Seeney 1985] y de cálculos de modelos avanzados [Donnenberg 1989] se deduce que el Mg se incorpora en sitios de Li^+ sustituyendo completamente a los antisitios Nb_{Li} . El modelo predice que tras haber desplazado completamente a los Nb_{Li} , el Mg entra a los sitios de Li^+ y en los sitios de Nb^{5+} . Según Volk et al. [Volk 1994] el aumento de σ_{p} está directamente relacionado con la reducción de los defectos intrínsecos Nb_{Li} debido a su substitución por las impurezas resistentes al daño óptico. Medidas de EPR y Absorción óptica apuntan a una completa desaparición de los sitios de Nb^{5+} en el $\text{LiNbO}_3\text{:In}$ para todas las concentraciones de In [Volk 1995].

Por último, algunos autores se han aventurado a elegir un modelo estructural de defectos intrínsecos. Kojima [Kojima 1993] estudió las vibraciones de la red a través de la dispersión Raman en cristales de niobato de litio estequiométricos, congruentes y dopados con un 5 % molar de MgO. Watanabe et al. [Watanabe 1995] examinaron las bandas de absorción de los radicales OH^- y sus características de polarización en cristales de LiNbO_3 dopados con MgO, caracterizados a través de análisis químicos. Basándose en los resultados obtenidos, ambos se inclinaron por el modelo de vacantes de sitios de litio como modelo estructural de defectos intrínsecos y el correspondiente modelo de defectos extrínsecos, sugiriendo que el Mg^{2+} se incorpora inicialmente en las posiciones de Li^- .

Los sitios de las impurezas trivalentes

Conociendo la preferencia de los iones trivalentes por los sitios con entorno octaédrico (o ligeramente distorsionado) existen tres posibilidades de incorporación en el cristal: los sitios de Li^+ , en los sitios de Nb^{5+} o en las posiciones octaédricas de oxígenos estructuralmente vacantes. Hasta la fecha se han empleado muchas técnicas para determinar las posiciones de red ocupadas por impurezas, entre las que se encuentran la espectroscopia óptica, la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), Doble Resonancia Electrónica Nuclear (ENDOR), espectroscopia Mossbauer, Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS), Rutherford Backscattering/ Channeling (RBS), Proton Induced X Ray Emission/Channeling (PIXE), etc. De los resultados obtenidos se pueden sacar una serie de conclusiones que pueden ir guiando hacia el entendimiento de los mecanismos de

incorporación de impurezas a la estructura del LiNbO_3 , así como a la existencia de multicentros.

Una de las características que se pueden extraer de esos resultados es que, en general, todos los iones trivalentes tienen preferencia por los sitios de litio. Los metales de transición parece que no sufren un desplazamiento de la posición regular ocupada por el Li [Zaldo 1989, Rebouta 1991, Prieto 1992], mientras que para las tierras raras existe un desplazamiento proporcional al tamaño del ion [Lorenzo 1996].

Otra característica es la existencia de multicentros, que se definen como impurezas ocupando las mismas posiciones en la red, pero con entornos ligeramente diferentes [Lifante 1991, Nuñez 1995, Lorenzo 1996]. Estos multicentros son responsables del ensanchamiento de las bandas ópticas, y en general es debido a desplazamientos a lo largo del eje c del ion impureza.

La razón de la existencia de los multicentros está en los diferentes mecanismos a través de los cuales los defectos intrínsecos (y extrínsecos cuando hay más de un dopante) llevan a cabo la compensación de carga. Esta compensación de carga puede ser local o no. Una compensación no local de carga implica que los defectos intrínsecos compensadores y las impurezas trivalentes se disponen aleatoriamente en la matriz. Este sería un mecanismo sujeto a distribuciones de probabilidad. Así tratan el problema Healy et al. [Healy 1989] para explicar la distribución de centros Cr^{3+} en el $\text{GSGG}:\text{Cr}^{3+}$, en el que en un cristal con

una correcta estequiometría puede haber algún desorden en la disposición de los iones. En una celda unidad mas probable o mayoritaria el ion de Cr^{3+} estaría rodeado de ocho iones de Sc^{3+} , mientras que existen otras probabilidades decrecientes para entornos en los que un escandio es reemplazado por un galio o dos escandios por dos galios, o tres etc.. Este modelo probabilístico puede ser explicado aplicando una distribución binomial del tipo:

$$P(m, n, x) = \binom{n}{m} x^m (1-x)^{n-m}$$

donde x es la fracción de posiciones de Sc^{3+} ocupadas por Ga^{3+} , m es el número de sitios de Sc^{3+} (que en este caso es igual a 8) y n es el número de sitios de Sc^{3+} sustituidos por Ga^{3+} .

Sin embargo este modelo probabilístico no puede explicar la formación de multicentros en el LiNbO_3 , entre otras cosas por la existencia de varios defectos posibles y probabilísticamente distintos, no sólo por su diferente simetría en la red, sino también por la propia no estequiometría del cristal.

Refiriéndonos en concreto al ion Cr^{3+} , existen gran cantidad de trabajos que han pretendido localizar la posición que ocupa el Cr^{3+} en el LiNbO_3 situándolo en posiciones de Li [Malovichko 1986], posiciones de Nb [Glass 1969] o ambas posiciones [Jia 1990]. Este panorama de confusión se ha complicado con el codopaje del cristal con otras impurezas como el Mg o Zn.

Michel- Calendini et al. [Michel-Calendini 1992] han realizado a través de dos tipos de cálculos de orbitales moleculares la localización de los centros de Cr^{3+} en los cristales de LiNbO_3 . De este análisis el sitio de litio parece ser más estable para el Cr^{3+} . Debido a la pequeña diferencia entre las energías totales asociadas a ambos centros parece que el codopaje con Mg puede favorecer la estabilidad de los sitios de niobio. Según estos análisis el ion Cr^{3+} en el sitio de Li^+ es probablemente desplazado hacia posiciones más simétricas sobre el eje c.

Estudios paralelos a los realizados en este trabajo [Macfarlane 1995] se han aventurado a explicar la existencia de multicentros en el $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ y $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{Mg}$, en base a los resultados de espectroscopia óptica obtenidos. Macfarlane et al. proponen la existencia de tres multicentros cuando el Cromo sustituye las posiciones de litio, siendo uno de ellos mayoritario y los otros dos más probablemente perturbadas por antisitios y vacantes de niobio en el entorno catiónico más próximo y otros dos centros ligeramente ocupados en los que el Cr^{3+} sustituye posiciones de Nb^{5+} . Utilizando la distribución binomial propuesta por Healy et al [Healy 1989] intenta explicar la relación probabilística de los tres centros mayoritarios. Así mismo, la incorporación de MgO al cristal produce la identificación de los otros dos centros que se encuentran en muy baja densidad en el $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$.

Un trabajo reciente de Kling et al. [Kling 1997] en el que se empleó la técnica de PIXE/Channeling indica que el cromo ocupa un 60% de los sitios de Li^+ y un 40 % de los sitios de Nb^{5+} en el $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, mientras que para el $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ un 20 % de los

iones de cromo están en posiciones de Li^+ y un 80 se localizan desplazando 0.1 Å de las posiciones regulares del Nb^{5+} . La existencia de iones cromo en posiciones de litio y niobio en los cristales no codopados con MgO es justificada indicando la existencia de pares $\text{Cr}^{3+}_{\text{Li}}-\text{Cr}^{3+}_{\text{Nb}}$.

1-2-Propiedades del ion Cr^{3+}

1-2-1-Los niveles energéticos de los electrones $3d$ en un campo cristalino octaédrico

Los metales de transición del grupo del hierro forman la serie de la tabla periódica entre el titanio y el cobre. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ donde n va de 1 a nueve. La capa externa no está totalmente llena y estos electrones son ópticamente activos, proporcionando niveles electrónicos en el *gap* en la mayoría de los cristales iónicos. De este modo las capas $3d$, proveen un número de subniveles *Stark* entre los cuáles se pueden excitar las transiciones ópticas.

Los niveles energéticos de un ion libre son autoestados de un Hamiltoniano simplificado,

H_{il} :

$$H_{il} = H_o + H_{ee} + H_{eo} \quad (1.2.1.)$$

donde H_o representa la energía potencial de los electrones $3d$ en el campo central del núcleo y de las capas de electrones totalmente llenas, H_{ee} representa la energía de interacción entre los electrones dentro de una capa $3d$ y H_{eo} representa la energía del acoplamiento spin-órbita. Las energías pueden ser obtenidas a partir de los elementos de matriz de la forma $\langle \Psi_i | H_{il} | \Psi_f \rangle$ donde Ψ_i y Ψ_f son las funciones de onda de los estados inicial y final definidas mediante los determinantes de *Slater*.

Cuando el ion está sometido al campo cristalino de los iones ligando en un sólido, sus niveles de energía dependen de la intensidad y de la simetría de dicho campo cristalino.

En metales de transición se asume una interacción fuerte o intermedia, indicando que el efecto del campo cristalino sobre los niveles de energía es el de mayor importancia después de los términos de ion libre. Dado que los electrones $3d$ no se encuentran apantallados, interactúan fuertemente con los campos eléctricos de los iones vecinos. Por otra parte, para los iones de tierras raras de la serie de los lantánidos la interacción con el campo cristalino es débil porque los electrones ópticamente activos $4f$ no son los más externos en el ion, y se encuentran fuertemente apantallados por las capas $5s$ y $5p$.

Los iones trivalentes de los metales de transición prefieren ocupar campos cristalinos octaédricos. El caso más simple que podemos considerar es el de un ion con un único electrón $3d$, por ejemplo un ion de Ti^{3+} , ocupando un campo ligante octaédrico. El estado electrónico con degeneración orbital 5 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$) está parcialmente desdoblado por la interacción de campo cristalino produciendo un estado triplete degenerado t_{2g} y un estado doblemente degenerado e_g . La separación de estos estados es una medida de la intensidad del campo cristalino. Las formas angulares de estos orbitales dibujadas en el espacio real están mostradas en la figura 1.2.1. Tres de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} tienen sus lóbulos simétricamente dirigidos entre los iones ligandos dispuestos octaédricamente sobre los ejes x , y , z . Los otros dos orbitales del campo cristalino $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ están dirigidos hacia los ligandos cargados negativamente e interactúan más fuertemente con el entorno local.

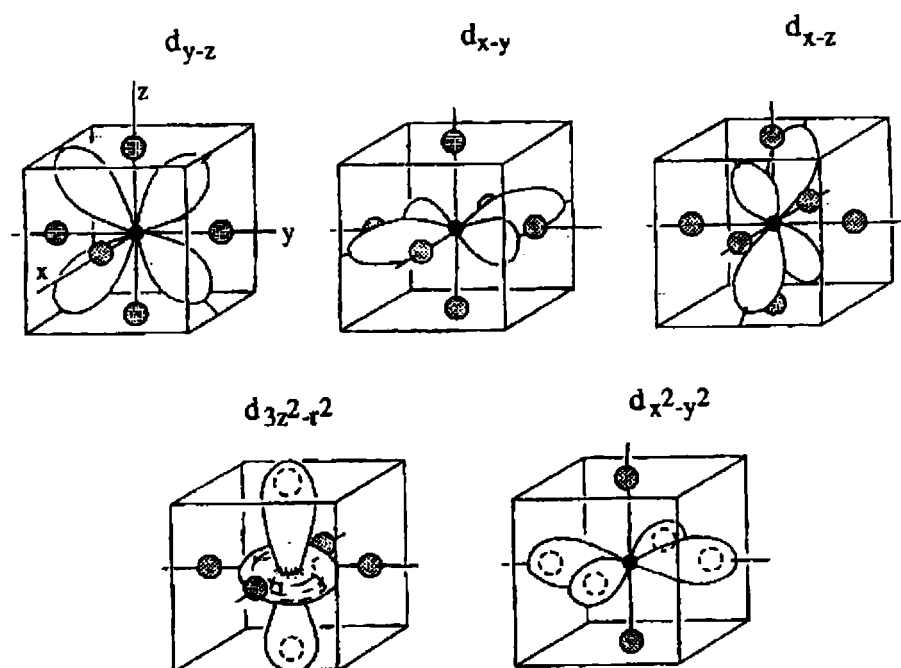


Figura 1.2.1. Orbitales de las funciones de onda de electrones 3d en un campo cristalino octaédrico.

Debido a que los orbitales t_{2g} apuntan hacia los iones ligando, estos tienen una energía inferior a la de los orbitales e_g que están dirigidos entre los ligandos. Un cálculo detallado proporciona como energía de los orbitales e_g relativa a la energía de ion libre, el valor de $6 Dq$ y la energía del estado t_{2g} como $-4 Dq$ (ver figura 1.2.2.). Su separación de energía $E(e_g) - E(t_{2g})$, el desdoblamiento de campo cristalino, es $10 Dq$.

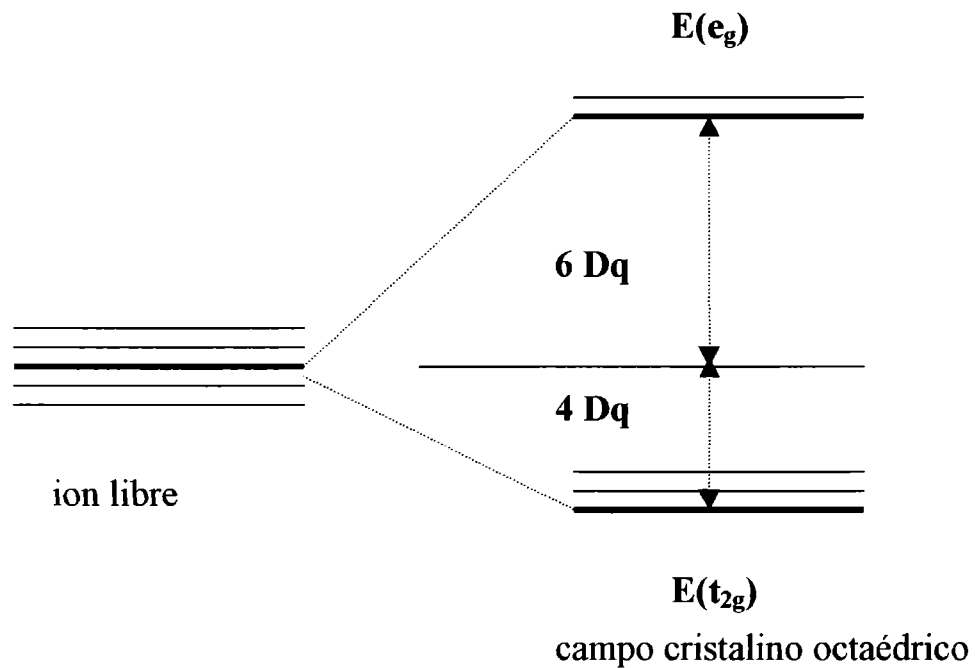


Figura 1.2.2. Desdoblamiento de niveles del ion Cr^{3+} en un campo cristalino octaédrico.

Para iones que tienen más de un electrón $3d$, los electrones están distribuidos entre los orbitales t_{2g} y e_g obedeciendo el *Principio de Exclusión de Pauli*. La interacción de *Coulomb* y la simetría de campo cristalino octaédrico se encarga de desdoblar estos estados degenerados dando lugar a una estructura adicional.

El parámetro Dq que caracteriza la magnitud del campo cristalino octaédrico en la aproximación de ligandos considerados como cargas puntuales está dado por una expresión:

$$Dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{6a^5} \langle r^4 \rangle_{3d} \quad (1.2.2.)$$

donde a es la distancia entre los ligandos.

La magnitud $10 Dq$ puede ser medida espectroscópicamente a partir del desdoblamiento observado. En la práctica este valor difiere significativamente del calculado mediante la ecuación anterior debido a los efectos de la extensión espacial de los electrones del ligando no ha sido tomada en cuenta en la deducción de esta relación. En modelos mas avanzados de orbitales moleculares Dq puede ser calculado de la misma manera, pero el exponente de a se encuentra entre 4 y 5. No obstante, el modelo de cargas ligantes puntuales describe los rasgos esenciales del efecto del campo cristalino sobre los estados electrónicos $3d$ y muestra que el desdoblamiento del campo cristalino aumenta cuando disminuye la separación ion-ligando.

La interacción coulombiana o interacción electrón-electrón H_{ee} , entre los electrones $3d$ de un ion con configuración $3d^n$ ($n > 1$) queda caracterizada mediante los parámetros de Racah A, B y C. El desdoblamiento de campo cristalino de los estados LS del ion libre vienen dados en términos de A, B y C, y de la intensidad del campo octaédrico, Dq . El término A participa en todos los común a todos los estados desdoblados por el campo cristalino y ya que estamos interesados en diferencias de energía. Asimismo, debido a la proporcionalidad aproximada entre B y C, que hace el cociente C/B casi independiente del número atómico, se asume un valor constante de C/B (γ) de tal manera que hay sólo dos parámetros ajustables, Dq , y B. Para el grupo de los metales de transición γ varia aproximadamente entre 4.2 y 4.9. No obstante los valores de B y C varían bastante significativamente, para el mismo ion, de una matriz a otra. Los parámetros Dq , B y C se obtienen empíricamente de los espectros de absorción. Como lo detallaremos mas adelante.

La teoría de grupos requiere que los autoestados del hamiltoniano de campo cristalino se transformen como representaciones irreducibles del grupo de simetría al que pertenece el hamiltoniano. Excepto en el caso de degeneraciones accidentales, los autoestados pertenecientes a diferentes representaciones irreducibles tienen diferentes energías. De este modo los niveles de energía de los metales de transición en un campo cristalino octaédrico pueden ser definidos por las representaciones irreducibles del grupo de simetría octaédrico (O), que tiene los elementos A_1 , A_2 , E, T_1 y T_2 . Las A son representaciones monodimensionales, E representaciones bidimensionales y T representaciones tridimensionales, lo que implica que los niveles A, E y T tengan degeneraciones orbitales 1, 2 y 3 respectivamente. La nomenclatura general teniendo en cuenta el spin y las funciones orbitales es $^{2S+1}\Gamma_m$, donde $2S+1$ es la degeneración de spin y Γ es la representación irreducible apropiada.

Para ilustrar estas consideraciones como ejemplo presentaremos al V^{3+} en un campo cristalino octaédrico. El estado fundamental del ion libre está determinado por la regla de *Hund* que establece que el estado fundamental tiene el valor permitido de spin total más alto y el valor permitido más alto del momento angular total. El estado 3F , con degeneración orbital 7, se desdobra en el campo cristalino en tres niveles denominados, 3T_1 , 3T_2 y 3A_2 . La degeneración de spin de los estados permanece inalterada, y la degeneración orbital combinada en el cristal ($1+3+3=7$) es la misma que el ion libre. Otros niveles de campo cristalino están formados a partir del nivel del ion libre 1D que produce los

subniveles 1E y 1T_2 . Estos estados de spin singlete y triplete son los niveles importantes en la espectroscopía óptica del V^{3+} .

1-2-2-Los niveles energéticos del ion Cr^{3+} en un campo cristalino octaédrico

El cromo es un elemento perteneciente a los metales de transición (grupo del hierro) ubicado en el cuarto período de la tabla periódica. La estructura electrónica de un átomo libre de cromo es $Cr:[Ar] 4s3d^5$. En los sólidos iónicos, el Cr^{3+} pierde sus electrones externos formando enlaces iónicos. El ion Cr^{3+} (uno de sus estados de valencia mas comunes) tiene tres electrones en su capa mas externa, siendo su configuración electrónica $[Ar] 3d^3$. Estos iones con capas d incompletas tienen un número de subniveles energéticos ópticamente activos que no están apantallados y que interactúan fuertemente con los campos eléctricos de los iones mas cercanos, en consecuencia los efectos del campo cristalino sobre el Cr^{3+} son importantes.

Los niveles energéticos del ion libre de Cr^{3+} son conocidos experimentalmente [Moore 1950] y se ajustan parcialmente a los cálculos teóricos [Wodd 1969]. Los cálculos se efectúan despreciando inicialmente los efectos del campo cristalino y de la interacción spin-orbita y teniendo en cuenta sólo la interacción de *Coulomb* entre los electrones $3d$. Los niveles discretos de energía más bajos de este ion expresados en términos de los parámetros de *Racah*: A, B y C [Griffinth 1961] teniendo en cuenta el acoplamiento *LS* son los expuestos en la tabla I. Las transiciones ópticas entre esos estados se observan en iones Cr^{3+} en estado gaseoso. Dado el interés se suele centrar en las diferencias de energía, el

término común (3A) en esas expresiones se suele ignorar, y sólo son necesarios los parámetros de *Racah* B y C para identificar los niveles del ion libre.

Términos LS del ion libre	Energías de los términos
4F	$3A-15B$
4P	$3 A$
2H	$3 A -6B +3C$
2P	$3 A -6B+3C$
2G	$3 A -11B+3C$
2F	$3 A +9B+3C$
a^2D	$3 A +5B+5C+\alpha^*$
b^2D	$3 A +5B+5C -\alpha$

$$*\alpha=(193 B^2 +8 BC +4 C^2)^{1/2}$$

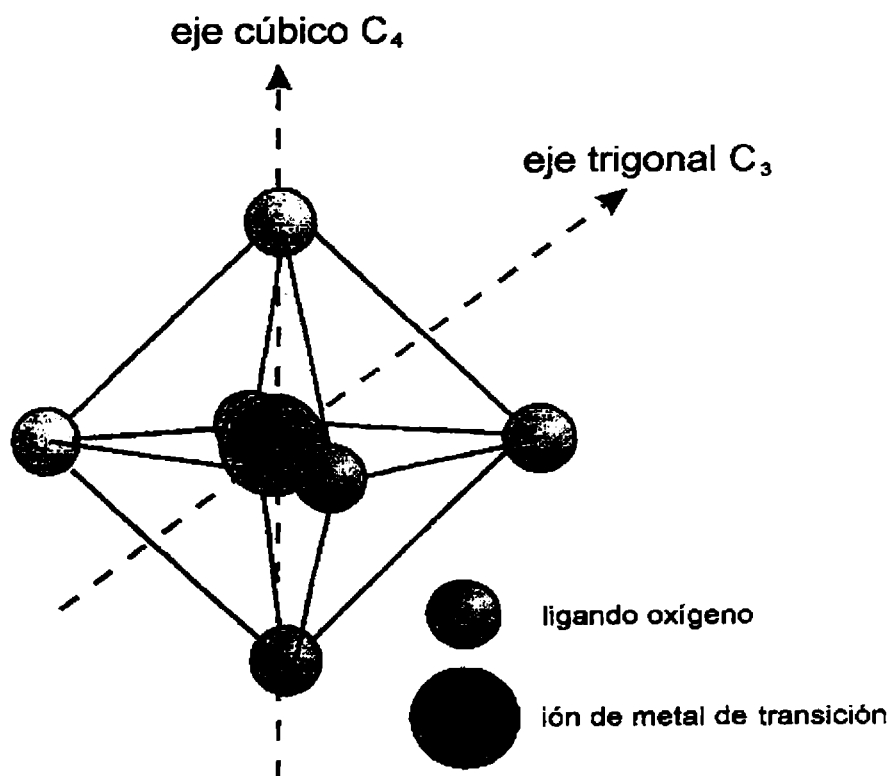


Figura 1.2.3. Ordenamiento octaédrico del campo cristalino de los ligandos oxígenos en torno al catión central de un ion de un metal de transición.

Los iones $3d^3$ ocupan sitios de simetría octaédrica o casi octaédrica en los cristales iónicos en los que el metal de transición ocupa el centro de un octaedro constituido por ligandos oxígeno (Fig. 1.2.3.).

En la figura 1.2.4. se muestra el desdoblamiento de campo cristalino de los estados ^{2S+1}L de iones libres para configuración $3d^3$ en un campo cristalino octaédrico. Estos resultados fueron calculados por Tanabe-Sugano en 1954 [Tanabe 1954] El estado fundamental 4F del ion libre se desdobra por acción del campo cristalino octaédrico en los

orbitales triplete 4T_1 y 4T_2 y en el orbital singlete 4A_2 , que es el estado de menor energía. El estado 4P del ion libre no se desdobla con el campo cristalino octaédrico y se transforma en la representación irreducible 2A_2 del grupo O. El spin doblete mas bajo 2G da lugar a los niveles inferiores 2A_1 , 2E , 2T_1 y 2T_2 , de los cuales el nivel inferior es 2E .

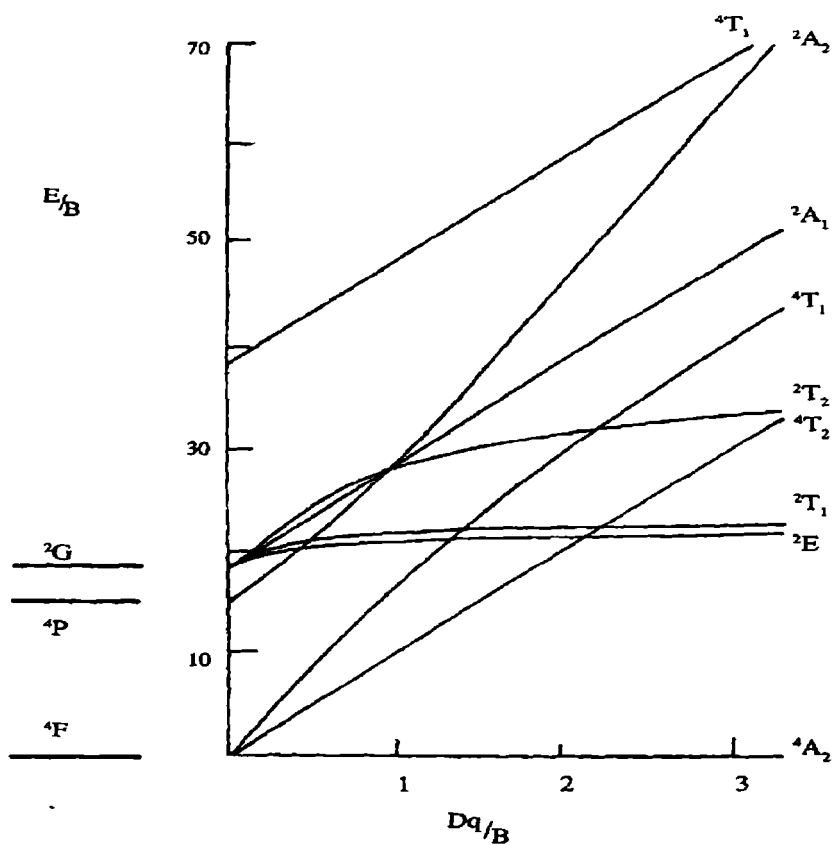


Figura 1.2.4. Desdoblamiento de los niveles de energía del ion cromo en un campo cristalino con simetría octaédrica. $\gamma=4.8$ (Rubí).

Las transiciones ópticas del Cr^{3+} en los sólidos tienen lugar esencialmente entre el estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ y los estados ${}^2\text{T}_1$, ${}^2\text{T}_2$ y ${}^2\text{E}$.

La separación entre los estados ${}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{A}_2$ es $10 Dq$ y la diferencia de energía entre los niveles ${}^2\text{E}$ y ${}^4\text{T}_2$, se define como Δ . La luminiscencia se origina en el doblete ${}^2\text{E}$ o en el triplete ${}^4\text{T}_2$, dependiendo de la intensidad del campo cristalino octaédrico. Para el rubí el punto de cruce entre estos dos estados tiene lugar a un valor aproximado de $Dq/B \approx 2.3$ (figura 1.2.5.).

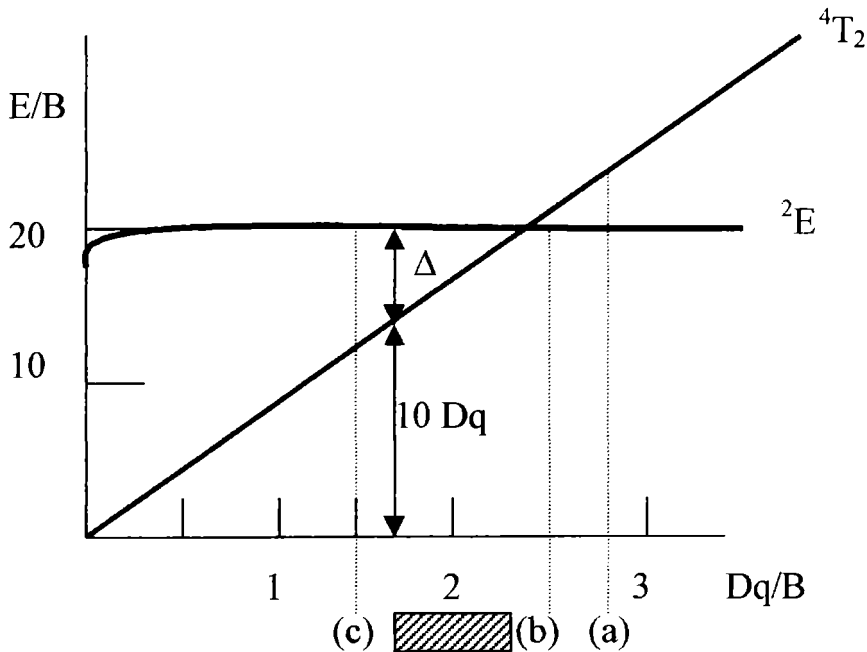


Figura 1.2.5. Diagrama de niveles de energía mas bajos de un ion $3d^3$ en un campo cristalino octaédrico estático. El punto de cruce de los niveles ${}^2\text{E}$ y ${}^4\text{T}_2$ se produce para $Dq/B \approx 2.3$. Por debajo o por encima de este valor se dice que los iones están en sitios de campo cristalino bajo o campo cristalino alto, respectivamente. Las líneas verticales corresponden a los casos del rubí (a), alejandrita (b), $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ (c). El área sombreada representa el caso de iones cromo en vidrios de borato.

En el caso de campo cristalino bajo ($Dq/B < 2.3$) y Δ negativa), la luminiscencia se origina en el estado 4T_2 (el estado excitado más bajo) y dado que la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ supone un cambio de acoplamiento de los iones Cr^{3+} con su entorno iónico, esta transición ocurre como una banda ancha multifonónica, mostrando en ocasiones una línea débil de fonón cero en el lado de alta energía de la banda. La transición está permitida por espín aunque está prohibida por paridad, con un tiempo de vida radiativo del orden de 10 a 100 μs . En el caso de CaO , MgO , algunos granates, KZnF_3 y ZnWO_4 la emisión consta de una banda ancha en la región del infrarrojo cercano [Henry 1976, McDonang 1980, Struve 1985, Pilla 1988, Kolbe 1985].

Si Δ es grande y positiva (caso de campo cristalino fuerte $Dq/B > 2.3$), el único nivel luminiscente a baja temperatura es el 2E . La transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ consiste en líneas de fonón cero (líneas R) acompañadas por una débil estructura vibracional de un fonón. Esta transición es prohibida por spin. A pesar de que las líneas R es las más intensas para un campo cristalino fuerte a baja temperatura, la intensidad total en la estructura vibracional puede llegar a ser comparable con la intensidad de las líneas R. La probabilidad de decaimiento radiativo total del estado 2E es del orden de 10^2 a 10^3 s^{-1} , y es uno o dos órdenes de magnitud más débil que el decaimiento radiativo permitido por spin desde el estado 4T_2 . El primer láser de la historia, el rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) es un ejemplo de un campo cristalino fuerte.

Para el caso del $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ en el que el Cr^{3+} se encuentra en sitios perfectamente octaédricos, la línea R, prohibida por spin y paridad, ocurre como una transición dipolar

magnética con un tiempo de vida radiativo del orden de 10^{-2} s ($\tau_r=11$ ms) [Henry 1976]. En el Al_2O_3 las distorsiones de paridad impar en el campo cristalino hacen posible que la transición tenga lugar mediante transiciones dipolares eléctricas débilmente permitidas con un tiempo de vida de 3 ms.[Sugano 1970, Henderson 1989].

En matrices en que ambos estados 2E y 4T_2 del Cr^{3+} están muy próximos, la intensidad del campo cristalino se denomina como intermedia. En un campo cristalino intermedio, como en el GSGG, los niveles 2E y 4T_2 están muy próximos y resulta una mezcla vibrónica en las vidas medias del orden de varios centenares de μ s. La emisión observada en los granates (YGG,GSAG y GSGG) es una mezcla de las líneas R y su estructura fonónica junto con la banda ancha $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, incluso a baja temperatura [Yamaga 1989, Yamaga 1990,1, Yamaga 1990,2, Donnelly 1988].

Aquellos sistemas de Cromo en los cuales la luminiscencia a temperatura ambiente está dominada por la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. son de interés como láseres sintonizables vibrónicos a temperatura ambiente son El primero de los materiales fue la alejandrita ($BeAl_2O_4:Cr^{3+}$) para el cual $\Delta=800$ cm^{-1} sintonizable de 710 a 820 nm a temperatura ambiente. Debido a la rápida relajación no radiativa entre los estados 4T_2 y 2E , existe una distribución de Boltzmann de población entre esos estados. Mediante bombeo óptico continuo a bajas temperaturas, sólo tiene lugar la luminiscencia $^2E \rightarrow ^4A_2$ con un tiempo de decaimiento de 2,5 ms. Si el material es bombeado ópticamente a temperatura ambiente, en torno a un 6% de los iones excitados están en el estado superior 4T_2 y debido a su mayor

velocidad de decaimiento, la transición ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ domina la luminiscencia. En la figura 1.2.6. se presenta la banda ancha de emisión de la transición ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, como así también se muestra de la transición la emisión aguda ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. El tiempo de decaimiento se ha reducido a 0.5 ms.

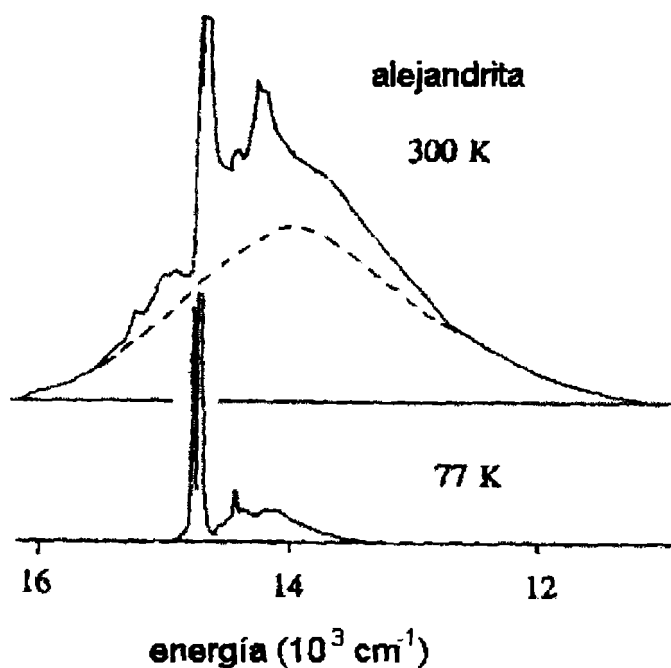


Figura 1.2.6. Espectro de emisión del ion Cr^{3+} en cristales de BeAl_2O_4 (alejandrita) a 77 K (a) y a temperatura ambiente (b).

Los iones de Cr^{3+} en el niobato de litio emiten en una ancha banda luminiscente cuando son excitados con luz del espectro visible. También existe una pequeña emisión correspondiente a las líneas R, con una vida media del orden de los 200 a 300 μs a baja

temperatura. Así, la presencia simultánea de las líneas R la ancha banda de fluorescencia en el $LiNbO_3:Cr^{3+}$ sugiere que los iones Cr^{3+} ocupan sitios con diferentes entornos en la red de $LiNbO_3$ [Nicholls 1993, Macfarlane 1995, etc.]

1-2-3-Reducción de la simetría del campo cristalino

En muy pocos cristales con estructuras simples como es el caso del MgO la simetría del sitio ocupado por el ion dopante de Cr^{3+} es perfectamente octaédrica. En la mayoría de los casos, el entorno de los iones alrededor del Cr^{3+} sufre débiles distorsiones de la simetría octaédrica. Estas distorsiones pueden ser de carácter *estático* en la que los ligandos responsables del campo cristalino sufren un desplazamiento respecto al ordenamiento octaédrico perfecto o *dinámico*, en el que la vibración de los ligandos modula el campo cristalino.

Las distorsiones estáticas más usuales producen simetrías tetragonales, trigonales u ortorrómbicas que son analizadas como perturbaciones del campo de simetría octaédrico. Las distorsiones pueden ser clasificadas como de paridad par o de paridad impar. Las distorsiones de paridad par reducen la simetría del ordenamiento octaédrico pero preservan el centro de inversión, mientras que, las distorsiones de paridad impar suprimen la simetría de inversión [Sugano 1970].

En el $LiNbO_3$ los octaedros de $Li-O_6$ y $Nb-O_6$ están distorsionados trigonalmente a lo largo del eje cristalográfico c por una distorsión de simetría T_{2g} . El efecto de reducción de la simetría del campo y el acoplamiento spin-órbita son la causa del desdoblamiento de los niveles octaédricos, que se manifiesta en el desdoblamiento de las transiciones.

Los desdoblamientos de primer orden de los estados 2E y 4A_2 se cancelan debido a que pertenecen a una configuración orbital semillena t_{2g}^3 . Sin embargo, estos estados semillenos sí se desdoblan en segundo orden por la combinación del campo cristalino trigonal y del acoplamiento spin-órbita. El estado fundamental 4A_2 , se desdobla en dos niveles, $2A$ y E , es el estado excitado, 2E también se desdobla en $2A$ y E , pero la separación en energía es mayor.

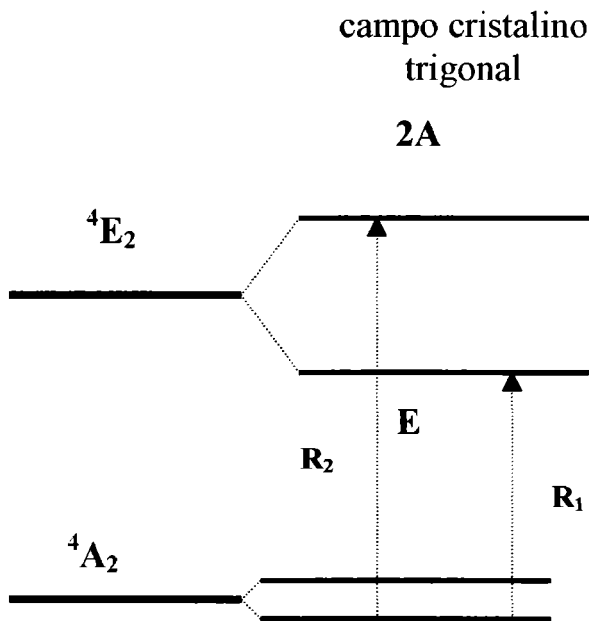


Figura 1.2.7. Desdoblamiento por un campo trigonal en los estados 4T_2 y 2E .

Las transiciones entre los dos niveles 2E y el estado fundamental 4A_2 , que puede considerarse casi como un solo estado degenerado, se denomina convencionalmente líneas R, siendo R_1 la transición de menor energía y R_2 la de mayor energía.

1-2-5-Transiciones Radiativas

Las transiciones radiativas entre diferentes niveles son inducidas por la interacción del ion activo con el campo eléctrico y magnético de la radiación incidente. La probabilidad de una transición radiativa entre dos estados electrónicos $|a\rangle$ y $|b\rangle$ es proporcional al cuadrado del elemento de matriz $\langle a | D | b \rangle$, donde D es el operador apropiado. Para transiciones dipolares eléctricas, el operador es $D_E = \mu_E \cdot E$, donde $\mu_E = \sum_i e \cdot r_i$ es el momento dipolar eléctrico y E es el vector eléctrico. La sumatoria se efectúa sobre todos los electrones activos de radio r_i . El operador para transiciones dipolares magnéticas es $D_M = \mu_M \cdot B$, donde el momento dipolar magnético es $\mu_M = \sum_i (e/2m) \cdot (l_i + 2s_i)$ y B es el vector campo magnético de la radiación. En este caso l_i y s_i son respectivamente el momento de angular y espín de los electrones activos. Mientras que la parte orbital de D_M ($\sum_i l_i$) es un operador del tipo T_{1g} que acopla los estados 4T_2 y 4A_2 , D_E incluye las interacciones del campo eléctrico de paridad impar A_{1u} , A_{2u} , T_{1u} , y T_{2u} .

Las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas entre los estados electrónicos del ion libre inducidas por un campo electromagnético teniendo en cuenta el acoplamiento spin-órbita son,

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0$$

Las transiciones dipolares eléctricas están gobernadas por la regla de selección de *Laporte* ($\Delta l = \pm 1$), indicando que las funciones de onda de los estados $| a \rangle$ y $| b \rangle$ deben ser de paridad opuesta, dado que $\mu_E \cdot E_E$ es de paridad impar.

La regla de selección para las transiciones dipolares magnéticas es $\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4$ etc., dado que el operador momento dipolar magnético es de paridad par. De este modo, las transiciones entre estados con funciones de onda de la misma paridad (orbitales d del Cr^{3+} desdoblados en un campo cristalino octaédrico) están en principio prohibidas por paridad si son transiciones dipolares eléctricas y están inducidas por procesos dipolares magnéticos.

El cuadrado del elemento de matriz dipolar eléctrico es 10^5 veces mayor que el cuadrado de elemento de matriz dipolar magnético. Así, las transiciones entre los diversos niveles d del Cr^{3+} en un campo cristalino puramente octaédrico son muy débiles. Además, los elementos de matriz de ambos operadores son cero cuando los dos estados difieren en el spin total. La regla de selección de spin es $\Delta S = 0$.

Si además del campo cristalino, hay una componente del campo cristalino de paridad impar, esta puede mezclar algunos estados de paridad impar $(3d)^{n-1}p$ (situados de 50000 cm a 100000 cm sobre los niveles $(3d)^n$) con los estados $(3d)^n$. Esta mezcla tiene un profundo efecto sobre las transiciones ópticas, permitiendo que tengan lugar transiciones dipolares eléctricas [Henderson 1989].

Con lo anterior, ahora podemos interpretar que: la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ para el Cr^{3+} en sitios octaédricos está prohibida por spin y la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ está permitida por spin. Adicionalmente, la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ está prohibida por paridad. Sin embargo, el acoplo spin-órbita mezcla los estados 4T_2 y 2E y la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ llega a ser permitida débilmente. De hecho, es uno o dos órdenes de magnitud más débil que las transiciones permitidas por spin. Sugano y colaboradores [Sugano 1970] dieron una expresión para cuantificar esta mezcla, donde la intensidad de las componentes Zeeman se pueden expresar como:

$$\frac{\langle {}^4A_2 | D_\alpha | {}^4T_2 \Phi_j M_s \rangle \langle {}^4T_2 \Phi_j M_s | H_{so} | {}^2E \Phi_i M_s \rangle}{\Delta} \quad (1.2.3.)$$

donde D_α es el operado dipolar eléctrico o magnético, Φ_j Φ_i son los orbitales particulares que participan en la transición, M_s son las componentes z de los números cuánticos de spin y Δ es la diferencia de energía entre los niveles 4T_2 y 2E , $\Delta = E({}^4T_2) - E({}^2E)$. Los elementos de matriz de D_α entre los niveles 4A_2 y 4T_2 y el operador de spin-órbita que conecta los estados 4T_2 y 2E están tabulados por Sugano [Sugano 1970].

La probabilidad de transición radiativa es inversamente proporcional al tiempo de vida radiativo del estado excitado, τ_r . Las transiciones radiativas inducidas por transiciones dipolares eléctricas puras son del orden de nanosegundos mientras que las transiciones inducidas por procesos dipolares magnéticos están típicamente en el rango de los milisegundos.

En el MgO, los iones de Cr^{3+} se sitúan preferentemente en sitios de campo cristalino fuerte con simetría de inversión. Las transiciones radiativas entre los estados 2E y 4A_2 tienen una vida relativamente larga, $\tau_r=11$ ms, estando inducidas por procesos dipolares magnéticos.

En el Al_2O_3 los iones de Cr^{3+} sustituyen a los iones de Al^{3+} ocupando también sitios de campo cristalino fuerte y de la misma manera la emisión tiene lugar a través de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. No obstante, la probabilidad de decaimiento radiativo de 3.3 ms es significativamente mas corta que en el MgO dopado con Cr^{3+} . Aunque en ambas matrices la intensidad del campo cristalino octaédrico experimentado por el Cr^{3+} es comparable, el sitio de Al^{3+} está fuertemente distorsionado. Las distorsiones de paridad impar suprimen el centro de inversión del octaédro en el rubí. Como ya se comento anteriormente, las componentes del campo cristalino de paridad impar mezclan estados superiores de paridad opuesta dentro de los estados 3d de paridad par, y las reglas de selección dipolares eléctricas de la paridad dejan de cumplirse estrictamente. Estos estados de paridad opuesta pueden ser estados superiores del Cr^{3+} , como por ejemplo los estados $4p$ o los orbitales $2p$ de los ligandos oxígeno. La extensión de la mezcla se ve afectada por la covalencia y por la magnitud de la contribución dipolar eléctricas inversamente proporcional a la separación de

energía entre los estados del campo cristalino $3d$ y los estados de paridad opuesta. Los estados $2p$ del oxígeno están más cercanos en energía a los estados desdoblados del campo cristalino del Cr^{3+} que los estados superiores del catión y de esta manera, el efecto de los estados ligando es mayor. Aunque la contribución puede ser muy pequeña, los procesos dipolares eléctricos dominarán la situación. Dado que la mezcla de los estados de paridad opuesta es pequeña, su efecto es pequeño sobre la energía de las transiciones. Además, los términos del campo cristalino de paridad impar no dan lugar a desdoblamiento sobre los niveles desdoblados del Cr^{3+} en el campo cristalino octaédrico. Además de la separación de energía, la magnitud de la mezcla depende de la intensidad y de la simetría del campo cristalino de paridad impar.

En el $LiNbO_3$, de la misma manera que tiene lugar en el Al_2O_3 , los sitios catiónicos experimentan tres términos diferentes de campo cristalino de paridad impar del tipo T_{1u} , T_{2u} y A_{2u} todos los cuales destruyen el centro de simetría del octaédrico. El efecto de la distorsión A_{2u} es generalmente más pequeño que el de los otros términos. A fin de establecer que las transiciones dipolares eléctricas sean inducidas por los términos de paridad impar T_{1u} o T_{2u} se debe considerar el tipo de polarización. La figura 1.2.8. muestra la polarización predicha para las intensas transiciones dipolares eléctricas del Cr^{3+} en el Al_2O_3 permitidas por spin, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, inducidas por ambos términos de paridad impar del campo cristalino T_{1u} y T_{2u} [Henderson 1989]. En la figura se observa el desdoblamiento de los niveles octaédricos 4T_1 y 4T_2 por el campo cristalino trigonal, siendo omitido el desdoblamiento del nivel 4A_2 que es despreciable. Observando las intensidades relativas de las dos bandas de absorción, se puede deducir el dominio del

término de campo cristalino de paridad impar. En el rubí, la distorsión de paridad impar dominante tiene carácter T_{1u} , a pesar de que los triángulos de oxígeno del octaédro están rotados respecto a los otros por $\alpha=2^{\circ}9'$ [Shinada 1966].

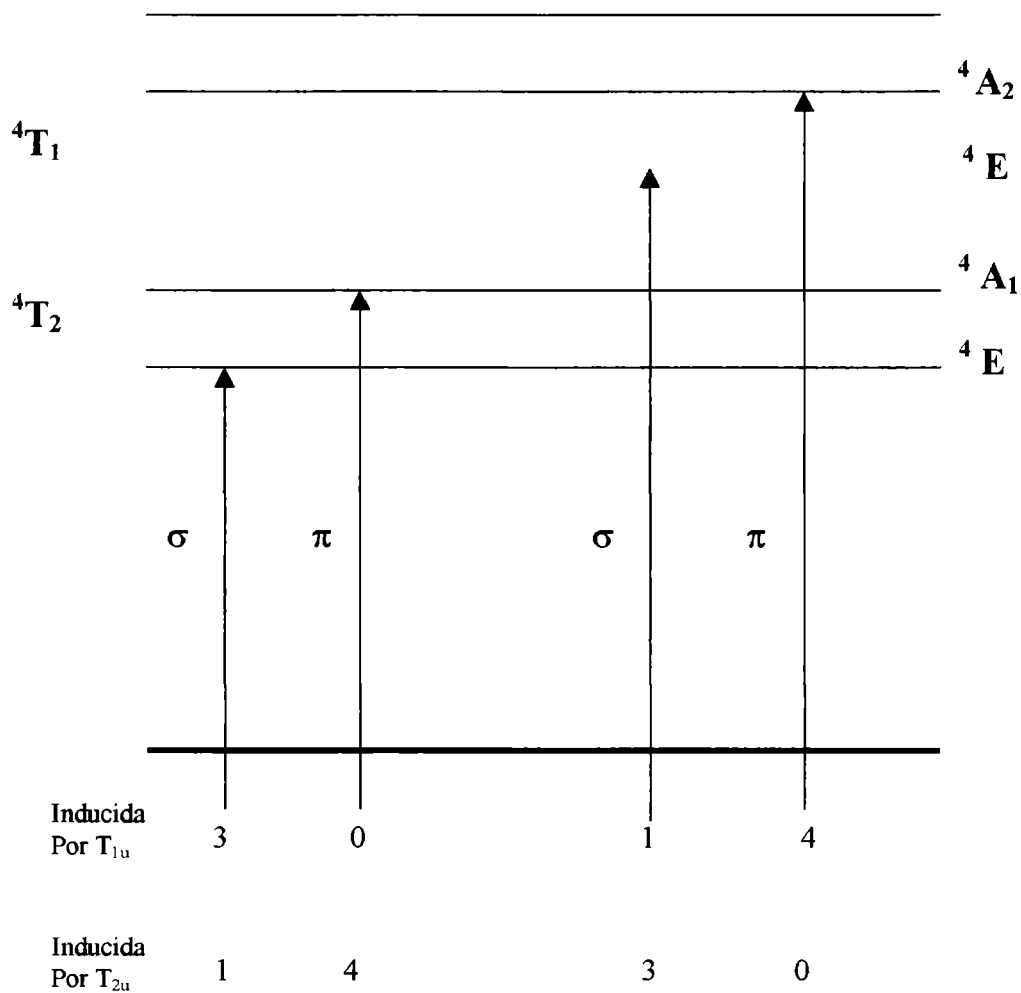


Figura 1.2.8. Polarización de las transiciones del ion Cromo en Al_2O_3 (rubí), fuertemente permitidas por espín

Aunque las distorsiones de paridad impar individuales generan una componente dipolar eléctrica pequeña, la mayor contribución a la naturaleza dipolar de la transición puede ser derivada de la intensidad de los espectros polarizado $\sigma(E \perp c)$ y $\pi(E \parallel c)$ al espectro polarizado α (haz incidente paralelo al eje c , E y $B \perp c$). Para las transiciones dipolares magnéticas el espectro π -polarizado debería ser idéntico al α -polarizado. No obstante, para las transiciones dipolares eléctricas, los espectros con polarización axial (α -polarizado) y σ serían iguales.

1-2-6-Interacciones dinámicas del electrón d con la matriz

Hasta ahora hemos hablado sobre los efectos de un campo cristalino estático de simetría aproximadamente octaédrica, sin embargo, es necesario extender la discusión al caso de una matriz en la que la red que la constituye esta vibrando. Los estados fundamental 4A_2 y excitado 2E que surgen de la configuración electrónica t_{2g}^3 tienen una pequeña diferencia en la interacción electrón-matriz. En consecuencia, el centro Cr^{3+} oscila casi sobre el mismo valor de equilibrio de las coordenadas configuracionales y las transiciones entre los estados 4A_2 y 2E se caracterizan por una línea de fonón cero intensa con una estructura fonónica lateral muy débil. Por el contrario, los estados 4T_1 y 4T_2 parten del orbital e_g el cual forma enlaces π con los orbitales s y p de los iones ligando del entorno.

El acoplamiento electrón-matriz es mucho mayor en estos casos. La gran diferencia en el acoplamiento electrón-matriz entre el estado fundamental y los estados excitados 4T_1 y 4T_2 hace que las transiciones entre estos estados sean bandas anchas.

El acoplamiento electrón-matriz puede ser descrito a través de un modelo simple de coordenadas configuracionales en la aproximación armónica. En la figura 1.2.9. se muestra las coordenadas configuracionales Q , que dan una idea de la separación entre el ion Cr^{3+} y los iones O^{2-} que lo encierran. Para los estados 2E y 4A_2 el valor de equilibrio de las coordenadas configuracionales es Q_0 . Para el estado 4T_2 , el valor de equilibrio de Q , es mayor que Q_0 . El pico de la banda de absorción viene dado en este modelo por la expresión:

$$E = E_0 + E_{dis} = E_0 + S\hbar\omega \quad (1.2.4.)$$

donde E_0 es la energía de la línea de fonón cero, S es el parámetro de Huang-Rhys, que caracteriza el acoplo electrón-matriz. La energía efectiva del fonón es un promedio de energía en el que se incluirían contribuciones de los modos de la red y resonancias de varias simetrías.

Los estados electrónico-vibracionales se pueden describir mediante simples productos de *Born-Oppenheimer* en los que las componentes electrónicas son independientes de Q y por lo tanto de sus componentes vibracionales respectivas:

$$|{}^2E, \alpha\rangle = |{}^2E\rangle |\alpha\rangle, |{}^4T_2, \beta\rangle = |{}^4T_2\rangle |\beta\rangle \text{ y } |{}^4A_2, \gamma\rangle = |{}^4A_2\rangle |\gamma\rangle.$$

Los tres estados vibracionales tienen el mismo cuanto de energía vibracional $\hbar\omega$ y los estados vibracionales $|\alpha\rangle$ y $|\gamma\rangle$ son idénticos, pero diferentes de $|\beta\rangle$. Para Δ grandes este modelo da como resultado que la transición $|{}^2E, \alpha\rangle \rightarrow |{}^4A_2, \gamma\rangle$ sólo puede tener lugar en la transición de fonón cero. En la práctica los sistemas con valores de Δ grandes están dominados por transiciones de fonón cero. El hecho de observar algún fonón lateral indica que los estados $|\alpha\rangle$ y $|\gamma\rangle$ no son totalmente idénticos. La existencia de una estructura multifonónica adicional a la línea de fonón cero es mucho más clara para la transición $|{}^4T_2, \beta\rangle \rightarrow |{}^4A_2, \gamma\rangle$ donde $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son diferentes. El parámetro de Huang-Rhys es $S \ll 1$ para las transiciones $|{}^2E, \alpha\rangle \rightarrow |{}^4A_2, \gamma\rangle$, y $S > 1$ para $|{}^4T_2, \beta\rangle \rightarrow |{}^4A_2, \gamma\rangle$.

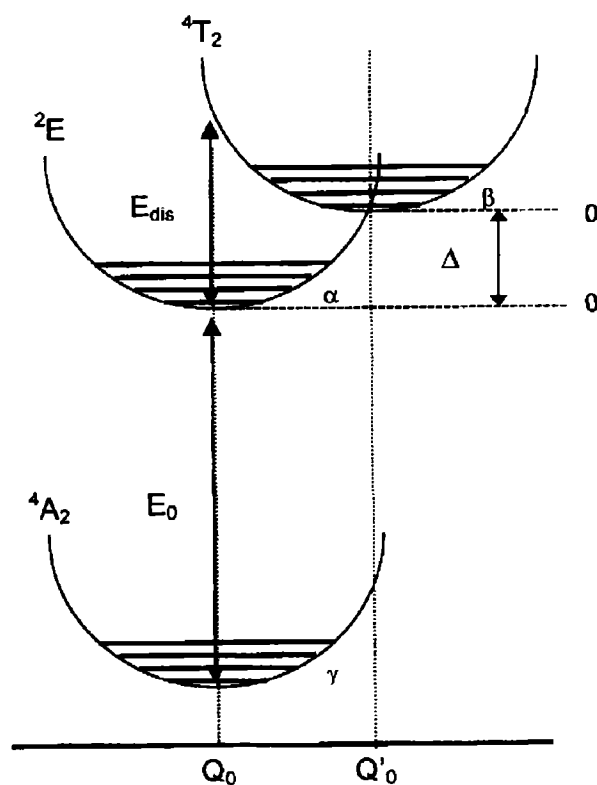


Figura 1.2.9. Diagrama de Coordenada Configuracional para la misma frecuencia de los estados electrónicos-vibracionales 4A_2 , 2E y 4T_2 .

Para Δ pequeñas existe una considerable mezcla de los estados $|{}^4T_2, \beta\rangle$ con los $|{}^2E, \alpha\rangle$ dando lugar a propiedades electrónicas y vibracionales propias que deben ser consideradas con mas detalle [Imbusch 1992]. En el caso en que Δ llega ser comparable con la energía de los fonones tiene lugar el efecto túnel entre las configuraciones 4T_2 y 2E a través de las vibraciones de la red y una mezcla de las funciones de onda vibrónicas de estos estados excitados [Yamaga 1990,1].

Un espectro de absorción típico de un cristal conteniendo Cr^{3+} está dominado por dos bandas anchas cuyo origen son las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y 4T_1 , solapadas con líneas estrechas, cuyo origen son las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E_2, {}^2T_2$ y 2T_1 . La energía promedio de la banda de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ es igual al desdoblamiento de campo cristalino $10 Dq$. El parámetro de *Racah* B también se puede obtener del espectro de absorción acuerdo con la expresión:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(Dq)}{15[(\Delta E/Dq) - 8]} \quad (1.2.5.)$$

donde $\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2)$.

C se obtiene aproximadamente de la energía de la línea ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ según la expresión [Henderson 1989]:

$$\frac{E({}^2E)}{B} \cong 3.05 \frac{C}{B} + 7.9 - 1.8 \frac{B}{Dq} \quad (1.2.6.)$$

expresión válida para rangos de $1.5 < Dq/B < 3.5$ y $3 < C/B < 5$.

No obstante, la forma de las líneas de emisión está determinada por la intensidad de campo cristalino octaédrico. En un entorno de campo cristalino fuerte, el estado doblete 2E es el más bajo de los estados excitados y el espectro consiste de líneas intensas de fonón cero originadas por la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Esta línea se denomina usualmente como línea R y tiene lugar a la misma longitud de onda tanto en el espectro de absorción como en el de

emisión. Por el contrario, el espectro de emisión del Cr^{3+} en un campo débil esta dominado por la banda ancha asociada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Un nivel electrónico excitado puede desexcitarse a través de procesos radiativos, pero también puede hacerlo a través de mecanismos no radiativos. Estos mecanismos pueden ser procesos de relajación a través de los fonones de la red, o si el cristal tiene concentraciones elevadas de iones dopantes también tiene lugar esa desexcitación no radiativa a través de la transferencia de energía entre iones vecinos.

Las transiciones no radiativas adyacentes cuya separación de energía está dentro del rango de energías de los fonones de la red son procesos directos en los que se involucra a un simple fonón. No obstante, las transiciones no radiativas pueden tener lugar entre niveles con separaciones de energía mucho mayores a la de los fonones de mayor energía del cristal a través de procesos multifonónicos. La probabilidad de transición a través de estos procesos de decaimiento no radiativo es mucho menor y más cuanto más número de fonones involucren, mientras que la probabilidad de decaimiento radiativo aumenta como el cubo de la separación entre la energía entre los estados inicial y final de la transición.

Los primeros estudios de decaimiento no radiativos se llevaron a cabo por Moss [Moss 1970] y Weber [Weber 1973] en iones de tierras raras. Midiendo la eficiencia cuántica de un nivel (η) y el tiempo de decaimiento del nivel (τ), es posible determinar separadamente la probabilidad de transición radiativa (W_r) y la probabilidad de transición no radiativa (W_{nr}) mediante las siguientes relaciones:

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} \quad (1.2.7.)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} = W_r + W_{nr} \quad (1.2.8.)$$

Podemos interpretar para el caso de una eficiencia cuántica igual a la unidad el nivel superior se desexcita vía procesos puramente radiativos, mientras que si es menor que la unidad existirá una competencia entre procesos radiativos y no radiativos.

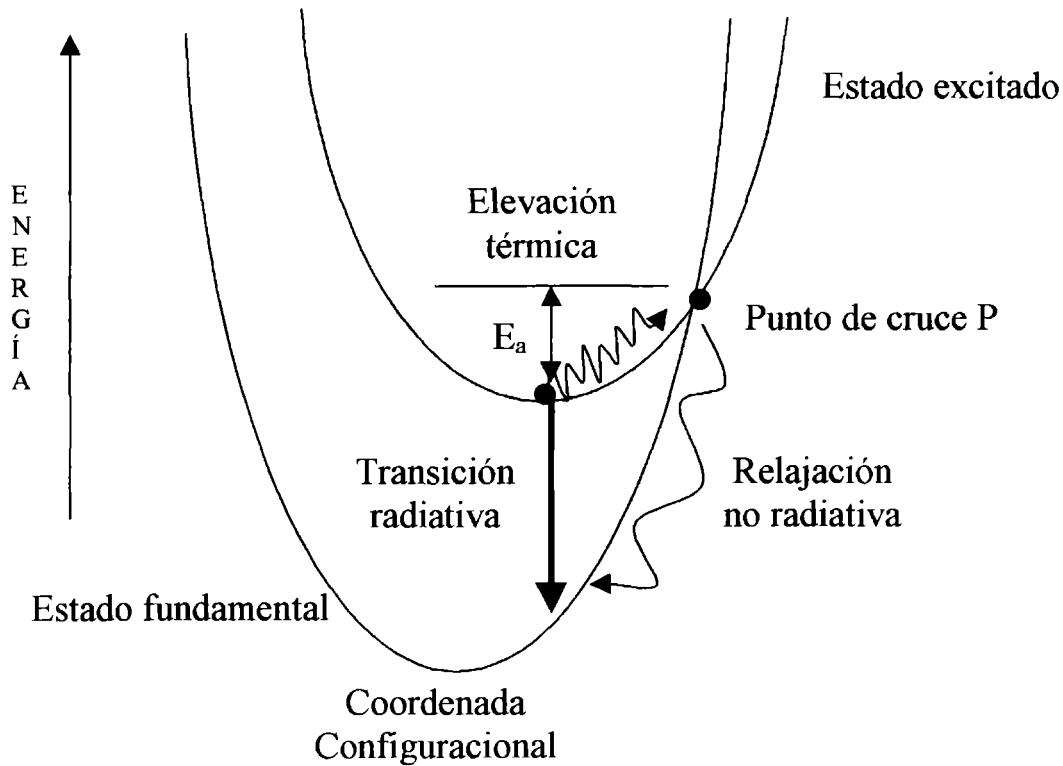


Figura 1.2.10. Diagrama de Coordenada Configuracional simple para la luminiscencia del ion Cr^{3+} en cristales de campo cristalino intermedio o bajo.

La interacción entre los iones de metales de transición y el entorno cristalino es fuerte, variando el parámetro de Huang-Rhys (S) en más de un orden de magnitud sobre la unidad [Henderson 1989]. Debido al acoplo tan intenso, los procesos no radiativos

compiten con los radiativos para separaciones en energía entre niveles de hasta 10000 cm^{-1} en los que se involucra un gran número de fonones, en ocasiones mayor que 20. Además teniendo en cuenta la variación de la posición de los niveles de energía con la temperatura y a la existencia de un solapamiento entre niveles energéticamente próximos, hace que el análisis de los procesos no radiativos sea complejo. Fonger y Struk [Fonger 1975, Struk 1970] han analizado las medidas experimentales de los tiempos de decaimiento no radiativos y las eficiencias cuánticas del Cr^{3+} mediante modelos de coordenadas configuracionales en la aproximación armónica.

Una descripción cualitativa de la dependencia con la temperatura puede ser descrito a través de un modelo simple de coordenadas configuracionales con un solo estado excitado, tal como se muestra en la figura 1.2.10. Los estados excitado y fundamentales involucrados son el 4T_2 y el 4A_2 , respectivamente. Las transiciones de los iones Cr^{3+} excitados al nivel fundamental tiene lugar a través de dos procesos. Uno es la transición radiativa desde I, el punto de energía mas bajo del estado excitado. El otro es un proceso no radiativo en el que se produce una relajación o extinción térmica de los iones Cr^{3+} que han sido elevados a P, el punto de cruce de energías de los estados fundamental y excitado. Estos iones perderán rápidamente energía a través de una relajación no radiativa, como se indica en la figura. La probabilidad de desexcitación no radiativa desde una cierta energía de activación E_a térmica con respecto a la posición de equilibrio sigue la expresión:

$$W_{nr} = \left(\frac{1}{\tau_p} \right) * \exp\left(\frac{-E_a}{kT} \right) \quad (1.2.9.)$$

En la anterior expresión $1/\tau_p$ sería el ritmo de extinción térmica y E_a es la energía de activación requerida para elevar los iones desde el fondo del nivel excitado I hasta el punto de cruce P, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Si escribimos la expresión completa de acuerdo a la ecuación 1.2.8. tendríamos:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \left(\frac{1}{\tau_p} \right) * \exp\left(\frac{-E_a}{kT} \right) \quad (1.2.10.)$$

donde τ es el tiempo de vida experimental de la fluorescencia y $1/\tau_i$ es el ritmo radiativo intrínseco del estado excitado.

Los procesos radiativos desde el vértice de la parábola I del estado excitado y la relajación no radiativa desde el punto de cruce P están en competencia continua el uno con el otro. A mayores temperaturas, mayor cantidad de iones podrán ser elevados al nivel de cruce P y los procesos no radiativos serán más fuertes. Dada la mayor rapidez de los procesos no radiativos, los ritmos de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ aumentan con la temperatura decreciendo los tiempos de vida de la fluorescencia.

Como ya hemos indicado anteriormente, la luminiscencia de un cristal dopado con Cr^{3+} se origina en el orbital doblete 2E o en el triplete 4T_2 dependiendo de la intensidad del campo cristalino octaédrico. La vida media en el estado excitado depende fuertemente de la diferencia de energía entre los niveles 2E y 4T_2 , $\Delta = E({}^4T_2) - E({}^2E)$, disminuyendo con el decrecimiento de Δ . La razón de esto es que cuando Δ disminuye, la población del nivel

4T_2 (con una vida de μs) aumenta en relación con la del estado 2E (con una vida media de ms), y la vida media de la luminiscencia se ve dominada por la del estado mas rápido.

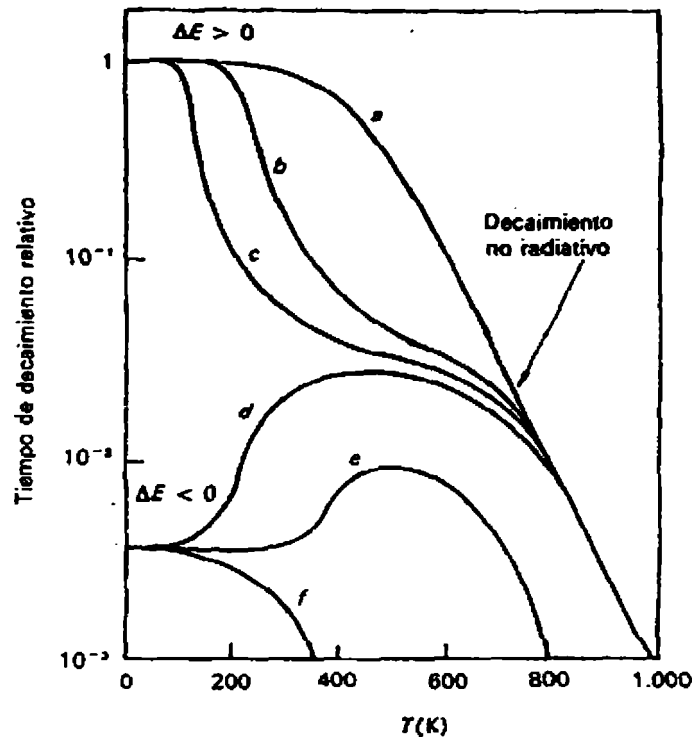


Figura 1.2.11. Dependencia con la temperatura del tiempo de decaimiento de la luminiscencia de diferentes matrices con iones $3d^3$. (a) rubí, (b) alejandrita, (c) esmeralda, (d) y (e) materiales de campo cristalino débil y (f) $CsCaF_3:Cr^{3+}$.

En el $LiNbO_3$ hay que considerar la mezcla fuerte de los estados 2E y 4T_2 a través del acoplamiento spin-órbita. La luminiscencia del 2E es casi imperceptible incluso a bajas temperaturas siendo dominada la vida media por el estado 4T_2 .

La dependencia con la temperatura para diferentes valores de Δ (a, b y c mayores que cero y d, e y f menores que cero) correspondientes a diferentes matrices, está representada en la figura 1.2.11. [Walling 1987]. Por debajo de 400 K (b) y (c) sufren una despoblación térmica del estado 4T_2 , mientras que d y e sufren una población térmica del estado 2E . Esto hace que mientras para los primeros el tiempo de decaimiento disminuye debido a la menor vida media de estado 4T_2 , para los segundos aumenta por la mayor vida media del estado 2E . A temperaturas más elevadas se experimenta una relajación no radiativa de las transiciones $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$.

Capítulo II

Técnicas Experimentales

2-1- Espectroscopia Optica

2-1-1 Absorción Optica

La absorción óptica es comúnmente el primer estudio espectroscópico óptico a que es sometido un material. Mediante esta técnica se obtiene información de la luz absorbida por el material con respecto a la energía de luz incidente. Es decir este estudio proporciona en forma preliminar la estructura de niveles de energía del ion bajo estudio. En la figura se esquematiza el proceso de absorción.

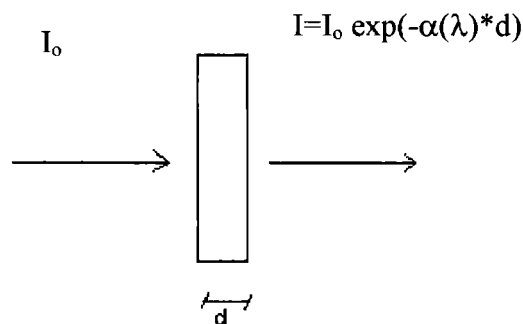


Figura 2.1.1. Esquematización del efecto de la absorción de la radiación electromagnética cuando incide sobre un material.

Donde I_0 representa la intensidad de luz incidente e I la intensidad transmitida a través de la muestra, $\alpha(\lambda) = c N \sigma(\lambda)$ es el coeficiente de absorción (cm^{-1}), que es igual al producto de la sección eficaz de absorción $\sigma(\lambda)$, por el número de centros absorbentes N en el material por unidad de volumen.

Generalmente, esta técnica caracteriza a los materiales mediante el parámetro denominado Densidad Óptica (D.O.) definido de la siguiente forma:

$$D.O. = \log \frac{I_o}{I} \quad (2.1.1.)$$

de esta manera es posible obtener una relación entre la densidad óptica y la concentración de iones activos y su sección eficaz de absorción en la forma:

$$D.O. = \alpha(\lambda) d \log(e) = \sigma(\lambda) N \log(e). \quad (2.1.2.)$$

donde e representa el número de Nepper.

Los espectrofotómetros comerciales en la actualidad disponen de una geometría de detección de doble haz, por lo cual la intensidad I_o se obtiene directamente incidiendo uno de los haces sobre un canal que se toma de referencia.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Hitachi U-3501 que extiende su rango espectral desde 250 nm en el UV hasta 3.2 μm en el infrarrojo. Este equipo es capaz de medir densidades ópticas entre 0.01 y 6, con una resolución espectral de 0.05 nm en el espectro visible y de 2 nm en el infrarrojo. Además este equipo puede incorporar un montaje que permite tomar espectros de absorción a baja temperatura pudiendo alcanzar temperaturas de helio líquido.

2-1-2 Espectroscopía de Luminiscencia Fotoestimulada

La espectroscopia de luminiscencia fotoestimulada consiste en el análisis espectral de la luz emitida por un material al ser iluminado con luz de ciertas longitudes de onda que son absorbidas por el material.

A pesar de no ser esta técnica de medida absoluta, como es el caso de la absorción, ya que en esta técnica hay que tener en cuenta parámetros tales como: la geometría de recolección de la luz emitida, la eficiencia cuántica de los detectores, la eficiencia cuántica del centro emisor, como así también la variación de longitud de onda de emisión etc., esta técnica es muy importante debido a la gran sensibilidad que presenta. Mediante esta técnica es posible detectar concentraciones muy pequeñas de iones ópticamente activos, pudiendo así caracterizar muestras diluidas, hecho que permite estudiar el seguimiento de alguna propiedad física en función de la concentración.

- **Luminiscencia en régimen continuo**

Para la realización de los espectros de luminiscencia en régimen continuo se utilizaron como fuentes de excitación: un láser de Argón multilínea de 8W modelo Spectra Physics 2020 cuyas principales líneas son 488 nm, 514 nm. Para ampliar el rango de excitación, este láser bombeo un láser de Titanio-Zafiro (Spectra Physics 3900) sintonizable en el rango de 700-950 nm y con una potencia de salida entre 0.1-1 W según la

zona de sintonización. En la figura se presenta la curva de potencia de este láser entre 700 y 950 nm.

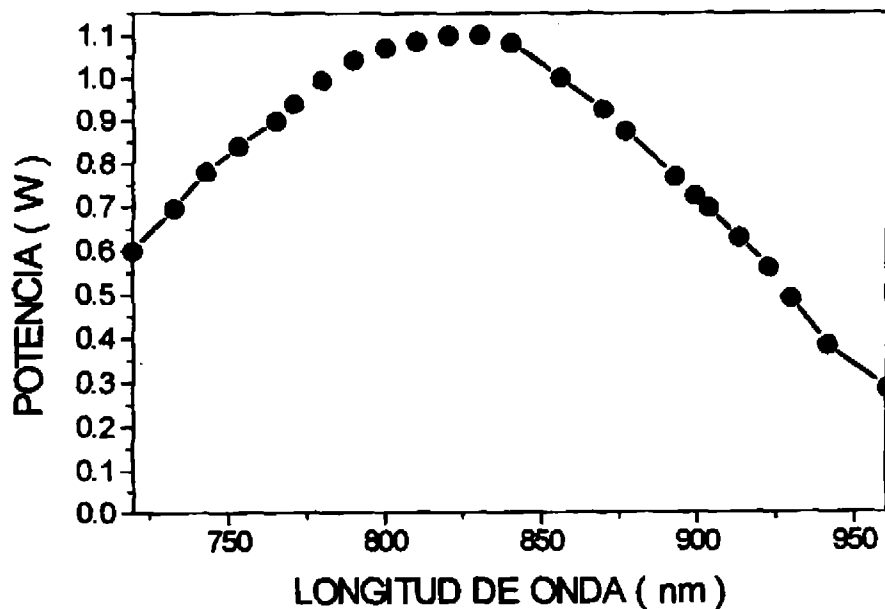


Figura 2.1.2. Potencia del láser de Ti:zafiro en el rango utilizado en este trabajo de Tesis.

El sistema de luminiscencia dispone de un crióstato con un sistema de alto vacío (10^{-6} Torr) y un sistema de flujo de helio líquido con el cual es posible alcanzar 4 K de temperatura. El monocromador utilizado es un SPEX 5000M de un metro de distancia focal.

En la rendija de salida del monocromador se sitúa el detector, el cual varía según la zona del espectro que necesitamos analizar, cubriendo la región desde 200 nm a 1.8 μm . L

(fotodiodos de Silicio y Germanio). A continuación se detallan las curvas de sensibilidad de cada uno de los detectores utilizados en este trabajo.

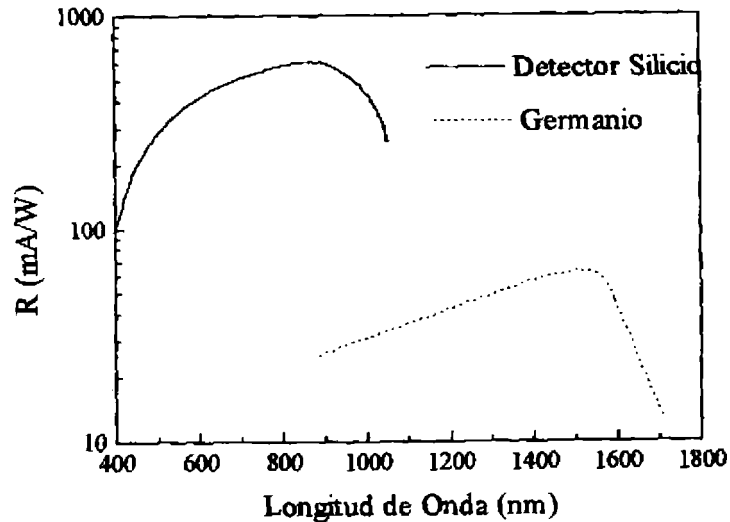


Figura 2.1.3. Respuesta espectral de los detectores semiconductores utilizados en esta Tesis.

La señal eléctrica generada por estos detectores es medida a través de un electrómetro Cary 401 y amplificada por un lock-in EE&G el cual está conectado a una PC, que almacena los datos a través de una tarjeta adquisidora. Mediante una tarjeta de comunicación DACA, se controlaron los motores del monocromador y del láser de titanio-zafiro de forma que es posible realizar espectros tanto de excitación como de emisión. La frecuencia de referencia provenía del sistema generador que impulsaba al modulador mecánico (chopper). En la figura se presenta el arreglo experimental utilizado para llevar a cabo la fotoluminiscencia en régimen continuo.

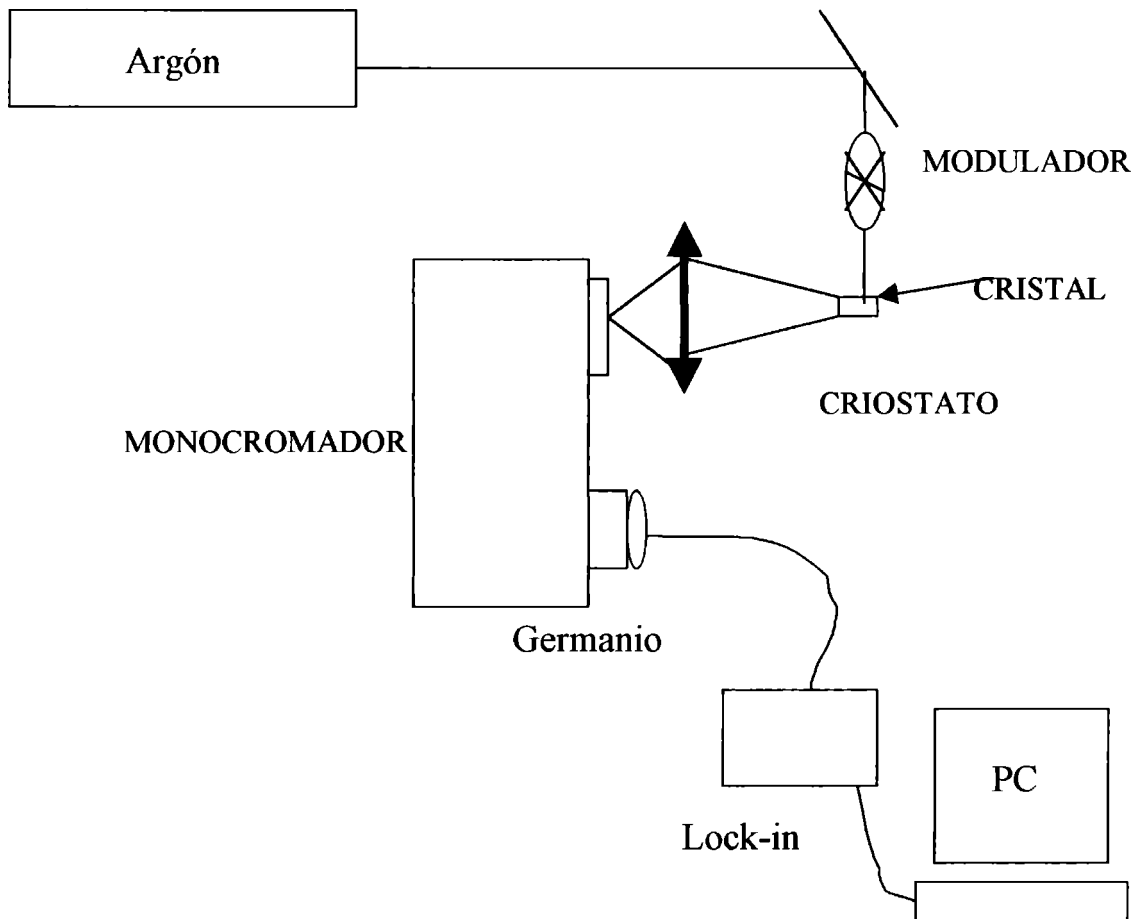


Figura 2.1.4. Arreglo experimental del sistema de medida de los espectros de excitación bajo excitación continua.

Con este montaje experimental también es posible realizar medidas de tiempos de vida en el rango de la ventana del modulador ($100 \mu\text{s}$ - 10 ms). La velocidad del modulador se ajusta en forma que la ventana temporal en ausencia de excitación láser sea lo suficientemente larga como para permitir la relajación total del nivel excitado, pero lo suficientemente alta para que el tránsito del haz por el borde de las paletas sea el menor

posible. Para evitar este último inconveniente se enfoca el haz sobre las paletas, para minimizar el tiempo de tránsito.

• Luminiscencia en régimen pulsado

Tiempos de Vida media

Para estudiar el tiempo de vida de los estados excitados del ion cromo en los distintos sitios de la red cristalina del LiNbO_3 , se utilizó un sistema similar al utilizado para analizar los espectros de emisión continua, solo se cambió la fuente espectral de excitación, el sistema de detección y amplificación. Aquí se ha utilizado como fuente de excitación un oscilador paramétrico pulsado MOPO-730 de Spectra Physics bombeado por el tercer armónico de un láser de Nd:YAG.

El MOPO es sintonizable entre 440 y $2\mu\text{m}$; la duración de pulso es inferior a los 10 ns con un ritmo de repetición de 10 Hz; la potencia máxima es 65 mJ por pulso en la región de 500 nm: el ancho espectral del pulso es menor a 0.1cm^{-1} .

La señal se recogió mediante un fotomultiplicador de AsGaIn (Hamamatsu 751K), cuyo espectro de sensibilidad se muestra en la Fig. 2.1.5.; se refrigeró por un sistema peltier para ampliar su rango espectral de sensibilidad. La señal se registró en un osciloscopio digital 2440 de Tektronik. El origen de tiempos se determinó mediante la

señal de disparo proveniente del Q.-swich del láser de Nd:YAG. La emisión fue dispersada a través de un monocromador y medida en la longitud de onda en la que se quiere analizar la luminiscencia. En nuestro experimento estas longitudes fueron 800, 850, 900 y 950 nm.

Para realizar la espectroscopia de excitación resuelta en tiempos (TRS) se emplea todo el rango de sintonizabilidad del MOPO entre 450 y 690 nm.

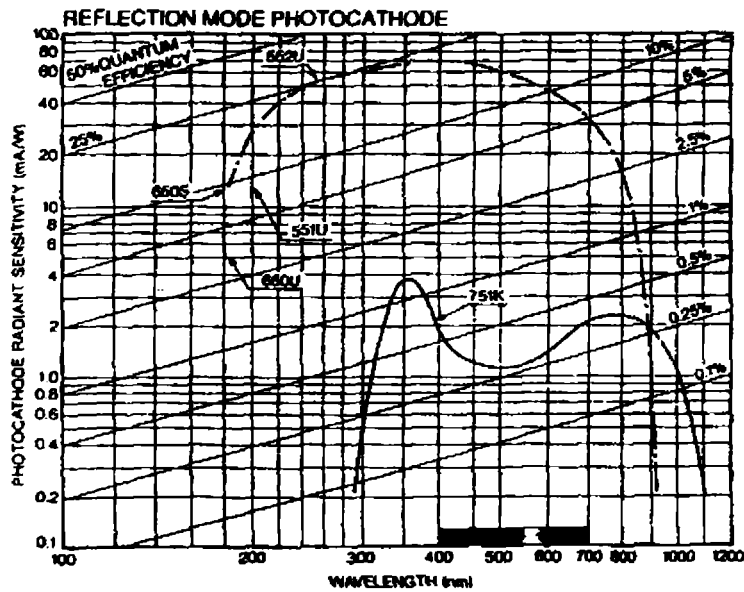


Figura 2.1.5. Respuesta de un fototubo de AsGaIn 751 K Hamamatsu, utilizado en las medidas de espectroscopia resuelta en tiempos y vidas medias.

En la figura que se presenta a continuación muestra el esquema experimental utilizado para llevar a cabo la espectroscopía de excitación y la medición de los tiempos de vida de los estados excitados del ion cromo en niobato de litio.

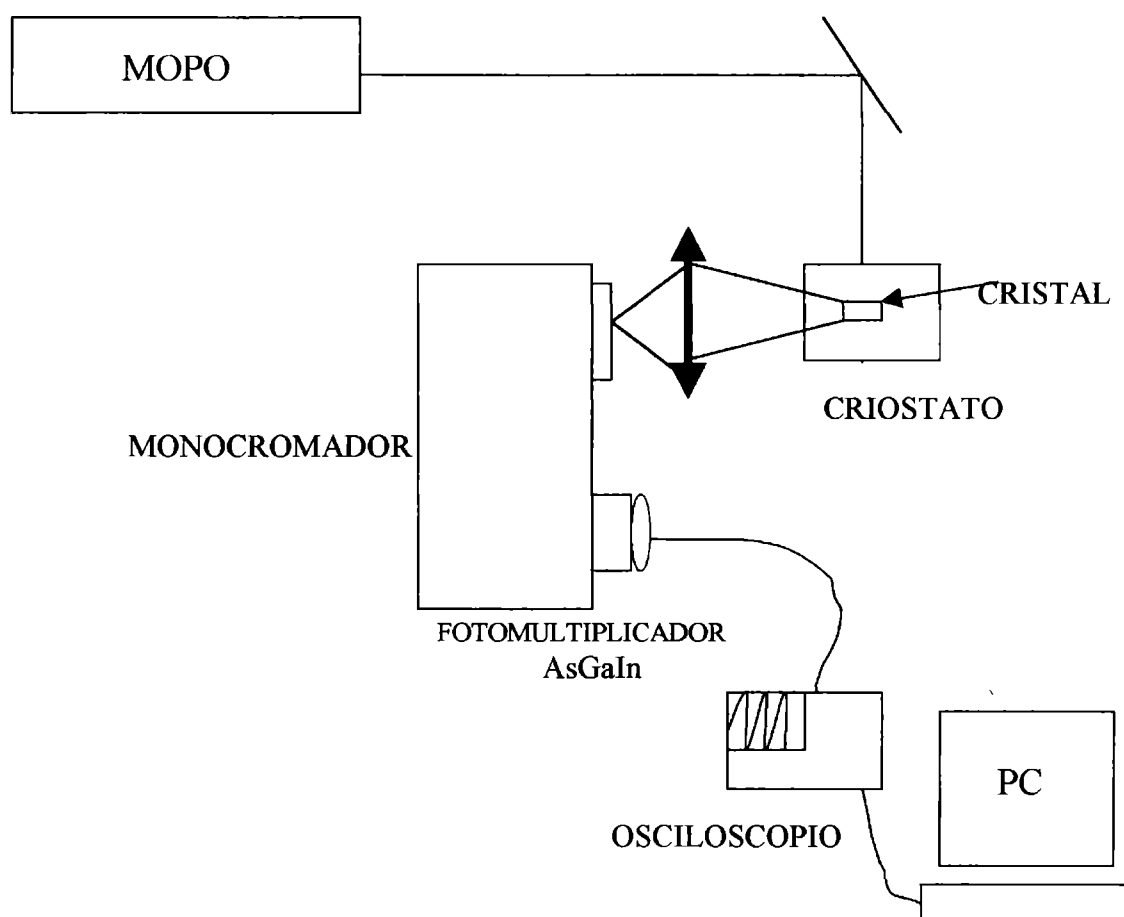


Figura 2.1.6. Montaje experimental utilizado para realizar los espectros de emisión y fluorescencia en régimen pulsado.

2-1-3 Espectroscopía de Excitación

Se puede obtener emisión desde un determinado nivel excitado a niveles superiores al de emisión. Esos niveles de excitación de mayor energía decaen no radiativamente a través de procesos de relajación multifonónica o procesos de transferencia de energía entre iones vecinos, al nivel de emisión desde el que se produce la luminiscencia. Hay que remarcar que en la mayoría de las ocasiones también hay desexcitación no radiativa desde este nivel luminiscente cuando la eficiencia cuántica es distinta de 1.

Podemos determinar que niveles o que transiciones entre niveles contribuyen con su excitación que a la emisión del estado luminiscente mediante los espectros de emisión. En este caso se adquiere la luminiscencia a una longitud de onda fija, variando la longitud de onda de excitación. Los espectros de excitación pueden suelen ser idénticos a los de absorción pero en general permiten una mayor resolución de los centros ópticamente activos en un material. Por ejemplo, en la Fig. 2.1.7. se representa una situación en la que dos centros activos presentan espectros de absorción y emisión muy próximos y difíciles de resolver. Eligiendo adecuadamente las longitudes de onda de análisis en los espectros de excitación se pueden mejorar la resolución; si se registra el espectro para el extremo de las longitudes de onda más cortas, se encontrarán los niveles correspondientes al centro a; con el monocromador de emisión en el extremo de longitudes de onda más largas, se encontrarán los niveles del centro b.

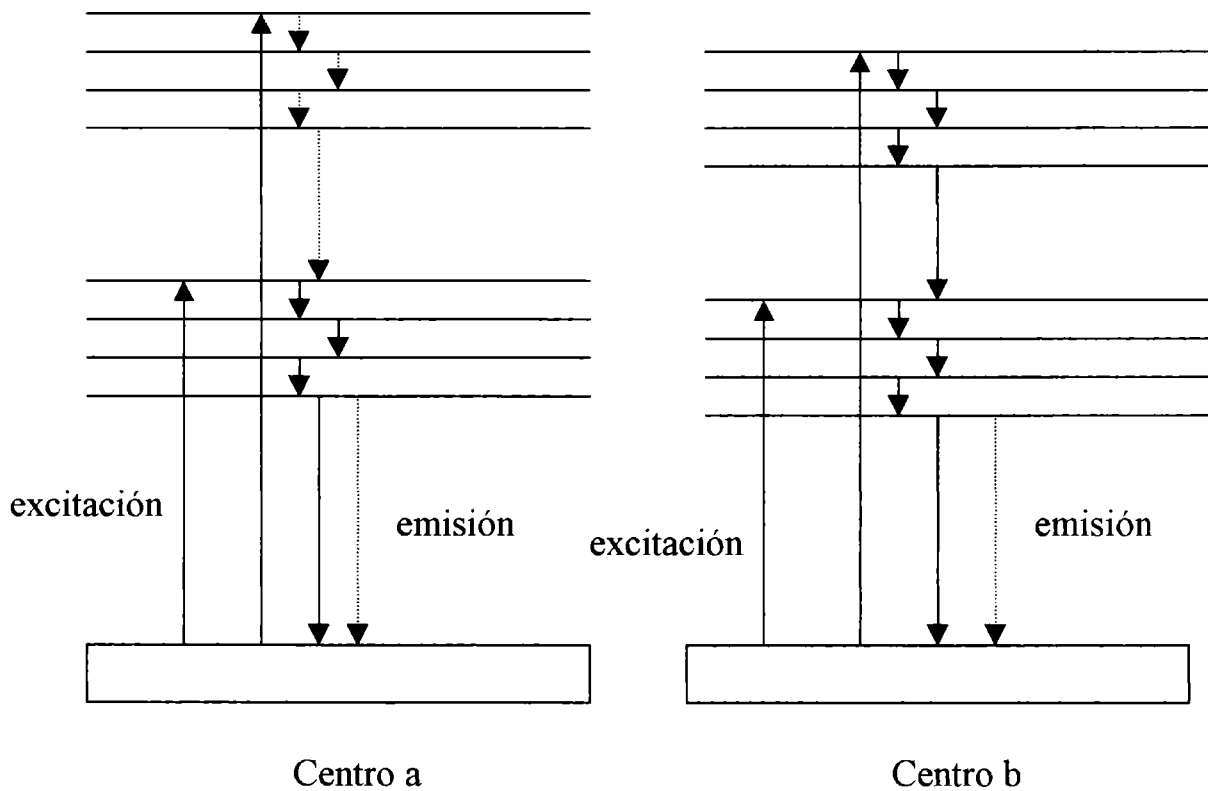


Figura 2.1.7. Esquema de excitación para dos centros emisores luminiscentes diferentes en un mismo cristal.

Hay veces en que las bandas de emisión enmascaran los espectros de provenientes de distintos centros luminiscentes muy próximos en espectralmente hablando. Por ello es que eligiendo adecuadamente las longitudes de onda de análisis se pueden obtener los espectros de resueltos de cada uno de los centros emisores dentro de la matriz cristalina (Fig. 2.1.7).

Los espectrofluorímetros comerciales constan de una lámpara de Xenón, dos monocromadores, uno de excitación y otro de emisión y un detector para levantar los espectros. El problema de estos equipos es la baja potencia de la radiación de excitación,

por ello actualmente estos sistemas emplean láseres sintonizables como fuentes de excitación en reemplazo de la lámpara de Xenón. En nuestro trabajo se empleó un láser de Ti:Zafiro sintonizable en el rango de los 700 a los 950 nm. El sistema experimental utilizado para la espectroscopía de excitación se muestra en la figura 1.2.8. La señal luminiscente se recoge a través de un monocromador en cual se fija la longitud de onda que se quiere analizar. Esta señal eléctrica generada pasa por un electrómetro Cary , posteriormente es amplificada por un lock-in y luego se almacena en una PC mediante una placa adquisidora.

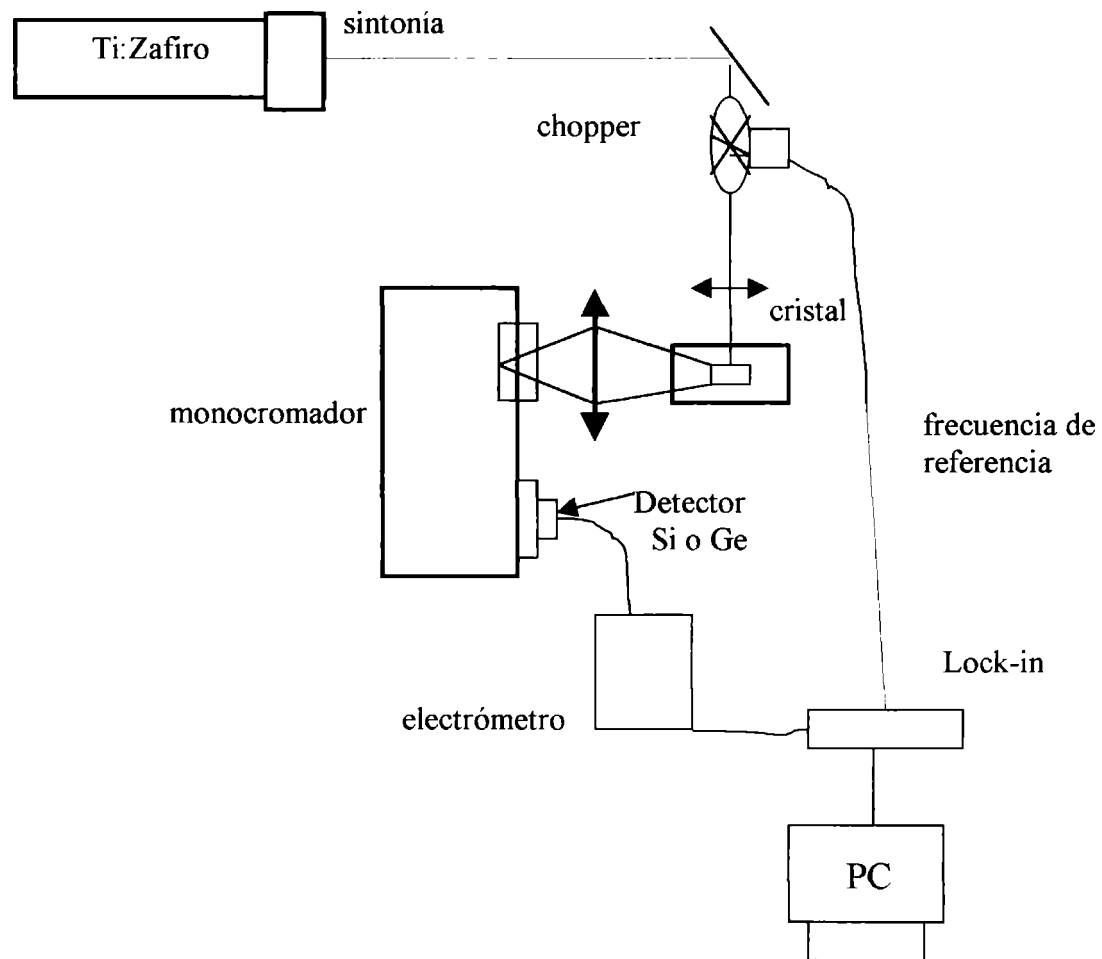


Figura 2.1.8. Arreglo experimental utilizado para realizar la espectroscopía de excitación en los cristales utilizados en esta Tesis.

2-2- Espectroscopía Fotoacústica

Introducción

El efecto fotoacústico consiste en la generación de ondas acústicas en un material sólido, líquido o gaseoso al ser iluminado con luz pulsada o modulada.

El efecto fotoacústico fue descubierto por A.G. Bell en 1881 [A.G Bell 1881] , al observar que un sonido audible era producido cuando la luz solar, periódicamente interrumpida, incidía sobre un material sólido absorbente. En ese mismo año, Tyndall y Rontgen [Tyndall.1881, Rontgen 1881] observaron que también estas ondas acústicas se generaban cuando la luz incidía sobre un gas encerrado en una celda.

Después de estos descubrimientos iniciales y sin profundizar seriamente en el origen físico que explicara este tipo de comportamientos, el fenómeno fotoacústico cayó en el olvido hasta los años sesenta, en los cuales, se desarrollaron nuevas técnicas espectroscópicas basadas en este efecto, para el estudio de materiales. La aparición del láser y la existencia de fuentes luminosas continuas de alta potencia y detectores-amplificadores adecuados, permitieron generar señales lo suficientemente intensas como para poder ser analizadas exhaustivamente.

El efecto fotoacústico fue plenamente comprendido y modelado teóricamente casi cien años después de su descubrimiento por A.G. Bell [A.G. Bell 1881]. En realidad forma parte de una serie de fenómenos conocidos actualmente como fenómenos fototérmicos. Al incidir radiación electromagnética sobre un material parte de esta radiación es absorbida y excita al material. La desexcitación puede realizarse de múltiples formas, luminiscencia,

transferencia de energía, fotoquímica, fotoelectricidad, etc.. Muchas de estas incluyen la generación de calor en la zona iluminada. Este calor generado, produce efectos en la muestra como el aumento de la temperatura, cambios en la densidad, deformación de la superficie, cambio del índice de refracción, cambio de reflectividad y emisividad infrarroja, etc. Cada una de estas propiedades ha dado lugar a la aparición de diferentes técnicas para su detección y las aplicación posterior el estudio de propiedades físicas y ópticas de materiales.

A continuación se citan alguna de las técnicas empleadas hoy en día y el fenómeno físico en el cual se basan:

- *Calorimetría Óptica y Láser basadas en incrementos de la temperatura del material.*
- *Técnicas fotorrefractivas, interferometría, deflectometría y refracción de haz de prueba basadas en la generación de gradientes del índice de refracción.*
- *Radiometría fototérmica basada en la emisividad infrarroja.*
- *Fotoacústico y Optoacústico basados en la generación de ondas de presión.*

Las aplicaciones de estas técnicas han encontrado uso en campos tan diferentes como medidas de difusividades térmicas en sólidos [Thomas R.L. 1980, Favro L.D. 1980 Perondi,

, L.F. 1987], control de procesos de ablación láser [G. Chen, 1988], estudio y seguimiento de transiciones de fase [Mandelis A.1985, Florian R. L., 1978], estudio de estructuras internas y zonas de tensión de semiconductores y metales [Rosencwaig A. 1978, Adams M.J. 1976, Lau S.K. 1990], medidas de pérdidas en guías [Bertolotti M., 1991], imagen 3D de estructuras en microelectrónica e imagen fototérmica [Rosencwaig A., 1985], estudio de porosidad en sólidos [Monchalín J.P., 1984], aplicaciones en biología de la hemoglobina [Rosencwaig A.1973_a] o β -caroteno [Anjo D.M, 1984].

Pero una de las principales y más extendidas aplicaciones del efecto fotoacústico son en el campo de la espectroscopia, en la determinación de las propiedades ópticas de los materiales. Las ventajas de esta técnica residen, básicamente, en su alta sensibilidad [Tam A.C. ,1986] y su aplicación a sistemas, en los cuales no es posible aplicar otras técnicas, como es el caso de la absorción óptica en el caso de materiales opacos, en polvo o medios muy dispersivos [McClure, D.S. 1963].

Dentro de la espectroscopia fotoacústica, un importante esfuerzo ha sido el dedicado al estudio de las eficiencias cuánticas de muestras luminiscentes, tanto por técnicas continuas (moduladas), como pulsadas [J.C. Murphy, 1977; L.D. Merkle, 1977, R.S. Quimby, 1978; J. Etxebarria, 1983; E. Rodriguez, 1993; E. Rodriguez, 1993; A. Mendioroz,1994; A. Mandelis, 1994, Muñoz 1998, Cantelar 1999].

Las técnicas fotoacústicas pueden clasificarse en función del régimen de detección y excitación. De esta forma, por un lado tenemos las técnicas desarrolladas en modo de excitación continua [Y.H. Pao, 1977, A. Rosencwaig1973b, L.C.Aamodt,1977-78. y

excitación pulsada [C.K.N. Patel 1979, A. Hordvik 1977, M.M. Farrow 1978]. En el mismo modo continuo, la excitación proviene de una fuente continua (láser o lámpara) la cual ha sido modulada para generar instantes de iluminación y de oscuridad. Los ritmos de modulación pueden ir de las pocas decenas de hertzios a los miles de hertzios. En el modo pulsado, la excitación es de alta intensidad y de breve duración, en la región de los picosegundos a los milisegundos. Para la excitación modulada la señal se analiza en el dominio de la frecuencia, midiéndose la amplitud y la fase de la señal fotoacústica generada. En el régimen pulsado la señal se mide en el dominio del tiempo, registrándose la evolución temporal de la señal. La distinción entre los modos pulsados y continuos impone restricciones en el tipo de detectores a utilizar en cada uno de los casos, debido a los diferentes tipos de respuestas en frecuencia de los mismos.

En el modo continuo, la maximización de la relación señal-ruido se realiza mediante técnicas de detección en fase con filtros a las frecuencias de trabajo, mientras que, en el régimen pulsado se utiliza el sistema de puertas temporales y el promediado de señales.

2-2-1-Determinación de Eficiencias Cuánticas

Introducción

La eficiencia cuántica es un parámetro muy importante para caracterizar los materiales luminiscentes. Su conocimiento en materiales de acción de láser, fósforos o sistemas de conversión de ultravioleta-visible o infrarrojo-visible permite la elección apropiada del material a la hora de plantearse el diseño y construcción de un dispositivo óptico eficiente.

La eficiencia cuántica luminiscente se define como:

$$\Phi = \frac{\text{números de fotones emitidos}}{\text{números de fotones absorbidos}} = \frac{W_{\text{rad}}}{W_{\text{tot}}} \quad (2.2.1)$$

donde W_{rad} es la probabilidad de desexcitación en forma radiativa y W_{tot} la probabilidad de desexcitación total. Considerando las posibles formas de desexcitación radiativa y no radiativa, la probabilidad total se puede expresar como: $W_{\text{tot}} = W_{\text{rad}} + W_{\text{norad}}$ y considerando la relación entre las probabilidades de transición y los tiempos de vida, la eficiencia cuántica se puede reescribir de la forma,

$$\frac{W_{\text{rad}}}{W_{\text{rad}} + W_{\text{norad}}} = \frac{\tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{norad}}}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.2.2.)$$

donde τ_{exp} igual al inverso de la probabilidad de desexcitación total, accesible experimental y $\tau_{\text{rad}}=1/W_{\text{rad}}$.

La determinación de las eficiencias cuánticas ha motivado multitud de trabajos desde hace años. Su determinación es en general complicada y a lo largo de la historia los métodos desarrollados para su estimación se han encaminado en dos direcciones diferentes, por un lado, la determinación mediante métodos espectroscópicos y por el otro, mediante técnicas fototérmicas o fotoacústicas. De esta forma, el acceso experimental a las magnitudes que definen la eficiencia cuántica (W_{rad} , W_{norad} , τ_{exp}) se hace, probablemente bien por medio de métodos espectroscópicos (W_{rad} , τ_{exp}) o bien por métodos térmicos o acústicos (W_{norad} , Q).

El método SIMPLE (Simultaneous Multiple-wavelength Photoacoustic and Luminescence Experiments) que presentaremos mas adelante y el cual fue utilizado en esta Tesis para la determinación de la eficiencia cuántica del ion cromo. Este método intenta aunar ambos tipos de información y de esta forma, utiliza las dos facetas que interviene en un proceso luminiscente como son la radiativa y la no radiativa.

2-2-2-Cálculo de Eficiencias Cuánticas mediante métodos espectroscópicos

Los siguientes títulos corresponden a algunos de los métodos espectroscópicos mediante los cuales podemos obtener en forma relativa o absoluta las eficiencias cuánticas luminiscentes:

- **Métodos absolutos (esferas integradoras):**

El primer método posible de determinación de la eficiencia cuántica luminiscente es la determinación en forma absoluta del número de fotones emitidos en forma luminiscente en función del número de fotones absorbidos. Esto puede hacerse, en principio, mediante el uso de esferas integradoras. En este caso, es necesario corregir por factores geométricos, reabsorciones, reemisiones, polarización e índice de refracción [J.G. Calvert 1966], resultando un experimento complicado y con errores considerables en la determinación de la eficiencia luminiscente.

- **Comparación con patrones de eficiencias conocidas**

Estos métodos han sido sobre todo utilizados en los cálculos de las eficiencias cuánticas luminiscentes en colorantes tanto en disolución como en muestras en polvo. Uno

de los problemas de estas técnicas es la dificultad de una calibración absoluta así como también la existencia de fuertes autoabsorciones en este tipo de materiales que llevan a valores subestimados de la eficiencia cuántica [M.A. Goyaev 1979, 1981]. La aplicación de estos métodos en sólidos es muy complicada debido a la dificultad de conservar las condiciones geométricas del experimento.

- **Dependencia de la vida media con la temperatura**

Otro tipo de método utilizado para la determinación de la eficiencia cuántica luminiscente se basa en la dependencia que tiene la vida media con la temperatura, es decir, $\tau(T)$ para algunos sistemas. En este caso, se suele suponer que $W_{\text{norad}}(T) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ Kelvin con lo que $\tau_{\text{exp}}(0 \text{ K}) \approx \tau_{\text{rad}}$ y por tanto se puede obtener la eficiencia cuántica de la comparación de los decaimientos a baja temperatura, en la forma dada por:

$$\Phi(T) = \frac{\tau_{\text{exp}}(T)}{\tau_{\text{exp}}(0 \text{ K})} \quad (2.2.5.)$$

Este planteamiento ignora posibles dependencias con la temperatura de τ_{rad} .

- **Comparación de vidas medias radiativas y experimentales**

Otro bloque de técnicas experimentales para la determinación de la eficiencia cuántica luminiscente a partir de medidas ópticas se basa en la determinación de vidas medias radiativas (τ_{rad}) y la medida de los tiempos de vida media experimentales (τ_{exp}) de la luminiscencia [E.M. Dianov 1976, L.A. Riseberg 1976] ya que estas magnitudes se encuentran relacionadas con la eficiencia cuántica luminiscente mediante la expresión 2.2.2 como ya hemos visto. Mientras τ_{exp} es evidentemente accesible experimentalmente, τ_{rad} no lo es en forma directa y debe ser calculado independientemente.

i) Cálculo Judd-Ofelt

En iones de tierras raras trivalentes TR^{3+} , la teoría de Judd-Ofeld [B.R. Judd 1969, G.S. Ofelt 1969] permite calcular las probabilidades de transición entre los diferentes niveles energéticos, a partir de los espectros de absorción y la concentración de los iones activos. De esta probabilidad de transición es posible obtener las probabilidades radiativas de cada nivel y por tanto, sus vidas medias radiativas $\tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$. La comparación de la vida media radiativa con la vida media medida experimentalmente permite calcular la eficiencia cuántica.

Hay que tener en cuenta la posibilidad de que la vida media experimental pueda verse modificada por procesos de transferencia de energía o reatrapamiento de la luminiscencia. La teoría Judd-Ofelt funciona relativamente bien para el neodimio, erbio y tulio pero no así con el praseodimio. En todo caso, en las condiciones más favorables, las estimaciones de vidas medias radiativas mantienen unas incertidumbres iguales o superiores al 10 %.

ii) Relaciones Ladenburg-Fuchtbauer

Este método permite calcular la vida media radiativa a partir del espectro de absorción, y la vida media experimentalmente determinada. La absorción y por tanto, la probabilidad de esta transición, están relacionadas con la probabilidad de transición de la emisión de acuerdo con las relaciones de Einstein [A. Einstein 1917] dadas por,

$$A_{21} = \frac{h \pi \nu^3}{c^3} B_{21} \qquad g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (2.2.3.)$$

La generalización de esta expresión [D.E. McCumber 1964] nos permite establecer la probabilidad radiativa.

$$g_1 = \int v^2 \sigma_A(v) dv = g_2 \int v^2 \sigma_E(v) dv \quad (2.2.4.)$$

$$1/\tau_{RAD} = A_{12} = (8 \pi n^2 / c^2) \int v^2 \sigma_E(v) dv$$

Esta expresión requiere,

- a) Que todos los subniveles Stark de los multipletes involucrados estén equipoblados, o
- b) Que las fuerzas de oscilador de la transiciones entre los diferentes subniveles Stark sean iguales.

En esas condiciones, pueden ser tratados como un nivel único.

Además de estas limitaciones, las relaciones de Ladenburg-Fuchtbauer [J.N. Sandoe 1972, R.R. Jacobs 1975] son únicamente aplicables al primer estado excitado, también hay que remarcar que la determinación de la vida media radiativa a partir de estas expresiones pasa por la determinación de forma absoluta de la sección eficaz de absorción y por tanto de la determinación de la concentración de iones ópticamente activos en el material, lo cual no es sencillo.

2-2-3-Métodos fototérmicos y fotacústicos

Este tipo de métodos para la determinación de la eficiencia cuántica se basan en la determinación de W_{norad} a partir de la evaluación del calor o de alguna magnitud relacionada con él generado en la muestra al ser iluminada.

En lo que respecta a los métodos fotoacústicos y fototérmicos la diferencia entre ambos están únicamente basada en el tipo de magnitud observada, y por tanto, en el tipo de detección usada. Mientras en los métodos fototérmicos la señal medida es el calor generado en la muestra (calorimetría, mirage o deflexión térmica, lente térmica etc.), en los métodos fotoacústicos la señal medida es la onda de presión generada en el material al calentarse (piezoacústico, deflexión de haz por deformación de superficie, interferometría, etc.).

Aquí también el principal problema radica en la determinación de cantidades absolutas, siendo necesaria la calibración de las magnitudes observadas. Las diferentes técnicas desarrolladas para la determinación de la eficiencia cuántica a partir de métodos fototérmicos/fotoacústicos se diferencian básicamente en el método utilizado para obtener el patrón con el cual calibrar la señal debida a los procesos de desexcitación no radiativos. Algunos de ellos son:

- **Método de comparación con patrones**

Es un método basado en la comparación de la sustancia problema con sustancias de eficiencia cuántica conocida, en este caso el patrón utilizado es por tanto una señal (térmica o acústica) generada por la sustancia con eficiencia conocida. Este es un caso muy extendido exclusivamente en muestras líquidas, donde al permanecer el sistema de

detección fijo, no se alteran las condiciones geométricas y de contacto acústico. El líquido a estudiar, puede ser sustituido por uno de eficiencia conocida y se excita a ambos con energías similares [W. Lahmann 1977, L.O. Starobogatov 1977].

• Método de Quenching

Otro sistema para la determinación de eficiencias cuánticas muy extendido en líquidos consiste en la variación de la concentración del soluto o en la incorporación de moléculas inhibidoras de la luminiscencia hasta generar la extinción de la luminiscencia. De esta manera se genera una señal fotoacústica correspondiente a un decaimiento completamente no radiativo. En este modelo se mide la señal fotoacústica para la muestra que se quiere estudiar y posteriormente para la muestra tratada. En la figura 2.2.1., se encuentra esquematizada esta situación; nuevamente remarcamos que este método es sólo aplicable a líquidos.

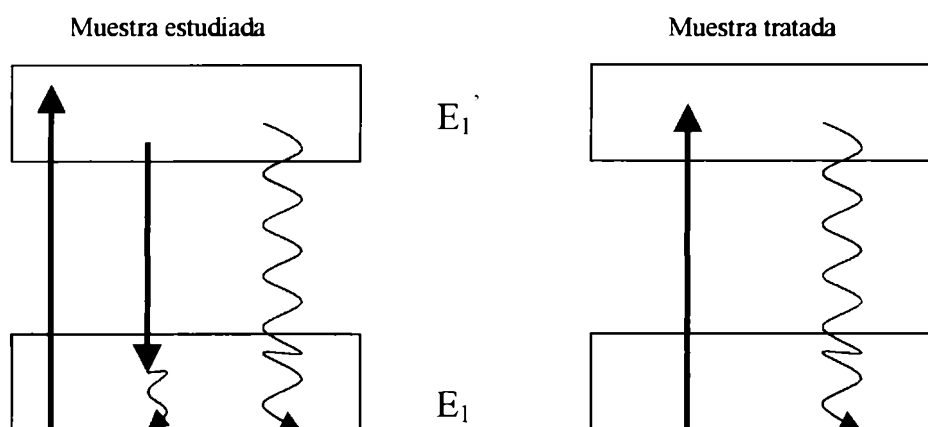


Figura 2.2.1. Esquematización del método de determinación de la eficiencia cuántica mediante la extinción de la luminiscencia en una muestra tratada.

Para el caso de excitación mediante láser pulsado el calor generado viene dado [M.J. Adams 1977] por la expresión:

$$Q = I_{in} \alpha \tau (E_1 - \Phi E_1') \quad (2.2.6.)$$

donde I_{in} es la intensidad incidente, α el coeficiente de absorción de la muestra, τ la duración del pulso del láser, E_1 y E_1' son los niveles energéticos involucrados y Φ la eficiencia cuántica luminiscente.

La señal fotoacústica generada (S) será proporcional al calor producido:

$$S = K Q \quad (2.2.7.)$$

de forma que tenemos dos cantidades desconocidas K y Φ , y una sola ecuación, para poder plantear una nueva ecuación se provoca la extinción de la luminiscencia mediante algún inhibidor, de esta forma la señal fotoacústica generada en esta nueva situación viene dado por la expresión:

$$S' = I_{in} \alpha \tau (E_1) \quad (2.2.8.)$$

donde las constantes de acoplamiento son las mismas, de forma que, la comparación de dos ecuaciones permite eliminar K , quedando como única incógnita la eficiencia cuántica Φ . Este método está evidentemente limitado a muestras no sólidas en las cuales se puedan incorporar inhibidores de su luminiscencia sin variar las constantes de acoplo del sistema de detección fotoacústico.

- **Métodos basados en variaciones de concentración**

Para materiales sólidos no es posible recurrir a ninguno de los métodos anteriormente descritos, porque para cambiar la muestra patrón, supone alterar la geometría del contacto fotoacústico. Las primeras medidas de Φ en sólidos mediante métodos fotoacústicos fueron realizadas por Murphy y Aamot [J.C. Murphy] y Quimby y Yen [R.S. Quimby 1978]. Su método se basó principalmente en la diferencia de transferencia de energía para muestras con diferente nivel de dopaje y por tanto la señal fotoacústica para las distintas concentraciones esta dada por la expresión,

$$\text{PAS (N)} = C \beta (\text{N}) \Phi (\text{N}) \quad (2.2.9.)$$

donde N es la concentración del ion dopante y β el coeficiente de absorción óptica. La medida de calor generado para muestras de diferentes concentraciones y sus decaimientos luminiscentes permite la determinación de la Φ a partir de un ajuste lineal de la señal fotoacústica en función de la concentración de iones activos de los cuales se quiere determinar la eficiencia. Por su propio fundamento, esta técnica excluye sistemas que presenten comportamientos dependientes de la concentración como los debidos a procesos de relajación cruzada o migración de energía, donde la interpretación se hace complicada debido a la multiplicidad de procesos involucrados.

- **Métodos basados en el uso de referencia interna**

La única forma de superar el problema de conservar la geometría tratando con muestras sólidas radica en aprovechar alguna referencia interna para la calibración. Estos métodos se basan en la existencia de un canal de desexcitación 100 % no radiativo. Este

método tuvo sus antecedentes en los trabajos realizados para líquidos y gases realizado por Rockley y Waugh [Rockley 1977,1978]. En ambos métodos, se bombea con dos longitudes de onda como se muestra en la figura 2.2.2.

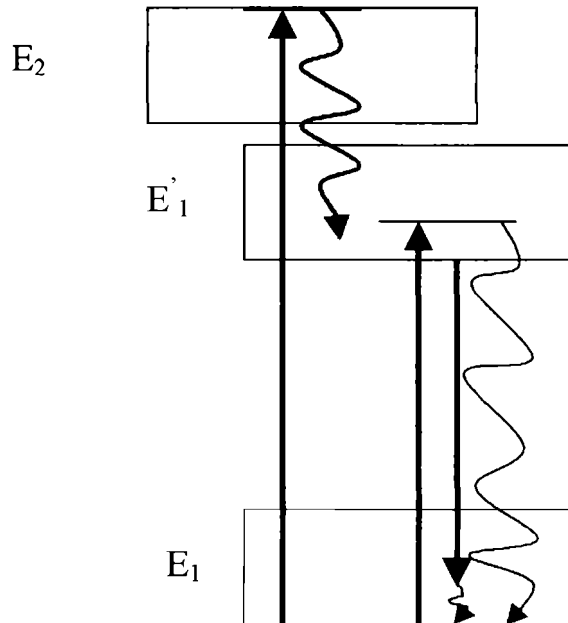


Figura 2.2.3. Esquema del sistema de determinación de la eficiencia cuántica propuesto por Rockley aprovechando una referencia interna.

La longitud de onda mayor bombea al nivel del cual se quiere determinar la eficiencia cuántica de forma que la señal fotoacústica viene dada por,

$$S = K I_m \alpha \tau (E_1 - \Phi E_1') \quad (2.2.10.)$$

La longitud de onda corta bombea a un nivel que decae no radiativamente al nivel luminiscente de forma que la señal fotoacústica en este caso viene dada

$$S = K I_{in}' \alpha' \tau' (E_n - \Phi E_1') \quad (2.2.11.)$$

I_{in}' es la nueva intensidad incidente, α' es la absorción a esta longitud de onda y τ' la anchura del pulso de excitación.

La comparación de estas dos expresiones permite determinar la eficiencia cuántica luminiscente del nivel bajo estudio. Es necesario en este caso conocer las intensidades incidentes a las diferentes longitudes de onda, por lo que se necesitan detectores cuya respuesta sea plana a diferentes longitudes de onda, o que poseen una curva de respuesta espectral bien conocida.

Otros métodos que también se pueden englobar en este apartado, se basan en la existencia de dos desexcitaciones no radiativas, una lenta y una rápida [J.B. Callis 1969], de forma que es posible la determinación de la eficiencia cuántica a partir del estudio de la variación de la fase de la señal acústica [R.S, Quimby 1979]. La existencia de canales no radiativos con distintos tiempos característicos ha sido utilizada con éxito en la cuantificación de los procesos no radiativos en iones como el Cr^{3+} en diferentes matrices [A. Mandelis 1994a, A. Mendioroz 1996].

Posteriormente han surgido variantes del método de la referencia interna en los cuales se compara el espectro de absorción óptica con el espectro de excitación fotoacústica [A. Mandellis 1994b, A. Menderioz 1994] de forma que el cociente de la señal fotoacústica y la absorción óptica en función de la longitud de onda determinan la eficiencia cuántica según la expresión:

$$\frac{\text{PAS}}{\sigma I} = C (1 - \Phi) \frac{\omega_F}{\omega} \quad (2.2.12.)$$

Para sistemas con un esquema de niveles sencillos donde PAS es la señal fotoacústica, ω_F la frecuencia de luminiscencia, ω es la frecuencia de excitación y σ la sección eficaz de absorción para cada energía de bombeo es posible determinar Φ . De la pendiente de la recta obtenida del cociente de la señal acústica y la absorción en función de la intensidad de excitación es directa la obtención de la eficiencia cuántica.

El Método SIMPLE

Excitación en pulsada

El método SIMPLE (Simultaneous Multiple Wavelengths Photoacoustic and Luminescence Experiments) para la determinación de las eficiencias cuánticas es conceptualmente similar a lo expuesto en el apartado anterior, ya que utiliza como patrón de calibración un canal de desexcitación no radiativo.

A diferencia del método anterior, este método se basa en la medida de la luminiscencia en lugar de la intensidad de excitación y la señal fotoacústica generada por las desexcitaciones

no radiativas en el ion activo, inducidas por diferentes longitudes de onda de excitación [E. Rodriguez 1993, 1994, J.A. Muñoz, 1997], y utilizan como referencia interna la conexión no radiativa entre dos energías de excitación. La diferencia con los métodos ya expuestos es la medida simultánea de la señal no radiativa y la radiativa, este hecho hace que se pueda eliminar la necesidad de un conocimiento exacto de la fuente de excitación usada, así como el uso de diferentes técnicas como excitación láser y absorción óptica para la determinación exacta del número de fotones absorbidos.

En su variante más sencilla el bombeo se realiza a dos longitudes de onda de excitación de energías E_H y E_L entre las cuales se establece el canal de desexcitación no radiativo.

A continuación, pasamos a describir el fundamento de este tipo de experiencias. Como puede observarse en la figura 2.2.4. al excitar con fotones de energía E_L los electrones alcanzan un nivel excitado, desde el cual, la relajación al nivel fundamental puede realizarse mediante dos procesos diferentes. Por una lado, una relajación radiativa hasta el nivel fundamental con una eficiencia Φ , por otro el decaimiento no radiativo desde el nivel excitado al fundamental, cuya contribución de calor vendría dada por $(1 - \Phi) E_L$. De esta forma, el calor total (Q) generado vendrá dado por la expresión:

$$Q(\omega_L) = (1 - \Phi) E_L N_a \omega_L \quad (2.2.13.)$$

donde $N_a(\omega_L)$ es el número de fotones absorbidos a la frecuencia de excitación ω_L .

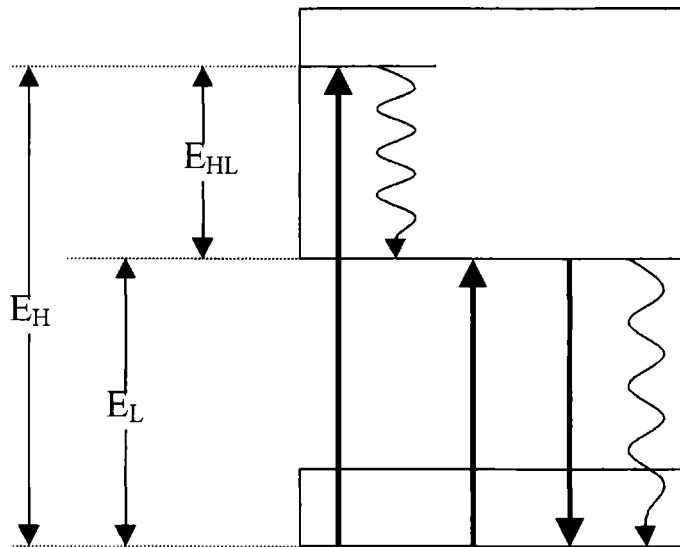


Figura 2.2.4. Esquema de niveles simplificado para la determinación de la eficiencia cuántica por el método SIMPLE.

La luminiscencia para estas condiciones esta dada por:

$$I_{LUM}(\omega_L) = \Phi N_a(\omega_L) \quad (2.2.14.)$$

De una forma similar se puede proceder a determinar el calor generado al excitar con la longitud de onda correspondiente a E_H . Considerando que se produce una relajación no radiativa entre los niveles correspondientes a las energías E_H y E_L la contribución de calor desde la banda de alta energía a la banda de baja energía la denominaremos E_{HL} . Desde este punto la generación de calor es similar al caso de excitación a la banda de baja energía, pudiéndose expresar el calor total generado como:

$$Q(\omega_L) = [E_{HL} + (1 - \Phi) E_L] N_a(\omega_H), \quad (2.2.15.)$$

y la luminiscencia,

$$I_{LUM}(\omega_H) = \Phi N_a(\omega_H), \quad (2.2.16.)$$

La señal fotoacústica generada es proporcional al calor generado y la intensidad luminiscente observada a la luminiscencia total, de forma que las expresiones para la intensidad fotoacústica (PAS) y de luminiscencia (LUM) vienen dadas por las expresiones,

$$LUM(\omega_L) = K_L \Phi N_a(\omega_L)$$

$$LUM(\omega_H) = K_H \Phi N_a(\omega_H)$$

$$PAS(\omega_L) = K_P (1 - \Phi) E_L N_a(\omega_L) \quad (2.2.17.)$$

$$PAS(\omega_H) = K_P [E_{HL} + (1 - \Phi) E_L] N_a(\omega_H)$$

donde K_P y K_L son las constantes experimentales y dependen de las condiciones geométricas, eficiencias de recolección, etc.

Para la resolución de este sistema se define la cantidad Λ que se obtiene experimentalmente como cociente de las pendientes de las rectas obtenidas al representar la intensidad de la señal fotoacústica (PAS) frente a la señal luminiscente (LUM) en función de la potencia incidente para cada una de las longitudes de onda de excitación:

$$\Lambda = \frac{\frac{\partial PAS(\omega_H)}{\partial LUM(\omega_H)}}{\frac{\partial PAS(\omega_L)}{\partial LUM(\omega_L)}} \quad 97$$

$$(2.2.18)$$

de forma igual, según la ecuación anterior y aplicándola a las ecuaciones 2.2.17. se llega a una expresión para Λ de la forma,

$$\Lambda = \frac{\frac{K_p [E_{HL} + (1 - \Phi) E_L] N_a(\omega_H)}{K_L \Phi N_a(\omega_L)}}{\frac{K_p [(1 - \Phi) E_L] N_a(\omega_H)}{K_L \Phi N_a(\omega_L)}} \quad (2.2.19.)$$

de esta expresión se pueden eliminar las constantes de acoplamiento para la señal fotoacústica y la de luminiscencia así como también el número de fotones absorbidos para cada una de las longitudes de excitación.

Despejada de la expresión anterior, la Φ queda expresada en función de la energía de emisión y excitación involucradas,

$$\Phi = \frac{\omega_L}{\omega_{emi}} \frac{\Lambda - \omega_H / \omega_L}{\Lambda - 1} \quad (2.2.20.)$$

De forma que la eficiencia cuántica se puede determinar conociendo el cociente de las curvas PAS-LUM para las dos longitudes de excitación.

Excitación de espectro continuo

En una extensión del modelo anterior se puede utilizar como fuente de excitación, un continuo de longitudes de onda que abarcan en una o más bandas de absorción del elemento a estudiar. De nuevo en el rango de excitación es necesario que se produzca una desexcitación completamente no radiativa, de forma que se pueda utilizar como referencia interna para evaluar la eficiencia cuántica. El modelo más sencillo posible (Fig. 2.2.5.) incluye dos niveles, el fundamental y un estado excitado. En este caso se varía la longitud de onda de excitación sobre el nivel excitado de forma que, tras decaer no-radiativamente a la zona de menor energía de este nivel, se pueden dar dos procesos, bien, una desexcitación radiativa o una desexcitación no radiativa, ambas hasta el nivel fundamental. De esta forma el calor generado y por tanto la señal fotoacústica se puede escribir como:

$$\text{PAS} = K_P [(E_H(\lambda) - E_F) + (1 - \Phi) E_F] N_a(E_H(\lambda)) \quad (2.2.21.)$$

Siendo $N_a(E_H(\lambda))$ el número de fotones absorbidos a la energía $E_H(\lambda)$ y pudiéndose variar $E_H(\lambda)$ sobre toda la banda de excitación de la luminiscencia.

A su vez la luminiscencia, siempre que la muestra se pueda considerar ópticamente delgada, se podrá escribir,

$$\text{LUM} = K_L \Phi N_a(E_H(\lambda)) \quad (2.2.22.)$$

El cociente PAS/LUM extendido a todas las posibles energías de excitación adquiere la forma:

$$\frac{\text{PAS}}{\text{LUM}} = K \left(1 - \Phi \frac{E_F}{E_H(\lambda)} \right) = K \left(1 - \Phi \frac{\lambda}{\lambda_F} \right) \quad (2.2.23.)$$

De forma que de la regresión lineal resultante del cociente de las señales fotoacústica y luminiscente es posible obtener la eficiencia cuántica.

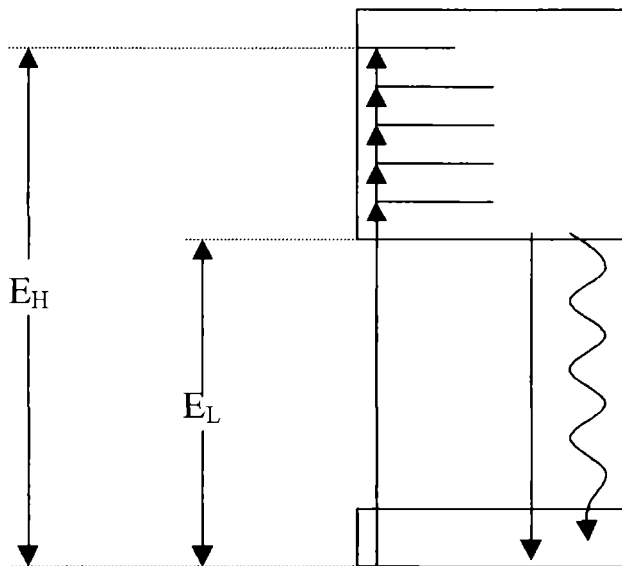


Figura 2.2.5. Esquema de los procesos de desexcitación radiativa y no radiativa mediante excitación continua.

En este trabajo de Tesis se emplearon los dos métodos SIMPLE para la determinación de la eficiencia cuántica del ion cromo en cada uno de los sitios que se aloja

en la red cristalina del LiNbO_3 . A continuación daremos una descripción del sistema de medición fotoacústica en cada una de los regímenes de excitación.

La figura 2.2.6. presenta el esquema una celda piezoeléctrica utilizada en las medidas fotoacústicas realizadas en este trabajo. El diseño de la celda está basado en diseños mostrados en la literatura [Tam A.C., 1986]. Las muestras se hallan ubicadas sobre un soporte de cobre como se muestra en la figura. Todo el sistema esta montado sobre un soporte micrométrico de forma que es posible desplazar el punto de incidencia del haz sobre la muestra con objeto de maximizar la señal acústica. Una vez que incide el haz sobre a muestra, la señal fotoacústica es detectada por el piezoeléctrico el cual se encuentra acoplado a una de las facetas delgadas de la muestra mientras que la luminiscencia es recolectada de la cara opuesta colimada a través de una lente y luego focalizada sobre el monocromador Spex 5000MM (Baush-Lomb de 10 cm de focal) tras el cual se sitúa un fotomultiplicador InGaAs o fotodiodos de Silicio o Germanio según el modo de excitación que se emplee.

El transductor piezoléctrico, consiste en un piezoeléctrico tipo PZT cilíndrico de 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor, que se encuentra alojado en el interior de un cilindro de acero inoxidable. El piezoeléctrico está en contacto con la vaina de acero que hace de tierra y por el otro lado sujeto al cilindro de tungsteno que es presionado por un resorte por el cual circula la corriente eléctrica y que está soldado a un terminal BNC de salida, esta descripción se presenta en la figura 2.2.6.

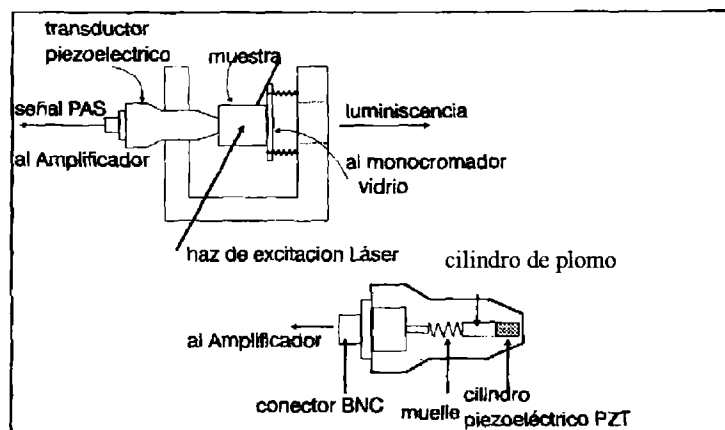


Figura 2.2.6. Montaje de la celda acústica para la detección simultánea de las señales acústicas y luminiscentes. En la parte inferior se presenta un esquema del montaje del detector de PZT.

El detector piezoeléctrico utilizado en este trabajo fue un piezoeléctrico cerámico PZT el cual posee una frecuencia de resonancia a 400 kHz según especificaciones.

Cuando se excita un material con un pulso de luz de duración de τ_L , se generan como hemos visto una onda de presión debido a las desexcitaciones no radiativas generadas en el material, la duración del pulso de la onda de presión es τ_P dada por la expresión:

$$\tau_P = (\tau_L^2 + \tau_E^2 + \tau_Q^2)^{1/2} \quad (2.2.24.)$$

donde τ_L es la duración temporal del pulso láser, τ_Q es el tiempo de relajación del estado excitado de la muestra y τ_E es el tiempo de tránsito del haz debido al tamaño finito de la zona iluminada ($\tau_E = d_E/V_S$ siendo d_E el tamaño de la zona iluminada y V_S la velocidad de propagación de la onda acústica en el sólido).

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó el haz sin focalizar y diafragmado por una rendija de 1 mm ($\tau_E \approx 10^{-6}$ s). Si consideramos que el proceso mas lento es el que determina la duración del pulso acústico y teniendo en cuenta la duración del pulso láser (10^{-8} s) y las vidas medias de desexcitación típicas de estos sistemas (10^{-6} s) así como también el tamaño del haz y la velocidad de propagación de la onda de presión en los sólidos ($\tau_E \approx 10^{-6}$ s), podemos asegurar que la dinámica del pulso detectado por el transductor viene determinado por la geometría del haz hasta tiempos en torno al microsegundo, de forma que el transductor piezoeléctrico empleado de PZT trabaja en la región óptima de sensibilidad.

- **Detección pulsada**

En la figura 2.3. 2. se muestra el sistema experimental utilizado para la detección de señales acústicas en régimen pulsado. En este sistema se utiliza como fuentes de excitación el MOPO 730 Spectra Physics. Ambas señales, acústica y luminiscente, son registradas en un osciloscopio digital Tektronik 24400 para su posterior análisis.

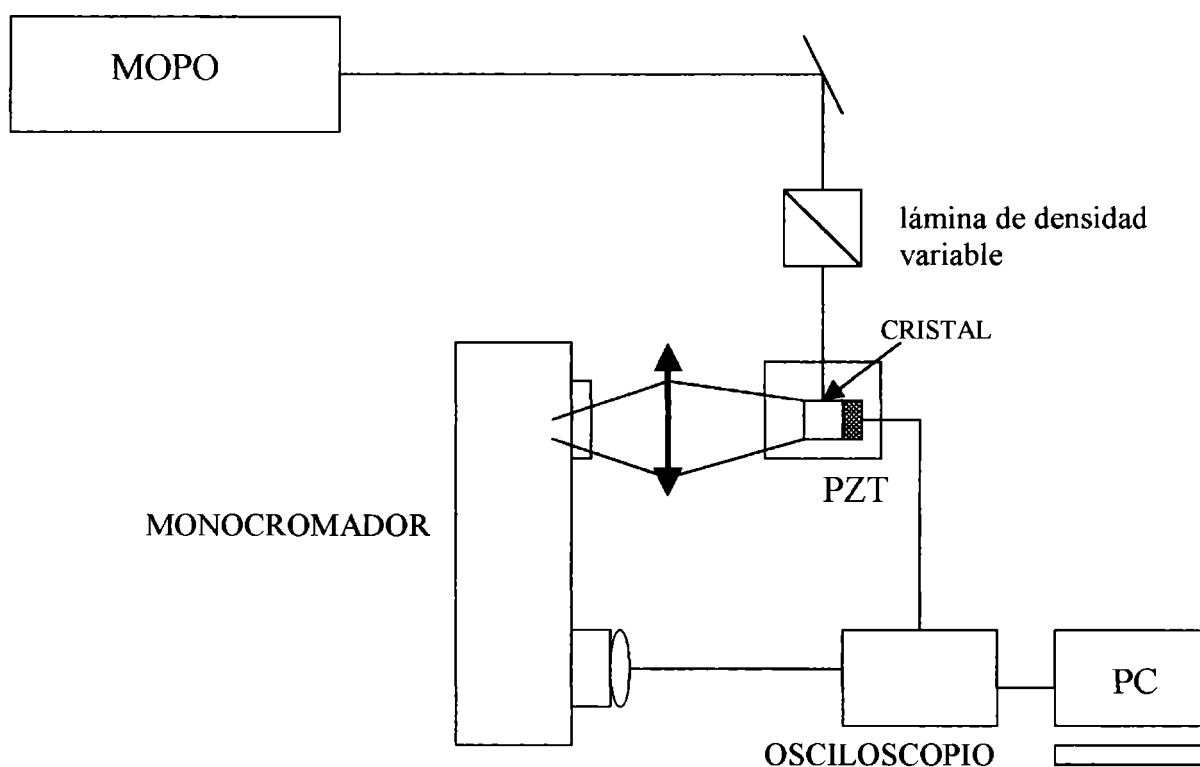


Figura 3.2.9. Arreglo experimental empleado para la determinación de la eficiencia cuántica luminiscente mediante el método SIMPLE en modo pulsado.

La señal acústica es proporcional al calor generado ya que se ha trabajado con muestras ópticamente delgadas, en las cuales se puede suponer que la fuente que genera las

ondas acústicas es cilíndrica a lo largo del camino que el haz de excitación recorre en la muestra [Tan y Patel 1986].

- **Detección Continua**

Para medidas fotoacústicas en régimen continuo el sistema experimental es similar al empleado en el modo pulsado. La fuente de excitación es en este régimen un láser de titanio-zafiro y la señal generada por el transductor es llevada a un amplificador lock-in para su posterior análisis.

Para esta excitación continua modulada, la frecuencia de modulación en que trabaja el modulador (chopper) debe ser tal que permita la total desexcitación de los niveles excitados para llegar a condiciones de equilibrio. En general los tiempos de decaimiento de las transiciones estudiadas estuvieron en el rango de los microsegundos, esto impone trabajar con frecuencias de modulación de las centenas o decenas de Hertzios. La respuesta del transductor PZT es poco eficiente a estas bajas frecuencias. El uso de la técnica de amplificación en ajuste de fase (lock-in amplifier) permite factores de amplificación muy altos (10^6 - 10^8) con lo cual es posible detectar señales generadas por el transductor a esas frecuencias.

2-3-Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La técnica espectroscópica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) nos ayuda a comprender las propiedades magnéticas de los iones dopantes con las capas electrónicas parcialmente llenas. Para comprender los fundamentos teóricos de esta técnica hay que hacer un breve repaso de la teoría del Hamiltoniano del ion libre y su interacción con un campo magnético.

El Hamiltoniano de un ion libre está definido por un término central (H_C), en el que se incluyen la energía de los electrones y el potencial de interacción de los mismos con el núcleo, la interacción electrón-electrón (H_{ee}) y la interacción spin-órbita (H_{so}) entre el momento angular orbital y el momento angular de spin, de cada electrón:

$$\begin{aligned}
 H &= H_C + H_{ee} + H_{so} \\
 H_C &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} \\
 H_{ee} &= \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\
 H_{so} &= \sum \xi(r_i) \vec{l} \cdot \vec{s}
 \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

Los dos primeros términos, de naturaleza esférica, se pueden resolver mediante autofunciones electrónicas individuales definidas por los números cuánticos n , l y s_i . La energía del ion es la suma de energías de cada electrón individual y las funciones de onda del ion son combinaciones de autofunciones electrónicas mediante determinantes de *Slater*.

La interacción spin-órbita produce un desdoblamiento de los niveles presentándose en dos casos:

- i) si la interacción electrón-electrón es menor que la interacción spin-órbita estamos en el caso del acoplamiento $j-j$. Este caso se da en átomos pesados.
- ii) Si la interacción electrón-electrón implica mayor energía que la interacción spin-órbita estaríamos tratando con el acoplamiento L-S o de Russell-Saunders. Este acoplamiento se da en átomos ligeros como el caso de los iones paramagnéticos de Cromo. En esta situación la interacción electrón-electrón acopla los momentos angulares orbitales de los electrones individuales $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ y los momentos angulares de spin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Ahora los números cuánticos son L, S, M_L y M_S . La interacción spin-órbita es ahora considerada como una perturbación de la forma $\lambda = \vec{L} \cdot \vec{S}$. Cada nivel energético queda determinado por los números cuánticos L y S. Estos niveles se ordenan aplicando las reglas de *Hund*. Cada nivel está degenerado en $(2J+1)$ estados caracterizados por su momento angular total J que se pueden desdoblar en presencia de un campo magnético mediante la interacción *Zeeman*:

$$H_{Zeeman} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.3.2.)$$

donde el $\vec{\mu}_m$ es el momento dipolar magnético del ion.

Si consideramos el campo aplicado en la dirección z ($\vec{B} = \vec{B}_z$):

$$H_{Zeeman} = g \mu_B B_z M_J$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.3.3.)$$

$M_J = J, J-1, \dots, -J$ es el número cuántico magnético y g el factor de Landé, sólo válido en la aproximación de Russell-Saunders, donde los números cuánticos J , L y S son válidos.

La técnica EPR aprovecha el desdoblamiento que produce un campo magnético mediante la interacción *Zeeman* sobre los niveles energéticos de los iones paramagnéticos, expresada en la ecuación 2.3.2. La separación de estos niveles se puede variar actuando sobre la magnitud del campo magnético. La condición de resonancia tiene lugar cuando la separación entre los niveles desdoblados coincide con la energía de las microondas de la cavidad. Esta condición queda gráficamente expresada en la figura 3.3.1. para un sistema sencillo de dos electrones desapareados en el que la condición de resonancia sería:

$$\Delta E = g \mu_B B_z.$$

Así mismo, teniendo en cuenta el Hamiltoniano del campo cristalino, se supone que el efecto de la simetría del campo cristalino se debe esencialmente a los iones más próximos, o sea el entorno cristalino que determina un grupo puntual de simetría. De ahí que esta técnica nos proporcione información estructural y dinámica del entorno local de la impureza.

Para los iones del grupo del hierro, en los materiales que estamos interesados, el campo cristalino es intermedio o bajo, de manera que la interacción electrón-electrón es superior a la del campo cristalino y ésta a su vez superior a la interacción spin-órbita. En este caso, el movimiento orbital se ve atenazado por el campo cristalino y es incapaz de responder al campo magnético aplicado (contribución orbital extinguida). Las propiedades magnéticas se deben casi por completo al spin, débilmente ligado al campo cristalino a través del acoplo spin-órbita. El factor g efectivo es próximo al valor del electrón libre 2.0023, bastante diferente del factor de Landé de ion libre dado por la ecuación 2.3.3. El factor de Landé del Cr^{3+} en un cristal es típicamente de 1.97 muy próximo a 2.

El estado fundamental, después de considerar el efecto del campo cristalino, es en muchas ocasiones un singlete orbital, procediendo la única degeneración de spin del ion. Así las propiedades magnéticas de estos niveles se pueden describir a través de un spin efectivo o ficticio S' y el espectro de EPR consistirá de una serie de líneas que corresponden a las transiciones entre los diferentes niveles de spin efectivo descritos por el Hamiltoniano de spin efectivo [Bravo 1991].

Los espectrómetros de resonancia paramagnética electrónica se encuentran en el rango de las microondas, es decir longitudes de onda entre 1mm y 30 cm y utilizan un sistema de guías de ondas para transmitir la radiación desde la fuente hasta la célula de absorción y desde esta última hacia al detector. Existen dos tipos de formas de disponer los elementos del espectrómetro: en reflexión y en transmisión. En la primera el detector registra la energía reflejada (no absorbida), mientras que la segunda registra la energía absorbida en la cavidad, esta configuración fue la elegida para realizar nuestros experimentos.

- **Cavidad resonante**

Dentro de este sistema resonante se trata de establecer que el sistema de medida y detección tengan:

- i) Establecer la frecuencia de trabajo del espectrómetro.
- ii) Aumentar la sensibilidad de la detección.
- iii) Mejorar la resolución.

Los incisos i) y iii) están relacionados, ya que la mayoría de los espectrómetros operan con algún tipo de control automático de frecuencia (AFC) que acopla la frecuencia del generador a la de la cavidad. Como la espectroscopía de elevada resolución requiere estabilidad en frecuencia mejor que 10^{-6} durante tiempo de hasta horas, la cavidad debe tener una resonancia muy aguda para que el sistema de control AFC pueda detectar cambios de frecuencias muy pequeños. Por el contrario, si no se trabaja con un sistema

AFC, convienen resonancias anchas para que, pequeñas variaciones de frecuencia no alteren la señal.

Una cavidad viene caracterizada por sus modos resonantes posibles y para cada uno de ellos, por la frecuencia de resonancia y el factor de calidad Q. Si la cavidad es rectangular, como en nuestro caso, de dimensiones a, b y d para el modo resonante TE las frecuencias resonantes vienen determinadas por una condición análoga a la de las guías de onda. La frecuencia de resonancia está dada por,

$$\omega_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{d^2}} \quad (2.3.4.)$$

El factor de calidad o selectividad Q se define como,

$$Q = 2\pi \frac{\text{energía almacenada}}{\text{energía disipada por ciclo}} \quad (2.3.5.)$$

Aumentar Q supone disminuir las pérdidas por disipación que se deben a las corrientes en las paredes y a que en la cavidad ha de haber un agujero por el cual se acopla a la guía de ondas. Un valor frecuente de Q es de aproximadamente 7000, aunque en cavidades superconductoras se alcanzan valores de varios millones.

Se puede demostrar que la señal que se obtiene en el detector es proporcional a ηQ donde η es el "factor de llenado" que tiene en cuenta la variación del valor de Q debida a la

muestra. Con un valor de Q grande la señal es mayor, y por tanto disminuye el número de spins que es detectable, es decir, aumenta la sensibilidad del equipo.

- **Detectores**

El detector mas utilizado es el cristal rectificador o diodo que consta de un semiconductor (silicio) en contacto con un alambre de tungsteno. El diodo rectifica la señal de microondas y da una señal de corriente continua.

- **Campo Magnético**

La condición de resonancia es $h\nu = g\beta H$, si sustituimos h y β por su valor y teniendo en cuenta que el valor de g es generalmente próximo a 2, tendremos una relación entre la frecuencia de resonancia ν y su campo magnético asociado. Las zonas o "bandas" principales en que se trabaja son:

Banda	Frecuencia (GHz)	Longitud de onda (cm)	Campo Magnético (kGauss)
X	10	3	3
K	24	1.25	9
Q	40	0.8	188

Es necesario que el campo sea muy homogéneo sobre el volumen de la muestra. Para preservar la forma de la línea, las variaciones del campo sobre la muestra deben ser menores que 1/10 de la anchura de la línea, que no suele ser menor que 0,1 G, esto supone

una uniformidad de aproximadamente 10 mG, esto implica 10^{-5} de uniformidad relativa al volumen de la muestra.

Para llegar a la condición de resonancia se puede dejar fijo el campo y variar la frecuencia o fijar la frecuencia de las microondas y variar el campo, este último procedimiento señalado fue el experimentado en nuestros trabajos, ya que es más conveniente debido a:

i) La potencia de las microondas dependen directamente de la frecuencia, habría que añadir un estabilizador de potencia.

ii) No es factible sintonizar automáticamente los componentes del circuito sensibles a la frecuencia como lo son : las dimensiones de la cavidad resonante, los sintonizadores, aisladores, atenuadores, detector, etc.

iii) Los generadores de microondas (Klystron) usuales pueden variar su frecuencia en ± 5 o 10% y las líneas anchas sólo pueden ser barridas en una fracción de su anchura.

• **Modulación y Detección**

Para mejorar la relación señal-ruido y por tanto, aumentar la sensibilidad, se modula el campo magnético y se detecta sincrónicamente.

Al campo magnético que crece linealmente sobre el rango H_0 desde $H_0 - \Delta H_0/2$ a $H_0 + \Delta H_0/2$ se le superpone un pequeño campo magnético alterno $1/2 H_m \sin \omega_m t$ conocido como modulación de campo, en el que se pueden variar la intensidad de modulación H_m y la frecuencia angular ω_m

Para producir la modulación se utilizan frecuentemente las bobinas de Helmholtz (dos bobinas iguales y paralelas separadas una distancia igual al radio), con las que el

campo magnético en el punto medio es bastante uniforme. Estas bobinas de modulación, suelen ubicarse en las paredes de la cavidad.

La amplitud de modulación H_m , se ajusta para que la máxima variación en el campo sobre la muestra sea mucho menor que la anchura de la línea de resonancia. Cuando el campo pasa a través de la resonancia, la señal que produce varía con la frecuencia de modulación ω_m , y su amplitud es función de la pendiente de la línea en el punto en que se aplica la modulación. Esta señal se lleva a un detector de fase, alimentado también con la frecuencia de modulación como referencia, que deja pasar, rectificándola, sólo la parte de la de la señal que varía con frecuencia de referencia y rechaza las otras. La ventaja de este sistema es que mientras que en la detección normal, todas las frecuencias contribuyen al ruido, aquí sólo las componentes del ruido con la frecuencia de referencia pueden pasar y se obtiene así una considerable mejora en la relación señal-ruido.

La salida del detector de fase, depende, como su nombre lo indica, de la fase de la señal que le llega; y como depende de la pendiente de la línea de resonancia, produce la derivada de la línea original. Si la amplitud de modulación es excesiva se produce distorsión en la forma de la línea.

Frecuencias usuales de modulación son de 100 KHz, 10 KHz, 1KH, 300 Hz y 30 Hz. Se puede apreciar que la relación señal-ruido aumenta al aumentar la frecuencia, lo que sugiere trabajar con frecuencias de modulación lo más altas posibles. Sin embargo pueden aparecer problemas al estudiar líneas de resonancia estrechas con alta modulación. Cuando la frecuencia angular de modulación ω_m excede a la anchura de línea de resonancia en las mismas unidades, es decir, cuando $\omega_m > \gamma \Delta H$, aparecen líneas de resonancia laterales

separadas por intervalos de $\omega_m \gamma G$ que están centradas en el campo resonante H_0 y se extienden sobre el rango de $H_m G$. Estos efectos llegan a ser despreciables cuando:

$$\nu_m = \frac{\omega}{2\pi} \ll \gamma \frac{\Delta H}{2\pi}$$

$$\frac{\nu_m}{\Delta H} = 10^6 \text{ Hz/G}$$

(2.3.6.)

Para una línea de $g = 2$ con anchura de 0.1 G, trabajando con frecuencia de modulación de 100 KHz sale:

$$\frac{\nu_m}{\Delta H} \ll 2.8 \times 10^6 \text{ Hz/G} \quad (2.3.7)$$

por lo tanto, no deberíamos usar modulación de 10KHz para líneas más estrechas de algunas décimas de Gauss.

En los experimentos EPR llevados a cabo en esta Tesis, se utilizó un espectrómetro Bruker ES200, con una frecuencia de Campo de 100 kHz. La frecuencia de resonancia de la cavidad fue de GHz. El campo se aplicó en dirección perpendicular al eje c del cristal. En la figura que se muestra a continuación se presenta el arreglo experimental utilizado para tomar los espectros de EPR.

3-4-Técnicas de análisis del contenido de impurezas

Mediante las técnicas de rayos X: Fluorescencia Total de Rayos X (XRFT) y energía dispersada (EDX) se hallaron las concentraciones de impurezas de los cristales utilizados en esta Tesis.

La primera de estas técnica (XRFT) analiza la emisión X cuando un material es excitado por una fuente de rayos X (cobre). Recordemos que la absorción y emisión entre los niveles energéticos de los electrones de las capas mas internas de un elemento (K,L, M) se encuentra en el rango de los rayos X.

El EDX consiste principalmente en una técnica de barrido sobre la superficie de un haz de electrones, que excita también los niveles internos de los elementos constitutivos que se encuentran en el material bajo estudio. Se recoge una emisión X característica de cada elemento constitutivo. Esta técnica fue utilizada para hallar la concentración de Mg^{2+} en cristales estequiométricos, ya que dado su bajo numero atómico, no puede ser utilizada EXFTR. Se utilizó un compuesto sintetizado como patrón de medida.

Ambos estudios se realizaron en el laboratorio del Servicios Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Capítulo III

Resultados Experimentales y

Discusión en

Cristales Congruentes

3-1-Crecimiento de monocristales por el método de Czochralski

3-1-1- Crecimiento congruente

Los cristales en este trabajo de tesis fueron crecidos por el método de Czochralski a partir de composiciones congruentes y estequiométricas. El crecimiento se realizó bajo una atmósfera abierta. Los cristales crecidos fueron de LiNbO_3 codopado con Cr_2O_3 y ZnO , de este último compuesto se variaron las concentraciones entre 3 – 10 % en el fundido.

En la primera etapa de crecimiento, se partió de una composición congruente de Li/Nb, composición denominada así porque coexisten en equilibrio, la fase sólida y líquida de LiNbO_3 . Si observamos el diagrama de fase, que se muestra en la figura 3.1.1., vemos que la composición para la mayor temperatura de fusión, donde coexisten ambas fases no se corresponde a la estequiométrica (relación Li/Nb=1), sino que se corresponde a una mezcla deficiente en litio, esta deficiencia en litio origina un número considerable de vacancias y antisitios de Li^+ , es decir sitios de litio en la red ocupados por niobios ($\text{Nb}_{(\text{Li})}^{5+}$) característico de todos los cristales puros de LiNbO_3 [Lerner]. El rango de coexistencia de ambas fases en equilibrio termodinámico, toma valores desde 0.945-0.998 para la relación Li/Nb en el fundido.

Los compuestos utilizados en este proceso son elaborados por la firma Johnson-Mathey y poseen un grado de pureza I, lo que garantiza un contenido de impurezas menor a 10 ppm.

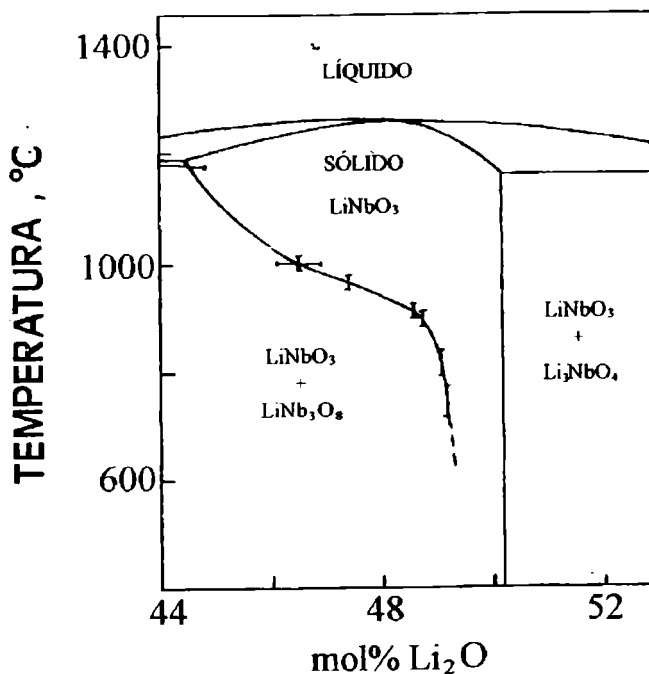


Figura 5.1.1. Diagrama de fase de LiNbO_3

La mezcla de estos compuestos se realizó sobre un crisol de platino, inerte para estos elementos y además ideal para lograr cristales con alta eficiencia mediante este tipo de técnica de crecimiento. Se introdujeron además como impurezas deseadas un 0.1% de Cr_2O_3 y ZnO en forma variable entre el 3 y 10 %, para cristales congruentes y entre el 0 y 1% de MgO en cristales estequiométricos, además de un 7 % en peso de K_2O que actúa como catalizador para la incorporación de litio al cristal. [Malovichko].

También se experimentó un crecimiento estequiométrico con la mezcla en el crisol con exceso de Li_2O .

El horno utilizado para este crecimiento es un equipo convencional de CSI. En la figura 3.1.2. se muestra el equipo empleado para tal propósito. El control de crecimiento fue automatizado por un programa de PC. Las velocidades de tiro f y de rotación w del sistema fueron de 4 mm/h y 1 r.p.m., respectivamente. El tamaño y forma de los cristales crecidos se puede observar en la figura 3. Las dimensiones características de cada cristal fueron de aproximadamente unos 5 cm de largo y de 2 cm de diámetro y de un peso aproximado de 40 gramos.

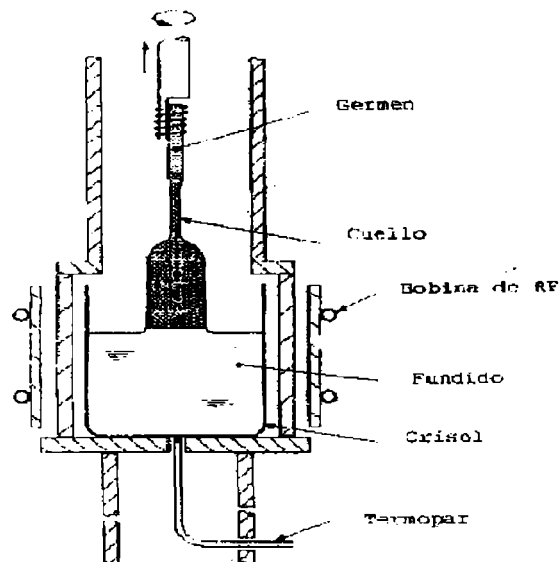


Figura 3.1.2. Horno de CSI, utilizado para el crecimiento por el método de Czochralski.

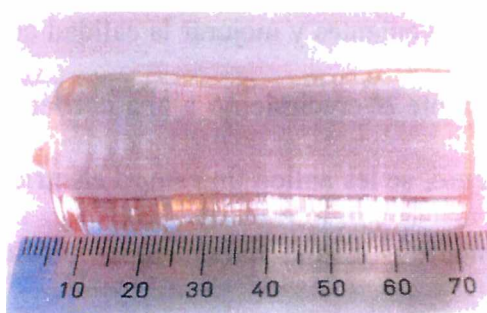


Figura 3.1.3. Fotografía de un cristal utilizado en esta tesis, crecido por el método de Czochraslki.

El proceso de crecimiento por el método de Czochraslki es bien conocido, por ello es que explicaremos brevemente como se procedió en nuestro trabajo. Inicialmente se aproximó un germen de pequeñas dimensiones de LiNbO_3 a la superficie en que se encuentra el material fundido a una temperatura unos 20°C por encima de la temperatura de fusión (1820°C). Cuando comienza el proceso se funde parcialmente el germen y allí se comienza a rotar y tirar del mismo con una velocidad de rotación y tiro adecuadas, para conformar el volumen del cristal que se desea crecer [Brice].

Recordemos que la temperatura de fusión del LiNbO_3 es de 1820°C , sabemos también que la temperatura de Curie es de 1200°C . Por debajo de esta temperatura, el LiNbO_3 se encuentra en una fase paraeléctrica y por encima de la misma temperatura, en una fase ferroeléctrica [Megaw, Abrahams]. Es importante tener en cuenta para el crecimiento de estos cristales la distribución de los dominios eléctricos, ya que si no se efectúa un control sobre los mismos estos encuentran distribuidos al azar, lo que genera una menor calidad y homogeneidad en las propiedades ópticas en los cristales.

Para evitar estos inconvenientes y mejorar la calidad cristalina de los mismos, se sometieron los cristales durante el crecimiento a una corriente eléctrica de 2 mA/cm². En el proceso de enfriamiento, se les aplicó un campo eléctrico durante un período que va desde 30 a 60 minutos. Estos tratamientos procuran conseguir cristales "monodominios", los cuales poseen mayor calidad cristalina, necesaria para ser empleados en dispositivos ópticos integrados, láseres, guías de onda, etc [Cantelar, Capmany]. El período de tiempo de crecimiento que demanda cada uno de los cristales utilizados en este trabajo fue de aproximadamente una semana.

3-2-Análisis de contenido de Impurezas

Para determinar la composición de las impurezas presentes en el cristal, se utilizaron las técnicas de rayos X, TRXFT (Total Reflecting X-ray Fluorescence Technique) y EDX (Energy Dispersive X-ray). Mediante estas técnicas, se determinó las composiciones de los dopantes en el cristal en comparación con un compuesto patrón previamente calibrado [#].

[#] Se efectuaron previamente los espectros EDX Y TRFXFT de un compuesto sintetizado de composición conocida, y se emplearon como patrón los valores obtenidos por estas dos técnicas.

En la tabla I se representan los valores del contenido de los elementos presentes en el cristal y su composición en el fundido.

a)

Zn/Nb (fundido)[%]	Zn/Nb(cristal)[%]	Cr/Nb(fundido)[%]	Cr/Nb(cristal)[%]
3	2.9	0.15	0.1
6	4.6	0.15	0.1
7	4.9	0.15	0.1
8	5.3	0.15	0.1
10	5.9	0.15	0.1

b)

Mg/Nb(fundido)[%]	Mg/Nb(cristal)[%]	Cr/Nb(fundido)[%]	Cr/Nb(cristal)[%]
0	0	0.1	0.07
1	0.02	0.1	0.35

Tabla I. Contenido de impurezas de los cristales congruentes (a) y estequiométricos (b) de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO},\text{MgO}$.

En la figura 3.1.4 se representa el contenido de Zn/Nb en el cristal frente al contenido en el fundido. Como vemos claramente de la figura, el contenido de Zn/Nb presente en el fundido no se incorpora en el cristal en su totalidad para todas las concentraciones utilizadas, es decir no posee un coeficiente de segregación, K_{eff} igual a 1, para valores de Zn^{2+} superiores al 4.7% [Brice]. De la figura se observa un cambio

abrupto en la pendiente para un contenido de Zn/Nb de 4.7 %. Entre el 0 y 4.5 % de Zn/Nb en el fundido, la pendiente de la recta es aproximadamente igual a 1, es decir todo el ZnO presente en el crisol se incorpora al cristal. Mientras que para valores superiores a 4.7 % de Zn/Nb en el fundido, la pendiente decrece a un valor de 0.35, lo que significa una disminución de hasta un 66% en el valor de la pendiente, lo que implica una notable disminución en la incorporación del Zn^{2+} .

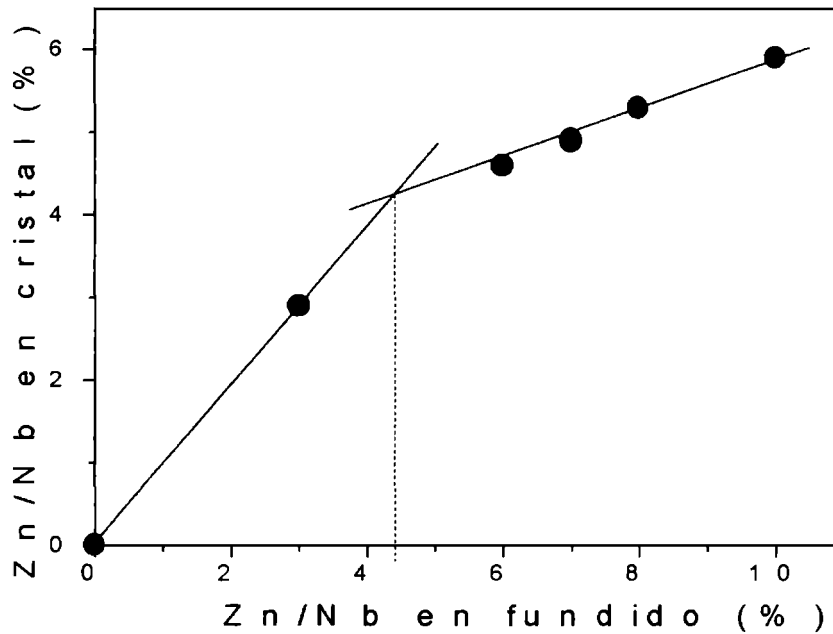


Figura 3.2.1. Coeficiente de segregación del ZnO en los cristales estequiométricos.

Preparación de las muestras

Las muestras se cortaron con un disco de diamante, en forma de disco semicircular de 2 cm de radio y con un espesor de 2mm.

Para evitar que se produzca "scatering " de la radiación incidente sobre las muestras en los experimentos de absorción óptica, luminiscencia, vidas medias, fotoacústicas etc., se procedió a pulir cuidadosamente las caras y el canto de los cristales con papel de lija al agua números 320, 600 y 1000. Posteriormente para mejorar el estado de la superficie se aplicó un tratamiento abrasivo superficial, utilizando pasta de diamante con un tamaño de grano de 15, 6, 3, 1, y 0.25 μm . Este último tamaño de grano garantiza una alta calidad en la superficie de las muestras para el desarrollo de medios láser.

3-4-Absorción Óptica

Utilizando un Espectrofotómetro Hitachi U-3501, se tomaron los espectros de absorción óptica a temperatura ambiente de los cristales codopados de $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}: \text{ZnO}$, empleados en esta tesis.

En la figura 3.3.1. se presentan los espectros de absorción de las muestras que contienen un 2.9, 4.6, 4.9 y 5.3 % de Zn^{2+} en el cristal. En todos los espectros se presentan principalmente dos bandas anchas características de las transiciones vibracionales ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, estas bandas de absorción están asociadas a transiciones del ion cromo en entornos cristalinos correspondientes a un campo cristalino débil [Henderson].

Además en dichos espectros se presentan bandas superpuestas que no están resueltas a estas bandas anchas de absorción, correspondientes a las transiciones ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$, transiciones prohibidas por spin que son posibles a partir de una ruptura de simetría del campo octaédrico, dando lugar a una eje de simetría trigonal [Glass, Macfarlane].

Podemos apreciar de la figura 3.4.1 que los espectros correspondientes a los cristales con un contenido de Zn^{2+} de 2.9 % (a) y un 4.6 % (b) son similares entre sí.

Estos espectros presentan dos bandas anchas de absorción, centradas en 485 y 660 nm, siendo esta última la más intensa, registrando valores de hasta 20 cm^{-1} en el coeficiente de absorción para una longitud de onda de 660 nm.

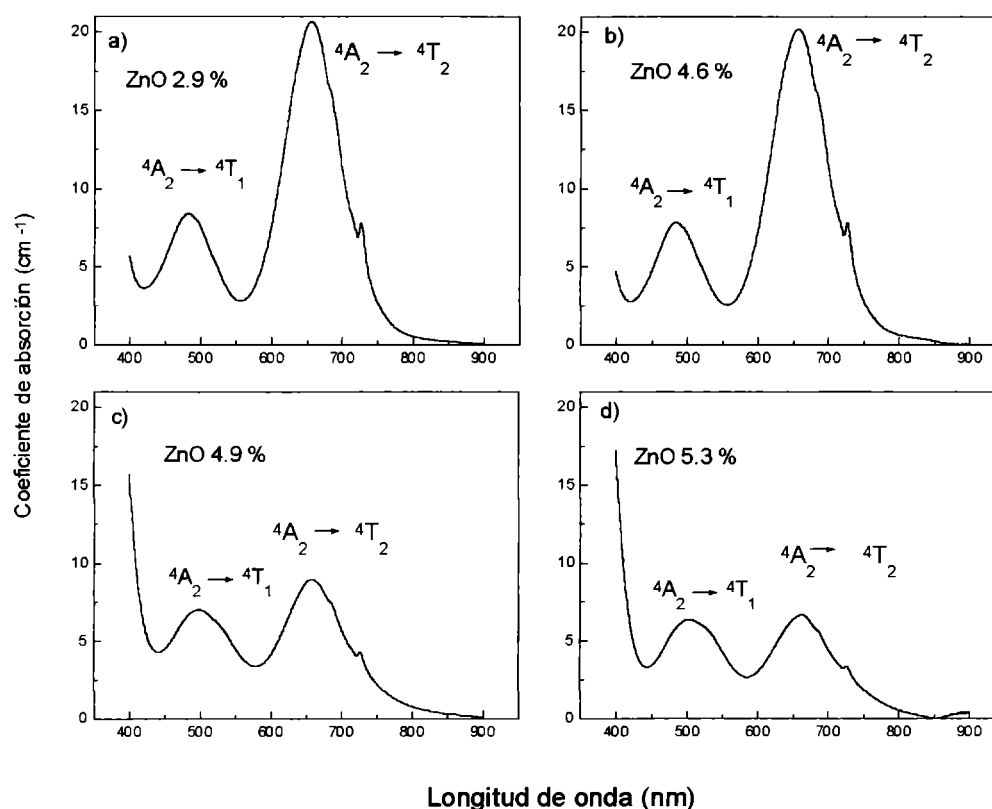


Figura 3.4.1. Espectros d absorción a temperatura ambiente de los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$. a) con 2.9%, b) 4.6%, c) 4.9 y 5.3 % de Zn/Nb en el cristal.

También en esta figura se observa un comportamiento similar entre los espectros de absorción correspondientes a las muestras de 4.9% (c) y 5.3 % (d) de Zn²⁺. Ambos espectros (c) y (d) presentan dos bandas anchas de absorción: una centrada en 660nm y la otra en 510nm. Observemos que esta última banda sufrió un leve corrimiento hacia energías menores, es decir un corrimiento hacia el infrarrojo, con

respecto a la banda de absorción de alta energía de los cristales con bajas concentraciones de ZnO.

También en estos espectros hay que remarcar que se aprecia un leve corrimiento del borde de absorción hacia energía menores o sea hacia longitudes de onda más largas. Este desplazamiento del borde ha sido asociado por diferentes autores a la desaparición de las vacantes y/o de los antisitios de Li^+ (Nb_{Li}), cuando se supera el umbral de Zn^{2+} (Mg^{2+} , Sc^{3+}) de 4.7 % en el cristal [Díaz-Caro, Jaque]. Los iones Zn^{2+} se ubican en sitios de Litio en la red y obligan a desplazar a los Niobios a su posición original en la red, para compensar la carga dentro del cristal [Nicholls].

Es importante destacar que los cristales presentan un notable cambio en el color de un color verde a un color violáceo cuando el contenido de Zn^{2+} supera el 4.7% en el cristal, esto queda de manifiesto en las variaciones marcadas en los espectros de los espectros de absorción de los mismos.

El ancho a media altura (FWHM) de las bandas de absorción de los cristales con un contenido inferior al 4.7% de Zn^{2+} fue de aproximadamente 30 nm. La relación entre la intensidad máxima de las bandas de absorción ($\lambda_{660}/\lambda_{480}$) es igual a 3. Mientras que en cristales con un contenido superior al 4.7 % de Zn^{2+} , la relación de intensidades de las bandas de absorción ($\lambda_{660}/\lambda_{510}$) decrece hasta un valor de aproximadamente 1. Esta disminución relativa implica una menor fuerza de oscilador del ion Cr^{3+} en cristales de LiNbO_3 con altas concentraciones de ZnO, ya que la concentración del ion Cromo permanece constante en todos los cristales.

En todos los espectros de absorción, se observa una banda estrecha de absorción localizada alrededor a 727 nm, esta línea esta asociada a la transición vibracional entre los estados ${}^2E_2 \rightarrow {}^2T_2$ llamada banda de fonón cero o línea R [Henderson]. Estas líneas R presentan variaciones notables debido a las diferentes configuraciones de simetría, ya que son líneas correspondientes a transiciones prohibidas, que se originan por las rupturas en la simetría octaédrica correspondiente al LiNbO_3 y que se presenta en el cristal para las distintas composiciones de ZnO .

Si representamos la intensidad del coeficiente de absorción de las bandas centradas en 660 nm y en 485 nm frente al contenido de Zn/Nb en el cristal, como se muestra en la figura 3.4.3. (a) y (b) respectivamente, vemos claramente que existe un cambio abrupto en el valor de la intensidad del coeficiente de absorción, cuando el contenido de Zn/Nb en cristal supera el 4.7 %. Es decir el comportamiento de las intensidades de las bandas de absorción centradas en 660 nm y en 485 nm decrece abruptamente cuando se aumenta en contenido de Zinc el cristal, en decir existe un valor umbral cercano al 4.7% en el contenido de Zn^{2+} , el cual se refleja en el comportamiento de las propiedades ópticas en el cristal.

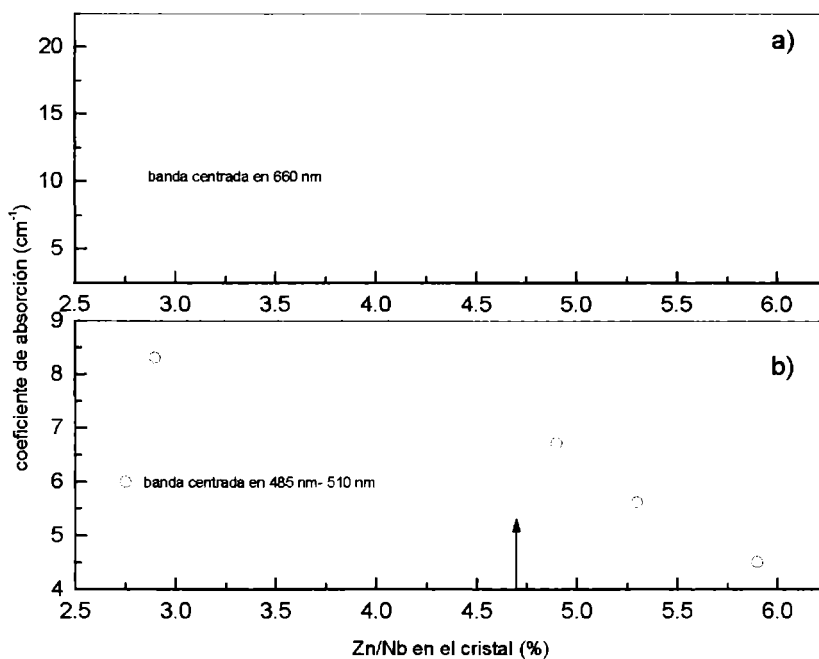


Figura 3.4.3. Intensidad del coeficiente de absorción para la banda centrada en 660 nm (a), y para las bandas centradas en 485 nm y 510 nm (b) en función del contenido de Zn/Nb en el cristal.

Es importante calificar y cuantificar si es posible la diferencia hallada mediante la espectroscopía de absorción para cristales con bajo y alto contenido de ZnO. Se utilizará la técnica EPR para caracterizar la simetría del ion Cr^{3+} en cada uno de estos cristales y asociar estos resultados a diferentes entornos del Cr^{3+} en la red cristalina del LiNbO_3 .

3 -5-Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Para realizar un estudio de resonancia paramagnética electrónica (EPR) sobre el ion Cr^{3+} en los cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO},\text{MgO}$, se utilizó un equipo comercial Bruker ES-300. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente. Las muestras se cortaron en forma de paralelepípedo de $10 \times 4 \times 2$ mm de arista, debido a las dimensiones particulares del sistema de detección que poseía el equipo empleado. Este equipo posee un sistema de enfriamiento, que puede alcanzar la temperatura de Helio líquido (4K), que en nuestro caso no fue necesario utilizar dado las condiciones del sistema cristalino a investigar, ya que el “*gap*” entre los niveles excitados y el nivel fundamental es mayor a la energía térmica adquirida por los electrones a temperatura ambiente.

El campo magnético se aplicó en dirección perpendicular al eje c del cristal. La frecuencia de modulación del campo son 100 kHz con frecuencia de microondas de 9 GHz.

Para hallar la condición de perpendicularidad del campo magnético aplicado al eje c del cristal, se optimizó la máxima señal resonante, para un campo aplicado en dirección paralela al eje c de las muestras, encontrada esta configuración se giró 90 grados la dirección del campo magnético aplicado.

Como sabemos la resonancia entre la separación de los niveles de energía del ion Cr^{3+} establecidos por el efecto Zeeman se puede lograr de dos formas diferentes: una

por la variación de la frecuencia de resonancia en la cavidad (microondas) y la otra, por la variación del campo magnético aplicado. En nuestro experimento se ajustó la resonancia variando el campo magnético aplicado, ya que cambiar el sistema de resonancia implica cambiar la cavidad y los acoples a la misma en forma instantánea, lo que es experimentalmente imposible. El campo magnético tomó valores desde los 0 y los 10 kGauss.

En la figura 3.5.1 se muestra el desdoblamiento típico de los niveles del ion Cr^{3+} en el campo cristalino del LiNbO_3 ; la figura muestra el desdoblamiento Zeeman que experimenta en presencia de un campo magnético constante (a), como así también se presenta el desdoblamiento Zeeman para el ion cromo en un campo cristalino que presenta una ruptura de simetría y el acoplamiento spin-órbita (b).

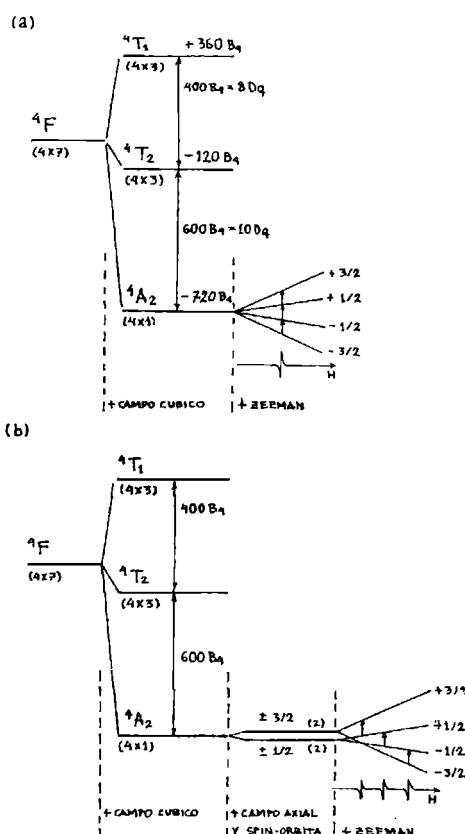


Figura 3.5.1. Desdoblamiento Zeeman de los niveles de energía del ion cromo: en campo octaédrico (a) y en campo octaédrico con una ruptura de simetría e incluyendo el acoplamiento spin-órbita (b).

Como sabemos EPR es una técnica de una muy alta sensibilidad, ya que es posible la resolución de sitios de un ion activo en una matriz cristalina con tan solo concentraciones de 10 ppm, esto nos motivó a investigar cuales son las simetrías y/o entornos cristalinos que experimenta el ion Cr^{3+} en la red del $LiNbO_3$ dopado con distintas concentraciones de Zn^{2+} .

En la figura 5.5.2, que se muestra a continuación se presentan los espectros de EPR de los cristales de $LiNbO_3: Cr^{3+}: ZnO$, con una composición variable de Zn/Nb, que va desde 2.9 al 4.9 %.

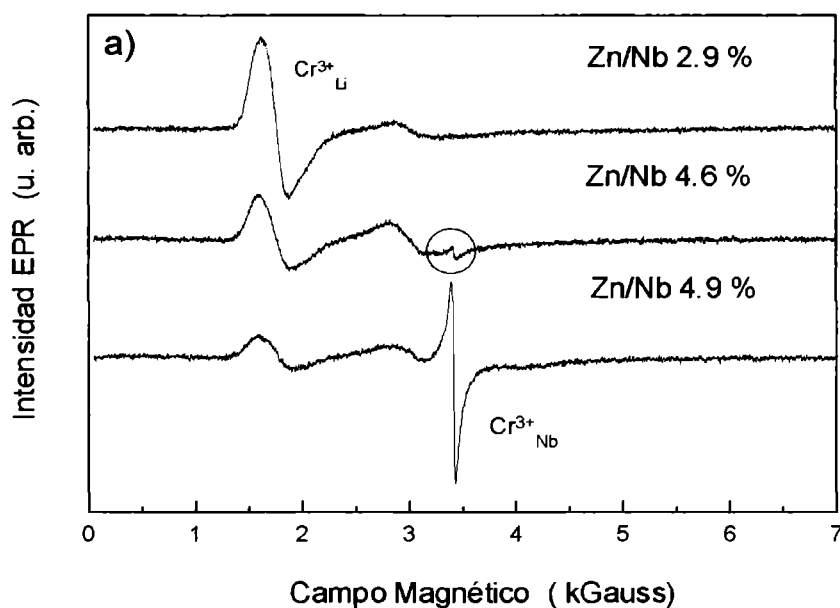


Figura 3.5.2 Espectros de EPR en los cristales de $\text{LiNbO}_3\text{:Cr:ZnO}$. Espectros tomados a temperatura ambiente con un equipo Bruker ES-200.

El espectro EPR correspondiente a la muestra con un contenido de 2.9 % de Zn^{2+} , presenta un pico de resonancia en 1750 Gauss, correspondiente a desdoblamiento Zeeman entre los estados $m_s = -1/2$ y $m_s = 1/2$. Esta línea resonancia es una señal bipolar relativamente ancha producto de las distintas contribuciones originadas por los iones Cr^{3+} en un nuevo entorno cristalino, levemente alterado por las imperfecciones presentes en la red cristalina. Esta línea de resonancia fue asociada por diferentes autores al ion Cr^{3+} en un sitio de litio en la red del LiNbO_3 [Martín]. Esta línea posee una simetría axial, con un parámetro de desdoblamiento a campo cero $D \approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$ y un factor giromagnético $g = 1.97$ valores que fueron revelados por otros autores en trabajos publicados previamente [Martin, Burns, Rexford, Malivichko].

Similarmente el espectro EPR correspondiente al cristal con un 4.6% de Zn/Nb presenta además de esta línea resonante en 1750 Gauss una muy pequeña contribución a 3450 Gauss. Esta nueva línea de EPR representa la presencia de un nuevo sitio cristalino donde el ion Cr^{3+} se sitúa en estos cristales.

Los espectros que corresponden a las muestras que poseen 4.9, 5.3 y 5.9 % de Zn^{2+} en el cristal presentan esta nueva línea de resonancia en 3450 Gauss con una intensidad notable. Podemos comentar que esta línea de resonancia es mas estrecha, lo que hace suponer una calidad cristalina superior. La contribución EPR en 1750 Gauss, disminuye cuando se incrementa el Zn^{2+} presente en el cristal. La absorción resonante EPR en 3450 Gauss puede ser asociada al ion Cr^{3+} en un nuevo entorno cristalino en estos cristales, es decir se lo puede asociar al cromo en un sitio de niobio en la red. Esta línea es una línea isotrópica con un parámetro de desdoblamiento a campo cero $D \approx 0$. [Martín, Corradi] Este resultado fue anteriormente analizado e interpretado en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{MgO}$ por J. Díaz-Caro et al.[Díaz-Caro].

En la figura 3.5.3. está representada la intensidad de los picos de EPR para 1750 y 3450 Gauss en función del contenido de Zn^{2+} en cristal, de esta figura podemos apreciar un cambio abrupto en las intensidades de los dos picos de resonancia EPR, cuando el contenido en el cristal de Zn^{2+} es aproximadamente 4.7 %.

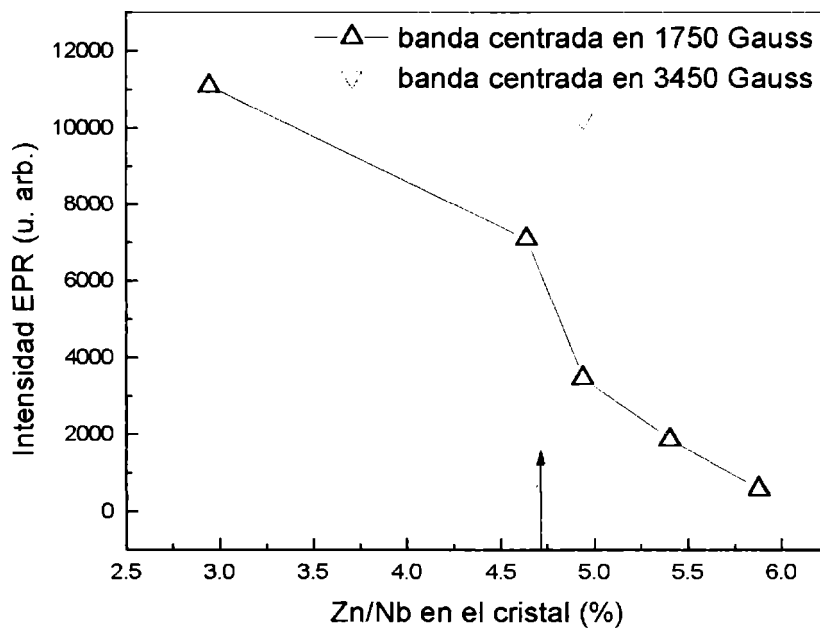


Figura 3.5.3 Intensidad de los picos EPR ubicados en 1700 y 3500 Gauss, en función del contenido de Zn/Nb en el cristal.

Este nuevo entorno para el ion cromo en la matriz cristalina, queda evidenciado en los espectros de absorción analizados en la sección anterior y en los espectros de EPR recientemente discutidos. Por ello es que podemos sospechar que los iones cromo se redistribuyan desde sitios de litio en la red a sitios de niobio cuando el contenido de ZnO el cristal supera el 4.7 % aproximadamente. Esto está basado en los datos experimentales y en los distintos modelos de conservación de la carga en los cristales de LiNbO_3 y que fortalecen la hipótesis de que los iones Zn^{2+} se ubican preferentemente en los sitios de Litio y/o antisitios, obligando a los iones Cr^{3+} a redistribuirse a sitio de Niobio de la red del LiNbO_3 .

Es decir anunciamos una posible redistribución desde sitios de cromo en litio a sitios de niobio, necesariamente dependiente del contenido real del Zn/Nb en el cristal.

En los capítulos sucesivos, analizaremos la espectroscopía láser, para caracterizar cada uno de los centros y completar el estudio de estos centros de cromo en la red.

3-6-Luminiscencia

3-6-1 Espectros de Emisión

Para poder tomar los espectros de emisión de las muestras de $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$: ZnO , se utilizó como fuente de bombeo un láser continuo, en particular un láser de Argón multilinea Spectra Physics, con una potencia máxima de 7 Watts, donde se emplearon las líneas de 488 y 514 nm, y también se lo utilizó en régimen multilinea. Las medidas de la luminiscencia se realizaron para distintas temperaturas. También se presenta un estudio de la luminiscencia en función de la temperatura.

Las muestras analizadas fueron todos los cristales codopados de $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$: ZnO (2.9, 4.6, 4.9, 5.3 y 5.9 % en el cristal). Las muestras fueron iluminadas como se muestra en la figura 2.3.2. La luminiscencia fue recogida a través del canto de la muestra, el cual se pulió cuidadosamente con pasta de diamante para evitar la dispersión de la luz, y por tanto recoger la mayor parte de la señal emitida.

Las muestras para las medidas de emisión en función de la temperatura, se colocaron en un crióstato donde se practicó un vacío de 10^{-2} atmósfera y se enfrió el sistema utilizando un circuito cerrado de helio líquido, donde se pudieron alcanzar temperaturas entre 10-15 K. Un sistema de lentes se utilizó para colimar y enfocar la luz emitido por las muestras hacia la rendija de entrada del monocromador (ver figura 2.3.2).

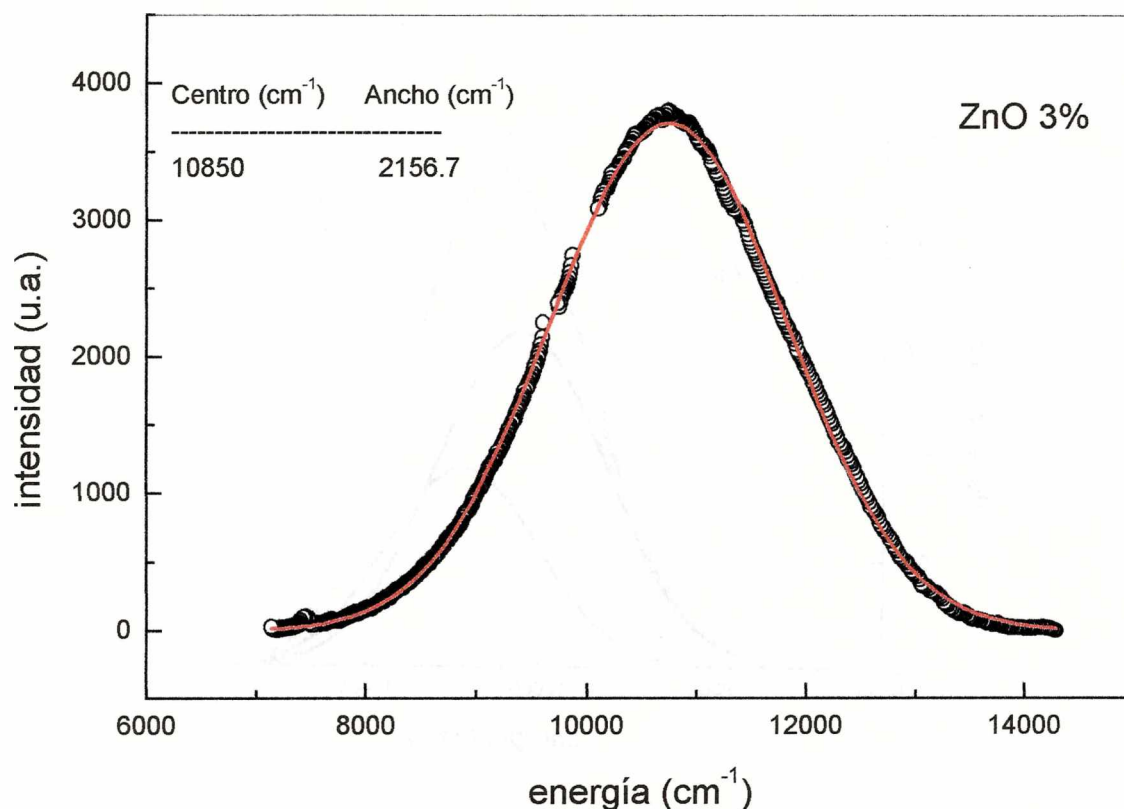


Figura 3.6.1 Espectro de emisión de un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ con un contenido del 2.9% de Zn/Nb en el cristal. Excitado con la línea de 488 nm del láser de Argón.

En la figura 3.6.1. se presenta un espectro de emisión a temperatura ambiente de una muestra que contiene un 2.9 % de Zn/Nb en el cristal. Se excitó con la línea láser de 488 nm del láser multilínea de Argón. Mediante un ajuste Gaussiano encontramos el centro y ancho medio de la banda de emisión. Esta banda está centrada en 10800 cm^{-1} (920 nm) con ancho a media altura de aproximadamente de 2700 cm^{-1} , como se detalla en la figura.

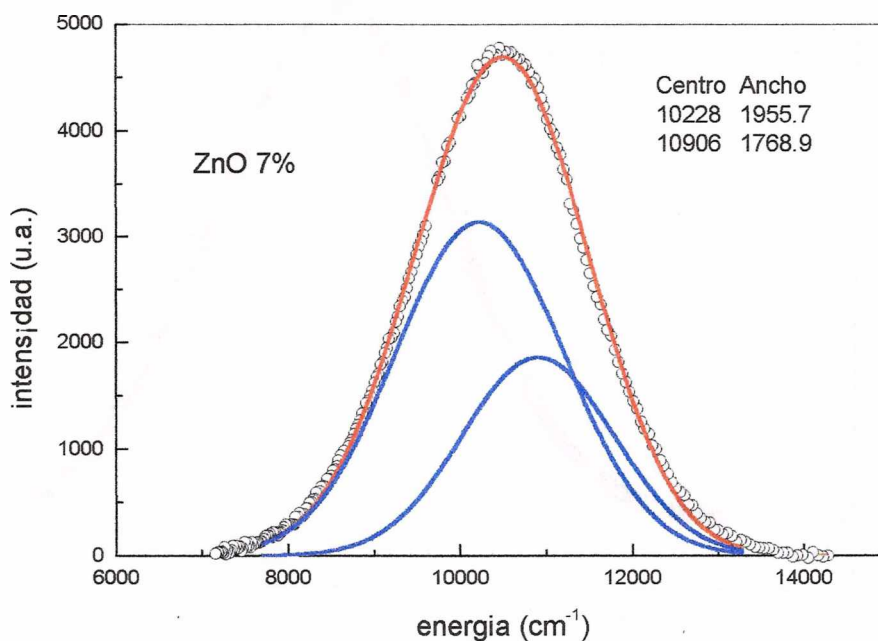


Figura 3.6.4 Espectro de emisión de un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ con un contenido del 5.3% de Zn/Nb en el cristal. Excitado con la línea de 514 nm del láser de Argón.

Así también de la misma forma, se analizó un cristal con un contenido de 5.3 % de Zn/Nb en el cristal esquematizado su espectro de emisión en la figura. El espectro fue tomado en las mismas condiciones experimentales que el caso anterior, pero excitando con la línea de 514 nm del láser de Argón. Mediante un ajuste realizado mediante dos Gaussianas obtenemos dos bandas centradas en 10500 cm^{-1} (970 nm) y en 11000 cm^{-1} (920 nm) con una ancho a media altura de aproximadamente 2500 cm^{-1} .

Para remarcar las diferencias observadas en los espectros de emisión, se analizó los espectros luminiscentes para cada uno de los cristales excitando con el láser de Argón en régimen multilinea. En la figura 3.6.3. se presentan todos los espectros correspondientes a las muestras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ congruentes estudiadas. Como era de esperar las muestras con un contenido de Zn/Nb inferior al 4.7 % en el cristal, se comportan de manera similar. Lo mismo ocurre en las muestras con un contenido superior al 4.7 % de Zn^{2+} en el cristal. Observamos que estos espectros presentan un corrimiento hacia longitudes de onda mas largas (redshif), bien pronunciado en los espectros en los cristales con un dopaje superior al 4.7 % de Zn^{2+} en el cristal.

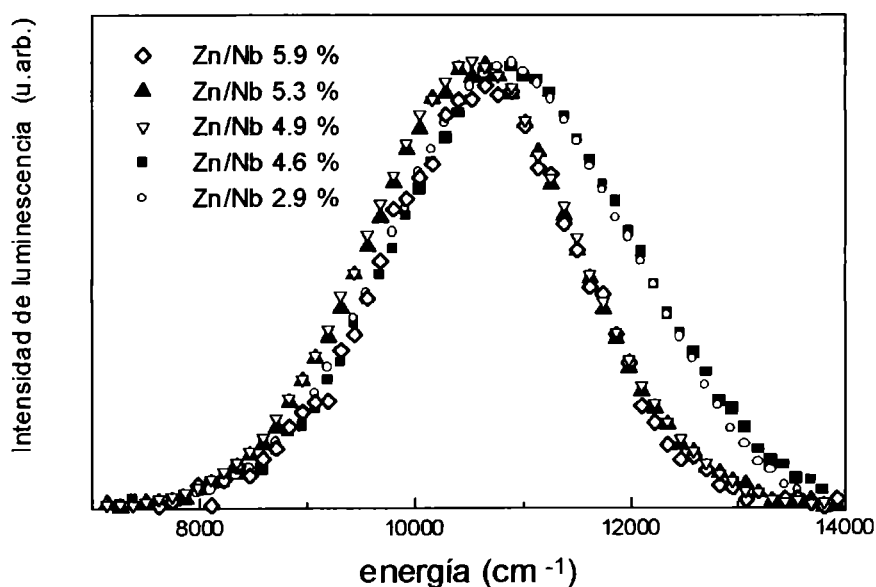


Figura 3.6.3 Espectros de emisión de todos los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$

Este cambio notablemente presentado en los espectros de emisión se puede interpretar, nutriéndonos de los resultados encontrados anteriormente mediante los

espectros de absorción y de EPR y asegurando que cada uno de las bandas de emisión proviene principalmente de un centro distinto en cristal, es decir los iones de cromo se ubican en distintas posiciones en la red dependiendo de la concentración del ZnO. La banda centrada en 11000 cm^{-1} se asocia a la emisión del ion Cr^{3+} en sitio de litio en la red y la emisión centrada en 10500 cm^{-1} se corresponde al ion cromo en sitio de niobio.

Este resultado confirma las predicciones que realizamos previamente sobre el comportamiento en los cristales congruentes codopados de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ cuando sólo teníamos el estudio de la absorción óptica y la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

3-6-2 Vidas Medias

Para analizar las vidas medias de los estados excitados de los centros del ion Cromo en cada sitio en el niobato de litio codopado con óxido de zinc, se empleo un arreglo experimental descrito en la figura 2.1.6. Como fuente de excitación pulsada se utilizó un oscilador paramétrico MOPO-730 Spectra Physics. Se utilizó un monocromador Spex de 1 metro, el cual se fijó la longitud de onda de salida en 950 nm. Para obtener una mejor respuesta temporal en las señales fluorescente se utilizó un fotomultiplicador de AsGaIn, enfriando mediante un peltier hasta 77 K. La muestra fue montada en un crióstato, y enfriada a temperatura de 10 K, utilizando el sistema de vacío descrito en la sección anterior.

En la figura 3.6.4. se presenta una señal típica de desexcitación al estado fundamental del ion Cr^{3+} en niobato de litio con un contenido de 2.9 % de Zn^{2+} en el cristal, siendo excitado con una longitud de onda de bombeo de 500 nm. También hemos utilizado 650 nm como longitud de onda de excitación no encontrando ningún cambio en el tiempo de vida medido. Como era de esperar la conexión puramente no-radiativa entre los estados ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ se produce en tiempos inferiores al nanosegundo.

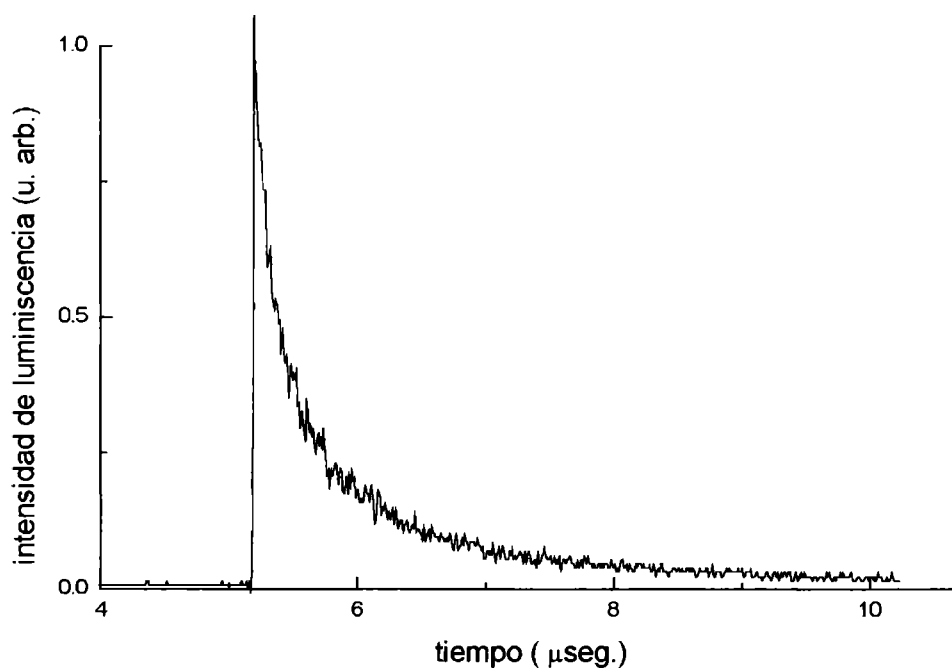


Figura 3.6.4 Desexcitación radiativa a baja temperatura del primer estado excitado del ion Cr^{3+} en los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

En la figura 3.6.5. se presenta la intensidad de emisión en función el tiempo representado en escala logarítmica. Es esta figura se presentan las señales para las muestras con un contenido de 2.9 (a) y 5.3 (b) % de Zn^{2+} en el cristal. Como longitud de onda de excitación se utilizó la línea de 500 nm del oscilador paramétrico manteniendo la potencia fue constante en ambos experimentos.

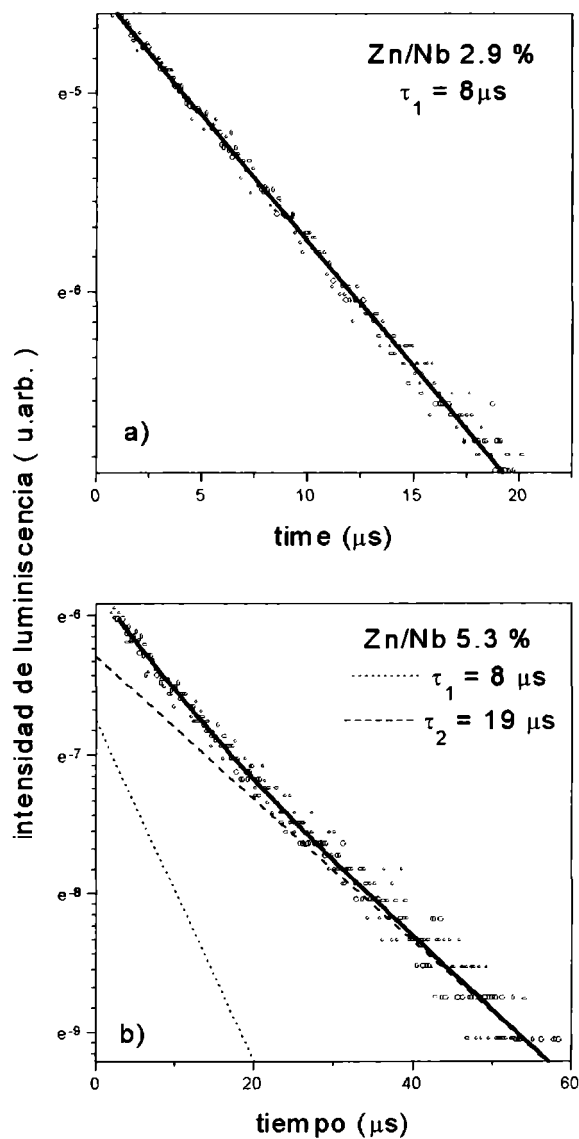


Figura 3.6.5. Vidas medias de los estados excitados del ion cromo en distintos entornos cristalinos. En la parte (a) se presenta un cristal con un 2.9 % de Zn/Nb, mientras que en la parte (b) se presenta un cristal con un contenido de 5.3 % de Zn/Nb.

La parte (a) de la figura 3.6.5. corresponde a la muestra con un contenido de 2.9 % de Zn^{2+} en el cristal. A partir de los datos de EPR se realizó un ajuste exponencial con un solo tiempo de vida el correspondiente al Cr^{3+} en sitio de litio. El ajuste realizado arrojó un valor de $9\mu s$ para el tiempo de vida media. Este tiempo es el tiempo de vida media del estado excitado 4T_2 del ion Cr^{3+} localizado en sitio de litio de la red. La intensidad de la fluorescencia se presenta en escala logarítmica como se observa de la figura.

En la parte (b) de la figura 3.6.5. se presenta el decaimiento de fluorescencia correspondiente a la muestra de 5.3 % de Zn^{2+} en el cristal. A partir de los resultados de EPR y de la absorción óptica sabemos que los centros de Cr^{3+} en litio y Cr^{3+} en niobio coexisten para esta concentración de Zn^{2+} , por ello se realizó un ajuste bi-exponencial arrojando los valores, de 9 y 18 μs para el tiempo vida media, correspondiente al ion Cr^{3+} en sitio de litio y al ion Cr^{3+} en sitio de niobio, respectivamente. Este gráfico se presenta también en escala logarítmica. Si comparamos ambas gráficas (a) y (b) queda en evidencia la contribución del nuevo centro para tiempos mayores que el μs . Esta diferencia se marca apreciablemente en cristales que poseen concentraciones superiores al 4.7 % de Zn/Nb.

En la figura 3.6.6. presentamos el estudio en función de la temperatura de los tiempos de vida del ion cromo en sitio de litio y de niobio para el cristal de 5.3 % de contenido de ZnO. La temperatura medida se controló con una tarjeta de PC y se varió entre los 15 K a los 300 K, dejando un tiempo prudencial para que se establezca la temperatura entre medida y medida.

Como se muestra en la figura la variación de los tiempos de vida en función de la temperatura es abrupta, es decir los tiempos caen mas de un orden de magnitud para cada uno de los centros entre las temperaturas medidas, lo que sugiere una baja eficiencia cuántica luminiscente correspondiente a cada centro de cromo presente el en cristal [Fonger Struck].

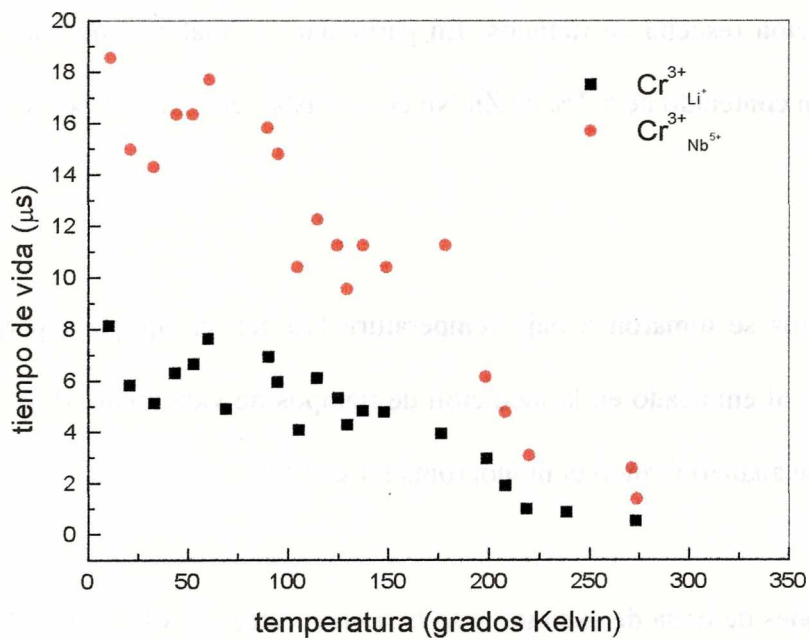


Figura 3.6.6. Variación de los tiempos de vida media de la fluorescencia emitida por los centros del ion cromo en sitio de litio y niobio en cristales de LiNbO₃:ZnO(5.3%)

3-7- Espectroscopía de Excitación Resuelta en Tiempos (*Time Resolved Spectroscopy*)

Utilizando como fuente de excitación el oscilador paramétrico descrito anteriormente, el MOPO-730 de Spectra Physics se realizó en los cristales estudiados un espectro de excitación resuelta en tiempos. En particular, se analizó bajo esta técnica una muestra con un contenido de 5.3% de Zn/Nb en el cristal, elegida por poseer los dos centros de cromo.

Los espectros se tomaron a baja temperatura (15 K), el equipo experimental utilizado es similar al empleado en la medición de tiempos de vida media (Fig. 2.1.6.). La luminiscencia se analizó fijando el monocromador en 950 nm.

Las longitudes de onda de excitación se barrieron entre los 400 y los 660 nm, la potencia del MOPO fue medida en cada caso, para evitar los efectos de fluctuaciones de potencia que introdujese el MOPO. Para ello se normalizaron las intensidades de luminiscencia con respecto al valor de máxima potencia registrada para cada longitud de onda de excitación del MOPO.

A cada intensidad de luminiscencia correspondiente a una longitud de onda de excitación, se le efectuó un ajuste bi-exponenciales en cada uno de los espectros en función del tiempo. Posteriormente se represento la intensidad ajustada para cada

exponencial multiplicado el tiempo medido de vida media ($A_i\tau_i$) esta magnitud es proporcional a la intensidad de la luminiscencia, en función de las longitudes de excitación.

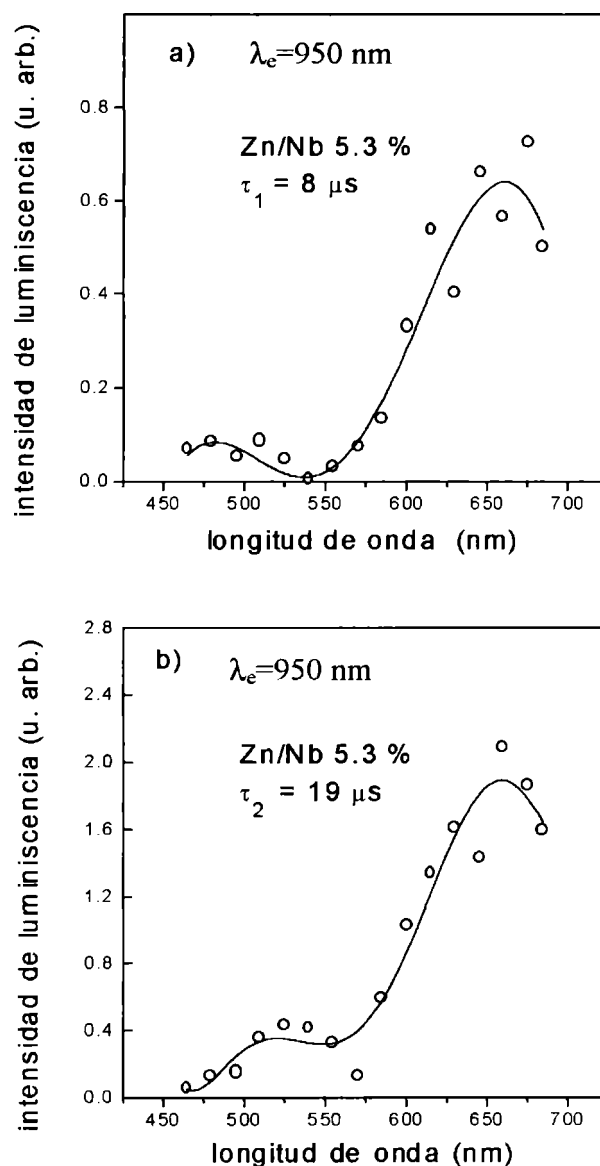


Figura.3.7.1. Espectroscopía resuelta en tiempos (TRS) en los cristales de LiNbO₃:Cr³⁺:ZnO En la parte a) se presenta un cristal con 2.9% de Zn/Nb , mientras que en la parte b) el cristal contiene un 5.3% de Zn/Nb.

En la figura 3.7.1. se presenta el espectro de excitación para la emisión correspondiente al ion cromo en sitio de litio ($9\mu\text{s}$) frente a las longitudes de onda de excitación. Si analizamos el espectro entre 450 y 550 nm vemos claramente que el espectro de excitación posee un máximo, alrededor de 490 nm. El comportamiento para longitudes de onda largas de excitación la intensidad aumenta hasta los 650 nm donde luego no sabemos (dada la limitación experimental del MOPO) pero intuimos que comienza a disminuir.

De forma contraria, en el espectro de excitación correspondiente a la emisión del ion cromo asociado al ion en sitio de niobio con un tiempo de vida media de $19\mu\text{s}$ (Fig. 3.7.1 (b)), se presenta un máximo desplazado con respecto al hallado en el espectro anterior aproximadamente centrado en 515 nm. Es decir existe un corrimiento hacia longitudes de onda mas largas (menor energía) en el espectro de excitación para este tiempo de vida asociado al $\text{Cr}^{3+}_{(\text{Nb}5+)}$. Para longitudes de onda de excitación mas largas el comportamiento es similar al experimentado para la fluorescencia del cromo en sitio de litio.

Este comportamiento se corresponde con los espectros de absorción tomados anteriormente para cristales con concentraciones de Zn^{2+} por encima y por debajo del valor umbral hallado para la redistribución de los iones Cr^{3+} en la red de LiNbO_3 .

Nuevamente y a partir de otra técnica pudimos corroborar la existencia de dos centros de Cr^{3+} ópticamente distintos, la excitación resuelta temporalmente da cuenta de la aparición de dos procesos luminiscentes provenientes de sistemas distintos energéticamente hablando. El cambio es notable en cristales con altas concentraciones de ZnO.

3-8- Espectroscopía de Resolución Sitio

Para concluir con los estudios ópticos llevados a cabo en los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ se realizó una excitación continua utilizando un láser de Ti:Zafiro sintonizable en el rango que va desde los 700 a los 900 nm. Este estudio se llevó a cabo con el fin de resolver espectralmente los sitios de cromo en la red para las distintas concentraciones de ZnO.

Como sabemos para cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un contenido de Zn^{2+} superior al 4.7 % el ion cromo se presenta en dos sitios en la red, es decir el cromo está en sitio de litio o bien en sitio de niobio. Si recordamos los espectros de absorción los cristales estudiados para altas y bajas concentraciones de ZnO, recordamos un desplazamiento hacia longitudes de onda larga de la banda de absorción centrada a 485 nm del espectro correspondiente de los cristales donde coexisten los distintos centros de cromo en la red, con predominio notable del cromo en sitio de niobio.

Por ello es que en la figura 3.8.1. presentamos los espectros de absorción y de emisión de los cristales con 4.6 % (a) y 5.3 % (b) de Zn^{2+} . En la figura se indica la posición y ancho en unidades de energía de cada una de las bandas ajustadas por dos gaussianas en cada uno de los espectros. Recordemos que de los espectros de absorción pudimos deducir una pequeña fuerza de oscilador del centro $\text{Cr}^{3+}_{(\text{Nb}^{5+})}$ en los cristales de LiNbO_3 dopado con altas concentraciones de Zn^{2+} .

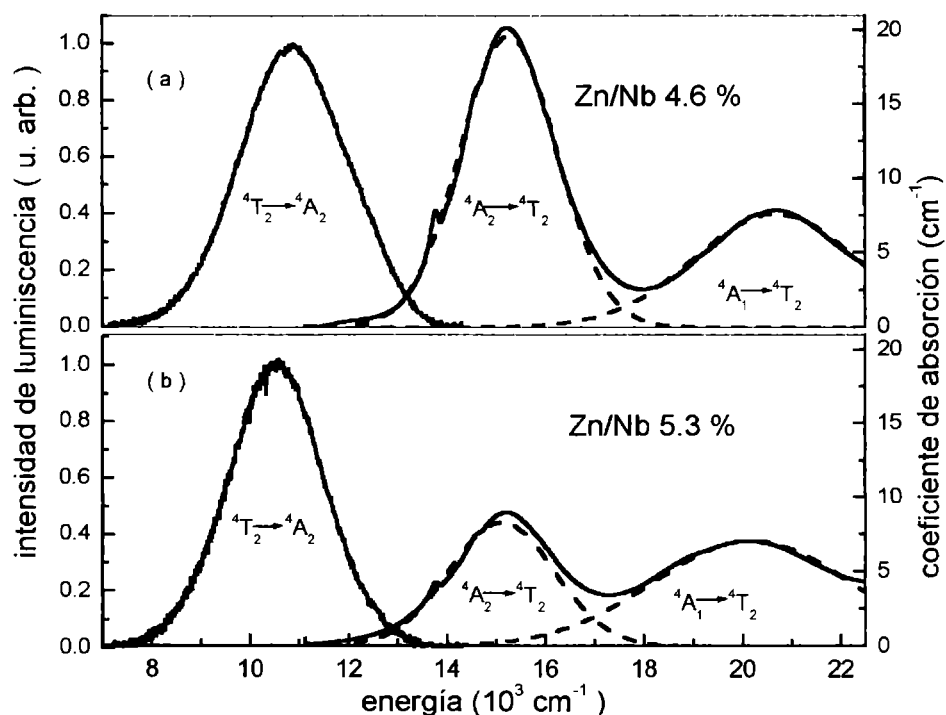


Figura 3.8.1. Espectros de absorción y emisión en función de la energía para un cristal con un contenido de Zn de 4.6 % (a) y para un cristal con un contenido 5.3% (b).

Para encontrar el espectro de absorción del cromo en sitio de niobio, realizaremos un espectro de excitación para distintas longitudes de onda de luminiscencia que se pretenden analizar.

En la figura 3.8.2. dada a continuación se presentan los espectros de excitación para distintos valores de la longitud de onda de luminiscencia. El rango analizado está limitado por el láser de Titanio Zafiro que no puede explorar el espectro visible y

además este estudio está también limitado por la absorción del ion cromo que es nula mas allá de los 850 nm.

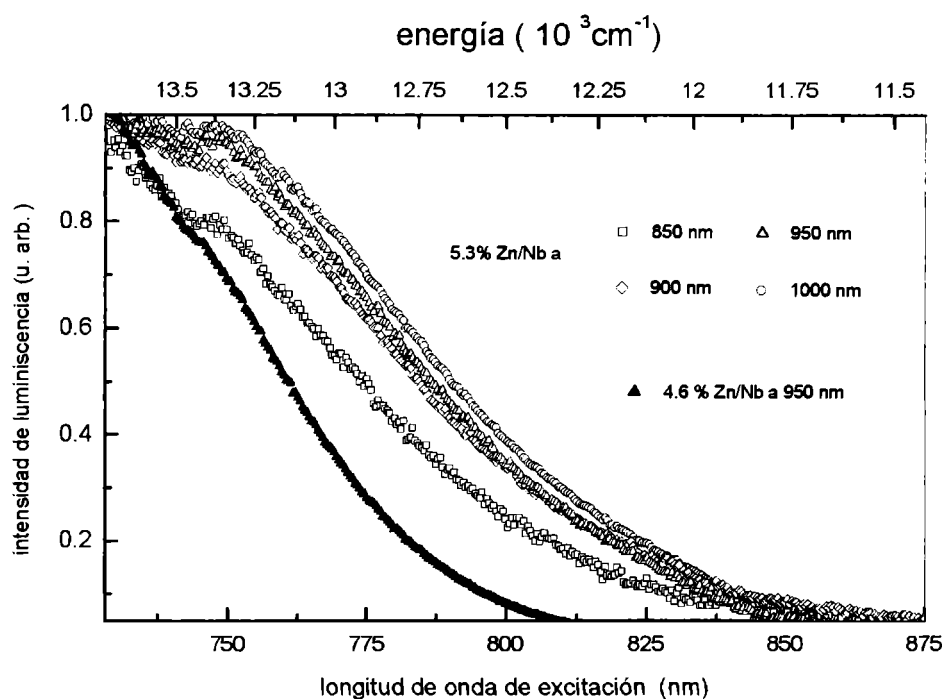


Figura 3.8.2. Espectro de excitación tomado para distintas longitudes de luminiscencia en cristales con un contenido de 5.3% de Zn^{2+} y para 900 nm para un cristal con 4.6% de Zn^{2+} .

En el espectro de excitación se presenta la excitación para un cristal con un 5.3 % de Zn^{2+} , analizando la luminiscencia para distintas longitudes de onda entre ellas 800, 850, 900, 950 y 1000 nm. Estos espectros experimentan una mayor contribución alrededor de los 750 nm (13330 cm^{-1}) cuando se analiza la luminiscencia para longitudes de onda larga. Con este comportamiento es posible asegurar que el centro de cromo en sitio de litio predominante para estos cristales con altas concentraciones de Zn^{2+} , presentan una banda de absorción a menores energías (longitudes de onda mas

largas) que no se observaron en los espectros de absorción pero quedaban evidentemente anunciadas en los espectros de emisión continua.

El otro espectro presente en la figura corresponde a la excitación del ion Cr^{3+} en un cristal con baja concentración de Zn^{2+} analizado a 950 nm, además esta excitación fue realizada para otras longitudes de onda de luminiscencia (800, 850, 900, 1000 nm) en todos los casos el comportamiento fue completamente similar al espectro mostrado en la figura (triángulos llenos). Es evidente que la excitación corresponde al único centro de cromo presente en el cristal es decir Cr^{3+} en sitio de litio.

Podemos presentar el espectro de absorción del centro de Cr^{3+} en sitio de niobio, para esto del espectro de absorción que contiene ambos centros le sustraemos, normalizando apropiadamente el espectro de absorción del Cr^{3+} en sitio de litio. La constante de normalización se obtiene forzando esta resta a que coincida con el espectro de excitación corregido por la variación de potencia del láser de Ti:Zafiro.

En la figura 3.8.3. se presenta el espectro de absorción correspondiente al cromo en sitio de niobio. Como vemos las bandas de absorción ahora se ubican en 512 nm y 744 nm, la primera de estas quedaba de manifiesto en el espectro sin normalizar, en cambio esta segunda banda centrada en 744 nm pone en evidencia una posible banda que no fue hallada en absorción y también identifica al ion cromo en un sitio de niobio en la red. También en esta figura se presenta un diagrama de niveles de los centros del ion cromo en los dos centros principales que constituyen los centros óptico más importantes en estos sistemas.

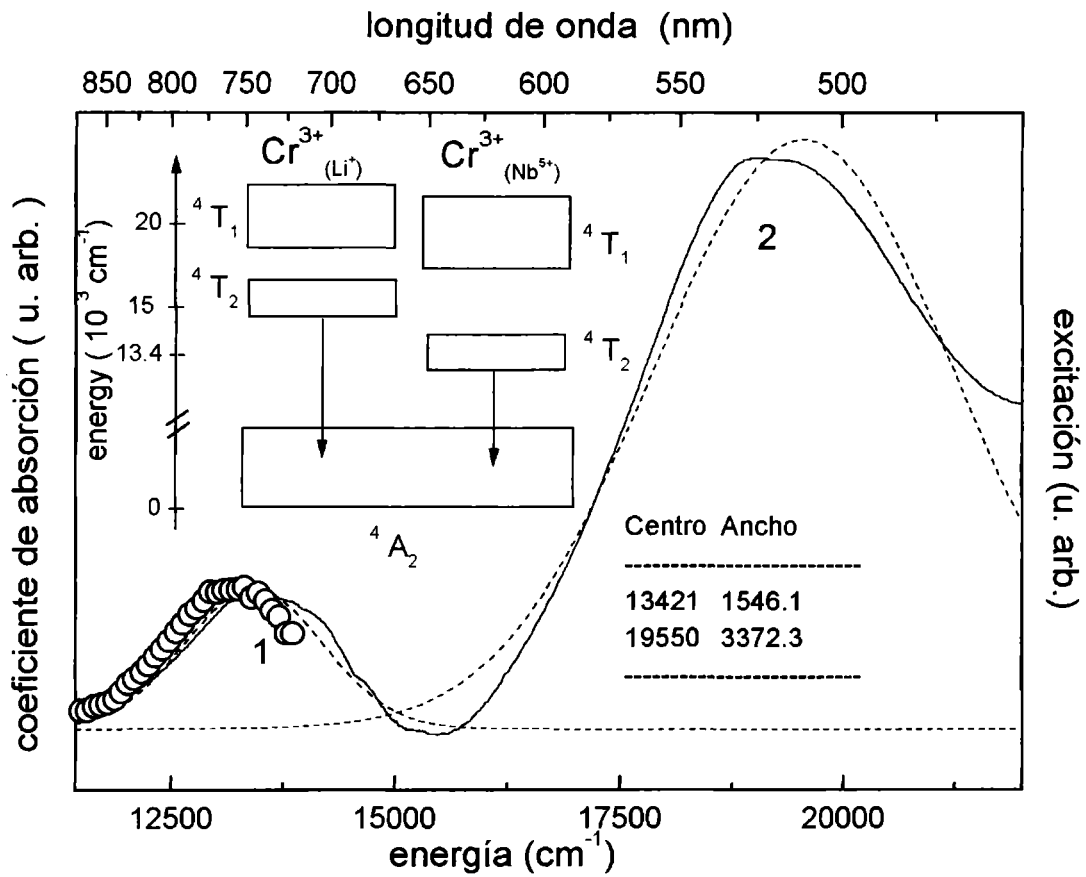


Figura 3.8.3 Espectro de absorción del cromo en sitio de niobio. Espectro de excitación (círculos vacíos) normalizado con la potencia del láser de Ti:Zafiro. En el inserto de la figura se presenta un diagrama de niveles de los dos centros del cromo en el cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$. Los valores correspondientes al cromo en sitio de litio se obtuvieron de cristales con bajo contenido de ZnO .

3-9-Espectroscopía Fotoacústica

3-9-1 Fotoacústica pulsada

Mediante esta técnica se determinó la Eficiencia Cuántica Luminiscente Φ del ion Cr^{3+} en los cristales de LiNbO_3 que se emplearon en todos los trabajos experimentales en esta tesis.

Mediante el empleo de la método SIMPLE (Simultaneous Multiple-wavelength Photoacoustica and Luminescence Experiments) [E. Rodriguez 1993], se puede obtener en forma absoluta y en tiempo real, la eficiencia cuántica de iones ópticamente activos en sólidos. La técnica se basa en la detección simultánea de las señales fotoacústicas y luminiscentes del ion ópticamente activo, en nuestro, el ion cromo en los distintos entornos cristalinos presentes en la red.

Para la ejecución de las medidas experimentales con esta técnica, se utilizó un equipo similar al mostrado en la figura 2.3.9. del Capítulo II.

Como sabemos la técnica SIMPLE, registra como su nombre lo indica simultáneamente las señales PAS y LUM, en función de la potencia, para cada longitud de onda de excitación. Se excitó con dos longitudes de onda, una de baja energía y otra de alta energía. Como fuente de excitación se utilizó el oscilador paramétrico MOPO-730, sintonizado en 660 y 500 nm para λ_{low} y λ_{high} , respectivamente. Las señales PAS y LUM fueron tomadas a temperatura ambiente. El acople entre la muestra y el detector

piezoeléctrico, fue optimizado introduciendo grasa de vacío entre ambas superficies de contacto. En la celda fotoacústica, el piezoeléctrico ejerce presión contra la muestra para tener un mejor acoplo acústico con la misma.

En la figura 3.9.1. se presenta una señal fotoacústica típica obtenida en estos sistemas cristalinos, en la misma se marca la señal de disparo, que en este caso se utilizó la salida del Q-Swich del láser de bombeo del oscilador paramétrico, asimismo en esta figura se presenta la señal acústica generada en función del tiempo. Como amplitud de la señal fotoacústica se tomó el pico a pico de la primera oscilación, se realizó esta consideración para evitar la contribución de oscilaciones resonantes en el PZT o a reflexiones acústicas en las caras de las muestras.

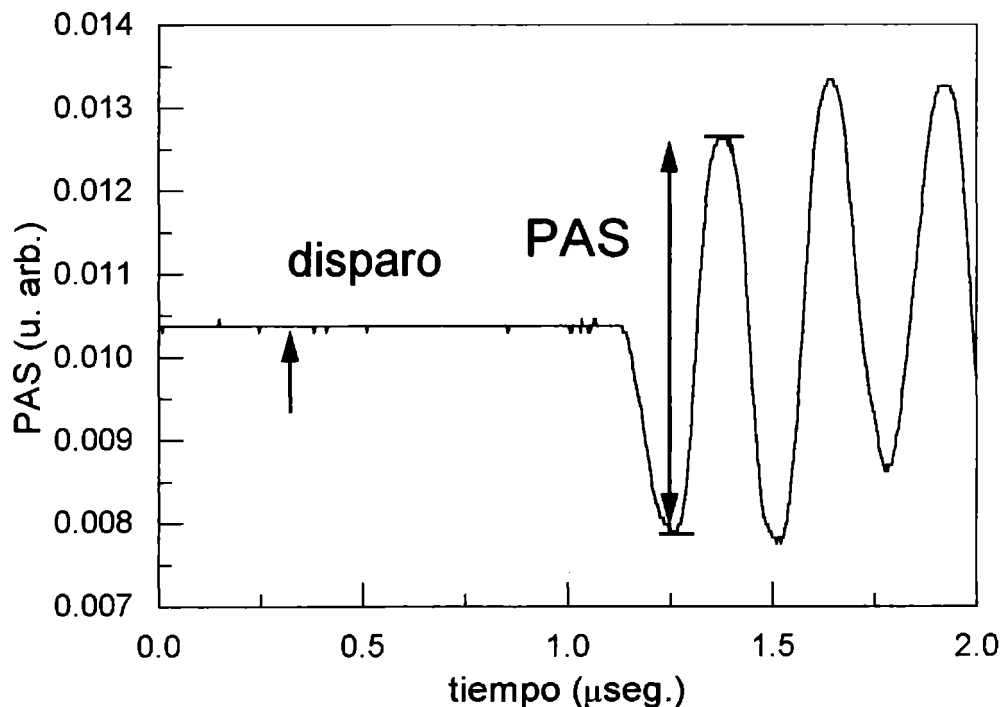


Figura 3.9.1 Señal fotoacústica típica generada en cristales de LiNbO_3 dopado con Cr^{3+} y ZnO .

Como la señal luminiscente se tomó el máximo valor de la intensidad en función del tiempo.

En la figura 3.8.2. se presenta la linealidad que tienen las señales PAS y LUM frente a la potencia del láser de excitación.

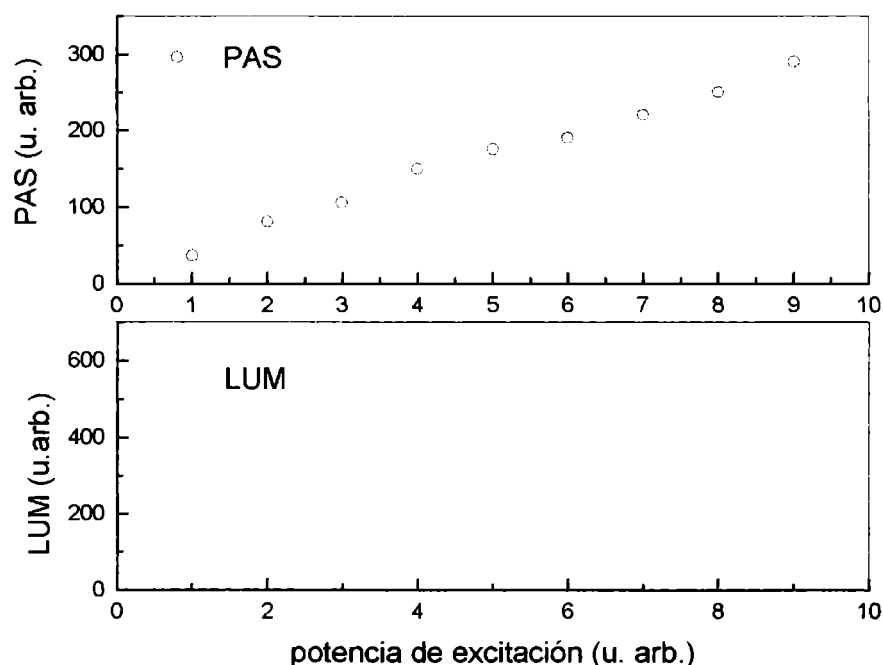


Figura 3.9.2 Linealidad de las señales PAS y LUM con respecto a la potencia del láser de excitación.

En la figura 3.9.3. se presenta la gráfica entre PAS y LUM para un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un contenido de 5.3% de Zn^{2+} .

Como sabemos del trabajo desarrollado por E. Rodriguez y colaboradores [E. Rodriguez, 1993], de la relación entre PAS y LUM es posible hallar el valor de la eficiencia cuántica Φ del ion Cr^{3+} en estos cristales. Se puede determinar el valor de la eficiencia cuántica mediante un ajuste lineal en las gráficas de PAS vs. LUM para cada

una de las dos longitudes de onda (λ_{low} y λ_{high}) en función de la potencia de excitación utilizadas en nuestro experimento.

La relación esta dada por,

$$\Phi = \frac{\lambda_{emi}}{\lambda_{Low}} \frac{(\Lambda - \lambda_{Low} / \lambda_{High})}{\Lambda - 1} \quad 3.9.1.$$

donde recordemos que Λ esta dado por:

$$\Lambda = \frac{\partial PAS(\lambda_{Low}) / \partial LUM(\lambda_{Low})}{\partial PAS(\lambda_{High}) / \partial LUM(\lambda_{High})} \quad 3.9.2.$$

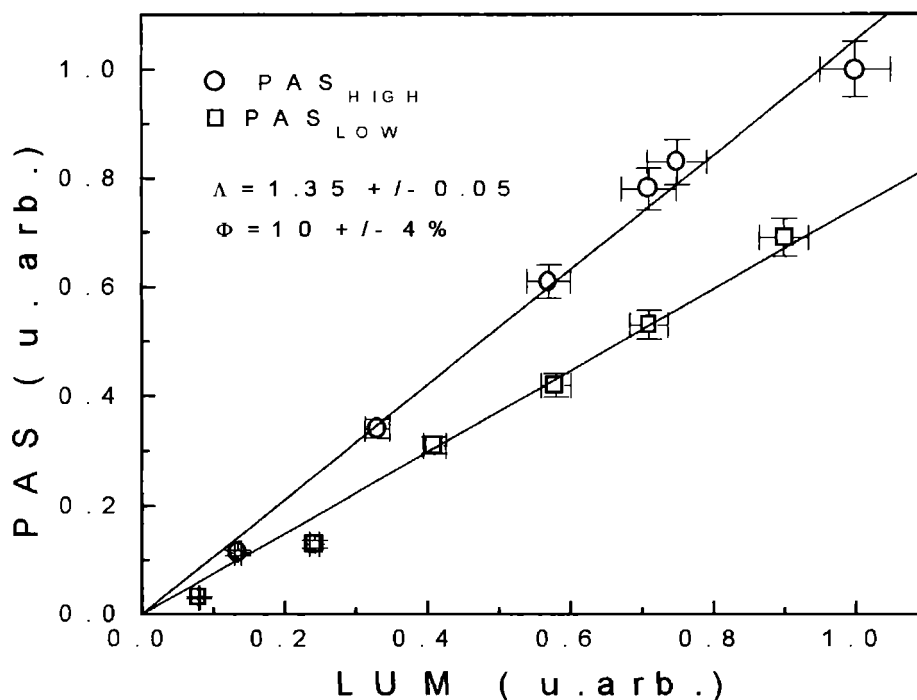


Figura 3.9.3. PAS-LUM para un cristal con un contenido de 5.3% de ZnO

En este primer experimento realizado para determinar el valor de la eficiencia cuántica luminiscente (Φ), se halló un valor de Φ igual al $10 \pm 3\%$. Este valor representa la eficiencia cuántica luminiscente total de este sistema cristalino, ya que recordemos lo componen dos centros ópticamente activos como lo son: el Cromo en sitio de litio y el cromo en sitio de niobio. Por ello es que podemos pensar que la contribución al valor de Φ hallado depende de las eficiencias cuánticas luminiscentes correspondiente a cada centro y de la proporción existente de cada uno de los centros del Cr^{3+} en el cristal. Para estimar dicho proporción se utilizaron los espectros de EPR correspondiente al cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ (5.3%), mediante el valor del área bajo

la curva de cada una de las líneas de resonancia correspondientes a cada centro se encontró una relación de $\text{Cr}^{3+}(\text{Li}^+)/\text{Cr}^{3+}(\text{Nb}^{5+})$ 1/4, es decir cada cuatro Cr^{3+} en sitio de niobio existe un Cr^{3+} en la posición del litio.

En el próximo apartado determinaremos mediante el cociente de vidas medias a distintas temperaturas el valor de la eficiencia cuántica luminiscente de cada centro del ion Cr^{3+} en estos cristales teniendo en cuenta la relación del contenido de cada uno de los centros de Cr^{3+} en el cristal y así podremos comparar con los resultados hallados mediante el método SIMPLE en modo pulsado.

También hemos estudiado con este método la eficiencia del ion Cr^{3+} en un cristal con un contenido Zn^{2+} inferior al valor umbral de 4.6 %.

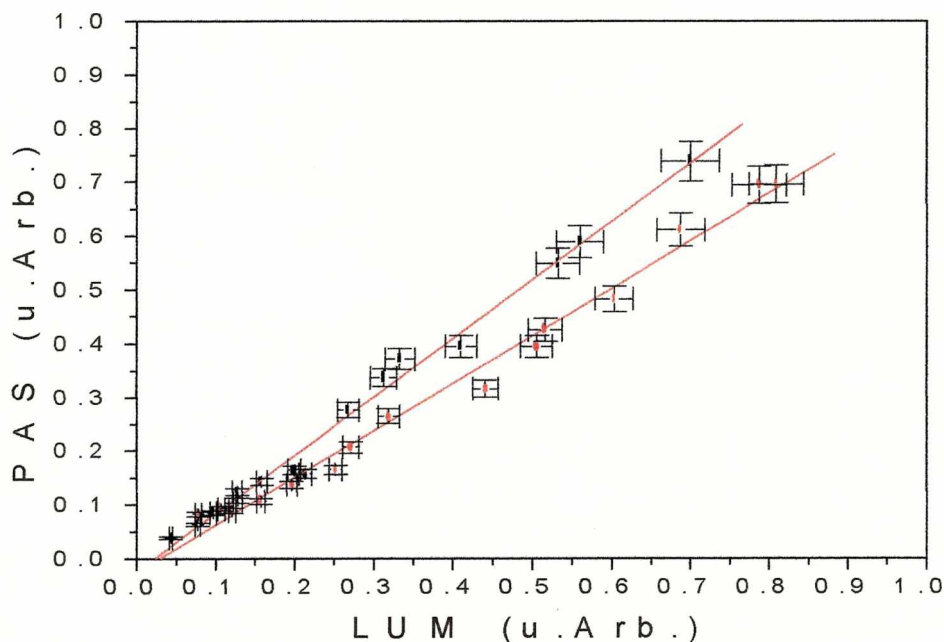


Figura 3.9.4. PAS-LUM para un cristal de con un contenido de 4.6% de Zn^{2+} . Eficiencia cuántica del centro $\text{Cr}^{3+}(\text{Li}^+)$

La gráfica PAS vs. LUM mostrada en la figura 3.9.4. refleja un comportamiento similar al experimentado por el cristal con un contenido de 5.3 % de Zn^{2+} presentado anteriormente. La eficiencia cuántica en este caso es directamente la eficiencia luminiscente correspondiente a del cromo en sitio de litio, ya que es el único centro presente en este cristal. El valor hallado para Φ fue de $(6 \pm 2 \%)$ este valor esta en buen acuerdo con el valor estimado mediante el cociente de vidas medias a distintas temperaturas $(6 \pm 1 \%)$.

Merece hacer notar la viabilidad y ventajas de este método para determinar de manera confiable la eficiencia cuántica de iones ópticamente activos en distintas matrices cristalinas.

3-9-2-Fotoacústica continua

En una extensión de la técnica SIMPLE a la excitación y detección continua mediante la utilización de un láser de Titanio- Zafiro sintonizable entre 700-940 nm, se realizaron los espectros PAS y LUM en función de la longitud de onda de excitación. Mediante la detección simultánea de las señales de luminiscencia y fotoacústica se halló mediante otro método la eficiencia cuántica luminiscente de los distintos centros del ion Cr^{3+} en los cristales de $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$.

Conocida es la limitación de absorción en nuestro ion activo (Cr^{3+}) en estos cristales, ya que a partir de los 850 nm, el coeficiente de absorción es prácticamente nulo, por ello se realizó un espectro de excitación en el rango de 700 a 850 nm.

Los espectros de luminiscencia y fotoacústicos están afectados por la variación de potencia del Ti:Zafiro para cada longitud de onda de excitación, por tal motivo los espectros presentan una forma distinta a la obtenida en el espectro de absorción, mas precisamente entre los 700 - 740 nm.

En la figura 3.9.5. se presenta un espectro de PAS y LUM en función de la longitud de onda de excitación, las señales en ambos espectros se normalizaron a un valor máximo de cada señal y la intensidad fue representada en unidades arbitrarias.

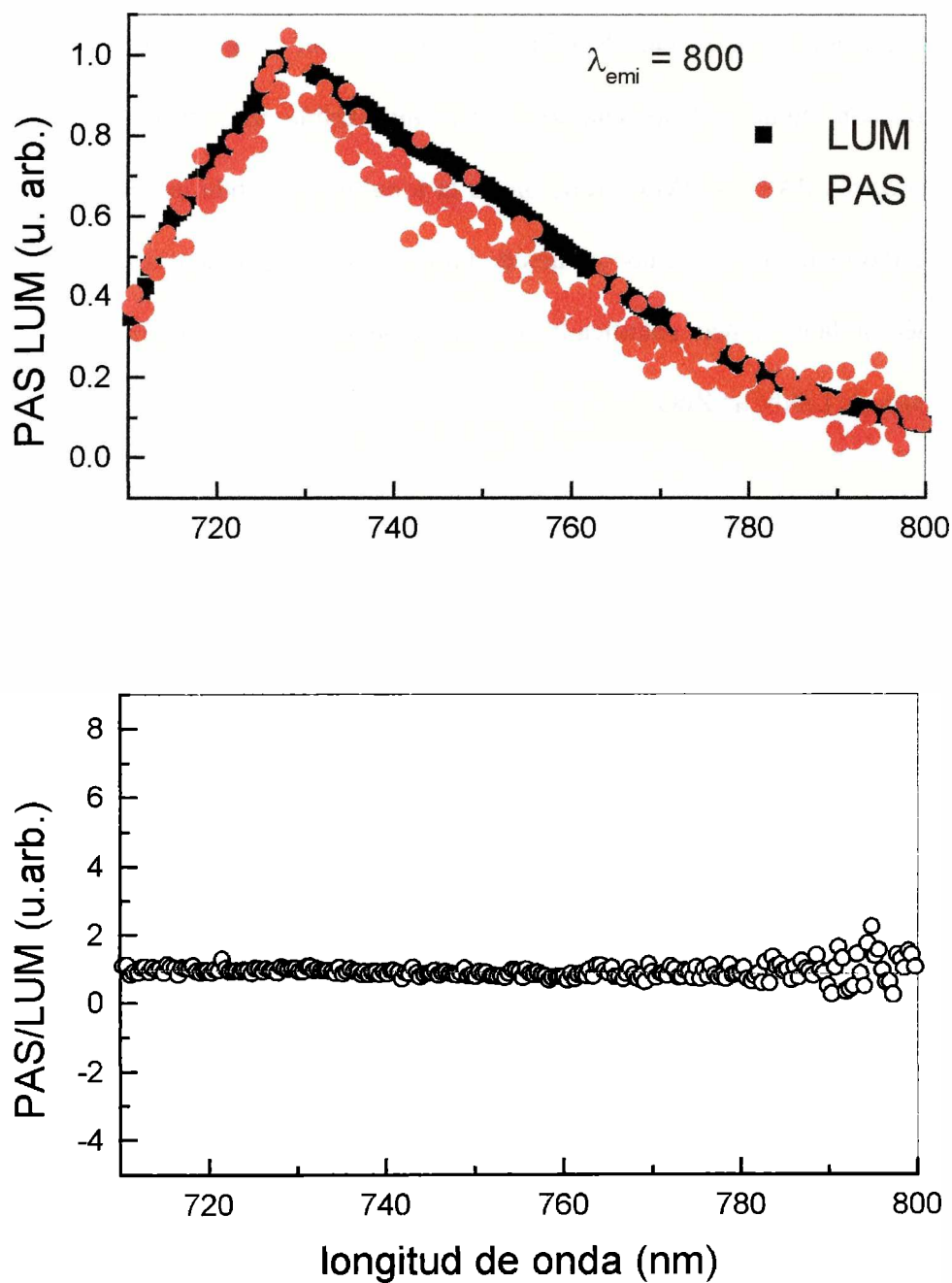


Figura 3.9.5. PAS y LUM frente a la longitud de onda de excitación (a). En la parte (b) se presenta el cociente PAS/LUM frente a la longitud de onda de excitación.

Como era de esperar las señales PAS y LUM se comportan de manera similar, ambas arrastran la anomalía debida de la potencia de excitación, en la región de longitudes de onda más cortas.

Conocemos de la teoría expuesta en el capítulo II, que podemos hallar fácilmente la eficiencia cuántica de emisión del ion Cr^{3+} mediante una relación simple, que vincula los parámetros del ajuste lineal y el cociente de las amplitudes de las señales PAS/LUM en función de la longitud de onda de excitación. La relación viene dada por,

$$\Phi = -\frac{B}{A} \lambda_{emi} \quad 3.9.3.$$

donde B es la pendiente y A la ordenada al origen de la recta de ajuste hallada en el gráfico de PAS/LUM frente a λ_{exci} .

De la figura 3.9.5. mediante un ajuste lineal hallamos los valores para la ordenada a lo origen (3 (0.1)) y la pendiente (-0.0002 (1×10^5)) respectivamente. Con estos valores y utilizando la expresión 3.9.3. determinamos un valor de la eficiencia cuántica luminiscente para el ion Cr^{3+} en sitio de Litio igual a $5 \pm 1\%$. Este valor coincide con el valor hallado mediante la técnica SIMPLE en modo pulsado en distintos trabajos [E. Rodriguez 1994 y G.A. Torchia 2000].

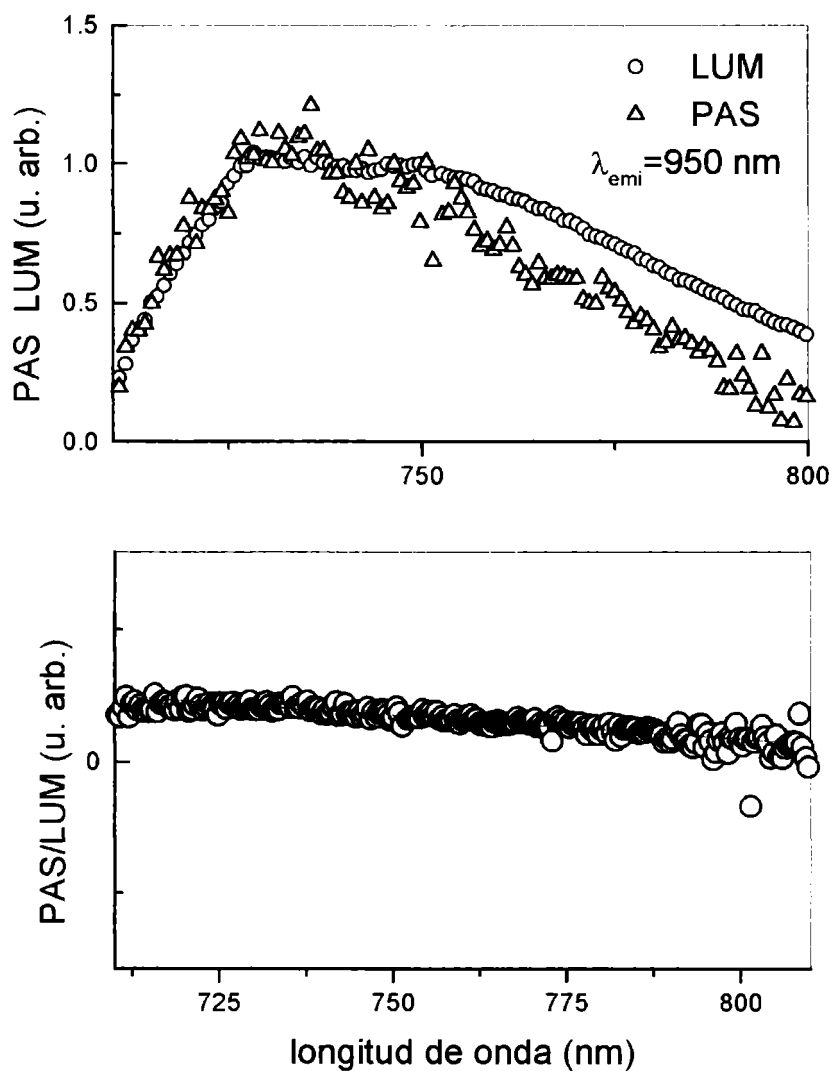


Figura 3.9.6. Gráfico de PAS y LUM en función de la longitud de onda de excitación (a). Cociente PAS/LUM para cada λ de excitación.

En la parte superior de la figura 3.9.7. se presenta los espectros PAS y LUM para un cristal con un contenido de 5.3% de Zn^{2+} , en función de la longitud de onda de excitación. Es notable la contribución luminiscente para longitudes superiores a los 750

nm, recordemos que en este rango espectral la excitación del Cr^{3+} en sitio de Niobio presenta un máximo importante. Es posible obtener la eficiencia cuántica luminiscente total, ya que en este cristal coexisten los dos centros del ion Cr^{3+} en Litio y Niobio mediante el empleo de la expresión 3.9.6. Mediante un ajuste lineal de PAS/LUM frente a la longitud de onda de excitación se hallaron los valores de Φ para la pendiente ($0.0003 (1 \times 10^5)$) y la ordenada al origen ($2.5 (0.1)$) del ajuste lineal. Esto arrojó un valor para Φ igual a $9 \pm 1\%$. Este valor también coincide con el determinado por medio de esta técnica en modo pulsado.

3-9-3-Determinación de la eficiencia cuántica del ion Cr^{3+} mediante el cociente de los tiempos de vida

Para obtener mediante otro método el valor de la eficiencia cuántica del ion cromo en los cristales de niobato de litio, utilizamos la definición de eficiencia cuántica dada por la expresión,

$$\Phi = \frac{W_{rad}}{W_{tot}} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{norad}}, \quad 3.9.4.$$

donde las W_{rad} y W_{norad} son las probabilidades de desexcitación radiativa y no radiativa, respectivamente.

Sabemos que la probabilidad de desexcitación total es inversamente proporcional al tiempo de vida experimental. Asimismo la probabilidad de desexcitación radiativa es inversamente proporcional al tiempo de vida radiativo. Podemos presentar una expresión para Φ donde se involucran los tiempos de vida radiativos y no radiativos dada por:

$$\Phi = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad 3.9.5.$$

A bajas temperatura se puede realizar la siguiente aproximación, dado que los procesos de relajación se pueden considerar como puramente radiativos, el tiempo de vida medido a bajas temperaturas se puede asignar como el tiempo vida que cuantifica los procesos radiativos, es decir:

$$\tau_{\text{exp } e}(T \rightarrow 0K) = \tau_{\text{rad}} \quad 3.9.6.$$

ahora podemos reescribir la ecuación 3.9.5 en la forma,

$$\Phi = \frac{\tau_{\text{exp}}(R.T.)}{\tau_{\text{exp}}(L.T.)} \quad 3.9.7.$$

donde L.T y R.T representan baja y temperatura ambiente respectivamente. Este planteamiento ignora posibles dependencias con la temperatura de τ_{rad} .

En la figura 3.9.7 se presenta la desexcitación fluorescente de los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un contenido de 5.3% de ZnO. En la parte superior de la figura se presenta la fluorescencia medida a baja temperatura. Mediante un ajuste bi-exponencial se encontraron los valores ya conocidos de los tiempos de vida para cada centro del ion Cr^{3+} en este cristal. En la parte (b) de la figura se presenta la fluorescencia a temperatura ambiente. Mediante otro ajuste bi-exponencial se hallaron los valores de los tiempos de vida de cada centro arrojando $0.4 \mu\text{s}$ y $2.3 \mu\text{s}$ para el cromo en sitio de litio y niobio, respectivamente. Con estos valores hallados para los tiempos de vida de cada uno de los centros del ion Cr^{3+} , podemos estimar la eficiencia cuántica de cada centro mediante la expresión 3.9.7.

El valor de Φ para el Cr^{3+} en sitio de niobio arrojó un valor de 9 % con un error de 1%. Mientras que el valor de la eficiencia para el Cr^{3+} en sitio de litio dio un valor de

5% con una indeterminación de 1%. Con estos valores y la concentración de cada uno de los centros podemos justificar el valor hallado de la eficiencia cuántica mediante el método SIMPLE.

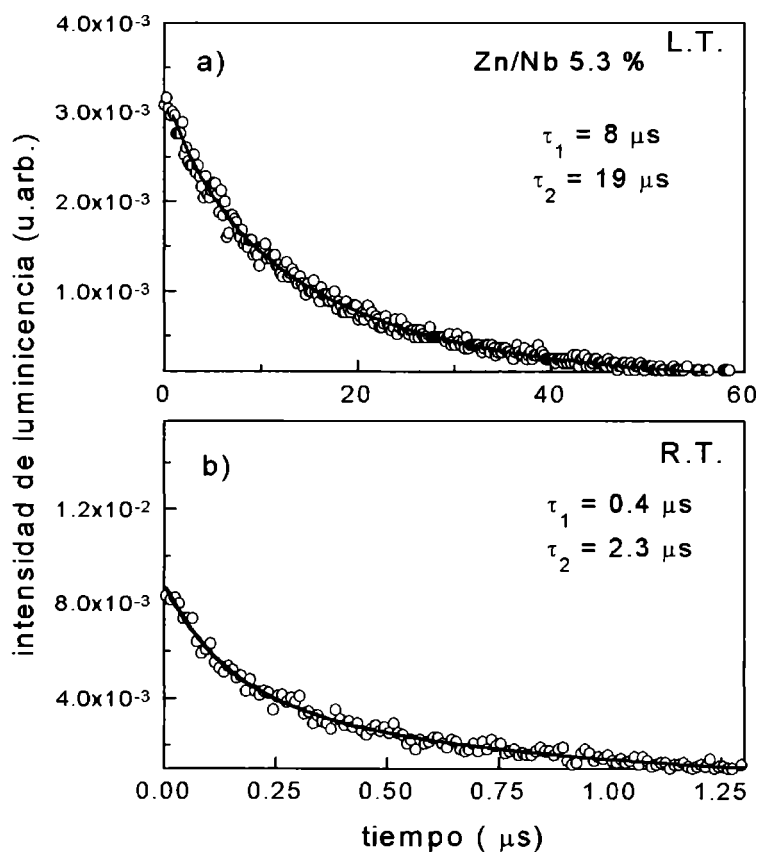
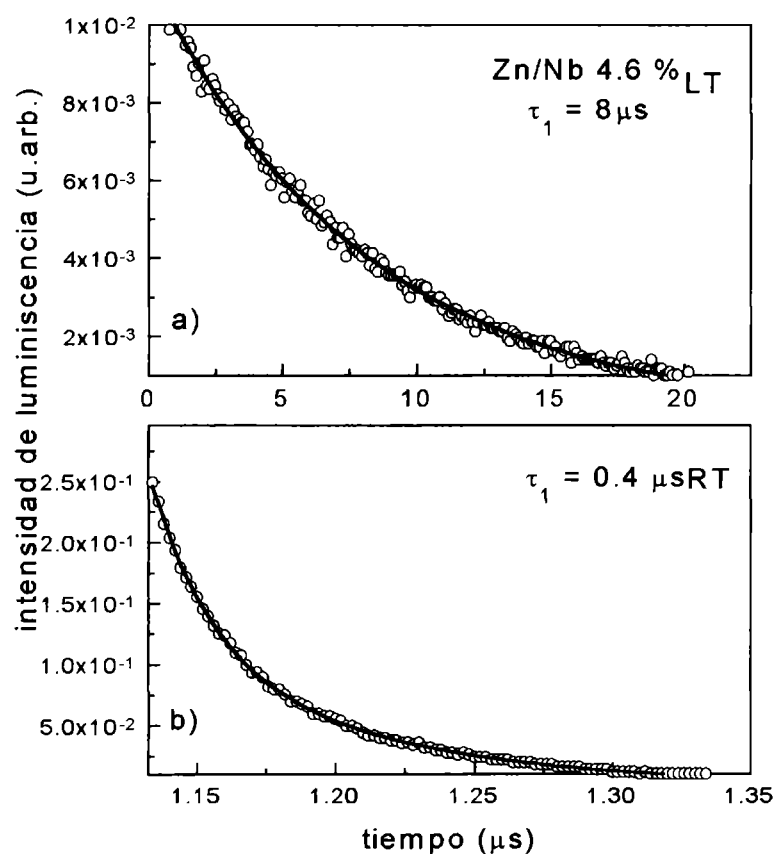


Figura 3.9.7. Vidas Medias del ion cromo en cristales de LiNbO₃ dopado con un 5.3% de ZnO. En la parte (a) se muestra la fluorescencia tomada a baja temperatura (LT) , mientras que en la parte (b) se registró la vida media a temperatura ambiente (RT).

En la figura 3.9.8. se presenta los decaimientos de la fluorescencia correspondientes a los cristales de LiNbO₃:Cr³⁺ dopado con un 2.9 % de Zn²⁺. En la parte (a) se muestra

un ajuste exponencial que dio un tiempo de vida de $8 \mu\text{s}$ para la fluorescencia a baja temperatura (10 K), mientras que en la parte (b) de la figura se presenta un ajuste exponencial para el decaimiento radiativo tomado a temperatura ambiente que arrojó un



tiempo de $0.4 \mu\text{s}$. Estos valores arrojan un valor de la eficiencia cuántica luminiscente (Φ) de 5% con una indeterminación en de 1% .

Figura 3.9.8. Tiempos de vida media tomados a baja temperatura (LT) para un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un 4.6% de Zn (a). Tiempos de vida tomados a temperatura ambiente (RT) para el mismo cristal (b).

3-10-Estudio de las bandas de absorción IR asociadas a los radicales OH⁻ presentes en los cristales de LiNbO₃: Cr³⁺: ZnO

Se llevó a cabo el estudio de las bandas de absorción en la región del espectro electromagnético infrarrojo, entre las longitudes de onda de los 2800-2900 nm. Se utilizó este rango espectral, debido a que es característico de las bandas de absorción IR asociadas con radicales OH⁻ presentes en los cristales de LiNbO₃. Recordemos que la incorporación de los defectos OH se origina en el proceso de crecimiento por el método de Czochralski en una atmósfera abierta, el cristal adquiere los protones (H⁺) del H₂O presente en la humedad del aire.

Los espectros de absorción IR, tomados a temperatura ambiente se llevaron a cabo en todos los cristales congruentes utilizados en esta tesis. El equipo experimental utilizado fue el mismo que el empleado para hallar los espectros de absorción en la región visible.

En la figura 3.10.1. se presentan los espectros de absorción tomada entre 2820-2900 nm en las muestras congruentes con un contenido inferior al 4.7% de Zn²⁺ en el cristal. Como podemos ver claramente en la figura, este espectro presenta sólo una banda de absorción centrada en 2867 nm (3487 cm⁻¹) denominada por la letra A como se indica en la figura.

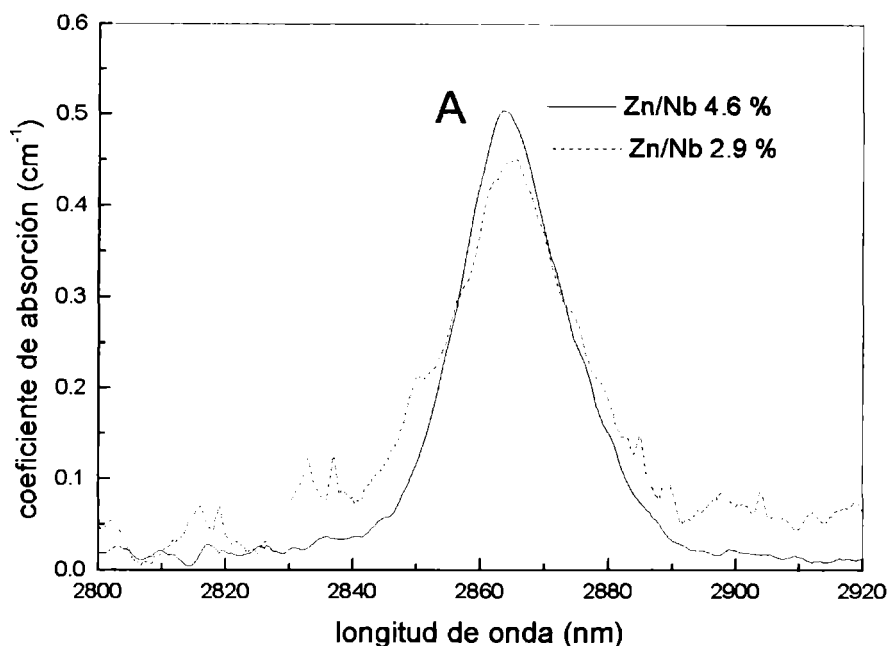


Figura 3.10.1. Espectro de absorción OH toma a RT en cristales con bajas concentraciones de ZnO en los cristales codopados de LiNbO_3 : Cr^{3+} .

Esta banda de absorción está asociada con un centro de OH^- sin perturbar, es decir esta absorción se corresponde con una vibración pura de un dipolo OH^- propios de la red del niobato de litio y que no está afectado por las impurezas presentes en el cristal [Kovacs 1991]. Este dipolo formado por O^{2-} y H^+ se encuentra en un plano cuyo vector normal es paralelo al eje c del cristal, es decir que la absorción IR está completamente polarizada [Kovacs 1988]. Esta banda fue registrada en cristales puros de LiNbO_3 [Kovacs 1990 ,Watanabe].

En la figura 3.10.2 se presentan los espectros de absorción correspondientes a las muestras con un contenido superior al 4.7 % de Zn^{2+} , en esta figura se observa la

presencia de dos nuevas bandas de absorción IR bien definidas. Cada una de estas bandas esta centrada en 2827 y 2847 nm (3537 y 3507 cm^{-1}), respectivamente. Estas bandas las hemos denominado con las letras C y B como se indica en la figura.

En trabajos anteriores realizados por Kovacs y colaboradores han asociado a estas bandas con los centros $\text{Cr}^{3+}_{(\text{Nb}^{5+})}\text{-OH-Mg}^{2+}_{(\text{Li}^+)}$ y con Mg-OH [Kovacs 1991,1995]

En forma contraria trabajos posteriores realizados en cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ asociaron a cada una de estas bandas con un centro complejo de la forma $\text{Cr}^{3+}_{(\text{Li}^+)}\text{-OH-Mg}^{2+}$ y con Mg-OH , para las bandas centradas en 2827 y 2847 nm, respectivamente. [J. Diaz Caro *Ferroelectrics*].

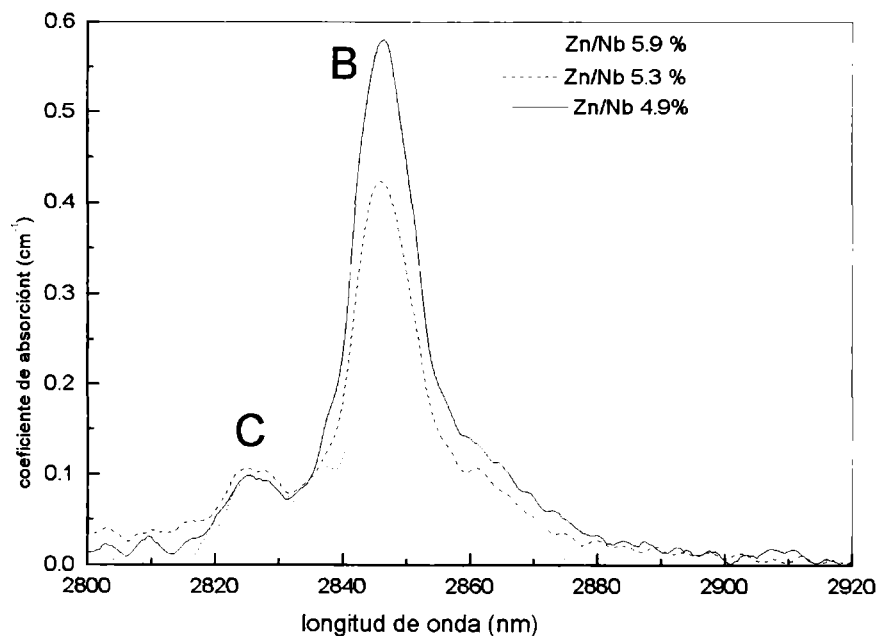


Figura 3.10.2. Espectro de absorción IR en cristales con una concentración superior al 4.7% de Zn^{2+} .

En la figura 3.10.3 se representa la variación de las bandas de absorción A, B y C en función del contenido de Zn^{2+} presente en el cristal. Como vemos de la figura la banda C, asociada al centro de OH perturbado por alguna otra impureza, surge cuando la concentración Zn^{2+} supera al 4.7%, luego de atravesar este umbral esta banda tiene un crecimiento suave en la intensidad de absorción cuando el contenido de Zn^{2+} aumenta. De manera similar la banda B asociada por otros autores al centro de OH perturbado por Cr^{2+} y Mg^{2+} (Zn^{2+}) surge a concentraciones superiores de Zn^{2+} . Para mayores concentraciones de ZnO la intensidad de esta banda de absorción decrece abruptamente.

La banda A sólo presente con bajas concentraciones de Zn^{2+} , decrece prácticamente a cero cuando el contenido de Zn^{2+} supera el 4.7 % en el cristal.

Podemos asociar a la banda C centrada en 2827 nm con el centro integrado por los iones: $Zn^{2+}(Nb^{5+})-OH^-$, ya que esta banda aumenta suavemente su intensidad de absorción cuando el contenido de Zn^{2+} en el cristal crece, además cabe remarcar que esta banda fue observada en cristales de $LiNbO_3$ dopado con altas concentraciones MgO [Bryan].

La banda B centrada en 2847 nm se corresponde al centro complejo compuesto por $Cr^{3+}-OH^-Zn^{2+}$. Para comprender cuales son los sitios que ocupan estas impurezas en la red, es importante recordar que esta banda disminuye cuando el contenido de Zn^{2+} presente en el cristal aumenta, también recordemos que para cristales con altas concentraciones de Zn^{2+} sabemos de la técnica EPR que la cantidad de Cr^{3+} en sitio de Niobio crece y el número de Cr^{3+} en sitio de litio disminuye, es decir el centro de OH perturbado por Cr^{3+} y Zn^{2+} queda constituido de esta manera $Cr^{3+}_{(Li^+)}-OH^-Zn^{2+}_{(Nb^{5+})}$ en

distinta forma a lo propuesto por Kovacs y colaboradores [Kovacs 1991]. Podemos concluir que los iones Zn^{2+} ocupa preferentemente los sitios vacantes de Litio en la red, cuando se llenan estas vacancias intrínsecas ($\approx 4.7\%$) obliga al Cromo a incorporarse a sitios octaédricos de niobio de la red, esto explica el decrecimiento de esta banda de absorción, en función del contenido de Zn^{2+} en el cristal.

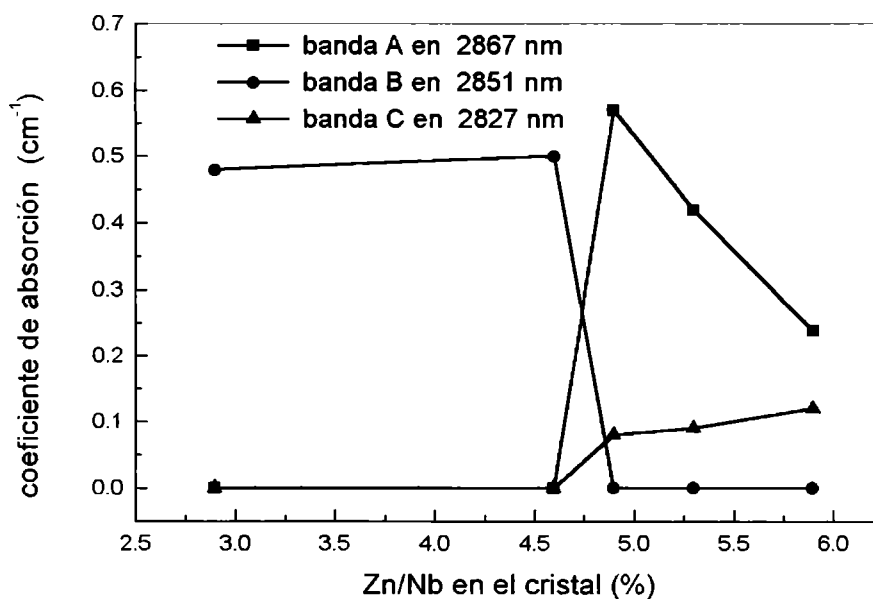


Figura 3.10.3. Variación de las intensidades de las bandas de absorción IR correspondientes al OH en distintos sitios y/o enlaces en el cristal.

Podemos remarcar que el contenido de OH total en el cristal puede disminuir un factor 0.3, ya que el cristal posee una mayor estequiometría, originada por el ubicación de los iones Zn^{2+} en los sitios vacantes de Litio en la red. También es posible

considerar que el centro $\text{OH-Zn}^{2+}(\text{Nb}^{5+})$ posea una fuerza de oscilador menor que el centro $\text{Cr}^{3+}(\text{Li}^+)-\text{OH}^--\text{Zn}^{2+}(\text{Nb}^{5+})$. Estas dos razones pueden explicar la el decrecimiento del área bajo la curva del espectro de absorción IR para cristales con altas concentraciones de ZnO.

3-11-Variación de los índices de refracción en función del contenido de ZnO.

En colaboración con los Drs. R. Nevado y G. Lifante se realizó un estudio sobre la variación de los índices refracción, ordinario y extraordinario en función del contenido de Zn^{2+} en el cristal, para los cristales de $LiNbO_3:Cr^{3+}:ZnO$ congruentes utilizados en esta tesis.

Esta medida experimental de los índices de refracción está basada principalmente en la detección de luz láser por reflexión total en el cristal. El haz de luz utilizado es un láser de He-Ne cuya longitud de onda es de 632.8 nm. La luz láser se incidió sobre la muestra con polarización α , es decir con el eje c perpendicular a los campos E y B.

La muestra como se observa en la figura 3.11.1 está en contacto óptico con un prisma isósceles de un índice de refracción alto, éste prima acopla la luz sobre el cristal. La luz luego de reflejarse en el cristal se refleja por un espejo en dirección a un detector de Silicio donde luego la señal es convenientemente amplificada y posteriormente se registra en una PC a través de una placa adquisidora. Se mide la variación de la intensidad de la luz reflejada en el cristal en función del ángulo de giro del sistema, cuando el valor de la intensidad es máxima se halla el valor del ángulo correspondiente

a la reflexión total en el cristal y así es posible determinar el valor del índice de refracción.

El sistema muestra-prisma, esta acoplada a una plataforma, que puede girar de forma controlada alrededor de un eje perpendicular a la misma. La rotación angular del sistema está controlada por un motor paso a paso, cuyo mínimo desplazamiento angular es de 0.001° . Con esta precisión angular se puede obtener un error absoluto en la determinación de los índices de refracción de 10^{-4} .

Para optimizar el acople óptico entre la muestra y el prisma se pulió cuidadosamente la superficie de la muestra con pasta de diamante de distinto tamaño de grano hasta $0.25\mu\text{m}$ y se sujetó el cristal contra el prisma realizando una fuerte presión entre las caras.

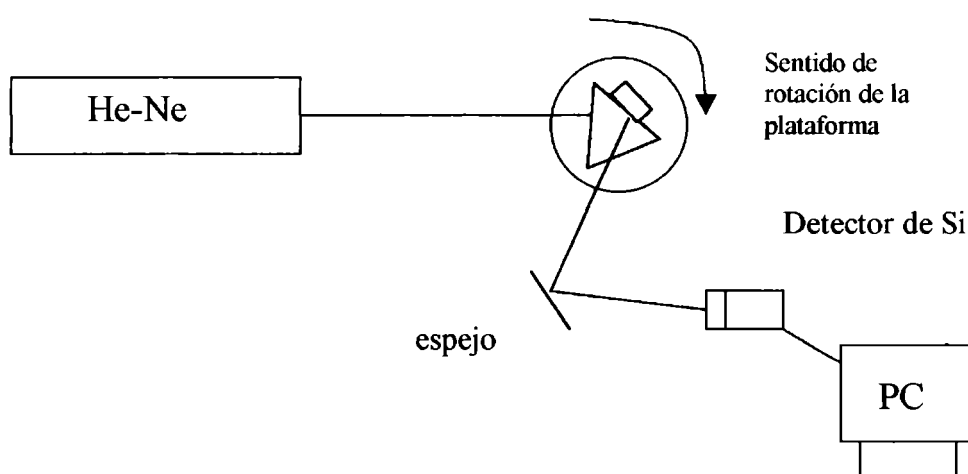


Figura 3.11.1 Equipo experimental utilizado para la determinación de los índices de refracción en función del contenido de ZnO.

La figura 3.11.2. muestra la variación del índice de refracción extraordinario (triángulos) en función de la concentración de Zn^{2+} , para la longitud de onda donde se aprecian de dos zonas bien diferenciadas. Para concentraciones de Zn^{2+} menores al 4.5% la dependencia de n_e presenta un suave decrecimiento en función del contenido de Zn^{2+} , mientras que para altas concentraciones de Zn^{2+} el índice extraordinario (n_e) crece. El mismo comportamiento fue hallado por Scharlab y colaboradores en cristales de $LiNbO_3: MgO$. [Sharlab].

En esta figura también se presenta la variación del índice n_e para cristales de $LiNbO_3$ dopado con Zn^{2+} a partir de una difusión de vapor después del crecimiento del cristal (círculos). A diferencia de lo comentado para nuestros cristales, este comportamiento presenta un crecimiento lineal monótono del índice extraordinario en función del contenido de Zn^{2+} .

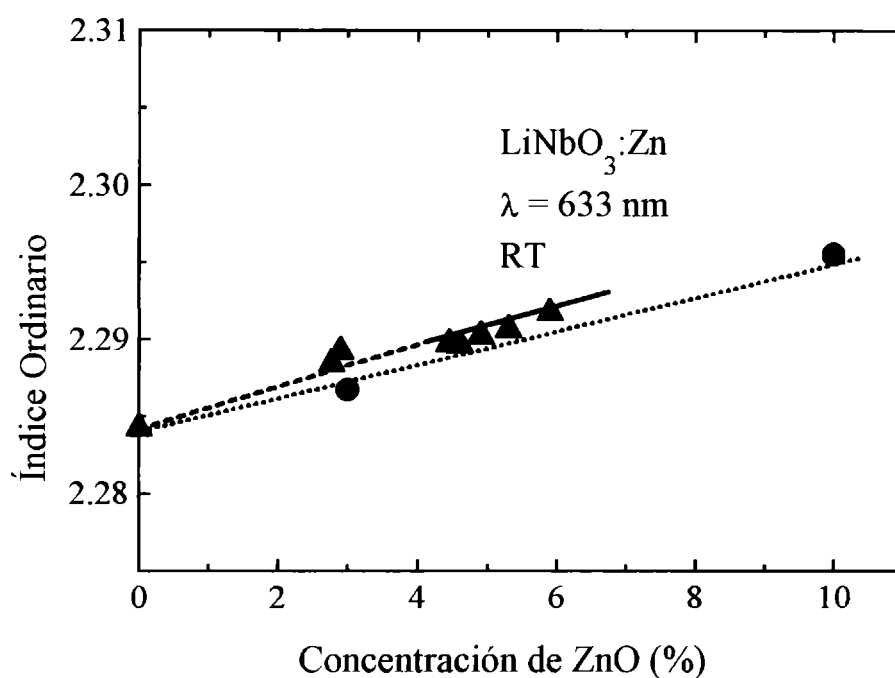


Figura 3.11.2. Variación del índice de refracción ordinario (triángulos) en función del contenido de Zn^{2+} en el cristal. También se presenta la variación del I.O. en cristales de $LiNbO_3$ con una difusión de ZnO (círculos).

En la figura 3.11.3. presenta la variación del índice de refracción ordinario n_o en función del contenido de Zn^{2+} . Como observamos claramente de la figura, el índice ordinario crece en todo el rango investigado (hasta 5.9%) pero se percibe un cambio en la pendiente entre 4% y 5% de Zn^{2+} en el cristal. Este comportamiento difiere notablemente con el encontrado por Sharlab y colaboradores, ya que en su trabajo la variación del índice de refracción ordinario decrece en función del contenido de Mg^{2+} en el cristal. Se realizamos una inspección cuidadosa de este trabajo, podemos apreciar

una singularidad en el comportamiento de n_0 alrededor del 5% de Mg^{2+} en el cristal, similar a lo observado en nuestros cristales.

También en esta figura presentamos los datos en cristales dopados con Zn^{2+} mediante difusión después del crecimiento, aquí la variación de n_0 con respecto al Zn^{2+} también crece linealmente con una leve diferencia en la pendiente, a la hallada en cristales con Zn^{2+} en el fundido.

Para interpretar y discutir estos resultados hallados, vamos a presentar un conjunto de ecuaciones que describen los índices de refracción. Sharlab y colaboradores ha presentado dos ecuaciones del tipo Sellmeier, que representa a los índices de refracción para el $LiNbO_3:MgO$ en distintas concentraciones [Scharlab 1994],

$$n^2 = \frac{1}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} \left[A_0 + (5.0 - C_{Mg}) A_{Nb_{Li}} + C_{Mg} A_{Mg} \right] - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV} \quad C_{Mg} < 5\% \quad 3.11.1$$

$$n^2 = \frac{1}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} \left[A_0 + C_{Mg} A_{Mg} \right] - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV} \quad C_{Mg} > 5\% \quad 3.11.2$$

donde $A_{Nb(Li)}$, A_{Mg} , A_{IR} y A_{UV} son los términos de las fuerzas de oscilador de los antisitios (niobio en sitio de litio), de los iones Mg, de la absorción IR y del plasmón UV, respectivamente. La primera de estas ecuaciones es válida para cristales de $LiNbO_3$

dopados con concentraciones menores al 5 % de MgO, mientras que la ecuación 3.11.2. corresponde a concentraciones mayores al 5% de Mg.

Podemos presentar un conjunto de ecuaciones que describe de manera similar los cristales de $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ utilizados en esta Tesis , esta expresión será de la forma,

$$n^2 = \frac{1}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} \left[A_0 + (4.6 - C_{Zn}) A_{NbLi} + C_{Zn} A_{Mg} \right] - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV} \quad C_{Zn} < 4.6\% \quad 3.11.3$$

Si realizamos un ajuste en los datos experimentales de la figura 3.11.3. (línea discontinua) podemos calcular el valor de $A_{zn(Li)}$, que presentamos mas adelante en la tabla II. Los otros parámetros se han extraído del trabajo de Sharlab y colaboradores [Sharlab].

Si consideramos la dependencia del índice extraordinario con la concentración de Zn^{2+} en LiNbO_3 dopado con Zn^{2+} difundido se posible modificar la ecuación 3.11.3. teniendo en cuenta medidas de rayos X se conoce que el Zn^{2+} mediante este tipo de crecimiento, se incorpora en posiciones intersticiales de la red, por lo tanto la forma el índice de refracción se puede reescribir en la forma,

$$n^2 = \frac{1}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} \left[A_0 + 4.6 A_{NbLi} + C_{Zn} A_{Znint} \right] - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV} \quad 3.11.4$$

donde $A_{Zn(lnt)}$ representa el término de oscilador asociado con los iones Zn^{2+} localizados en posiciones intersticiales.

En la figura 3.12.3. se presenta un ajuste para estos puntos experimentales, en donde se han utilizados los mismos parámetros utilizados en el ajuste anterior. A partir de este ajuste se encontró un valor para $A_{Zn(lnt)}$. El valor se encuentra en la tabla III, el signo positivo refleja el crecimiento monótono que describe n_e en estos cristales.

No obstante la forma generalizada de escribir la ecuación de Sellmeier compatible con dependencia del índice extraordinario con el contenido de Zn^{2+} a partir del 4.6% en el fundido, incluyendo el término $A_{Zn(lnt)}$. toma la forma dada por,

$$n^2 = \frac{1}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} \left[A_0 + 4.6A_{ZnLi} + (C_{Mg} - 4.6)A_{ZnLi} \right] - A_{IR}\lambda^2 + A_{UI} \quad C_{Zn} > 4.6\%$$

3.11.5

Con esta ecuación se ha considerado que debajo del valor umbral (4.6% de Zn^{2+}) todas las vacancias de Li^+ o antisitios $Nb^{5+}(Li^+)$ están totalmente ocupadas con iones Zn^{2+} , y a partir de esta concentración los iones Zn^{2+} se incorporan en posiciones intersticiales de la red de $LiNbO_3$. Podemos enfatizar que la ecuación 3.11.5 no posee ningún parámetro libre, ya que todos ellos fueron fijados a partir de los ajustes anteriores.

En la figura 2 fue obtenido un excelente ajuste para el índice extraordinario n_e en función de la concentración de ZnO (línea continua) , este resultado esto sujeto a la modificación incluida mostrada en la ecuación 3.12.5, la cual implica que a partir de que se llenan las vacancias de Li o antisitios el Zn^{2+} ocupa posiciones intersticiales en la red del $LiNbO_3$.

Esta misma consideración fue incluida en la dependencia del índice ordinario n_o con el contenido de Zn^{2+} de la figura 3.11.3. donde se ha calculado a partir de un ajuste los valores de $A_{Zn(Li)}$ para cristales por debajo del umbral (triángulos, línea discontinua). También se ha calculado el valor de $A_{Zn(Int)}$ de los datos de cristales con Zn^{2+} difundido (círculos , línea punteada) , todos los demás parámetros permanecen constantes.

En esta figura podemos ver que a partir de los datos en cristales $LiNbO_3:ZnO$ a partir del 4.6% de Zn^{2+} , el ajuste fue automáticamente reproducido con estos parámetros (línea continua).

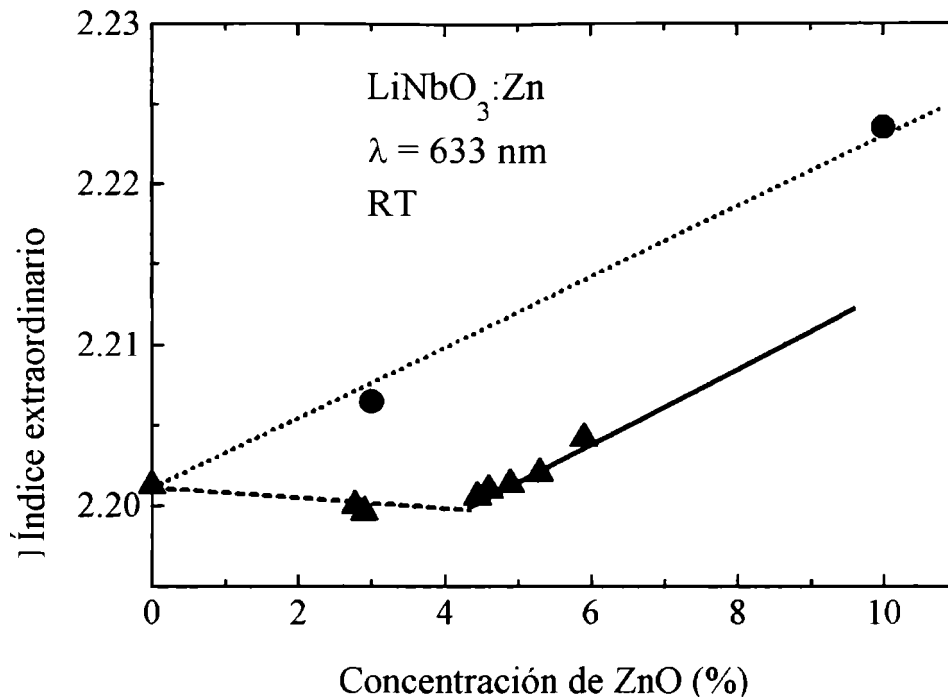


Figura 3.11.3. Variación del índice de refracción extraordinario (triángulos) en función del contenido de Zn^{2+} en el cristal. También se presenta la variación del LE. en cristales de $LiNbO_3$ con una difusión de ZnO (círculos).

Sabemos de lo comentado en apartados anteriores, la redistribución que sufre el ion Cr^{3+} en estos cristales cuando el contenido de Zn^{2+} sobrepasa el 4.7%. La incorporación de los iones Zn^{2+} preferentemente ocupa los sitios vacantes de Li^+ o antisitios Nb^{5+} (Li^+) de la red. Cuando se completa estos sitios vacantes, el Zn^{2+} obliga a los iones Cr^{3+} a incorporarse en sitios de Nb^{5+} en la red de $LiNbO_3$. Esta redistribución esta de acuerdo con los modelos de sustitución de dos cationes existentes en la

literatura, que tienen en cuenta los modelos de vacancias de sitios de litio o vacancias de sitios de niobio, ambos modelos obtienen un número total de vacancias de 4.5%. Se ha considerado el dopaje con iones Cr^{3+} como prueba óptica y de EPR, asumiendo que los iones Zn^{2+} que inicialmente se incorporan en sitios de Li^+ y luego de atravesar el umbral la incorporación de sitios de Zn^{2+} a lugares intersticiales en la red a partir de un contenido superior al 4.7%.

En la Tabla se pueden comparar los resultados con los reportados por Sharlab y colaboradores. Podemos comentar que se ha propuesto un nuevo mecanismo alternativo de la incorporación del Zn^{2+} en cristales de LiNbO_3 .

	n_e	n_o
$\lambda_0(24^\circ\text{C})$	218.471	223.265
A_o	3.9466×10^{-5}	4.5312×10^{-6}
$A_{\text{Nb(Li)}}$	2.3727×10^{-7}	-1.4464×10^{-8}
A_{IR}	3.0998×10^{-8}	3.6340×10^{-8}
A_{UV}	2.6613	2.6613
A_{Mg}	7.6243×10^{-8}	-7.3547×10^{-8}
$A_{\text{Zn(Li)}}$	0.22×10^{-8}	9.0×10^{-8}
$A_{\text{Zn(Int)}}$	18.0×10^{-8}	8.5×10^{-8}

Tabla III. Valores de las constantes utilizadas para el cálculo mediante la ecuación de Sellmeier de los índices de refracción en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$.

3-12-Acoplamiento electrón-red del ion Cr^{3+} en cristales codopados de $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$

Mediante la interpretación de los espectros de absorción y de emisión tomados en los cristales de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+} : \text{ZnO}$ se puede calcular el acoplamiento electron-red del ion Cr^{3+} en la red del $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, es decir, conocer el parámetro de campo cristalino Dq/B y obtener el parámetro de *Huang-Rhys* (S). Mediante la interpretación de estos espectros es posible presentar un diagrama de coordenada configuracional del ion Cromo en estos cristales. Así mismo presentaremos un nuevo diagrama de *Tanabe-Sugano* a partir de los valores de los parámetros *Racah* B y C hallados experimentalmente.

El espectro de absorción obtenido experimentalmente a temperatura ambiente se presenta en la figura 3.12.1. Como ya lo hemos discutido al principio de este capítulo, los espectros de absorción presentan dos bandas anchas centradas en 15551 y 21000 cm^{-1} para el cristal que tiene una concentración de 2.9% de Zn^{2+} . Ambas bandas corresponden a las conocidas transiciones vibrónicas ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ del ion Cr^{3+} en un campo cristalino débil.

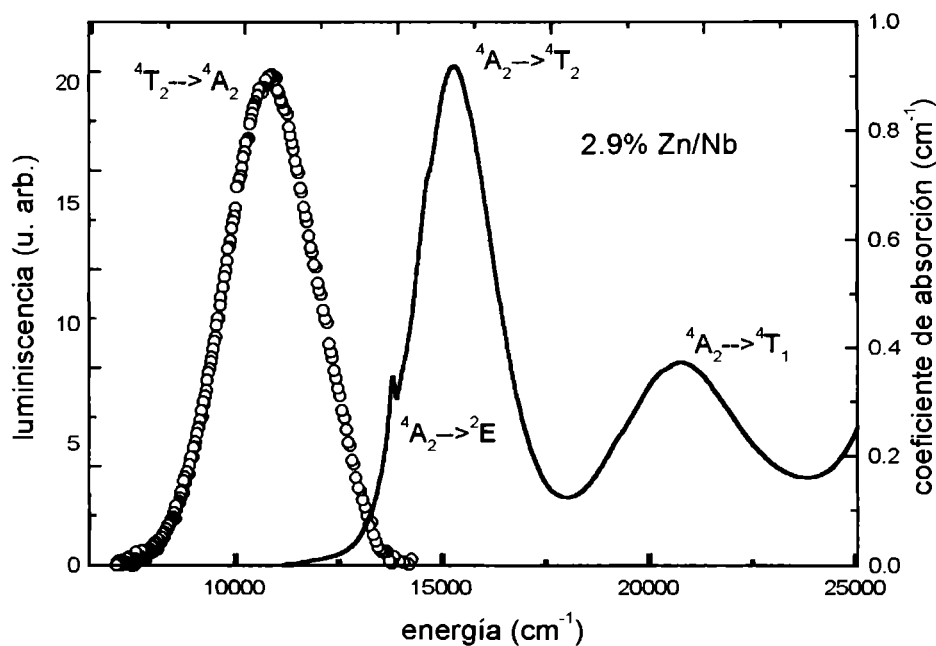


Figura 3.12.1. Espectro de absorción tomado a RT en un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ (2.9%). En la figura se aprecian las transiciones responsables de cada absorción desde el estado fundamental 4A_2 .

No tendremos en cuenta las transiciones del nivel 4A_2 a los niveles 2T_1 y 2T_2 porque son prohibidas por spin, aunque se presentan levemente en los espectros, como ya comentamos anteriormente, debido a distorsiones en la simetría del campo cristalino.

La transición $^4A_2 \rightarrow ^2E$ también es prohibida por spin pero se considerará porque aparece experimentalmente bien diferenciada como se observa en la figura. El hecho de que aparezca puede ser debido a una posible ruptura de simetría (simetría trigonal) importante.

De las expresiones dadas en el capítulo I, podemos calcular los valores de Dq , A , B y C de Racah a partir de los datos experimentales. A partir de correspondientes a la energía para los estados 4A_2 y 4T_2 podemos obtener el valor de Dq dado por ,

$$E({}^4T_2) = 10Dq - 15B$$

$$E({}^4A_2) - E({}^4T_2) = 10Dq$$

Obteniendo en valor para $Dq = 15551 \text{ cm}^{-1}$.

Como presentamos anteriormente los niveles de energía 4A_2 y 4T_2 se representan mediante matrices 1×1 , mientras que los niveles energéticos de la banda 4T_1 se obtienen diagonalizando la matriz 2×2 dada por,

$$E({}^4T_1) = \begin{pmatrix} 10Dq - 3B & 6B \\ 6B & 20Dq - 12B \end{pmatrix}$$

El valor del parámetro de Racah B se puede calcular a partir de la expresión siguiente,

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}$$

donde $\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2)$.

La variación de la energía del estado 4T_1 en función de Dq queda de la forma,

$$\frac{E({}^4T_1)}{B} = -\frac{15}{2} + 15\frac{Dq}{B} \pm \frac{5}{2} \sqrt{4\left(\frac{Dq}{B}\right)^2 - 7.2\frac{B}{Dq} + 4}$$

el valor hallado para $B=518.57 \text{ cm}^{-1}$ y $Dq/B=2.94$, en nuestro cristal el valor de $\Delta E=5375 \text{ cm}^{-1}$.

Diagonalizando la matriz de energía 2E es posible hallar el valor exacto del parámetro C ,

$$E({}^2E) = \begin{pmatrix} -6B+3C & -6\sqrt{2B} & -3\sqrt{2B} & 0 \\ -6\sqrt{2B} & 10Dq+8B+6C & 10B & \sqrt{3}(2B+C) \\ -3\sqrt{2B} & 10B & 10Dq-B+3C & 2\sqrt{3}B \\ 0 & \sqrt{3}(2B+C) & 2\sqrt{3}B & 30Dq-8B+4C \end{pmatrix}$$

En una forma alternativa podemos determinar C a partir de una aproximación que presentó Henderson y colaboradores [Henderson] de la forma,

$$\frac{E({}^2E)}{B} \cong 3.05\frac{C}{B} + 7.9 - 1.8\frac{B}{Dq}$$

de esta expresión puede determinarse el parámetro de Racah C con una indeterminación inferior al 5% si se cumplen las siguientes condiciones:

$1.5 < Dq/B < 3.5$ y $3 < C/B < 5$, donde $C/B = \gamma$.

Resumiendo a continuación presentamos las expresiones de la energía de cada nivel dividido el parámetro de Racah B,

$$\begin{aligned}
 \frac{E(^4A_2)}{B} &= -15 \\
 \frac{E(^4T_2)}{B} &= 10 \frac{Dq}{B} - 15 \\
 \frac{E(^4T_1)}{B} &= -\frac{15}{2} + 15 \frac{Dq}{B} \pm \frac{5}{2} \sqrt{4\left(\frac{Dq}{B}\right)^2 - 7.2 \frac{Dq}{B} + 9} \\
 \frac{E(^2E)}{B} &\cong 3.05\gamma + 7.9 - 1.8 \frac{B}{Dq}
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

El valor hallado para el parámetro C, se despeja de la última expresión; dando un valor de $C=3280 \text{ cm}^{-1}$, por tanto obtenemos un valor de $\gamma=C/B=6.32$.

Como vemos el valor de γ hallado no se corresponde a los valores para que la aproximación sea válida, ya que el valor de γ hallado es mayor que 5. Pero aun así, el máximo del espectro de absorción correspondiente a la transición a este nivel, para $Dq/B=2.94$ coincide exactamente con el punto marcado en los niveles de Tanabe-Sugano, pero no así su dependencia con Dq/B . Para encontrar la dependencia de la energía del estado $^2E/B$ debemos resolver en forma exacta la matriz de 4×4 dada anteriormente.

Conocido es el valor de uno de los autovalores de 2E recogido del espectro de absorción (13755.15 cm^{-1}). Ajustando el valor de C con este valor de la energía obtuvimos un valor de $C=5641 \text{ cm}^{-1}$, dando un valor de $\gamma = 10.2$.

De aquí podemos confirmar que el modelo planteado presenta dos irregularidades, una de ellas la emisión principal de estos cristales proviene del estado 4T_2 y no del estado 2E como lo predicen los valores hallados de los parámetros de Racah a partir de los datos experimentales tomados. La segunda discrepancia entre el modelo y los resultados experimentales se halla en el valor de la energía del estado ${}^2E/B$ con campo cristalino igual a cero (24.5), comparado con el valor de esta energía coincide con la energía 2G (15000 cm^{-1}) de ion libre cuatro veces ionizado arrojando un valor de ${}^2G/B$ (26.5) .

Presentaremos un diagrama de Tanabe-Sugano a partir de los resultados obtenidos. De las expresiones 3.12. vemos que en las 3 primeras no aparece el parámetro de Racah C , y por tanto podemos representar los estados del ion en el campo cristalino en función de Dq/B . La representación de la energía del estado ${}^2E/B$ se presenta en la figura 3.12.3. (línea entera) mediante la expresión compleja de la energía 2E en función de Dq/B calculada a partir de la resolución de la matriz de energía.

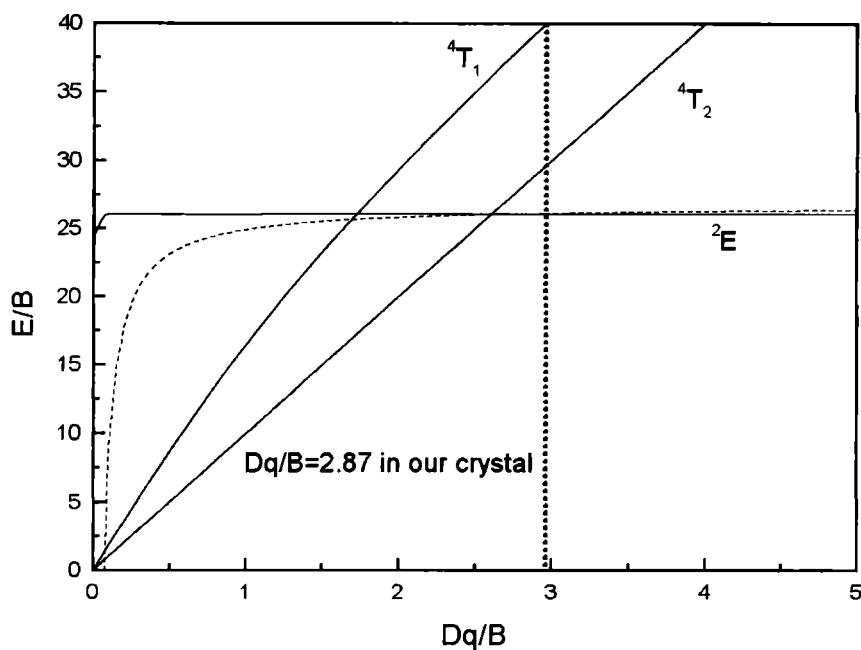


Figura 3.12.2. Diagrama de Tanabe-Sugano para el ion cromo en nuestro cristal co-dopado de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

Del diagrama de Tanabe Sugano representado en la figura 3.12.2. se deduce que para un campo cristalino con una valor de $Dq/B \approx 2.9$ el nivel electrónico más bajo es el 2E . Pero de aquí aparece una contradicción en el modelo, como ya marcamos anteriormente, ya que al observar experimentalmente el espectro de emisión, esta banda ancha corresponde a la transición entre los niveles ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, y no entre los niveles el ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, como lo asegura la teoría hasta ahora aquí planteada. (Recordar que para diferencias energéticas entre niveles menores a 10000 cm^{-1} , el decaimiento se produce de forma no radiativa. Para nuestro caso, al cumplirse esta condición, solo emitirá el nivel más bajo).

Sabemos que la emisión se produce desde el nivel 4T_2 porque el espectro presenta una banda ancha, (200 nm) distinto a lo que se esperaría a la emisión de la línea R, en la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ que es de sólo algunos manómetros.

La anchura y simetría de estos espectros nos hace suponer que si consideramos el acoplamiento de los niveles electrónicos del Cr^{3+} con las vibraciones de la red, en vez de considerar niveles electrónicos discretos, tendríamos que considerar parábolas con niveles energéticos discretos en su interior debido a los fonones de la red. Es decir utilizaríamos la representación de coordenadas configuracionales para el ion Cr^{3+} en un campo cristalino octaédrico .

Para ello consideramos que el acoplamiento de los niveles electrónicos del ion Cr^{3+} con la red, este acoplamiento se efectúa a través de un único modo de vibración, llamado el *modo respiratorio*, en el cual los iones oxígeno del octaedro se acercan y alejan en fase con respecto a su centro donde está situada la impureza [Henderson].

Además hacemos la aproximación de considerar la constante de acoplamiento con la red independiente del nivel electrónico considerando, y en consecuencia el ancho de las parábolas debe ser el mismo para todos los niveles electrónicos. En la figura 3.9.3. se especifica la energía de absorción E_{ab} , la energía de emisión E_{em} , E_{zp} energía de fonón cero y la frecuencia de vibración ω de la red.

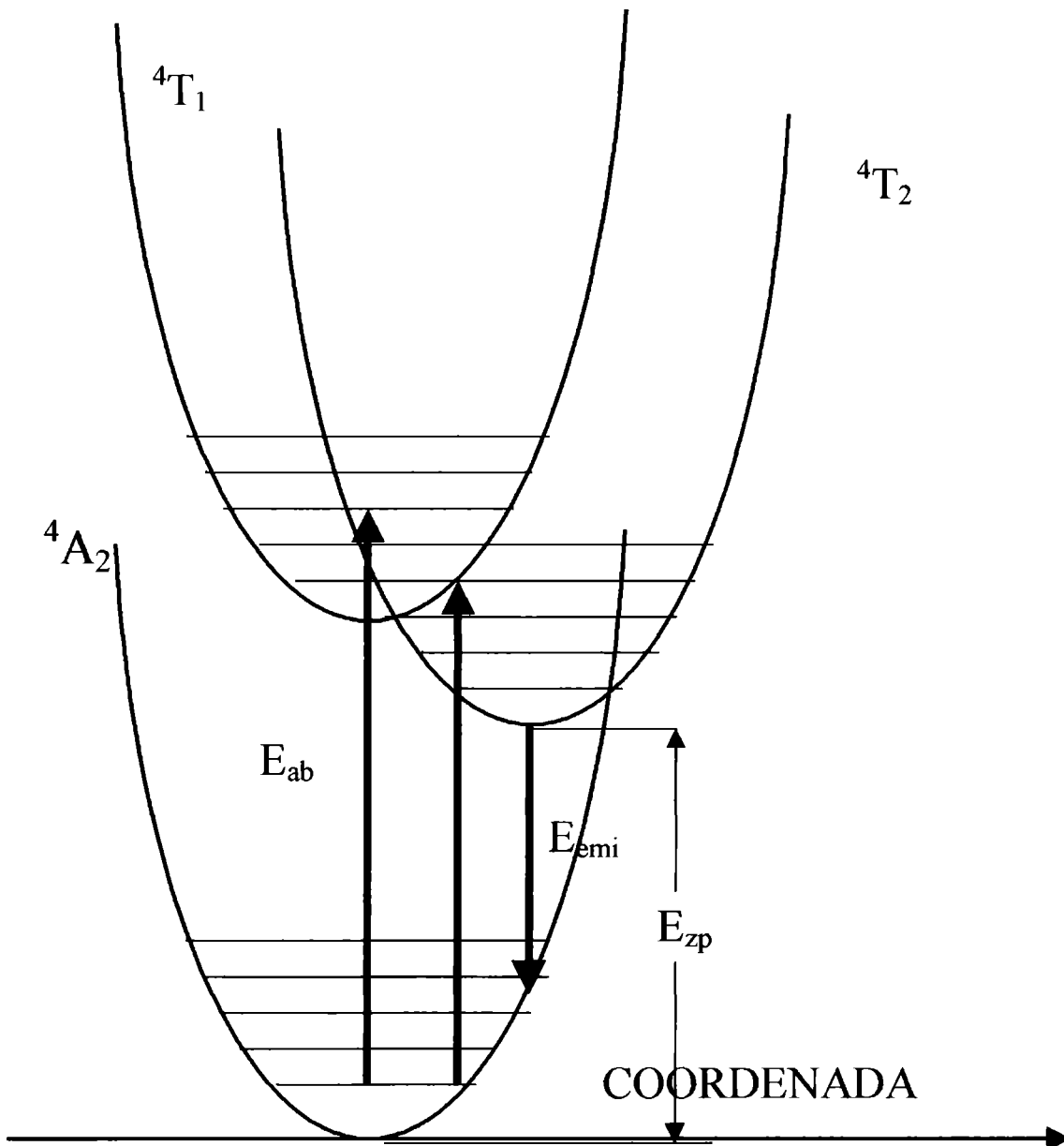


Figura 3.12.3. Diagrama de coordenada configuracional del ion Cr^{3+} en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

Del máximo de la banda del espectro de absorción correspondiente a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, corresponde a la energía E_{ab} de la figura en el Diagrama de Coordenada

Configuracional. Análogamente con el máximo en el espectro de emisión, se obtiene $E_{em}=11000 \text{ cm}^{-1}$, donde también este valor se detalla en la figura.

Es posible considerar los momentos para determinar distintos parámetros característicos de estos sistemas. Usando la definición dada por Henderson en la forma,

$$\begin{aligned} M_0 &= \int I(E) dE \\ M_1 &= \int I(E) E dE \\ M_2 &= \int I(E) E^2 dE \end{aligned}$$

donde $I(E)$ representa la absorción $\alpha(E)$ para la energía E y M_i los momentos de orden cero, uno etc. Si consideramos el corrimiento de Stokes (CO), se tiene las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} CO &= 2S\hbar\omega \\ \hbar\omega &= \frac{M_2}{M_1 - E_{zp}} \\ S &= \frac{(M_1 - E_{zp})^2}{M_2} \end{aligned}$$

donde E_{zp} representa la energía de fonón cero, $\hbar\omega$ la energía de cada fonón y M_1 el iésimo momento. E_{zp} representa la energía de la transición electrónica desde el estado excitado al fundamental sin existir ningún acoplamiento fonónico con la red cristalina.

Despejando de estas expresiones hallamos los valores de la energía de cada fonón en el modo respiratorio de vibración ($\hbar\omega= 305 \text{ cm}^{-1}$), el parámetro de Huan-Rhys de acoplamiento electrón-red ($S= 6.86$) como debes ser un número entero se toma igual a 7. También se determinó la energía de fonón cero correspondiente al estado 4T_2 dando un valor de 13000 cm^{-1} .

Mediante este estudio realizado es importante destacar que el acoplamiento electrón-red juega un papel fundamental a la hora de comprender como y cuales son las verdaderas posiciones de los estados de energía del ion Cr^{3+} en los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$. Este modelo es limitado por su simplicidad pero igualmente da idea de cómo están posicionados energéticamente los niveles del ion Cr^{3+} en la red de los cristales de LiNbO_3 dopado con bajas concentraciones de ZnO .

Es importante hacer notar que no se ha discutido esto anteriormente este tipo de consideración de acoplamiento electrón-red en estos cristales. Cabe remarcar que la vibración de la red o mejor dicho el acoplamiento de los estados electrónicos con un número elevado de fonones, recordemos que el valor de $\hbar\omega$ (ca. 360 cm^{-1}) esto implica que se involucran entre 8-10 fonones en cada proceso de relajación del estado ${}^4\text{T}_2$ al estado ${}^4\text{A}_2$. También se quiere mencionar que el diagrama de Tanabe Sugano carece de información para describir la estructura de niveles en sistemas donde el parámetro de Huang-Rhys es mayor a 1 ($S > 1$), para esto es fundamental tener en cuenta la vibración de los iones constitutivos de la red y representar los niveles de energía a partir de un diagrama de Coordenada Configuracional basados en medidas espectroscópicas ópticas.

Las discrepancias advertidas en este modelo de octaedro fijo o sea de cargas fijas para el campo cristalino no refleja la realidad de los valores experimentales reflejados en los parámetros de Racah que sintetizan la veracidad del modelo. Creo que será conveniente desarrollar un modelo mas avanzado que considera en primer lugar las deformaciones de los octaédros de oxígenos en el LiNbO_3 , asumiendo la formación de

dipolos entre el exceso o defecto de carga originado a partir de la deficiencia de litio en la red y el ion Cr^{3+} , también será importante tener en cuenta el radio iónico, el estado de valencia y por supuesto las vibraciones de la red también será otro parámetro importante a la hora de modelar este sistema para predecir su comportamiento.

Capítulo IV

Resultados Experimentales y

Discusión en

Cristales

Estequiométricos

4-1-Crecimiento de monocristales por el método de Czochraslki

4-1-1 Crecimiento estequiométrico

Para lograr una muestra de LiNbO_3 con una composición cercana a la estequiométrica en el cristal, existen varias técnicas exitosas desarrolladas en los últimos años. Algunas de ellas son: CVD (Chemical Vapour Deposition), VTE (Vapour Transport equilibration) y otras técnicas actuales como HTTSSG (High temperature to-seeded solution growth method) [Salley], otra técnica exitosa es la desarrollada por G.I. Malovichko y colaboradores [Malovichko], donde el mecanismo principal de crecimiento consiste en agregar un 6 % en peso de KO_2 en el fundido. La adición de KO_2 en el crisol actúa de catalizador favoreciendo la incorporación de Li^+ en el cristal, recordemos que la composición en equilibrio termodinámico con mayor temperatura de fusión (composición congruente) es notablemente deficiente en litio.

En este trabajo de Tesis se empleó una técnica similar basada en un exceso Li_2O en el crisol de crecimiento. Este método logra una incorporación forzada de litio en el cristal, obteniéndose cristales donde la relación Li/Nb también resulta cercana a la unidad.

Los cristales estequiométricos utilizados están dopados con Cr^{3+} y en algunos casos, con MgO . El contenido de MgO se determinó mediante la técnica de rayos X, EDAX y

resultó 0.2 %. La cantidad de Cr^{3+} en los cristales fue de 0.07 % para cristales sin MgO y de 0.035 % para los cristales codopados.

4-2-Absorción Óptica

Los espectros de absorción en estos cristales fueron obtenidos con los mismos equipos y en las mismas condiciones experimentales que las practicadas en las muestras congruentes dopadas con ZnO (Cap. III). Para comprensión se incluyen resultados obtenidos con cristales congruentes dopados con MgO por otros autores.

En la figura 4.2.1. se presentan los espectros de absorción para las muestras estequiométricas con un contenido de 0 % (c) y 0.2 % (d) de Mg/Nb en el cristal respectivamente. También en esta figura se han incluido los espectros de absorción de cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un 4 % (a) y 6% (b) de MgO.

Los espectros (a) y (b) presentan dos bandas anchas de absorción superpuestas con líneas estrechas [J.Díaz-Caro]. Las principales bandas están centradas en 485 nm y 660 nm para el cristal con un 4% de MgO en el cristal, mientras que para el cristal con un contenido de 6 %de MgO, las bandas de absorción se ubican en 510 nm y 660 nm. Es importante notar que los espectros experimentan un "*redshif*", es decir un corrimiento hacia el infrarrojo en las bandas de absorción cuando se supera en umbral del 4.5% en el

contenido de MgO , un comportamiento similar fue presentado en esta Tesis en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ para concentraciones de 4.7 %. Las bandas de absorción registradas en estos espectros, se corresponden a las mismas transiciones vibracionales del ion Cr^{3+} halladas en cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

Recordemos que en estas dos bandas de absorción en cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ dopado con MgO contribuyen dos tipos de centros, uno de ellos el que forma el cromo en sitio de litio y otro constituido por cromo en sitio de niobio, estos resultados fueron reportados por *Díaz-Caro et al* con anterioridad [Díaz-Caro].

Ambos centros tienen las bandas desfasadas levemente en energías, por ello es que aparece este corrimiento ficticio en los espectros de absorción, ya que lo que acontece en realidad es una importante contribución de los centros de cromo en sitio de niobio de la red en el espectro de absorción.

Los espectros correspondientes a los cristales estequiométricos mostrados en las partes (c) y (d) de la figura 4.2.1. conservan una similitud importante con lo comentado en cristales congruentes dopados con MgO. Se observan las mismas bandas anchas situadas en 485 nm y 660 nm para cristales sin MgO y en 510 y 660 en cristales con un contenido de 0.2%. El cambio apreciable se observa cuando el contenido de Mg llega al 0.2 % en el cristal. Como sabemos existe una redistribución de los iones Cr^{3+} desde sitios de Li^+ a sitios de Nb^{5+} en la red en función del contenido de MgO en el cristal.

Es notable resaltar la presencia de dos líneas R situadas a 727 nm y 740 nm, cuando en los cristales congruentes sólo se encuentra presenta la línea situada en 727 nm. Este tema será analizado con mas detalle en un apartado posterior.

Si comparamos los espectros entre cristales congruentes y estequiométricos podemos apreciar en general una menor intensidad. Si tenemos en cuenta el área del espectro de absorción, vemos que el área bajo la curva es notablemente inferior en cristales estequiométricos, esta diferencia se atribuye a la baja concentración de iones de Cr^{3+} que se incorporan en el cristal, debido a que en cristales estequiométricos la cantidad de vacancias (deficiencias de litio) se reduce notablemente.

También es importante notar la disminución del área bajo la curva entre los espectros de absorción correspondientes a los cristales estequiométricos, una parte de ello se puede explicar teniendo en cuenta la disminución del contenido de Cr^{3+} en los mismos (un factor 0.5) pero también hay que tener presente que los cristales con un 0.2 % de Mg la absorción de los iones Cr^{3+} presenta una fuerza de oscilador notablemente inferior, característica de la absorción del ion Cr^{3+} en sitio de niobio.

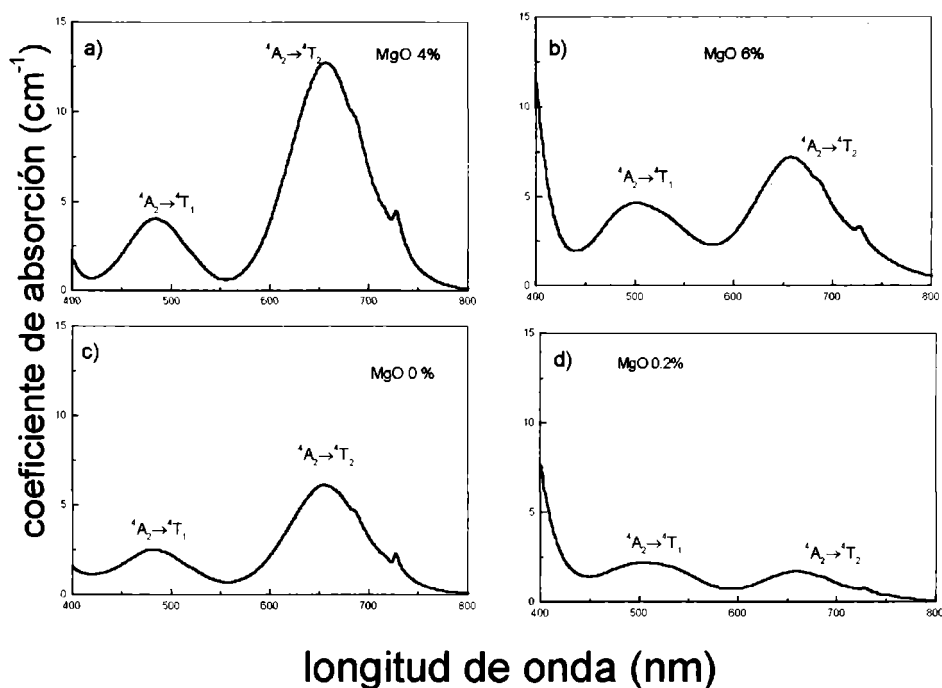


Figura 4.2.1. En la parte superior se muestran los espectros de absorción correspondientes a los cristales congruentes con 4% (a) y 6% de MgO. En la parte inferior se muestran los espectros de absorción de cristales estequiométricos sin de MgO (c) y con 0.2 % de Mg (d) .

También se ha analizado los espectros de absorción de cristales estequiométricos crecidos mediante diferentes métodos. En la figura 4.2.2. se presentan conjuntamente los espectros de absorción correspondientes a cristales de LiNbO_3 crecidos a partir diferentes técnicas de crecimiento. Ambos cristales contienen un 0.03 % de cromo y 0 % de MgO. Uno de ellos fue crecido con exceso de litio en el fundido (línea continua), mientras que el otro se creció con agregado de K_2O en el preparado inicial (línea a trazos). De estos espectros se observa claramente una similitud entre ambos, lo que implica un entorno

crystalino similar para los iones Cr^{3+} responsables de la absorción óptica es el mismo para cada una en las muestras estudiadas.

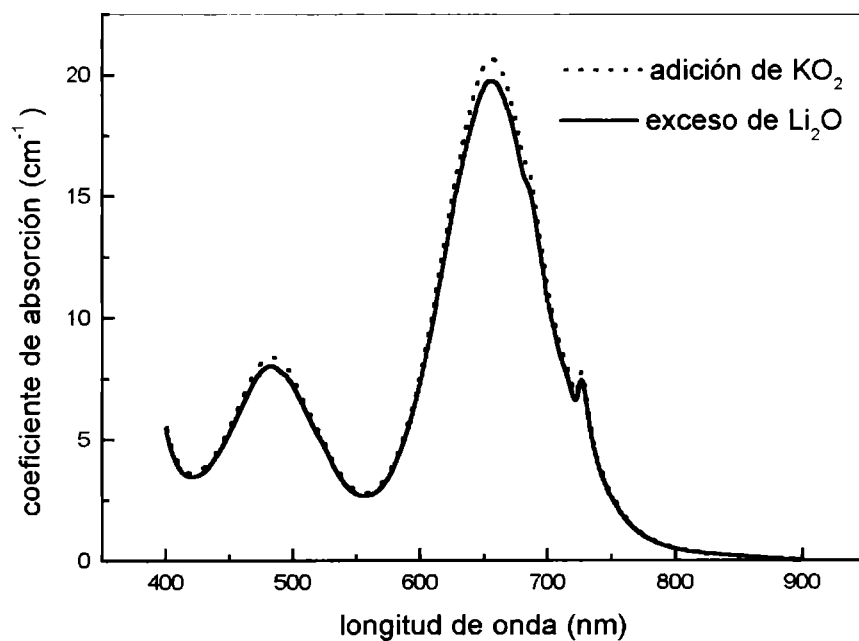


Figura 4.2.2 Espectros de absorción de cristales estequiométricos crecidos mediante diferentes técnicas.

4-3-Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Conocida es la sensibilidad que posee esta técnica para obtener información para pequeñas concentraciones de impurezas. Por ello se encaró el estudio de estos cristales con estequiometría cercana a la unidad, donde la incorporación de impurezas es menor hasta un factor 3, en comparación con la incorporación de impurezas en cristales congruentes. Al igual que en los cristales congruentes se utilizó el mismo equipo y las mismas condiciones experimentales para tomar los espectros EPR.

En la figura 4.3.1. se muestran los espectros de resonancia paramagnética electrónica para las muestras estequiométricas que contienen 0 y 0.2 % de Mg en el cristal y se comparan estos resultados de muestras congruentes. La parte c) de la figura, que corresponde a la muestra que contiene un 0 % de Mg, este espectro presenta sólo un pico de resonancia a los 1750 Gauss, esta línea posee una simetría axial con el campo observación previamente descripta por otros autores [Martín].

La parte d) de la figura, que corresponde a la muestra que contiene 0.2 % de Mg, presenta dos picos de resonancia EPR, el más intenso para 3450 Gauss y otro con intensidad muy débil para 1750 Gauss. La línea nueva situada en 3450 Gauss línea posee una simetría isotrópica con respecto a la dirección del campo magnético aplicado.

Como se discutió en el capítulo anterior, sabemos que la línea de EPR centrada en 1750 Gauss es característica del ion Cr^{3+} en sitio de Li^+ , mientras que la línea situada a 3450 Gauss se asoció al ion Cr^{3+} en sitio Nb^{5+} en la red del LiNbO_3 [Martín, Corradi]. Para comparar estos espectros con espectros EPR tomados en cristales congruentes se presenta en la parte (a) y (b) de la figura 4.3.1 los espectros correspondientes a cristales de LiNbO_3 codopados con Cr^{3+} y MgO .

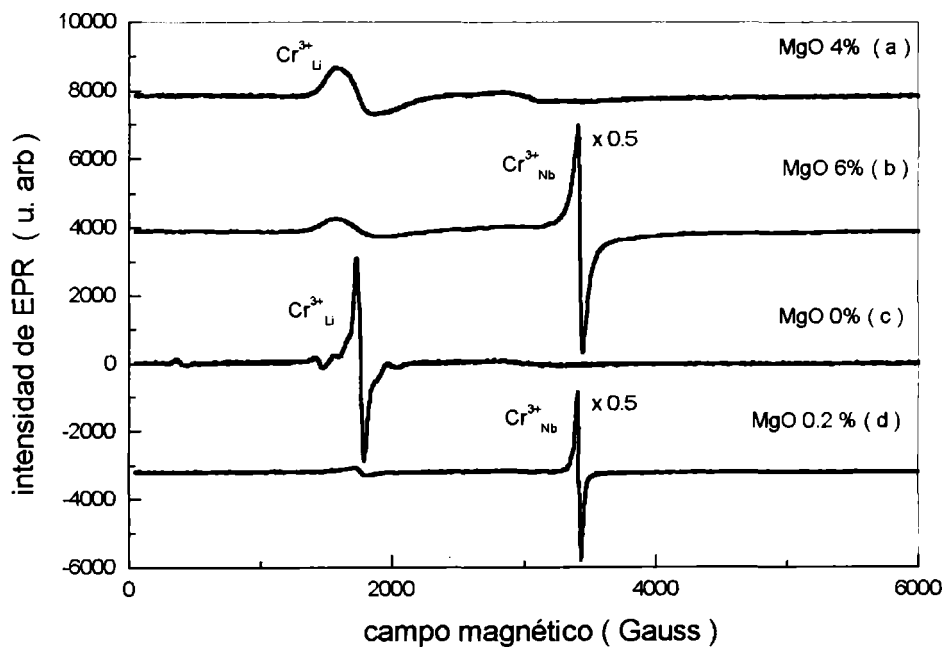


Figura 4.3.1 Espectros EPR de los cristales congruentes (a y b) y estequiométricos (c y d) con un contenido de 0 y 0.2% de MgO presente en el cristal.

Como vemos en cristales congruentes y estequiométricos de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ el comportamiento los espectros EPR es similar al que presentamos en cristales congruentes de niobato de litio codopados con cromo y óxido de zinc.

Para cristales congruentes el umbral de la redistribución de los iones de Cr^{3+} en la red, fue establecido por *J.Díaz-Caro et al* para concentraciones de Mg en el cristal cercanas al 4.5%. Es decir para concentraciones superiores al 4.5% de MgO en el cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ ocurre una redistribución de los iones Cr^{3+} desde sitios de litio a sitios de niobio en la red del LiNbO_3 [Díaz-Caro].

En nuestros cristales estequiométricos para concentraciones superiores al 0.2 % podemos asegurar que los centros de Cr_{Li} y Cr_{Nb} coexisten; pero con notable mayoría de este último centro. También en estos cristales acontece una redistribución de los iones Cr^{3+} desde sitios de litio a sitios de niobio; es notable remarcar que este fenómeno se produce con una mínima adición de MgO (0.2 Mg/Nb).

Como corolario podemos asegurar que mediante este tipo de experimentos se puede establecer el grado de estequiometría posee cada uno de los cristales, Analizando los espectros EPR del Cr^{3+} podemos establecer la aproximación a la estequiométrica de los cristales de LiNbO_3 . Cuando el cromo se encuentra en sitio de niobio podemos asegurar que el cristal es más estequiométrico que cuando esta en sitio de litio. Esto se puede interpretar fácilmente, afirmando que los iones Mg^{2+} se incorporan en las lugares donde

existen vacantes de litio, y cuando llenan estas vacancias completamente induce a los antisitios y a los cromos a ubicarse en los sitios de niobio en la red del LiNbO_3 .

4-4-Estudio de las bandas de absorción IR asociadas a los radicales OH⁻ presentes en los cristales de LiNbO₃:Cr³⁺: MgO

Presentaremos el estudio y el posterior análisis, de los espectros de absorción IR en los cristales crecidos en composiciones estequiométricas con los métodos presentados anteriormente. Para tomar los espectros IR se utilizaron un Espectrofotómetro Hitachi U3501 y un espectrómetro de Transformada de Fourier de la firma Nicolet, modelo magma 560. En este equipo se introdujo un flujo de nitrógeno a fin de evitar la contribución de la absorción IR del H₂O presente en la humedad del aire.

En la figura 4.4.1 se presentan los espectros de absorción de las muestras estequiométricas con un contenido de 0 y 0.2 % de Mg²⁺ en el cristal, asimismo se presentan los espectros de absorción de muestras congruentes con valores por encima y por debajo del umbral (4.5%) en el contenido de Mg en el cristal.

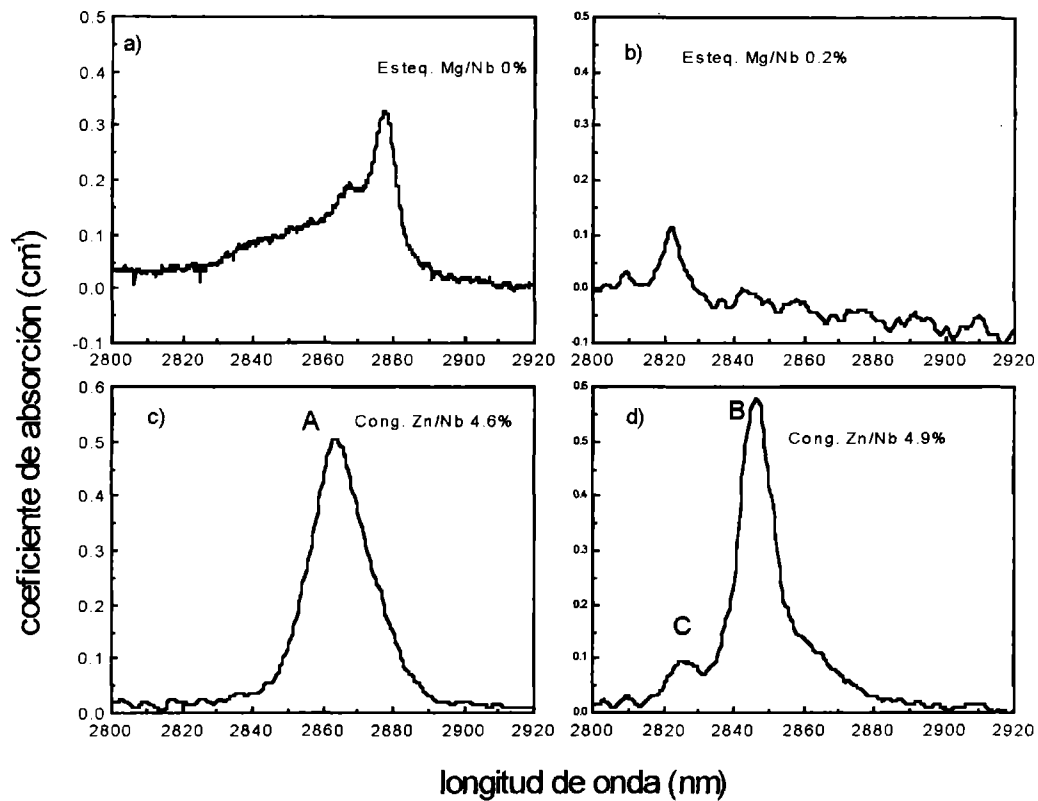


Figura 4.4.1. Espectro de absorción IR de los cristales crecidos en composiciones estequiométricas.

Si analizamos estos espectros podemos apreciar que la banda OH centrada en 2867 nm (A), presente en las muestras congruentes que contienen menos de un 4.7% de Zn^{2+} (c) (Cap. III) y en el cristal estequimétrico que no contiene Mg^{2+} (a), suponemos que ambos centros tienen el mismo origen. Otros autores han reportado la presencia de esta banda en cristales congruentes con bajas concentraciones de Mg y asociaron a este centro con una vibraciones OH puras en la red [Diaz-Caro]. Podemos interpretar que este centro OH en nuestros cristales estequimétricos sin dopaje de MgO puede ser asociado con vibraciones puras de los radicales OH^{\cdot} en la red cristalina del niobato de litio. De la

literatura sabemos que esta banda está presente en cristales puros de LiNbO_3 , lo que hace suponer además que este centro OH no está perturbado por otra impureza presente en el cristal [Watanabe, Bryan].

En cambio la banda asociada centrada en 2851 nm, que en la literatura ha sido asociada al centro complejo de $\text{Cr}^{3+}(\text{Li}^{5+})\text{-OH-Mg}^{2+}(\text{Nb}^+)$ sólo está presente en el cristal congruente con 6% de MgO de igual forma que en cristales congruentes $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con altas concentraciones ZnO, no está presente en el cristal estequiométrico con un 0.2 % de Mg en el cristal, esta banda está íntimamente ligada al centro OH perturbado por otras impurezas presentes en el cristal. En el cristal estequiométrico con 0.2 % de MgO sólo se presenta como se observa de la figura una banda centrada en 2827 nm, que fue asociada al centro complejo $\text{OH-Mg}^{2+}(\text{Nb}^{5+})$.

Se han utilizado los resultados de EPR para determinar la ubicación de los iones Cr^{3+} en la red de estos cristales y fortificar la idea de la posición de los iones constitutivos del centro OH, como se discutió en los cristales congruentes dopados con ZnO en el capítulo anterior.

En cristales estequiométricos sin MgO, la ubicación de los iones Cr^{3+} es preferentemente en un sitio de litio, como ya lo mencionamos anteriormente en este capítulo. Pero la banda de absorción A está solamente vinculada a las vibraciones armónicas entre O-H. Las distintas bandas no resultas que se observan en el espectro están

originadas por posibles distintas posiciones de los protones H^+ en el octaédro de oxígenos de la red cristalina. En la figura 4.4.2. se esquematiza las probables posiciones que ocupan los H en la red cristalina, modelo previamente discutido por Kovacs y colaboradores [Kovacs].

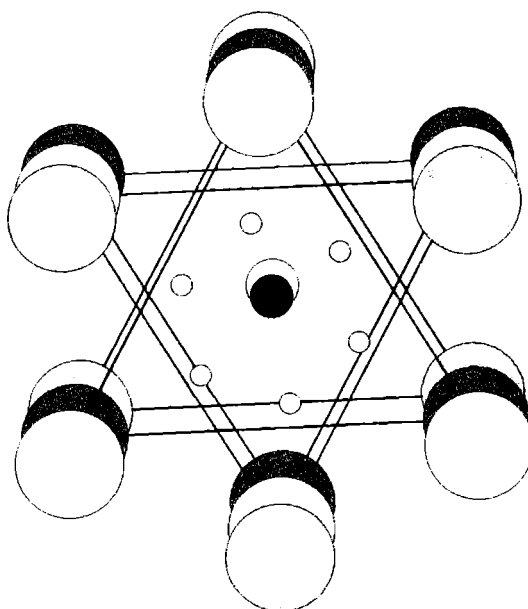


Figura 4.4.2. Distintas posiciones que puede ocupar el protón H^+ en la red de $LiNbO$ para general enlaces OH en la red.

En la figura 4.4.3. presentamos un ajuste a los datos experimentales suponiendo que existen diferentes contribuciones que constituyen el espectro OH. Es importante notar que se ha considerado una distribución Gaussiana para cada posición del H en un plano de oxígenos en la red del $LiNbO_3$. Para los cristales utilizados en este trabajo de Tesis se han

encontrado los siguientes parámetros que ajustan de buen modo a los valores experimentales hallados en el espectro de absorción IR tomado con espectrómetro de Transformada de Fourier.

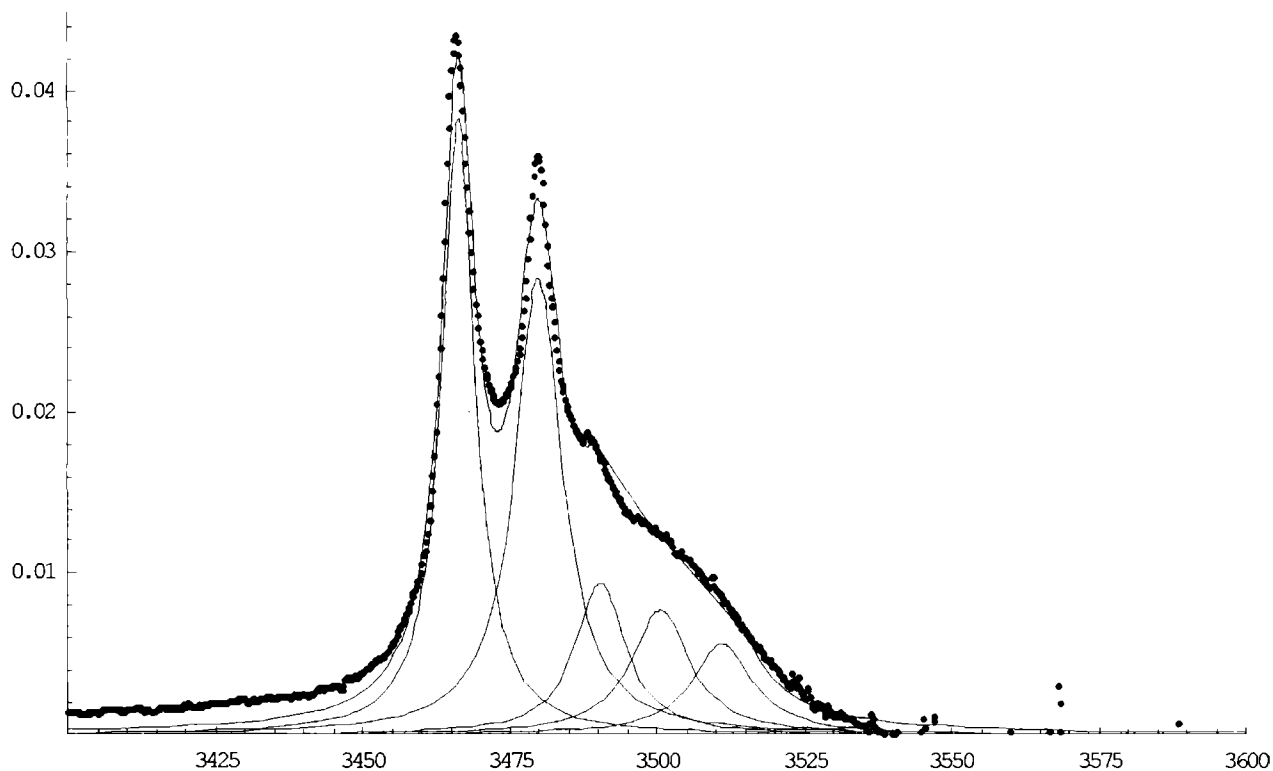


Figura 4.4.3. Ajuste con múltiples distribuciones Gaussianas para las bandas de absorción IR correspondientes con cada una de las posiciones de los hidrógenos en la red.

En la Tabla III que presentamos a continuación se detallan los valores encontrados mediante el ajuste realizado.

Banda	I	II	III	IV	V
Posición (cm^{-1})	3511	3500	3490	3479	3466
Intensidad	0.05	0.07	0.1	0.2	0.38
Centro	OH_1	OH_2	OH_3	OH_4	OH-Cr^{3+}

En la Tabla II. se presentan los centros e intensidades de las bandas ajustadas.

En cristales estequiométricos con un 0.2 % de Mg^{2+} el sitio preferentemente de ubicación para el ion cromo es el de niobio, aunque ya para esta concentración se ha extinguido casi por completo el centro de Cr^{3+} en sitio de Litio, Así lo demuestra la línea resonante de EPR a 3450 Gauss característica del $\text{Cr}^{3+}_{(\text{Nb}^{5+})}$ [**Torchia**] y la muy débil señal registrada a 1750 Gauss. Por otra parte los centros complejos de radicales OH están sólo afectados por el Mg en sitio de Nb^{5+} que comienza a ocupar este sitio, cuando la concentración de éste en el cristal supera el 4.7% para cristales congruentes, y ya es notablemente evidente para un 0.2 % de Mg en cristales estequiométricos. Este pequeño valor para el contenido de Mg en cristales estequiométricos esta relacionado con la menor

incorporación de impurezas y/o defectos, debido a la mayor calidad cristalina de los cristales estequiométricos.

Podemos proponer a la absorción IR en el rango de los 3500 cm^{-1} como un método sencillo y eficiente para cualificar el grado de estequiometría de los cristales de LiNbO_3 . La limitación de esta caracterización esta limitada por el equipo experimental, pero la utilización de equipos de transformada de Fourier comerciales que existen hoy en el mercado poseen limites de resolución de hasta 1 ppm.

4-5-Líneas R

Brevemente presentaré una descripción acerca de las líneas R presente en los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$, MgO . Estas líneas de absorción como sabemos se denominan bandas de absorción de fonón cero, es decir implica una transición desde el estado fundamental $^4\text{A}_2$ al estado ^2E que ocurre sin involucrar ningún fonón en la misma. Es evidente que la parábola en el Diagrama de Coordenada Configuracional que caracteriza los estados electrónicos y los estados vibracionales de la red, no presenta un desplazamiento lateral, ya que ese desplazamiento significa un número de fonones distinto de cero en la transición.

En el espectro de absorción presentado en la figura 4.5.1. se presenta la intensidad de absorción para un cristal nominalmente estequiométrico de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ con un 0.2 % de Mg/Nb. Se observan dos líneas R en 727 nm y 738 nm. Estas líneas de absorción están relacionada con una disminución de la simetría del campo cristalino que origina una simetría trigonal superpuesta al campo cristalino octaédrico. Pero este desdoblamiento es de apenas 2-3 nm, mientras que el espectro muestra una separación de más de 10 nm.

El origen de estas bandas no se puede explicar sólo teniendo en cuenta una distorsión en el campo cristalino a partir de una simetría trigonal. Sino que el origen de las mismas esta relacionado con dos centros distintos del ion Cr^{3+} en la red del LiNbO_3 .

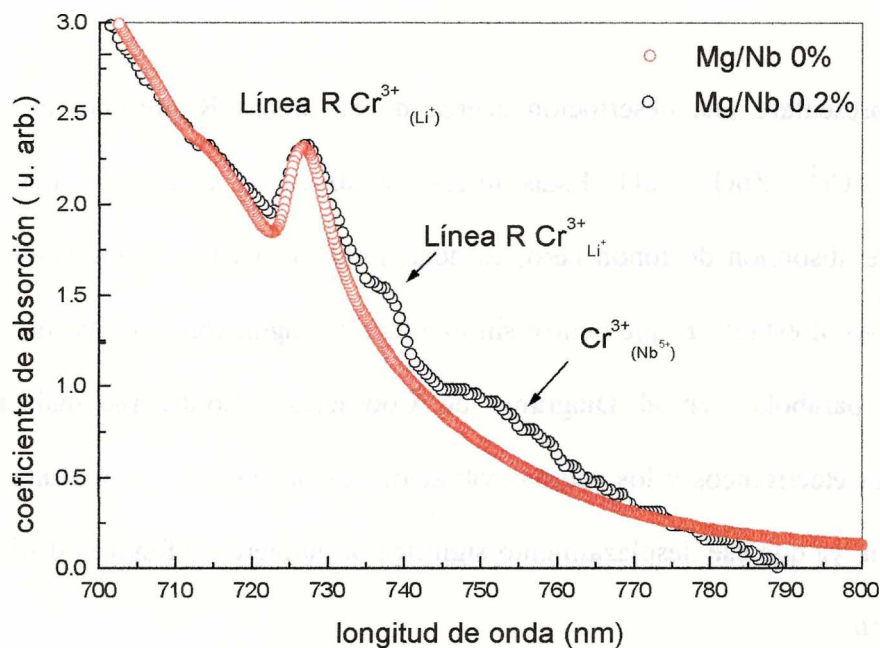


Figura 4.5.1 Espectros de absorción de los cristales crecidos en composiciones estequiométricas. En círculos se presenta el cristal con un 0.2 % de MgO, mientras que en círculos negros se presenta la absorción del cristal sin contenido de MgO. En la figura se adviertan las líneas R correspondientes a los dos centros del ion Cr^{3+} en estos cristales. También se resalta la banda pronunciada del Cr^{3+} en sitio de niobio.

La literatura muestra que se han observado estas bandas correspondientes a las líneas R en diferentes cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ empleando espectros de excitación y luminiscencia [Camarillo, Caldiño]. Es importante resaltar que las técnicas luminiscentes poseen una mayor sensibilidad que las técnicas de absorción óptica, por ello es que han sido halladas estas bandas previamente en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ mediante la

espectroscopía de excitación a baja temperatura. Sin duda el origen óptico proviene del centro de Cr^{3+} en sitio de niobio, que en nuestro cristal presenta una distribución cercana al 90% de la totalidad de los defectos de Cr^{3+} en el cristal.

Es notable de la figura 4.4.1 la contribución de las líneas R correspondientes a los dos centros de Cr^{3+} en el cristal, mas aún es evidente la contribución de la banda de absorción correspondiente al Cr^{3+} de sitio de niobio alrededor de los 750 nm, valor que coincide con los resultados encontrados en esta Tesis en cristales congruentes dopados con ZnO, utilizando la espectroscopía de excitación.

Capítulo V

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

Este trabajo de Tesis se basó principalmente en caracterizar mediante técnicas ópticas, magnéticas, fotoacústicas etc. la ubicación de los iones cromo en la red del LiNbO_3 en función del ZnO que se usó como segundo dopante en estos cristales. Es importante remarcar que la concentración de cromo en todos los cristales se mantuvo constante en orden al 0.1% mol y que el ion se introduce como Cr^{3+} y el estado de valencia no cambia cuando se incrementa el contenido de Zn^{2+} en el cristal [J. Díaz-Caro, 1997].

Los resultados de las técnicas ópticas nos brindan una idea preliminar sobre como es la estructura de niveles de energía del ion Cr^{3+} en cada cristal. El cambio evidente en cada uno de los espectros de absorción nos da una primera impresión experimental que la estructura de niveles ha cambiado cuando el contenido en el cristal de Zn^{2+} pasa de un 4.6% a un 4.9%. Al atravesar este umbral se observa también un cambio en el color observado en los cristales de un color verde a violáceo.

El desplazamiento del borde de absorción, el “*redshif*” de la banda de alta energía, el cambio de color, todos estos cambios presentados conformaban un gran número de indicios en el cual hacía suponer que el ion cromo presentaba un cambio en el entorno cristalino dentro de la red de LiNbO_3 directamente ligada a la cantidad de Zn^{2+} presente en el cristal.

La hipótesis propuesta se hace más fuerte e induce al tratamiento experimental mediante otras técnicas, que den información acerca de la simetría y entorno cristalino a la cual era sometido el ion Cr^{3+} en estos cristales. La técnica elegida fue el EPR, ya se tenía conocimiento del grado de avance de esta técnica empleada sobre el ion cromo. Mediante esta técnica se identificaron dos simetrías bien distintas para los iones Cr^{3+} en el LiNbO_3 .

Para cristales con bajas concentraciones de Zn^{2+} (debajo del 4.7%) se encontró solo una línea EPR con simetría axial, de un ancho considerable producto de las imperfecciones en la red cristalina. Este centro es bien conocido para el ion Cr^{3+} en sitio de Li^+ .

En cambio para cristales con concentraciones de Zn^{2+} superiores al 4.7% los espectros EPR presentan dos líneas resonantes, una similar a la encontrada correspondiente al Cr^{3+} en sitio de Li^+ y una nueva que también pudo asociarse al ion Cr^{3+} en un sitio de perturbado en la red del LiNbO_3 ubicada en 3450 Gauss. Es importante remarcar que esta nueva línea es más estrecha, producto de que el cristal posee mayor homogeneidad y pureza cristalina. También a partir de que el contenido alcanzó concentraciones cercanas al 6%, la línea EPR característica del Cr^{3+} en sitio de Li^+ tiende a desaparecer. Resumiendo en cristales que poseen concentraciones mayores al 4.7% de Zn^{2+} , dos centros del ion Cromo están presentes, con un notable predominio del Cr^{3+} en sitio de Nb^{5+} y con una menor fuerza de oscilador de absorción notablemente de los espectros de absorción. Es inminente que ocurre una redistribución de los iones Cr^{3+} presentes en el cristal desde los sitios de Li^+ a los sitios del Nb^{5+} cuando el contenido de Zn^{2+} supera el umbral de 4.7%.

Partiendo de la existencia de dos centros del ion Cr^{3+} físicamente distintos se procedió a estudiar las características fundamentales de estos dos centros que componen estos cristales.

De los estudios luminiscentes continuos queda de manifiesto un desplazamiento del máximo de emisión, registrándose un corrimiento hacia longitudes de onda larga para cristales con altas concentraciones de ZnO. En los estudios de la luminiscencia dependiente del tiempo, registrando valores para de $8\mu\text{s}$ y $19\mu\text{s}$ correspondientes a los tiempos del ion Cr^{3+} en sitio de Li^+ y Nb^{5+} , respectivamente. La variación de los tiempos de vida en función de la temperatura evidencia un notable decrecimiento de los mismos en aproximadamente un orden de magnitud, esto implica una pobre a priori eficiencia cuántica (Φ) característica de cada centro.

Para poder establecer un diagrama de energía de cada uno de los centros de Cr^{3+} en estos cristales se llevó a cabo un espectro de excitación, que tenía como principal motivo e interés fue resolver espectralmente cada uno de estos centros. Normalizando los espectros de absorción y sustrayendo el espectro de absorción de Cr^{3+} en litio (cristales con bajo contenido de Zn^{2+}) escalado con los valores hallados del espectro de excitación, se pudo encontrar los niveles de energía de cada uno de estos centros.

Más evidencias experimentales que se correlacionan con los resultados hallados, se encontraron en la variación de los índices de refracción en función de contenido de ZnO presente en los cristales de LiNbO_3 , este comportamiento se encuadra dentro de las

ecuaciones del tipo Sellmeier presentadas por Sharlab y []. El cambio en el comportamiento de los índices ordinario y extraordinario se registra en torno al 4.7% de Zn^{2+} en el cristal, donde se propone que ubicación de los iones Zn^{2+} al superar la concentración umbral sería en sitios intersticiales de la red. Asimismo el estudio de absorción IR característicos de los defectos OH presentes en los cristales influenciados por las impurezas presentes, también responde a un cambio abrupto en las bandas de absorción en los centros complejos formados para concentraciones del 4.7% de Zn^{2+} , dejando bien marcada cuales son las bandas de absorción que caracterizan los distintos tipos de cristales congruentes aquí utilizados.

Otra inquietud planteada en este trabajo de Tesis, determinar mediante el método fotoacústico SIMPLE en regímenes pulsado y continuo de excitación, el valor de la eficiencia cuántica luminiscente (Φ) de cada uno de los dos centros del ion Cr^{3+} en el cristal. Los valores hallados se compararon con el cociente de vidas medias correspondiente a cada centro en función de la temperatura. El valor de las eficiencias se encuadra aproximadamente dentro del 5% a 10 % para cada el Cr^{3+} en Li^+ y Nb^{2+} , respectivamente. Cabe notar que la eficiencia del cristal con mayores concentraciones de ZnO presenta un valor de Φ sensiblemente superior. Es importante hacer notar que estos cristales no presentan daño óptico dado el porcentaje elevado contenido de ZnO, lo que implica una ventaja a la hora de diseñar un dispositivo láser con estos sistemas.

También se presentó una discusión acerca de cuales son las implicancias que origina no tener en cuenta las vibraciones de los iones constitutivos de la red en los modelos teóricos empleados para interpretar los datos experimentales. Es evidente que utilizando la representación de Coordenada Configuracional es posible obtener una descripción adecuada del acoplamiento real entre los estados electrónicos del ion Cr^{3+} y los fonones de la red del LiNbO_3 .

En el capítulo IV se presentó una extensión del estudio emprendido en los cristales congruentes de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+} : \text{ZnO}$ a cristales estequiométricos de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+} : \text{MgO}$. Se halló un valor umbral de 0.2 % de Mg^{2+} , para la redistribución de los iones Cr^{3+} desde el sitio de Li^+ al sitio de Nb^{5+} en la red. Se trató de utilizar a la técnica EPR sobre estos cristales para medir el grado de estequiometría de estos cristales. El estudio de absorción IR de los defectos OH también revela información acerca de la redistribución y del grado de estequiometría de los cristales. Mayor homogeneidad y pureza cristalina en estos cristales queda evidenciado por las bandas de OH no resueltas que en cristales sin MgO, que esta en acuerdo con Kovacs y colaboradores, y se interpreta como bandas asociadas a distintas posiciones del H^+ en los planos de oxígeno.

También se ha introducido un estudio sobre las líneas de fonón cero, las líneas R, donde revelan información hasta hoy desconocida con respecto a las contribuciones de los iones Cr^{3+} en los distintos sitios de la red. La presencia de una banda a los 738 nm, revela notable mayoría de los iones Cr^{3+} en sitio de Niobio, estimamos a partir de los espectros de

EPR que la concentración de Cr^{3+} en sitio es de aproximadamente un 90 % del total de los centros de Cr^{3+} en la red.

Para concluir este trabajo de Tesis quiero mencionar que esta la línea de investigación queda abierta para la construcción de sistemas láser con estos cristales, en pruebas preliminares se ha tratado de amplificar la radiación de Cr^{3+} en estos cristales en una cavidad longitudinal convencional. Sería de gran interés lograr la amplificación, en primer lugar porque podría sintonizarse entre 800 a 1100 nm, región del espectro del infrarrojo cercano. Otro aspecto que merece ser mencionado es la posibilidad de obtener sistemas láseres autodoblados dadas las buenas propiedades no lineales del LiNbO_3 , esto es posible orientando convenientemente estos cristales para encontrar la posición de ajuste de fase, con la cual se lograría un láser en la región de 400 a 550 nm una región electromagnética muy interesante que es hoy en día una problemática científica importante.

REFERENCIAS:

- Aamodt L.C. y Murphy J.C., *J. Appl. Phys.* 48, 3502 (1977).
- Aamodt L.C. y Murphy J.C., *J. Appl. Phys.* 49, 3036 (1978).
- Abragan A. y Bleany B. “*Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Metals Ions*”
Clarendon ress, Oxford (1970).
- Abrahams S.C y Marsh P. *Acta Crystalogr.* B42, 61 (1986).
- Adams M.J. y Kirkbrigh G.F., *Spectroscopy Lett.* 9, 255 (1976).
- Adams M.J. Hihgfield J.G. y Kirkbrigh G.F., *Anal. Chem.*, 49, 1850 (1977).
- Agullo-López F. y J.M. Cabrera “*Poins defects in Lithium Niobate*”, *EMIS Datareview Series n.5*, pag 8, Ed. INSPEC, Londres (1989).
- Anjo, D.M y Moore T.A., *Photochem. Photobiol.* 38, 709 (1984).
- Agñer R.S. “*Electron Paramagnetic Resonance*”, Interscience Publishers, New York, (1968).
- Argence E. Th. Kahan “*Therie des guides et cavités Electromagnetiques*”, Dunod, Paris (1964).
- Ashkin A. Boyd G.D., Dziedzic J.M. Smith R. G. Ballman A.A. y Nassau K. *Appl. Physics Lett.* 9, 72 (1966).
- Ballmann A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 112 (1965).
- Baumann I, Rudolph P., Krabe D. Y Schalge R., *J. Crystal Growth* 128, 903 (1993)
- Bell A.G. *Am. J. Sci.* 20, 305 (1880).

Referencias

- Bergman J.G., Ashkin A., Ballman A.A. Dziedzic J.M., Levinstein H.J. y Smith R.G. Appl. Phys. Lett. 12, 92 (1968).
- Bertolotti M., Fabbri L., Li Voti R. Y Sibia C., 7th International Topical Meeting on Photoacoustic and photothermal phenomena, Netherlands (1991).
- Blumel J., Born E. Y Metzger T. , J. Phys. Chem. Solids 55, 589 (1994).
- Bordui P.F. Norwood R.G., Bird C.D. y Calvert G.D., J. Crystal Growth 113, 61 (1991).
- Boyd G.D., Miller R.C., Nassau K. Bond W.L. y Savage A., Appl. Phys. Lett. 5, 234 (1964).
- Bravo D. “ Estudio mediante Resonancia Magnética de materiales de interés óptico” , Tesis Doctoral, Univesidad Autónoma de Madrid (1991).
- Brice J.C. “ Crystal Growth Processes”Blackie Halsted Press (1986).
- Bryan D.A., Rice R.R. Gerrson R. , Tomaschke H.E. Sweeney K.L y Halliburton L.E. Opt. Eng. 24, 138 (1985).
- Burns, O’ Kane D.F. , Titlew R.S. Phys. Letters 23, 56 (1967).
- Caldiño U., García Solé, F. Jaque and J.E. Muuñoz Santiuste, Optical Materials 2, pag 157-162. (1993).
- Calvert J.G. y Pitts J.N. , “ Photochemistry”, Ed Willey New York (1996).
- Callis J.B. Gouterman M. y Danielson J.S.S. , Rev. Sci. Instrum. 40, 1599 (1969)
- Camarillo E., J.O. Tocho. I. Vergara, E. Dieguéz. J. García –Solé and F. Jaque, Phys. Rev. B 45, 9, pag. 4600-04, (1990).
- Cantelar E. ,

Referencias

Capmany

- Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M. Y Bridenbaugh P.M., *J. Appl. Phys.* 42, 1846 (1971).
- Cordoba-Plaza A., Digomet M.J.F., y Shaw H.J. *IEEE J. Quantum Elect.* QE-23, 262 (1987).
- Corradi G., Soethe, Speath, Pólgar. *J. Phys. Cond. Matter*, 3 pag 1901, (1991).
- Chen F.S., La Macchia J.T. y Fraser D.B., *Appl. Phys. Lett.*, 13, 223 (1968).
- Chen F.S. , *J. Appl. Phys.* 40, 3389 (1969).
- Chen, G. Y Yeung E. *Anal. Chem.*, 60, 2258 (1988).
- Dianov E.M., Karasik A.Y., Neustruev V.B., Prokhorov A.M. y Scherbakov I.A. *Sov. Phys. Dokl.*, 20, 622 (1976).
- Díaz-Caro J, García-Solé J. Bravo D. Sanz-García J.A López F.J. and Jaque F., *Phys. Rev. B*, 54, 13042 (1996).
- Donnelly C.J. , Heally T.J. Glynn, Imbusch G.F. y Morgan G.P., *J. Luminescence* 42, 119 (1988).
- Donnenberg H.J. Tomlinson S.M. y Catlow C.R.A., *J. Phys. Chem Solids* 52, 201 (1991).
- Donnenberg H.J. Tomlinson S.M., Catlow y Schirmer, *Phys. Rev. B* 40, 11909 (1989).
- Einstein A. *Phys. Z.*, 18, 121 (1917).
- Etxebarria J. y Fernandez J., *J.Phys. C: Solid State Phys.*, 16, 3803 (1983).
- Fan T.Y. , Codova-Plaza A., Digonet M.J.F., Byer R.LL. y Shaw H.J. *J. Opt. Soc Am B* 3, 140 (1986).
- Favro L.D., Kuo P.K., Pouch J.J., Thomas R.L., *Appl. Phys. Lett.* 36, 953 (1980).

Referencias

- Fay H, Aldford W. J. Y Dess H. M. Appl. Phys. Lett. 12, 89, (1968).
- Fedulov S.H. Saphiro Z.I. y Ladyzhinski, Sov. Phys. Criyall. 10, 218 (1965,).
- Florian, R. , Pelzl L., Rosenberg M., Vargas H. Y Wernhardt R., Phys. Star. Sol. (a), K35 (1978).
- Foldvari I., Polgar K, Voszka R. Y Balasanyan R. N., Crysa. Re. Tech. 19, 1659 (1984).
- Fonger W.H. y Struck C.W., Phys. Rev. B 11, 3251 (1975).
- Glass A.M. J. Chem. Phys. 50, 1501 (1969).
- Glass A.M. Opt. Eng. 17, 470 (1978).
- Goryaev M.A. , Opt. Spectrosc. (USSR) 47, 229 (1979)
- Grabmaier B.C. y Otto F. J. Crystal Growth, 79, 282 (1986).
- Griffith J.S. Theory of Transitions Metals Ions (Cambrige Unibersity Press, 1961).
- Hafid L. Y Michel-Calendini, F.M., J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 2907 (1986).
- Healy S.M. , Donnelly C.J., Glynn T.J., Imbush G.F. y Morgan G.P., J. Lumin. 44, 65 (1989).
- Henderson B. E Imbusch G.F., Optical Spectroscopy of inorganic Crystals (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- Henry M.O., Larkin J.P. y Imbusch G.F., Phys. Rev. B 13, 1893 (1976).
- Hobden M.V. y Warner J. Phys. Lett. 22, 243 (1966).
- Hordvik A. Appl. Opt. 16, 2827 (1977).
- Hutchings M.T. , Solid State Phys. 16, 227, Academisc Press (1964).

Referencias

Imbusch G.F. The Second International Scholl on Excited States of Transitions Elements, editado por W. Strek , W. Ryba-Romanowski, J. Legendziedwicz y B. Jezowska-Trzebiato (World Scientific Publishing, Singature, 1992).

Ingram D.J.E. “ Spectroscopy at Radio & Microwave Frecuencias” , Butterworths Scientific Publications, London (1955).

Ingram D.J.E. “ Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance” , Butterworths Scientific Publications, London (1958).

Iyi N., Kitamura K. ,Izumi F. , Yamamoto J.K. , Hayashi T., Asano H y Kimura S., J. Solid State Chem. 101, 340 (1992).

Jacobs R.R. y Weber M.J. , J. Quantm Electroon. 848 (1975).

Jaque D., Capmany J., García-Solé J., Brenier A., and Boulon G. Appl. Phys. B 70 11-4 (2000).

Jia W. Liu H. Knutson R. Y Yen W.M. , Phys. Rev. B 41, 190906 (1990).

Judd B.R. Phys. Rev. 127, 3, 750 (1962).

Kling A., Soares J.C., da Silva M.F. , Dieguez E. y Agulló-López F. Nuclear Inst. Method (1997).

Klose F. Wohlecke M. Y Kapphan S.,Ferroelectric 92, 181 (1989).

Kojima S. Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4373 (1993).

Kolbe W. , Peterman K. y Huber G. , IEEE J. Quantum Elect. QE-21 , 1596 (1985).

Kong Y., Wen J. y Wang J. Appl. Phys Lett. 66, 280 (1995).

Koppits J., Shmer O.F., Wohlecke M., Kuznetsov A.I. y Grabmaier B.C., Ferroelectrics 92, 233 (1989).

Referencias

- Kovacs L. Polgar K. y Capelletti R. *Crystal Latt. Defects Amorp Mater.* 15, 115 (1987).
- Kovacs L., M. Wohlcke, A. Jovanovich, K. Polgar y S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 797 (1991).
- Kovacs L. Polgar K. y Capelletti R. *Crystal Latt. Defects Amorp Mater.* 15, 115 (1987).
- Kovacs, Szaller Zs., Cravero I., Foldvari I. y Zaldo C., *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 417(1990).
- Kumada N., Ozawa N. Muto F. y Kinomura N., *J. Solid State Chem* 57, 267 (1985).
- Kutharev , Gunter
- Lallier E., Pocholle J.P. , Papuchon M. De Micheli M. Li J.M., He Q. , Ostrowski D.B., Grezes-Besset C. Y Pelletier, *Opt. Lett.* 15, 682 (1990).
- Lau S.K. , Almond D.P. y Patel P.M. , “ Photoacoustic and photothermal phenomena II” , Springer Verlag 74 (1990).
- Lerner P., Legras C. Y Duman J.P., *J. Crystal Growth* 3-4, 231 (1968).
- Lifante G., Cussó F., Jaque F., Sanz-García, J.A., Montiel A., varrel B. , Boulon G. Y Garcia-Solé, *Chem. Phys. Lett.* 176, 482 (1991).
- Lorenzo “ Estructuras de centros ópticos de iones de tierras raras en LiNbO_3 ”, Tesis Doctoral (Universidad Autónoma de Madrid, 1996).
- Low W. “ Paramagnetic Resonanbe in Solids” Acedemisc Press New York (1960).
- Macfarlane P.I.,Holleday K., Nicholls J.F.H.y Henderson B., *J. Phys. Cond. Matt.* 7, 9643 (1995).
- Macfarlane R.M. *Chem Phys.* 39, 3118 (1963).
- Maiman T. *Nature* 187, 493 (1960).

Referencias

- Malovichko G.I. , Grachev V.G., Grabielyan V.T. y Kokanyan E.P., *Sov. Phys Solid State* 28, 1453 (1986).
- Malovichko G.I. , Grachev V.G., Kokanyan E.P., Schirmer O.F., Betzler K. Gather B. Jermann F. Klauer S., Schharlab U. Y Wohlecke M., *Appl. Phys. A* 56, 103 (1993).
- Mamedov A.M. *Opt. Spectroscopy.* 56, 645 (1984).
- Mandelis A. Vannisasinskam J. y Buddhudu S. *Journal of Physique IV*, 4 C7-393 (1994 a).
- Mandelis A., Care F., Chan K.K. Y Miranda L.C.M., *Appl. Phys. A*38, 117 (1985).
- Mandelis A., Chen Z.H. y Bleiss R., *Journal of Physique IV* , 4 C7-401 (1994 b).
- Martin, A. F.J. López and F. Agulló-López, , *J.Phys. Condensed Matter*, 5, 6221 (1992).
- Mathias B.T. y Remeika, *Physics Review*, 76, 1886 (1949).
- McClure D.S., *J. Chem. Phys.* 38, 2289 (1963).
- McDonagh C. , Hendersn B. Y Imbusch G.F., *J. Phys. C* 13, 6025 (1980).
- McLaulan K.A. “Magnetic Resonance” Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford (1972).
- Mendioroz A., Balda R., Fernandez J. y Auzel F. *Journal of Physique IV* , 4 C7-397 (1994).
- Merkle L.D. y Powell R.C., *Chem Phys. Lett.* 46, 303 (1977).
- Metha A., Navroski A., Kumada N. Y Kinomura N., *J. Solid State Chem.*, 102, 213 (1993).
- Michel-Calendini F.M., Bellafrouh K. Y Daul C., *Ferroelectrics* 125, 271 (1992).
- Monchalín J.P., Bertrand L. Y Rousset G., *J. Appl. Phys.* 190 (1984).

Referencias

- Montoya E, Capmany J., Bausá L.E., Kellner T., Dienes A. and Haber G Applied Physics Letter 74 (21) 3113-5 (1999).
- Moore C.E. " Atomic Energy Levels" , US National Bureau of Standards Circ. 467 Vol. II, pag. 16 (1950).
- Moss H.W., J. Luminescence 1-2, 106 (1970).
- Muller R., Santos M.T., Arizmendi L. Y Cabrera J.M., J. Phys. D: Appl.Phys.(1994).
- Muñoz J.A. 1998
- Muñoz J.A., 1997
- Murphy J.C. y Aamodt M.C. , J. Appl. Phys. 48, 3502 (1977).
- Nicholls J.F.H., Han T.P.J. , Henderson B. y Jaque F., Chem. Phys. Lett. 202, 560 (1993).
- Niizeki N., Yamada T. Y Toyoda H., Jap. J. Appl. Phys. 6, 318 (1967).
- Núñez M.L. " Propiedades ópticas de los iones Tm^{3+} y Er^{3+} en $LiNbO_3$ " Tesis Doctora, (Universidad Autónoma de Madrid, 1995).
- O' Bryan H.M. , Gallager P.K. y Brandle C.D., J. Am. Ceram. Soc. 68, 493 (1985).
- Ofelt G.S. J. Chem. Phys. , 37, 3, 511 (1962).
- Pake G.E. " Paramagnetic Resonance", Benjamin Inc., New York (1962).
- Pao Y.H., " Optoacoustic Spectroscopy and detection" Ed. Academic, New York (1977).
- Patel C.K.N. y Tam A.C. Appl. Phys. Lett. 34, 467 (1979).
- Patel C.K.N. y Tam A.C. Rev. Mod. Phys. 53, 517 (1981).
- Perondi L.F., y Miranda L.C.M. , J. Appl. Phys., 62, 2955 (1987).
- Peterson G.E. y Carnevale A., J. Chem. Phys. 56, 4848 (1972).

Referencias

- Pilbrow J.R. “ Transitions ion Electron Paramagnetic Resonance “ Clarendon Press Oxford (1970).
- Pilla O., Galvantetto E., Montagna M. Y Villani G., Phys. Rev B 38, 3477 (1988).
- Poole C.P. y Farach H.A. “Teoría de la Resonancia Magnética”, Ed. Reverté, Barcelona, (1976).
- Powell R.C., Xi L., Wang X., Quarles G.J. y Walling J.C., Phys. Rev B 32, 2788 (1985).
- Prieto C. Y Zaldo C., Solid State Commun. 83, 819 (1992).
- Quimby R.S. y Yen W.N., Opt. Lettt., 3, 181 (1978).
- Rebouta L., Smulders P.J.M., Boema D.O. , Agulo-López F., da Silva M.F. y Soares J.C. Phys. Rev. B 48, 3600 (1993).
- Redfield D. Y Burke W. , J. Appl. Phys 45, 4566 (1974).
- Rexford,
- Rodriguez E., Nuñez L., Tocho J.O. y Cussó F., J. Luminescence, 58, 1788 (1994).
- Rodriguez E., Tocho J.O. y Cussó F. , Phys. Rev. B47, 14049 (1993).
- Rontgen W.C., Philos. Mag. 11, 308 (1881).
- Rosencwaig A. Science 181, 657 (1973a).
- Rosencwaig A. , Opsal J., Smith W.L. y Willenborg D.L., Appl. Phys. Lett., 46, 1031 (1985).
- Rosencwaig A. Y Gersho A., J. Appl. Phys.47, 1, 64 (1976).
- Rosencwaig A., Opt. Commun. 7, 305 (1973b).
- Rosencwaig A., Phys. Today 28, 23 (1975).
- Sandoe J.N. , Sarkies P.H. y Parke S., J. Phys. D: Appl. Phys., 5, 1788 (1972).

Referencias

- Scharlab U. Y Betzler K., J. Appl. Phys. 73, 3472 (1993).
- Schirmer O.F. , Theimann O. Y Wohlecke M. J. Phys. Chem. Solids 52, 185 (1991).
- Seeney K.L. , Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R. Y Tomaschke H.E., Appl. Phys. Lett. 45, 805 (1984).
- Seeney K.L. , Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R. Y Tomaschke H.E., J. Appl. Phys. 57, 1036 (1985).
- Shinada M., Sugano S. y Kushida, J. Phys. Soc. Japan 21, 1342 (1966).
- Smyth D.M. , Proc. De “ Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics”, pag 115 (1986).
- Starobogatov L.O. Opt. Spect. , 42, 172 (1977).
- Stevens K.W.H., Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209 (1952).
- Struck C.W. y Fonger W.H., J. Chem. Phys. 64, 1784 (1976).
- Struck C.W. y Fonger W.H., J. Luminescence 1-2, 456 (1970).
- Struve B. y Huber G. , Appl. Phys. B 36, 195 (1985).
- Sugano S. Tanabe Y. y Kamikura H., Multiplets of Transitions Metals Ions in Crystals (Academic Press, New York, 1970).
- Svaasand L.O., Erksrud M., Nakken G. Y Grande A.P. , J. Crystal Growth 22, 230 (1991).
- Tam, A.C. Rev. Mod. Phys. 58, 381 (1986).
- Tanabe Y. and Sugano S. J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954),
- Thomas R.L , Pouch J.J., Wong Y.H. , Favro L.D. Kuo P.K. y Rosencwaig A. , J. Appl. Phys., 51, 1152 (1980).
- Tyndall J. , Proc. R. Soc. London, 31, 3076 (1881).

Referencias

- Ussu L. “ La Resonance Paramagnetique Electronique” Dunod, Paris (1968).
- Volk T.R. , Pryalkin V.I. y Rubinina N.M., Krasnikov V. Y Volkov V, *Ferroelectrics* 109, 354 (1990).
- Volk T.R. , Pryalkin V.I. y Rubinina N.M., *Opt. Lett.* 15, 996, (1990).
- Volk T.R. , Rubinina N.M. y Wohlecke, J. *Opt. Soc. Am. B.* 11, 1681 (1994).
- Volk T.R. , Wohlecke, J, Rubinina N.M. , Razumovski N.V., Jermann F. Fischer C. Y Bower R., *Appl. Phys.A*, 60, 217 (1995).
- Volk T.R. y Rubinina N.M., *Ferroelectrics Lett.* 14, 37(1992).
- Walling J.C. *Tunable laser* editado por L.F. Mollinauer y J.C. White, Springer Verlag, 1987).
- Watanabe Y., Sota T., Suzuki K., Iyi N., Kitamura K y Kimura S., *J. Phys. Cond. Matt* 7, 3627 (1995).
- Weber M.J., *Phys. Rev. B* 8, 54 (1973).
- Whitman R.L. y Korpel A. , *Appl. Opt.* 8, 1567 (1969).
- Wilkinson A.P. y Cheetham A.K. , *J. Appl. Phys.* 74, 3080 (1993).
- Wood D.L. “ *Optical properties od Solids*” , editado por S. Nudelman y S.S. Mitra (Plenum Press, New York , 1969).
- Yamaga (1) M, Henderson B, O'Donnell K.P, Trager-Cowan C. y Mrashall A., *Appl. Phys. B* 50, 425 (1990).
- Yamaga (2) M, Henderson B, O'Donnell K.P y Yue G., *Appl. Phys. B* 51, 132 (1990).
- Yamaga M, Henderson B. y O'Donnell K.P., *J. Phys. Cond. Matter* 1, 9175 (1989).

Referencias

Yamamoto J.K. , Kitamura K, Iyi N. , Kimura S., Furukawa Y. Y Shaw H.J., Appl. Phys.. Lett. 61, 2156 (1992).

Yamamoto J.K. Sugimoto A. Y Yamagishi K., Opt. Lett. 19, 1311 (1994).

Young W.M., Feigelson R.S., Fejer M.M., Dignonnet M.J.F. y Shaw H.J., Opt. Lett, 16, 995 (1991).

Zaldo C., Agulló-López F., García J. Marcelli A. Y Mobilio S., Solid State Commun. 71, 243 (1989).

Zotov N. Boysen H., Frey F., Metzger T. Y Born E., J. Phys. Chem. Solids 55, 145 (1994).