



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ESTUDIO FOTOACÚSTICO Y ÓPTICO DE
LiNbO₃: Nd³⁺:MgO MONOCRISTALINO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. ROSA MARÍA QUISPE SICCHA

Director de Tesis: Dr. Mayo Villagrán Muñoz



México, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis inolvidables Abuelitos: Luis y Paulita

A mis amados y adorables Padres: Luis y Magdalena

A mis entrañables Hermanos: Manuel, Fernando, Carlos y Elvira

A mi Familia

*“Gracias por estar siempre conmigo compartiendo momentos difíciles y
gratos junto a mi”*

“El que no posee el don de maravillarse ni de entusiasmarse más le valdría estar muerto, porque sus ojos están cerrados.”

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar mi mayor gratitud a la máxima casa de estudios que es la *Universidad Nacional Autónoma de México* que me permitió formarme como doctora.

A mi asesor, el *Dr. Mayo Villagrán Muniz* por su apoyo, sus valiosas recomendaciones, su paciencia, su enseñanza y por ser un amigo más que un asesor.

A los miembros de mi comité tutorial, *Dr. Manuel Hernández Alcántara* y *Dr. Manuel Sániger Blesa*, por todo el apoyo, sus sugerencias, sus comentarios y la supervisión durante el desarrollo de esta tesis.

A los profesores: *Dr. Héctor Murrieta* y *Dr. Manuel Hernández* por brindarme conocimiento en sus clases, sus atinados consejos y disponibilidad para comentar y discutir resultados, por proporcionarme parte de las muestras de trabajo, por toda su dedicación, amistad y por su admirable sentido del humor, les doy las gracias infinitamente.

Al *Dr. Enrique Camarillo* por apoyarme en algunas dificultades del laboratorio, proporcionarme parte de las muestras de trabajo y por su amistad.

Al *Dr. Daniel Jaque* por asesorarme durante mi estancia en la Universidad Autónoma de Madrid, por sus consejos, su enseñanza en cuanto al manejo de los equipos del laboratorio, su incansable energía en el trabajo y su gran sentido del humor.

Al *Dr. José García Solé* por sus comentarios, sugerencias, su paciencia en discutir resultados y sobre todo por brindarme su gran amistad.

Al *Dr. Paco Jaque* por sus consejos, su gran sentido del humor y su amistad, que hacía que el trabajo sea más ameno durante mi estancia en la UAM.

A los profesores: *Dr. José García Solé*, *Dra. Luisa Bauzá* y el *Dr. Daniel Jaque*, a todos ustedes les agradezco infinitamente por haberme permitido trabajar en el laboratorio de Espectroscopia Láser y haberme proporcionado parte de las muestras de trabajo. Por haber sido invitada a participar en la organización de los jóvenes del congreso que ustedes organizaban “16 International Conference on Dynamical Processes in Excited State of Solids-DPC-07”, Segovia-España, fue una gran experiencia y aprendizaje.

Como olvidarme del grupo *GIEL* en la UAM que estaban siempre dispuestos ha auxiliarme en el laboratorio y por su gran amistad dentro y fuera de la universidad. *Pablo Aguilar* muchas gracias por tu paciencia y dedicación en la enseñanza del manejo del equipo de fotoluminiscencia, *Airán Ródenas* gracias por ayudarme en las medidas de micro-Raman, *Emma Martín* gracias por brindarme tu ayuda en el pulido de muestras y *Antonio Benayas* gracias por estar siempre dispuesto ha ayudarme y por tu gran sentido del humor, no cambies. A todos ustedes muchas gracias por su gran amistad que me hizo sentirme en casa.

También tengo que agradecer a *Marta, Eugenio, Jorge y Pablo*, que junto con el grupo *GIEL* hicieron más fácil mi estancia en la UAM, por compartir momentos agradables en las comidas, el café, salidas...muchas gracias chicos.

A mis sinodales: *Dr. Héctor Murrieta Sánchez, Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dra. Margarita Navarrete Montesinos, Dr. José Chávez Carvayar y Dr. Augusto García Valenzuela* por su tiempo, sus observaciones y sus sugerencias durante la revisión de tesis.

Al *Centro de Ciencias Aplicadas de Desarrollo Tecnológico (CCADET)*, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de tesis en sus instalaciones.

Al *Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales*, por la formación recibida

Al *Centro Latinoamericano de Física (CLAF)* con sede en Río de Janeiro-Brasil por otorgarme una beca mediante el programa de doctorado cooperativo financiado por el Centro Internacional para Física Teórica "*Abdus Salam*" (ICTP) de Trieste-Italia.

A la *dirección General de Estudios de Posgrado (DGEPE)* de la UNAM, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al *Dr. José Luis Maldonado*, por abrirme las puertas del laboratorio en el Centro de Investigación de Óptica, CIO-León, para utilizar el MOPO como fuente de excitación para las muestras utilizadas en este trabajo.

A la *Dra. Margarita Navarrete*, por proporcionarme un transductor de 5 MHz para monitorear las señales fotoacústicas que fue parte importante de mi trabajo de tesis y por su disponibilidad en discutir resultados del trabajo de tesis.

Al *Dr. Roberto Sato* por las medidas micro-Raman, sus sugerencias y por su amistad.

A la *Dra. Elsi Mejía* por ser en parte culpable de que haya venido a estudiar mi posgrado en la UNAM, por sus consejos, su asesoramiento en el trabajo de tesis y por su amistad.

Agradezco a mis amigos y compañeros quienes han compartido conmigo parte del camino recorrido hasta llegar a este momento: *Argelia* (gran amiga en todo sentido), *Ruben, Abdou, Fabian, Citlali* y *Carlos*. De manera muy especial a Abdellah Benami por tener la paciencia de escucharme, sus ideas, sus atinados consejos y por su gran cariño.

A *todos mis amigos en Perú*, especialmente a *Miguel Asmad* y *Sonia Rojas*, muchas gracias por creer siempre en mí y por sus buenos deseos durante mis estudios de doctorado.

Al *Dr. TupaK García* por sus consejos, ideas, bromas y su gran amistad. A la *Dra. Rosalba Castañeda* por su amabilidad, consejos y amistad. A la *Dra. Citlali Aké* por su paciencia al escuchar y sus buenos deseos. Muchas gracias a todo el grupo del *Laboratorio de Fotofísica*, por sus comentarios, ideas, discusiones, bromas y por compartir momentos gratos durante la reunión de la comida.

A *todos mis amigos de México* por la gran amistad que me proporcionaron durante mis estudios de doctorado, no los menciono por nombre porque no quiero olvidar a ninguno, ustedes saben de quienes hablo, muchas gracias por compartir momentos tan agradables con todos ustedes. De manera muy especial agradezco al *Dr. Epifanio Cruz*, por ser un gran amigo en los buenos y malos momentos desde que llegue a México.

A *Gris, Lilia* y *Esther* por su apoyo con todos los trámites del posgrado.

Al *Ing. Héctor del Castillo* y al *Sr. Ignacio Camarillo* por proporcionarme la muestra $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5 mol %) y al *Dr. Eugenio Cantelar* por la muestra $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ (0.2 mol %, 6 mol %)

A los esposos *Sr. Ángel Moschella* y la Sra. *Milenka Miloslavich* les agradezco infinitamente por acogerme en su casa desde el momento que arribe a México y a la *Srta. Josefina Márquez* por su amistad, paciencia y confianza durante la convivencia en la casa.

Al *Dr. Crescencio García* por sus consejos, sus grandes ideas, amabilidad, amistad y por respaldarme en terminar el doctorado para poder seguir con un posdoctorado.

ÍNDICE

	Páginas
Dedicatoria	
Frases célebres	
Agradecimientos	
Índice	i
Resumen	iii
Abstract	iv
Introducción	v
CAPÍTULO I. FOTOACÚSTICA	
1.1. Modelos que explican el fenómeno fotoacústico	2
1.2. Generación y detección de la señal fotoacústica	3
1.3. Fotoacústica pulsada (optoacústica)	5
1.4. Detección de la señal fotoacústica mediante el modelo de Patel y Tam	6
1.4.1. Caso de absorción débil y haz láser de radio pequeño (enfocado)	7
1.4.2. Caso de absorción débil y haz láser de radio expandido	10
1.5. La señal fotoacústica en los procesos de desexcitación	12
Referencias	15
CAPÍTULO II. NIOBATO DE LITIO	
2.1. Historia del niobato de litio	18
2.1.1. Obtención del niobato de litio	19
2.2. Estructura del niobato de litio	21
2.3. Borde de absorción y estequiometría del cristal	25
2.4. Defectos en el niobato de litio	26
2.4.1. Defectos intrínsecos	26
2.4.2. Defectos extrínsecos	26
2.5. El ion Nd^{3+} en el LiNbO_3 y $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$	27
2.5.1. Iones de tierras raras en el LiNbO_3	27
2.5.2. Multicentros ópticos	27
2.6. Influencia del ion Mg^{2+} en el LiNbO_3	28
Referencias	29
CAPÍTULO III. MUESTRAS Y ARREGLOS EXPERIMENTALES	
3.1. Muestras	34
3.2. Absorción óptica	35
3.3. Luminiscencia	37
3.3.1. Espectros de emisión y excitación	38
3.4. Fotoacústica pulsada	39

3.5. Micro-Raman	41
Referencias	44

CAPÍTULO IV. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DISCUSIÓN

4.1. Espectros de absorción óptica de LiNbO ₃ dopado con iones de Nd ³⁺ y Mg ²⁺	46
4.1.1. Borde de absorción	46
4.1.2. Espectros de absorción del ion Nd y Nd-Mg dentro del LiNbO ₃	47
4.2. Espectros de luminiscencia de LiNbO ₃ dopado con iones de Nd ³⁺ y Mg ²⁺	51
4.2.1. Espectros de fotoluminiscencia	51
4.2.2. Centros de Nd ³⁺ inducidos por el co-dopaje de iones Mg ²⁺ en el LiNbO ₃ :Nd ³⁺	53
4.3. El efecto de dopar iones Nd y Mg sobre el espectro micro-Raman del monocristal LiNbO ₃	55
Referencias	63

CAPÍTULO V. RESULTADOS DE FOTOACÚSTICA Y DISCUSIÓN

5.1. Respuesta fotoacústicas en muestras excitadas en sitios de Nd (875 y 888 nm)	66
5.2. Respuesta fotoacústica en muestras excitadas en sitios de Nd-Mg (880 y 884)	72

CONCLUSIONES 80

APÉNDICE A. Respuesta fotoacústica en muestras excitadas en el borde de absorción del monocristal LiNbO₃:Nd:Mg (355 nm).

RESUMEN

En esta tesis se presenta el estudio de los procesos físicos producidos en muestras por efecto del dopaje y co-dopaje de las impurezas Nd^{3+} y Mg^{2+} dentro del monocristal LiNbO_3 (NL), los resultados son fotoacústico y óptico. Las señales fotoacústicas son producidas por pulsos láser aplicados sobre una muestra y ellas son adquiridas por un sensor piezoeléctrico con banda de resonancia a 5 MHz. Del análisis de estas señales se obtiene la información sobre la competencia de sitios de los iones de impureza (Nd y Mg) en la matriz NL. La ventaja comparativa de la técnica fotoacústica es presentada y demostrada, esto para algunos procesos que anteriormente solo habían sido estudiadas por otras técnicas experimentales; éste es el caso de los estudios de: el mecanismo de incorporación de los iones Nd^{3+} y Mg^{2+} dentro del monocristal LiNbO_3 y el comportamiento vibracional de las impurezas Nd^{3+} y Mg^{2+} en su ambiente cristalino.

La señal fotoacústica es detectada como una consecuencia de los procesos no radiativos que se realizan después de la excitación de la banda de baja energía de los iones Nd^{3+} y a la vez perturbados por iones Mg^{2+} . Las señales fotoacústicas son generadas por pulsos láser de ~ 7 ns a 355 nm (borde de absorción), 875 nm y 888 nm (excitando sitios de Nd), 880 nm y 884 nm (excitando sitios de Nd-Mg). Con el presente estudio se logra verificar que el efecto de las variaciones de amplitud y desplazamiento de frecuencia de las bandas, observado mediante la transformada rápida de Fourier (FFT), se debe a la competencia de sitios de los iones dopantes en la matriz LiNbO_3 , según la cantidad de incorporación de impurezas. Esto es una característica que ahora podemos confirmar como cierta.

Gracias al estudio previo de la espectroscopía óptica (absorción óptica, fotoluminiscencia, excitación y micro-Raman) y fotoacústica, se obtuvo un análisis más completo y detallado acerca de las impurezas Nd y Mg en el LiNbO_3 . Por absorción óptica identificamos el borde de absorción y los niveles de energía de las muestras NL, NL:Nd y NL:Nd:Mg variando las concentraciones de Nd y Mg. Mediante las bandas de excitación (absorción) se logró observar los sitios de Nd y Nd perturbados por Mg y por micro-Raman se obtuvo los modos vibracionales en dos direcciones de las muestras (X e Y). En los espectros de frecuencia obtenidos en las longitudes de onda del borde de absorción, sitios de Nd y sitios de Nd-Mg, se observó el proceso de incorporación y la competencia de sitios de los iones impureza Nd, Mg y (Nd + Mg) en la red distorsionada NL, en cada longitud de onda para su comparación.

ABSTRACT

A photoacoustic and optic study of physic processes produced in samples by effect of doping and co-doping of the impurities Nd^{3+} and Mg^{2+} within of the LiNbO_3 (LN) single-crystal is presented in this thesis. The photoacoustic signals are produced by laser pulses applied on a sample and then registered by a piezoelectric sensor of 5 MHz bandwidth. From the analysis of these signals is obtained the information of the competition for sites of impurity ions Nd and Mg in the host LN. The comparative advantage of the photoacoustic technique is presented and demonstrated for some physic of processes studied via other experiment of techniques. This such as: the incorporation mechanism of the Nd^{3+} and Mg^{2+} ions within the LiNbO_3 single-crystal and the vibrational behavior of the Nd^{3+} and Mg^{2+} impurities in the crystalline environment.

The photoacoustic signal is registered as a consequence of the non-radiative processes that take place after the excitation of the low energy band of the Nd^{3+} ions and then perturbed by the Mg^{2+} . The photoacoustic signals are excited by laser pulses of ~ 7 ns time-width at 355 nm (absorption edge), 875 nm and 888 nm (exciting Nd sites), 880 nm and 884 nm (exciting Nd-Mg sites). The effects of the variations of the amplitude and bands frequency shift are obtained by the Fast-Fourier transforme (FFT). This is due to the sites competition of the doping-ions in the LN host with the amount of impurities are incorporated.

Thanks to these studies of the optical spectroscopy (optical absorption, photoluminescence, excitation and micro-Raman) and photoacoustic, it was possible to obtain a more comprehensive and detailed study on the Nd and Mg impurities effect in LN. I have identified by optical absorption the absorption edge and energy levels of the samples LN, NL:Nd and LN:Nd:Mg, by varying the concentrations of Nd and Mg. Through the excitation band (absorption) was observed the Nd sites and Nd sites perturbed by Mg. While the vibration modes were obtained by micro-Raman in two directions of the samples (X and Y). In the frequency spectra, obtained in the wavelength of the absorption edge, for Nd-sites and Nd-Mg sites is observed the mechanism of incorporation and the competition sites of the Nd, Mg and (Nd + Mg) impurity in the LN distorted lattice. This observed for each wavelength used for the comparison.

INTRODUCCIÓN

El niobato de litio (LiNbO_3 , NL) es un cristal que se obtiene en el laboratorio y no se sabe que exista en la naturaleza. Desde 1965 cuando Ballman [1] reportó el crecimiento exitoso del monocristal por la técnica de Czochralski, a partir de entonces ha sido uno de los materiales más estudiados; se han publicado desde 1989 a la fecha mas de mil artículos de investigación. El NL tiene excelentes propiedades piezoeléctricas y elásticas, es especialmente útil como un material opto-electrónico y opto-acústico, tiene numerosas aplicaciones en óptica integrada, como material de almacenamiento de datos, en la amplificación de luz coherente, en moduladores de fase, etc. [2].

La idea de utilizar cristales no lineales como matrices para láseres de estado sólido fue propuesta por Jonhson y Ballman a finales de los sesenta [3]. Naturalmente desde entonces el Niobato de Litio se apuntaba como matriz prometedora, dadas sus excelentes propiedades no lineales que permitían desarrollar láseres de estado sólido con la posibilidad de incorporar varias funciones adicionales (tales como autodoblado en frecuencia, autoconmutación Q, entre otras) en la propia matriz láser.

Sin embargo, no es sino hasta los años ochenta cuando se reactivó el interés en el LiNbO_3 como matriz láser. Las razones hay que buscarlas en el propio desarrollo de la óptica integrada y sobre todo en los experimentos de Bryan en 1984 [4], demostrando que el daño óptico que se produce en el LiNbO_3 como consecuencia del efecto fotorefractivo, disminuía notablemente al incorporar alrededor de un 5 % de Mg durante su crecimiento.

En 1986, Fan y colaboradores [5] demuestran, por primera vez, acción láser en régimen continuo en monocristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ activados con iones de Nd^{3+} , y consiguen también autodoblado en frecuencia y autoconmutación. Desde entonces el interés en el estudio de la espectroscopía del ion Nd y de otros iones trivalentes de tierras raras en Niobato de Litio ha aumentado notablemente.

La interacción de la radiación con la materia ha generado diversos métodos y técnicas para su entendimiento. El efecto fotoacústico es uno de ellos y fue descubierto por Alexander Graham Bell a fines del siglo XIX [6]. El efecto focotoacústico se define como la generación de ondas acústicas en un medio que absorbe radiación modulada o pulsada. Si se hace incidir sobre un cierto medio, radiación de una determinada energía, éste absorberá una parte de esa radiación produciendo una excitación de los átomos o

moléculas que la componen, los que son llevados de su estado fundamental a un estado de mayor energía (absorción). Estas especies excitadas decaerán al cabo de un cierto tiempo por medio de procesos radiativos y no radiativos (desexcitación).

Los mecanismos no radiativos de desactivación que no dan lugar a reacciones químicas, generan, en última instancia calor, en la región localizada que ha sido excitada por la radiación incidente. Si la excitación tiene un carácter intermitente o periódico, este calor producirá variaciones de densidad en el medio, originando así, ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, que se propagan fuera de la fuente y que pueden ser detectadas mediante un transductor adecuado.

En los últimos años se han desarrollado muchas aplicaciones con el método fotoacústico entre ellas están: espectroscopía fotoacústica, monitoreo de procesos de desexcitación, procesos de disolución térmica de la fase *Suzuki*, estudio de propiedades físicas como velocidad de sonido, elasticidad, velocidad de flujo, calor específico, difusividad térmica, etc. [7-11]. Por lo tanto, la técnica fotoacústica se ha convertido en una herramienta muy útil, por su practicidad y por ser una técnica no destructiva cuando se trabaja en el régimen termoelástico.

El efecto fotoacústico utilizado en la presente tesis se refiere a la generación de ondas acústicas mediante pulsos láser, detectados con un sensor piezoeléctrico de 5 MHz, esta técnica fotoacústica es conocida como fotoacústica pulsada u optoacústica.

El objetivo de esta tesis es, el estudio de la competencia de sitios y su mecanismo de incorporación de los iones dopantes Nd^{3+} y Mg^{2+} dentro del monocristal LiNbO_3 a diferentes concentraciones, mediante la técnica de fotoacústica pulsada, que detecta los procesos no radiativos. Esto se complementa con estudios de espectroscopia óptica: absorción óptica, fotoluminiscencia, excitación y micro-Raman, en donde los procesos radiativos, también nos darán información acerca del mecanismo de incorporación de estos iones dopantes y así tener una caracterización más completa del material y puntualizar sus futuras aplicaciones.

Para observar las vibraciones fonónicas de las impurezas Nd^{3+} y Mg^{2+} con su entorno octaédrico se obtuvo la transformada rápida de Fourier (FFT) de las señales fotoacústicas, con la finalidad de relacionar los desplazamientos de frecuencia, intensidad y forma de banda.

Para complementar el método fotoacústico se realizaron experimentos de espectroscopía óptica: como absorción óptica, fotoluminiscencia, excitación y micro-Raman y tener un estudio más completo de las muestras en estudio.

Como en esta tesis se trabajó con los monocristales Niobato de Litio, mediante la técnica de fotoacústica pulsada y las técnicas de espectroscopía óptica, se requiere de un cierto conocimiento teórico de los materiales y fenómenos a estudiar, pero principalmente se necesita dar una introducción detallada del efecto fotoacústico, que siendo sencillo no es del todo conocido. Por lo tanto, se presenta el modelo desarrollado por Patel y Tam [12], que si bien es fenomenológico, se ajusta con gran precisión a los otros modelos matemáticos mas sofisticados que han sido desarrollados.

La señales fotoacústicas y el espectro de frecuencia obtenidas en las longitudes de onda de excitación (355, 875, 880, 884 y 888 nm), permitieron observar la competencia de sitios y el mecanismo de incorporación de los iones impureza Nd y Mg a diferentes concentraciones en el NL.

Considerando todos los temas a tratar, la tesis está organizada en 5 capítulos, conclusiones y un apéndice, cada capítulo tiene su lista de referencias.

Capítulo I. Fotoacústica

Este capítulo se refiere a los fundamentos teóricos del efecto fotoacústico y su relación con los procesos de desexcitación para materiales dopados.

Capítulo II. Niobato de Litio

Se habla sobre la obtención, estructura, defectos e influencia de los iones dopantes Nd^{3+} y Mg^{2+} dentro del monocristal LiNbO_3 .

Capítulo III. Muestras y Arreglos Experimentales

En este capítulo se explica los diseños experimentales que se implementaron para cada experimento, así como los materiales y métodos utilizados.

Capítulo IV. Resultados de Espectroscopia Óptica y Discusión

Se reportan y se discuten los resultados de absorción óptica, fotoluminiscencia, excitación y micro-Raman, para el monocristal LiNbO_3 dopado a diferentes concentraciones de iones Nd^{3+} y Mg^{2+} .

Capítulo V. Resultados de Fotoacústica y Discusión

En este capítulo se reportan los resultados experimentales y discusiones obtenidos mediante el análisis de fotoacústica pulsada, para el monocristal LiNbO_3 dopado con diferentes concentraciones de iones Nd^{3+} y Mg^{2+} .

Los resultados obtenidos en los dos ámbitos (espectroscopia óptica y fotoacústica) son relacionados y discutidos.

Finalmente se presenta las conclusiones de la tesis y un apéndice.

Referencias

1. Ballman J., ***“Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique”***, J. Am. Ceram. Soc. **48**, 112 (1965)
2. Datareviews Series N° 28. ***“Properties of Lithium Niobate”***. EMIS, edited by K. K. Wong. Northstar Photonics. Inc. USA. Published by INSPEC. The Institution of Electrical Engineers. London United Kingdom (2002)
3. L. F. Jonhson y A. A. Ballman, ***“Coherent Emission from Rare Earth Ions in Electro-optic Crystals”***, J. Appl. Phys. **40**, 297 (1969)
4. Bryan D. A., Gerson R. and Tomasche H. E., ***“Increased optical damage resistance in lithium niobate”***, Appl. Phys. Lett. **44**, 847 (1984)
5. Fan T. Y., Cordova-Plaza A., Digonnet M. J. F., Byer R. L. y Shaw H. J., ***“Nd:MgO:LiNbO₃ spectroscopy and laser devices”***, J. Opt. Soc. Am. B **3**, 140 (1986)
6. Bell A.G., ***“art. XXXIV on the production and reproduction of sound by light”*** Am. J. Sci. **20**, 305 (1880)
7. R. Cabanzo, H. Peña, O. Aya-Ramirez, ***“Espectroscopía fotoacústica en fase condensada”***, Revista Colombiana de Física, **34**, N° 1 (2002)
8. M. Villagrán-Muniz, R. Castañeda-Guzman, V. Torres-Zuñiga, ***“Photoacoustic effect applied to Sound Speed Measurement”***, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie-The International Society for Optical Engineering, USA, Vol. **4588**, 586 (2002).
9. S. J. Pérez Ruiíz, S. Alcántara Iniesta, P. R. Hernández and R. Castañeda-Guzmán, ***“Sound speed resolved by photoacoustic technique”***, Revista Mexicana de Física, **53** (3), 213-217 (2007)
10. E. V. Mejía-Uriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A., H. Murrieta S. and M. Navarrete, ***“Studies of the termal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu²⁺ ion in KBr single crystals by analysis of photoacoustic signals”***, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6889 (2003)
11. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. M. Saniger Blesa, S. J. Pérez Ruiz, O. Pérez-Martínez, ***“Photoacoustic analysis of the ferroelectric ceramics specific heat”***, Appl. Phys. Lett. Vol. **77** (19), 3087 (2000)
12. C. K. N. Patel and A. C. Tam, ***“Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter”***, Reviews of Modern Physics, **53** (3), 517 (1981)

CAPÍTULO I

FOTOACÚSTICA

1.1. Modelos que explican el fenómeno fotoacústico

1.2. Generación y detección de la señal fotoacústica

1.3. Fotoacústica pulsada (optoacústica)

1.4. Detección de la señal fotoacústica mediante el modelo fenomenológico de Patel y Tam

1.4.1. Caso de absorción débil y haz láser de radio pequeño (enfocado)

1.4.2. Caso de absorción débil y haz láser de radio expandido

1.5. La señal fotoacústica en los procesos de desexcitación

Referencias

FOTOACÚSTICA

En 1880, A. G. Bell [1] descubrió el efecto fotoacústico cuando observó que al incidir luz de sol intermitente sobre un material absorbente, se producía un sonido audible. La fotoacústica puede ser definida como la generación de ondas acústicas en un medio que absorbe radiación en forma modulada o pulsada.

Las diferentes técnicas utilizadas para el estudio de la interacción de la luz con la materia proporcionan información de la muestra y sus propiedades cuando son sometidas a cambios en las variables termodinámicas, alguna de estas técnicas son destructivas, lo cual es una gran desventaja, cosa contraria sucede con la técnica fotoacústica cuando se trabaja en el régimen termoelástico^a. Además, la fotoacústica dada la practicidad en su implementación y la gran información que puede obtenerse de la muestra, se ha convertido en una herramienta poderosa para el estudio de diferentes procesos en la materia condensada.

Se hace una introducción a los modelos que explican el fenómeno fotoacústico y la detección de las señales fotoacústicas propuesto por el modelo fenomenológico de Patel y Tam [2], así como Tam [3] mediante las ecuaciones matemáticas, explica las diferentes aplicaciones que se tiene en fotoacústica, una de ellas corresponde en explicar los procesos de desexcitación para cristales. En esta tesis se trabaja con cristales de LiNbO_3 dopados con impurezas de Nd y Mg por eso es importante conocer estos modelos que siguen siendo aplicables y actuales pese a su generalidad.

1.1. MODELOS QUE EXPLICAN EL FENÓMENO FOTOACÚSTICO.

La historia de los modelos que describen la generación de ultrasonido con láser se dividen en tres generaciones, la primera parte es el *análisis unidimensional* conducido por White [4] y Ready [5]. Sin embargo, este modelo de la primera generación falla en predecir la onda de deformación y de superficie generado por pulsos láser; mas tarde se obtuvo la segunda generación, modelo de *fente puntual*, iniciado por Scruby [6] y mas adelante Rose [7] da una base matemática rigurosa. Scruby identificó que en el régimen termoelástico la región calentada por el láser actúa como un centro superficial de expansión.

^aPulsos láser de baja energía que no producen desprendimiento del material (ablación).

La discrepancia entre estos modelos motivó una tercera generación dada por McDonald [8] y Spicer [9], incluye la difusión térmica, el espacio finito y la forma temporal del pulso láser.

Sanderson y colaboradores [10] da dos fundamentos que explican la generación de ondas elásticas en sólidos: fotoacústica convencional con luz modulada y fotoacústica pulsada con luz pulsada.

Fundamento 1. Para tiempos largos de aplicación de energía (ms) sobre la superficie de una material absorbente, la respuesta de propagación del calor es más lento que la respuesta mecánica, es decir, el material tiene tiempo de expandirse y contraerse sincrónicamente. Esta expansión-contracción produce un estado de esfuerzos que ha su vez generan desplazamientos, y estos pueden ser detectados ya sea con micrófono o un PZT de baja frecuencia.

Fundamento 2. Para tiempos cortos de aplicación de energía (ns), la respuesta térmica del material es más rápida que la respuesta mecánica, es decir el tiempo en que ocurre la expansión térmica del material no esta en equilibrio con la propagación de calor, para balancear este exceso de energía se emiten las ondas ultrasónicas, de acuerdo a la segunda ley de Newton, $F = ma$. Estas aceleraciones son la fuente de las ondas elásticas en movimiento hacia delante que detectamos con piezoeléctricos o sensores de película. En esta tesis se emplea el segundo método, utilizando un PZT rápido de 5 MHz.

1.2. GENERACIÓN Y DETECCIÓN DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA

La absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a procesos radiativos (fotoluminiscencia, fotoelectricidad - reacciones químicas) y no radiativos. Entre los procesos no radiativos, la generación de ondas elásticas es un fenómeno que nos da información del material y en general se conoce como fenómeno fotoacústico.

Cuando en un medio se incide radiación de determinada energía, este puede absorber parte de la misma excitando a los átomos o moléculas que lo componen, figura 1.1. Estas especies decaen mediante distintos mecanismos. Los procesos de desactivación no radiativos (desexcitación) que no dan lugar a reacciones químicas, generan calor en la

región que ha sido excitada por la radiación incidente. Si esta excitación tiene carácter modulado o pulsado, el calor produce variaciones de densidad en el medio, originando así ondas de presión y por la tanto, ondas acústicas que se propagan fuera de la fuente y que pueden ser detectadas mediante un transductor adecuado.

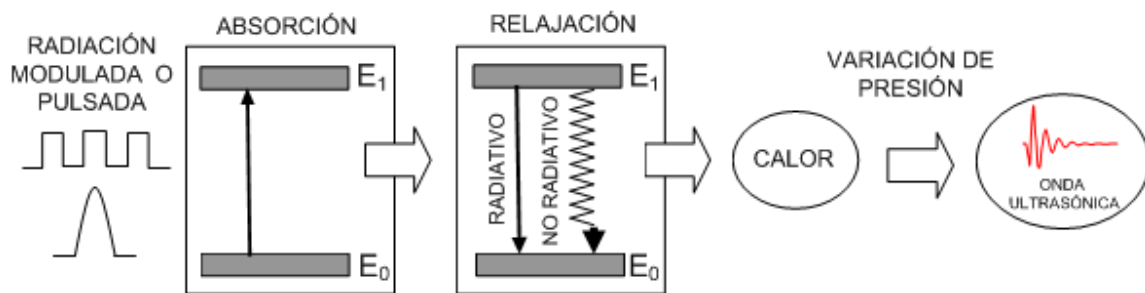


Figura 1.1. Esquema de generación del efecto fotoacústico

Cuando la excitación se realiza con láseres pulsados, la duración del pulso es generalmente en *ns* y la distancia de propagación acústica, durante el tiempo de excitación, es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra. Entonces, en muchos casos, la forma del pulso acústico es independiente de las reflexiones en los contornos y la muestra puede tratarse como de dimensión infinita, dependiendo del tamaño de la muestra que se utilice en el experimento, para muestras muy pequeñas aproximadamente el tamaño del spot del láser, no se podría considerar como una dimensión infinita.

La detección de la señal puede ser de dos tipos: directa o indirecta. **En forma indirecta**, el calor difundido por la muestra es absorbido por un medio gaseoso adyacente a la misma, generándose ondas acústicas en dicho gas, que se propagan hasta el detector, el cual es por lo general en estos casos, un micrófono convencional. **En la detección directa**, el detector se encuentra en contacto con la muestra, sin ninguna interfase adicional. Por lo general se emplean detectores piezoeléctricos o películas de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes. La detección directa es la que se implementó en los experimentos realizados en la presente tesis.

En la utilización de luz láser para la caracterización de materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: el régimen de ablación y el régimen termoelástico.

En el *régimen de ablación*, se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de energía es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento desde el material removido del sólido. En este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada y se genera plasma.

En el *régimen termoelástico*, no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia, la fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas bipolares paralelas a la superficie [3]. Los experimentos realizados, se trabajaron en este régimen.

1.3. FOTOACÚSTICA PULSADA (OPTOACÚSTICA)

Los principales mecanismos que se producen en una muestra al aumentar la energía incidente se encuentran esquematizados en la fig. 1.2, de acuerdo con su eficiencia [3], definida como $\eta = \text{energía acústica generada} / \text{energía luminosa absorbida}$. En orden creciente, se puede mencionar, la electrostricción, la expansión térmica del medio, la producción de reacciones fotoquímicas, las transiciones de fase, ruptura dieléctrica y generación de plasmas

El proceso de electrostricción es el más débil de estos mecanismos y tiene su origen en la polarizabilidad eléctrica de las moléculas. Estas tienden a moverse fuera, o hacia las regiones de campo radiante mayor, de acuerdo a si la polarizabilidad es negativa o positiva. Este movimiento molecular produce una variación en la densidad del medio que genera efectos fotoacústicos y fotorefractivos.

La electrostricción, junto con la expansión térmica, poseen eficiencia del orden de 10^{-12} y 10^{-8} respectivamente, mientras que, en el caso de ruptura dieléctrica η puede alcanzar valores del 30% [11].

Por razones prácticas, en especial su efecto no destructivo, el proceso más común de generación de ondas acústicas es la expansión térmica, de modo que en el análisis teórico que se presenta, se tendrá en cuenta este proceso. El desarrollo completo del análisis teórico esta propuesta por Patel y Tam [2, 3], y por trabajos afines desarrollados en las tesis [12-14], por lo que en este trabajo se presenta parte del análisis teórico que corresponde a los resultados de esta tesis.

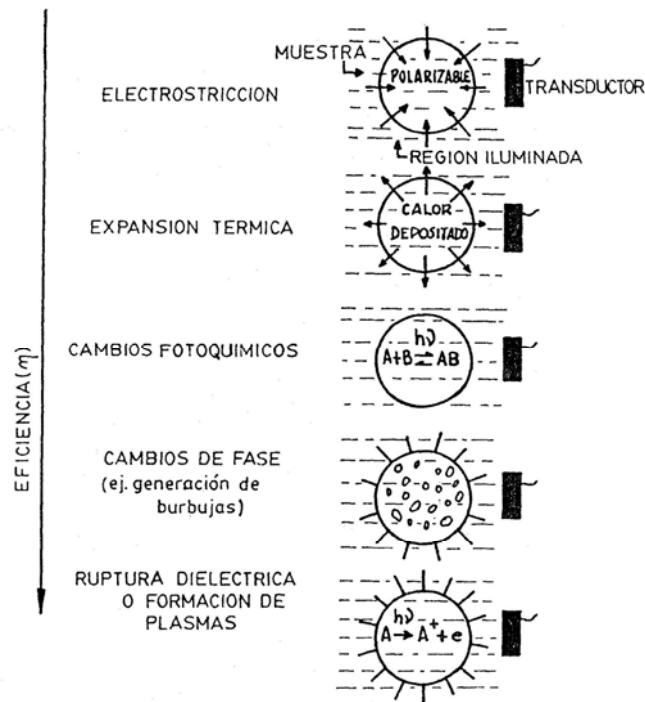


Figura 1.2. Algunos mecanismos comunes de generación directa de señales fotoacústicas en función de su eficiencia

El uso de láseres pulsados de unos cuantos nanosegundos de ancho temporal como fuentes de luz y los sensores piezoeléctricos, han logrado un gran avance en la técnica fotoacústica en medios condensados, por su gran sensibilidad y la optimización de alta relación señal/ruido propia de la técnica. En estas condiciones es evidente la necesidad de un buen acoplamiento acústico entre la muestra y el detector; se puede evitar el calentamiento de la muestra (lo que permite trabajar con pequeños volúmenes de material), de suerte que se minimizan efectos de expansión térmica. El ruido generado es normalmente muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia.

1.4. DETECCIÓN DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA MEDIANTE EL MODELO FENOMENOLÓGICO DE PATEL Y TAM

Existen numerosos trabajos que tratan el problema de la generación de ondas acústicas en un medio, originadas por la absorción de un haz de luz que varía en el tiempo. En el trabajo de Patel y Tam [2, 3] puede encontrarse una lista de referencias adecuadas. Un tratamiento muy conveniente, para el caso en que las muestras tiene una absorción óptica

baja (muy transparente) y el pulso de excitación es suficientemente corto como para despreciar la difusión térmica, fue desarrollado en diversos trabajos [2,3, 15-18]. En lo que sigue, se tratará esta línea de análisis resumiéndose sus principales conclusiones. Para ello se hará referencia a la figura 1.3, que representa a la zona excitada como un cilindro homogéneo, donde τ_L y E son el ancho del pulso y la energía del láser y r es la distancia al punto de observación.

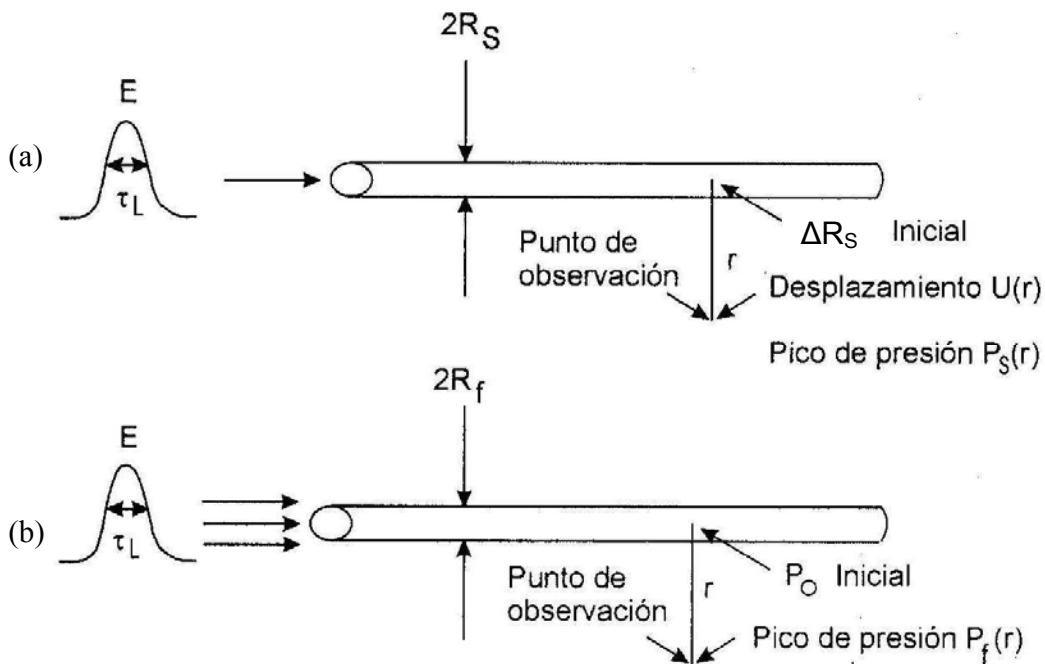


Figura 1.3. Zona excitada por el pulso láser para un medio débilmente absorbente e infinito. a) Radio del haz del laser, R_s , menor que $v_a \tau_L$ b) radio del haz, R_f , mayor que $v_a \tau_L$.

1.4.1. Caso de absorción débil y haz láser de radio pequeño (enfocado) [2, 3]

El parámetro clave en este análisis es la conversión rápida en calor de la energía absorbida, por medio de procesos de desactivación no radiativos. En los desarrollos que siguen supondremos que en el tiempo de duración del pulso τ_L es mucho mayor que el tiempo de relajación no radiativo τ_{NR} y que el tiempo τ_a que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado por el láser (tiempo de tránsito).

$$\tau_L \gg \tau_{NR} \tag{1.1}$$

$$\tau_L \gg \left[\frac{2R_s}{v_a} \right] = \tau_a \quad (1.2)$$

Donde v_a es la velocidad del sonido en el medio. Estas suposiciones son válidas, por ejemplo, en el caso de aplicaciones en líquidos, donde la fuente de excitación es un láser y el haz no se encuentra muy enfocado. Valores típicos en estos casos son $\tau_L \approx 1 - 2 \mu\text{s}$; $v_a \approx 1.10^3 \text{ m/s}$ y $R_s \approx 1 \text{ mm}$. Se supondrá, además, que τ_L es mucho mas ancho que el tiempo de la respuesta del transductor piezoeléctrico:

$$\tau_L \gg \tau_{\text{PZT}} \quad (1.3)$$

Llamado E_0 a la energía por pulso, la energía absorbida por el medio que tiene una absorbancia decadica A será:

$$E_{\text{abs}} = E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.4)$$

Llamando δ a la eficiencia de los procesos no radiativos, la energía involucrada en la desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.5)$$

Para la mayoría de los materiales, puede suponerse que la longitud de difusión térmica es despreciable comparada con las dimensiones de la región excitada. Por ejemplo, para un laser de $\tau_L < 1 \mu\text{s}$, la longitud de difusión típica es $\approx 10^{-4} \text{ cm}$ en este intervalo de tiempo, mientras que el diámetro de la zona excitada es del orden de 10^{-2} cm . En este caso, el aumento de temperatura, ΔT , en la zona irradiada puede calcularse en función del calor específico a presión constante, c_p , como:

$$E_T = \rho v_1 c_p \Delta T \quad (1.6)$$

Donde $v_1 = \pi R^2 l$ es el volumen de la fuente y ρ es la densidad del medio; reemplazando en (1.5) y despejando ΔT obtenemos:

$$\Delta T = \left[\frac{\delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\rho v_1 c_p} \right] \quad (1.7)$$

Si suponemos ahora una expansión adiabática e isobárica, el nuevo volumen de la región iluminada corresponderá a un incremento en el radio de la zona, ΔR , dado por:

$$\pi (R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta v_1 \Delta T \quad (1.8)$$

Donde β es el coeficiente de expansión volumétrica.

Un aspecto importante a discutir [3] es que R no es, como parecería, el radio de la zona iluminada, R_s , debido a que las ecuaciones (1.7) y (1.8) son válidas después de que actuó el pulso láser, cuando el medio activo se encuentra ya expandido a un radio:

$$R = v_a \tau_L \quad (1.9)$$

Aceptando que $\Delta R \ll R$, lo que implica de (1.8) que:

$$\Delta R \approx \frac{1}{2} R \beta \Delta T \quad (1.10)$$

Combinando (1.7), (1.9) y (1.10) obtenemos:

$$\Delta R = \frac{\beta E_0 \delta (1 - 10^{-A})}{2 \pi \rho l v_a \tau_L c_p} \quad (1.11)$$

Esta expansión crea una onda de presión que viaja radialmente desde la fuente a la velocidad del sonido en el medio, v_a . Si r es la distancia entre el punto de observación y la fuente (figura 1.3a) y $r \ll l$, el desplazamiento $U_s(r)$ en el punto de observación variará como $r^{-1/2}$ por conservación de la energía acústica, tal como se describe en Landau y Lifschitz [19] para una onda acústica cilíndrica:

$$U_s(r) = R \left(\frac{R}{r} \right)^{1/2} = \frac{\beta E_0 \delta (1 - 10^{-A})}{2 \pi \rho l c_p (v_a \tau_L r)^{1/2}} \quad (1.12)$$

El pico de la onda de presión $P_s(r)$ en la posición r se relaciona con el desplazamiento acústico por [3]:

$$P_s(r) \approx v_a \rho U_s(r) / \tau_L \quad (1.13)$$

Sustituyendo (1.12) en (1.13) se obtiene para la amplitud de la onda de presión:

$$P_s(r) \approx \frac{\beta v_a^2 E_0 \delta (1 - 10^{-A})}{2 \pi c_p l (v_a \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \quad (1.14)$$

1.4.2. Caso de absorción débil y haz láser de radio expandido

El caso opuesto al recientemente analizado, es decir, $R_f > v_a \tau_L$ (figura 1.3b), es también simple de analizar.

En este caso, un radio grande para la zona iluminada significa que el medio no tiene tiempo de expandirse isobáricamente, inmediatamente después del pulso láser, por que se producirá un incremento de presión P_0 en la superficie del cilindro. Dado que suponemos un comportamiento elástico, P_0 , la fuerza por unidad de superficie, estará dada por la ley de Hooke: $P_0 = \kappa \Delta V / V$, donde κ es el módulo de elasticidad volumétrico, ($\kappa = \rho v_a^2$) y $\Delta V / V$ es la deformación que, de acuerdo con la ecuación (1.8) es $\Delta V / V = \beta \Delta T$. De este modo:

$$P_0 = \rho v_a^2 \beta \Delta T = \frac{v_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\pi R_f^2 c_p} \quad (1.15)$$

Nuevamente el pico de la onda acústica $P_f(r)$, corresponde a una onda cilíndrica, depende como $r^{-1/2}$ de modo que:

$$P_f(r) = P_0 (R_f / r)^{1/2} = \frac{\beta v_a^2 E_0 \delta (1 - 10^{-A})}{\pi R_f^{3/2} c_p r^{1/2}} \quad (1.16)$$

La ecuación (1.16) es básicamente la misma que la ecuación (1.14), excepto en el hecho de que el radio efectivo de la fuente, $v_a \tau_L$, en la aproximación de “haz enfocado” es reemplazado por el radio R_f en el caso de “haz expandido”.

Para el caso de una geometría fija de iluminación, algunos parámetros se hacen constantes, de modo que la ecuación (1.14) queda como:

$$P_s(r) = \frac{K' \beta v_a^{1/2} \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{c_p} \quad (1.17)$$

Y la ecuación (1.16) pasa a ser:

$$P_f(r) = \frac{K'' \beta v_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{c_p} \quad (1.18)$$

Si el medio no cambia, o los parámetros del medio no se modifican, entonces las ecuaciones (1.17) y (1.18) pueden escribirse de la forma:

$$P(r) = K''' \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.19)$$

En el caso en que se empleen transductores piezoeléctricos para la detección, la señal eléctrica generada en el cristal es proporcional a la presión $P(r)$ de forma que:

$$v_{salida} = const \times P(r) \quad (1.20)$$

Así, la señal acústica registrada está dada por:

$$PA = K \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.21)$$

Donde K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

La expresión (1.21) representa la señal fotoacústica obtenida para una eficiencia calorífica δ , una energía de excitación E_0 y una absorbancia decádica A de la muestra.

El desarrollo realizado hasta aquí contiene los parámetros más importantes para la mayoría de las aplicaciones prácticas de la técnica; sin embargo, provee muy poca información acerca de la forma del pulso fotoacústico y su dependencia temporal

En el trabajo de tesis de Bilmes [12], se desarrolló un análisis riguroso del procesos de generación de la señal acústica, mostrando que el pulso de excitación juega un rol fundamental en la forma de la señal, la que resulta directamente dependiente de la evolución temporal y la distribución espacial del mismo, así como el análisis que permite calcular la estructura general de la señal, que esta compuesta por un pulso positivo seguido de uno negativo, separados entre si por un tiempo entre picos que es del orden del tiempo de duración del pulso láser.

En este trabajo, los responsables de la forma del pulso láser que se observan en las señales acústicas, tiene que ver con la cantidad de impurezas Nd y Mg en el NL.

Como en esta tesis se trabajó con cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$, es necesario describir la señal fotoacústica en los procesos de desexcitación, propuesta por Tam [3], donde señala las transiciones radiativas y no radiativas para sus posibles aplicaciones, por ejemplo, para determinar la eficiencia cuántica.

1.5. LA SEÑAL FOTOACÚSTICA EN LOS PROCESOS DE DESEXCITACIÓN

Después de una absorción óptica en un medio, los mecanismos de desexcitación generalmente incluyen la evolución del calor. En general, varios canales de desexcitación pueden ocurrir, estos por lo general tienen una vía térmica de desexcitación en comparación con otros procesos de desexcitación como: la fotoluminiscencia, fotoquímica, fotoelectricidad o transferencia de energía. Así, para una energía, W_0 absorbida en un sistema, la energía W_c liberada como calor puede ser expresada en la forma general:

$$W_c = W_0 \left(1 - \sum_i \Phi_i f_i \right), \quad (1.22)$$

Donde Φ_i es el coeficiente de degeneración para un i -ésimo estado, el cual decae con una fracción f_i de su energía que no produce calor y una fracción $(1 - f_i)$ de su energía que produce calor. Por todo lo mencionado, la señal fotoacústica es proporcional al W_c y puede ser escrita por:

$$S = S_0 \left(1 - \sum_i \Phi_i f_i \right), \quad (1.22')$$

Donde S_0 representa la señal fotoacústica si solo se produce calor. La ecuación (1.22') puede representar muchos tipos diferentes de medidas fotoacústicas para procesos de desexcitación, como la eficiencia cuántica.

Cuando un material luminiscente es ópticamente excitado puede decaer únicamente por fluorescencia o por generación de calor, la medición absoluta de la óptica de la energía absorbida W_0 y la energía térmica generada absoluta W_c proporciona la eficiencia cuántica de fluorescencia Φ para un sistema simple de dos niveles,

$$\Phi = (W_0 - W_c) / W_0, \quad (1.23)$$

que es un caso especial de la ecuación (1.22). Así la calorimetría absoluta es una forma de obtener información sobre la eficiencia cuántica fluorescente. En la práctica un sistema luminiscente no es frecuentemente un sistema simple de dos niveles, si cruzamos inter-sistemas ocurre un estado triplete. En este caso, dos componentes de generación de calor pueden ser observables, una componente rápida debido a la relajación no radiativa del

estado excitado singlete y una componente de calor lenta debido a la relajación no radiativa del estado triplete.

Una pregunta clave en la medición de la eficiencia cuántica de fluorescencia por la ecuación (1.23) es que la energía térmica absoluta participa, sin embargo la señal fotoacústica es únicamente proporcional a la modulación del calor generado, con la constante de proporcionalidad por lo general poco conocida. La mejor manera de evitar esta dificultad es llevar a cabo la medición fotoacústica dos veces, primero la eficiencia cuántica de luminiscencia Φ_f , y en segundo lugar, la eficiencia cuántica modificada en una forma conocida. Esto proporciona dos ecuaciones con dos incógnitas, y así se puede resolver Φ_f . Como un ejemplo concreto, consideramos el diagrama de niveles de energía de la figura 1.4.

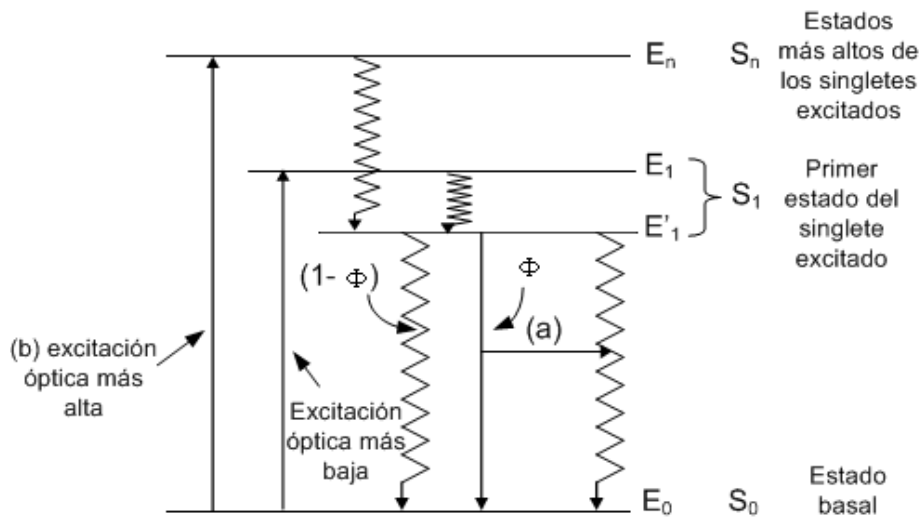


Figura 1.4. Esquema de algunos métodos para medir la eficiencia cuántica luminiscente, Φ del estado excitado del singlete más bajo:
 (a) muestra dopada; (b) por la técnica de excitación del estado más alto. Las líneas rectas indican transiciones radiativas y las líneas dentadas indican las transiciones no radiativas.

Para una excitación óptica de un estado singlete S_1 excitado con una energía E_1 , la energía calorífica W_{heat} por unidad de volumen producida por una intensidad óptica incidente I_{in} , con una duración de pulso τ , y un coeficiente de absorción α , esta dada por:

$$W_c = I_{in} \alpha \tau (E_1 - \Phi_f E'_1) \tag{1.24}$$

donde E_1' es la energía mas baja del estado excitado S_1 y la relajación de E_1 a E_1' se asume que debe ser rápida y no radiativa. Donde la señal fotoacústica (PA), es proporcional al W_c , tendremos

$$PA = KI_{in} \alpha \tau (E_1 - \Phi E_1'), \quad (1.24')$$

el cual contiene dos incógnitas: la constante de proporcionalidad K y la eficiencia cuántica luminiscente Φ_f .

Dos métodos para la evaluación de Φ_f son indicados en la figura 1.4. El primer método: (a) que consiste en dopar la muestra con la adición de pequeñas concentraciones de una molécula eficiente, así que Φ_f en la muestra dopada se convierte en cero, sin afectar otras propiedades. Por lo tanto,

$$PA' = KI_{in} \alpha \tau E_1, \quad (1.25)$$

donde PA' es la señal fotoacústica para la muestra dopada en la misma longitud de onda, y las ecuaciones (1.24') y (1.25) pueden ser resueltas para Φ_f . Este método ha sido utilizado por varios autores que se encuentran referenciados en el trabajo de Tam [3], explican la eficiencia cuántica fluorescente absoluta en vapor de benceno, sólidos, soluciones de colorante y los procesos no radiativos que afectan la dependencia de concentración del estado meta-estable en razones *quenching* del rubí en temperaturas de N_2 -líquido. Así como la eficiencia cuántica de iones Eu^{2+} en cristales $KCl_{1-x}Br_x$ [20], investigación experimental del comportamiento térmico de la fase *Susuki* del ion Eu^{2+} en cristal KBr por análisis de señales fotoacústicas [21] y la determinación experimental de la eficiencia cuántica de los niveles de emisión láser de los iones Nd^{3+} en el $LiNbO_3$, usando las medidas simultáneas de fotoacústica y luminiscencia [22].

Referencias

1. Bell A.G., "**art. XXXIV on the production and reproduction of sound by light**", J. Am. Sci. **20**, 305 (1880)
2. C. K. N. Patel and A. C. Tam, "**Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter**", Reviews of Modern Physics, **53** (3), 517 (1981)
3. Andrew C. Tam, "**Applications of photoacoustic sensing techniques**", Reviews of Modern Physics, **58** (2) (1986)
4. R. M. White, "**Generation of elastic waves by transient surface heating**", J. Appl. Phys. **34**, 3559 (1963)
5. J. F. Ready, "**Effects of high-power laser radiation**", Academic Press, London (1971)
6. C. B. Scruby, R.J. Dewhurst, D.A. Hutchins, S.B. Palmer, "**Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal**", J. Appl. Phys. **51** (12), 6210 (1980)
7. L.R.F. Rose, "**Point-source representation for laser-generated ultrasound**", J. Acoust. Soc. Am. **75** (3), 723 (1984)
8. A.F. McDonald, "**On the calculation of laser generation ultrasound pulses**", JNDE **9**, 223 (1990)
9. J.B. Spicer, "**Laser ultrasonics in finite structures, comprehensive modelling with supporting experiment**", Ph. D. dissertation, Johns Hopkins University, Baltimore (1991)
10. Terry Sanderson, Charles Ume, Jacek Jarzynski, "**Longitudinal wave generation in laser ultrasonics**", Ultrasonics **35**, 553 (1998)
11. V. S. Teslenko, "**Investigation of photoacoustic and photohydrodynamic parameters of laser breakdown in liquids**", Sov. Quantum Electron, **7**, 981 (1977)
12. Gabriel Mario Bilmes, "**Fotoacústica con láseres pulsados: Aplicación al estudio de procesos fotofísicos en cianinas empleadas en láseres de pulsos ultracortos**", tesis doctoral en la Universidad nacional de la Plata (1987)
13. Rosalba Castañeda Guzman, "**Análisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado**", tesis doctoral en la Universidad Nacional Autónoma de México (2002)
14. Elsi Violeta Mejía Uriarte, "**Estudio fotoacústico de procesos térmicos y de alta presión en la materia condensada**", tesis doctoral en la Universidad Nacional Autónoma de México (2003)
15. A.S. Bechuk, V.M. Mizin, N. Ya Salova, "**Nature of acoustic perturbations caused by laser radiation in a liquid**", Opt. Spektrosk., **44**, 158 (1978)
16. S.R.J. Brueck, H. Kidal and L.J. Bélgar, "**Photo-acoustic and photo-refractive detection of small absorptions in liquids**", Opt. Commun., **34**, 199 (1980)
17. H. M. Lai and K. Young, "**Theory of the pulsed optoacoustic technique**", J. Acoust. Soc. Am. **72** (6), 2000 (1982)
18. J.M. Heritier, "**Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection**", Opt. Commun., **44**, 267 (1983)

19. L.D. Landau and E.M Lifshitz, ***"Mecanique des fluids"***, Ediciones Mir, Moscú (1971)
20. J.A. Muñoz, R. di paolo, J.O. Tocho, F. Cussó, B. Castañeda, R. Pérez-Salas, R. Aceves and M. Barboza-Flores, ***"Luminescent quantum efficiency of Eu^{2+} ions in mixed $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ crystals"***, J. Phys.:Condens. Matter., **10**, 4113 (1993)
21. E. V. Mejía-Uriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A., H. Murrieta S. and M. Navarrete, ***"Studies of the termal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu^{2+} ion in KBr single crystals by analysis of photoacoustic signals"***, J. Phys.: Condens Matter., **15**, 6889 (2003)
22. J. A. Muñoz, J. O. Tocho and F. Cussó, ***"Experimental determination of the luminescent quantum efficiency of the laser emitting level of Nd^{3+} ions in lithium niobate"***, Europhys. Lett., **43** (2), 159 (1998).

CAPÍTULO II

NIOBATO DE LITIO

2.1. Historia del niobato de litio

2.1.1. Obtención del niobato de litio

2.2. Estructura del niobato de litio

2.3. Borde de absorción y estequiometría del cristal

2.4. Defectos del niobato de litio

2.4.1. Defectos intrínsecos

2.4.2. Defectos extrínsecos

2.5. El ión Nd^{3+} en el LiNbO_3 y en $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$

2.5.1. Iones de tierras raras en el LiNbO_3

2.5.2. Multicentros ópticos

2.6. Influencia del ión Mg^{2+} en el LiNbO_3

Referencias

NIOBATO DE LITIO

Hay un gran interés en el rol fundamental de la impureza de iones Nd^{3+} en el monocristal LiNbO_3 (NL) cuando es usado como ión-láser en la matriz; pero su operación es limitada debido al daño fotorefractivo. Sin embargo el interés en el NL se incrementó tras demostrarse que la adición de 5% o más de Mg^{2+} reduce sustancialmente el daño óptico [1-4]. Pero la adición de Mg^{2+} también influencia otros efectos. Por ejemplo, la distribución del ión Nd^{3+} dentro de diferentes sitios del cristal es afectado como un resultado del co-dopaje de Mg^{2+} [5-7].

En el trabajo de investigación se conoce [8] que los iones Nd^{3+} están ocupando muchos sitios no equivalentes en el cristal (diferente entorno local), de este modo da lugar a diferentes centros ópticos de Nd^{3+} . Sin embargo la estructura de estos centros de Nd^{3+} y su posición de red definida es aun un tema de controversia.

En este capítulo se describen aspectos relacionados con la obtención del NL, su estructura y sus defectos, estos últimos íntimamente relacionados con las condiciones iniciales de crecimiento, así como la influencia de los iones Nd^{3+} y Mg^{2+} en dicha matriz cristalina y aspectos relacionados con la simetría del entorno del ión al incorporarse en la red del NL.

2.1. HISTORIA DEL NIOBATO DE LITIO

Desde 1965 cuando Ballman [9] informó el exitoso crecimiento del monocristal NL usando el método Czochralski, comenzó un trabajo intenso con este material [10, 11]. Su estructura cristalina fue descrita por primera vez en 1928 por Zachariassen [12] y estudiada por primera vez por Mathias y Remeika en 1949 [13].

La mayoría de los experimentos básicos de propagación de ondas acústicas, modulación de luz electro-óptica, generación de segundo armónico óptico y oscilación paramétrica se realizaron entre 1965 y 1967. El aspecto del material NL en ese momento se caracterizó por las series famosas de 5 artículos de Bell por Laboratorios Nassau [14, 15] y Abrahams [16-18].

Entre 1967 y 1970 la mayor parte de los trabajos se dedicaron a mejorar la calidad del material, y hasta la fecha se sigue estudiando con impurezas Eu, Cr, Zn, Yb, Ti, Nd, Mg, etc. en composiciones congruentes y estequiométricas para diferentes aplicaciones.

2.1.1. Obtención del Niobato de Litio

El LiNbO_3 es uno de los cuatro componentes del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, cuyo diagrama de fase se muestra en la figura 2.1 [19], siendo el NL el componente más estudiado de este sistema. Un análisis químico de los cristales [20] revela que la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ en el cristal depende de la razón molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ que se coloca en el fundido [21, 22]. Cuando la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ en el cristal no es igual a la del fundido, se dice que la composición es congruente. Esto ocurre cuando se tiene un 48,38% de óxido de litio [23] en el fundido.

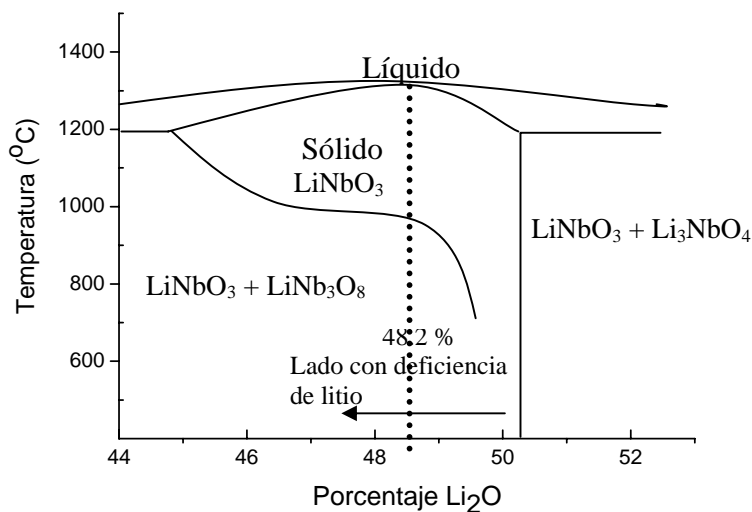


Figura. 2.1. Diagrama de fase en el régimen de existencia del LiNbO_3 .

El método más utilizado para obtener Niobato de Litio cristalino es el método de Czochralski [24] donde se funde el LiNbO_3 colocado en un crisol a la temperatura de fusión (aproximadamente 1265 °C), el crisol está hecho de platino ya que, es un material que es atacado escasamente por la disolución. En el material fundido se agrega una cierta cantidad de impurezas. Un cristal de alta calidad llamado semilla, por movimiento vertical se pone en contacto (figura 2.2a) con el baño del material fundido, posteriormente se aplica un movimiento de rotación. Una parte de la semilla se disuelve en el baño, de esa manera su superficie exterior, la cual puede tener defectos, se elimina y el contacto en la interface está "limpio". Se continúa con el movimiento de rotación de la semilla y muy lentamente se comienza a tirar hacia arriba (figura 2.2b). El cristal comienza a enfriarse y el material

fundido se adhiere, así entonces se forma un cristal con la misma orientación cristalina de la semilla.

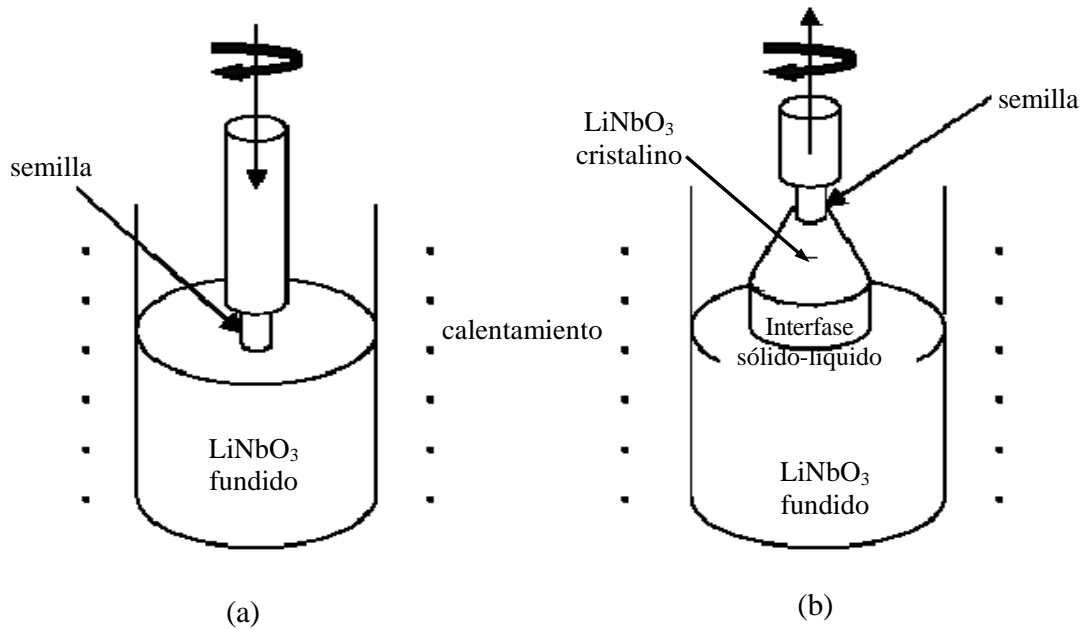


Figura 2.2. Método de Czochralski. (a) Contacto de la semilla con el material fundido. (b) Tiramiento

El control riguroso de la velocidad de tiramiento y del gradiente de temperatura en la interface superficie-baño, permite mantener constante el diámetro de la barra cristalina. Además para crecer niobato de litio, no se requiere de una atmósfera especial, el aire es casi ideal [25, 26].

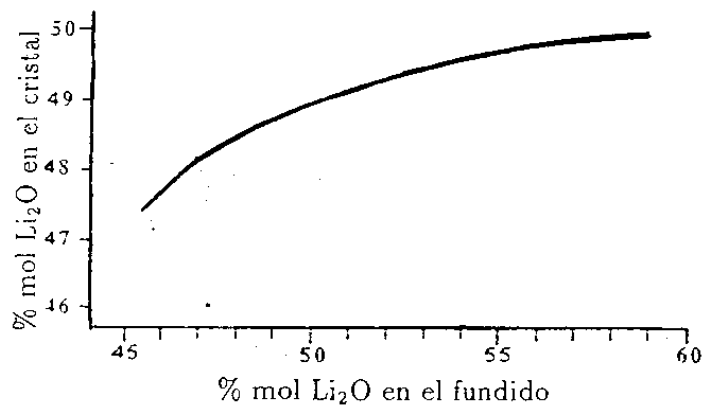


Figura 2.3. Contenido de litio en el cristal en función del contenido de Li en el fundido [23]

Pequeños cambios en la composición producen variaciones importantes en la composición del cristal. La figura 2.3 [23] muestra la relación entre contenido de litio en el fundido con el contenido de litio en el cristal. Puede observarse como los cristales presentan siempre deficiencia en Li_2O en el cristal con respecto al fundido, de tal manera que la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ es siempre menor que 1, aunque se preparen composiciones en el fundido cercanas al 60% de Li_2O .

2.2 ESTRUCTURA DEL NIOBATO DE LITIO

La estructura del Niobato de Litio ha sido estudiada por Abrahams [16-18, 27] en estos trabajos se han determinado las posiciones de los iones de Li^+ y Nb^{5+} con gran precisión. En el LiNbO_3 los entornos del Li^+ y del Nb^{5+} son similares. Ambos iones están rodeados por octaedros distorsionados de 6 iones O^{2-} , como se muestra en la figura 2.3. Debido a esta similitud y a que el enlace $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$ es más fuerte que el enlace $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$, el Niobato de Litio presenta la tendencia a la no-estequiometría, es decir a que se tenga $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ en el cristal.

La estructura del Niobato de Litio a temperatura ambiente, pertenece al grupo espacial romboédrico (trigonal) $R\bar{3}c$, el grupo puntual es $\bar{3}m$ [28]. Su estructura esta relacionada con el grupo de las perovskitas ABO_3 , siendo sin embargo diferente, esencialmente debido a que el Li^+ y el Nb^{5+} tienen casi el mismo radio iónico ($\sim 0.7 \text{ \AA}$), mientras que este no es el caso de los iones A y B en las perovskitas.

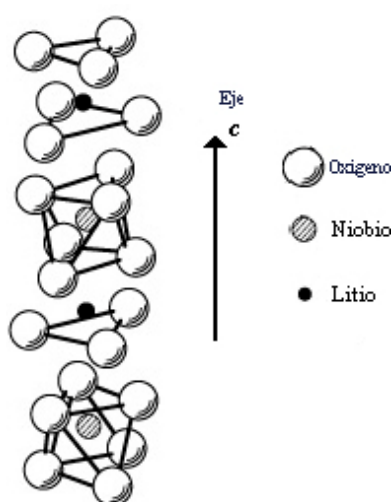


Figura 2.4. Representación parcial de la estructura del LiNbO_3 . [29].

La figura 2.4 muestra arreglos octaedrales entrelazados de iones oxígeno, mismos que se repiten a lo largo de la estructura del cristal. Cada uno de estos arreglos está definido por el ion (o vacante) que ocupa el centro del octaedro y que se encuentra a lo largo del eje c, en el siguiente orden: Litio, vacante (octaedro vacío), Niobio, Litio, vacante, Niobio, etc., cada uno separado por planos de iones oxígeno.

En la figura 2.5a, se representan los seis iones causantes de un campo cristalino octaedral, estos iones se muestran agrupados en dos triángulos cuyos planos son perpendiculares a un eje trigonal c [29]. En la figura 2.5b se observa el arreglo octaedral de iones, relativo a los ejes trigonales (a,b,c). Esto es importante para poder visualizar esquemáticamente la estructura del LiNbO_3 , tal y como se mostró en la figura 2.4.

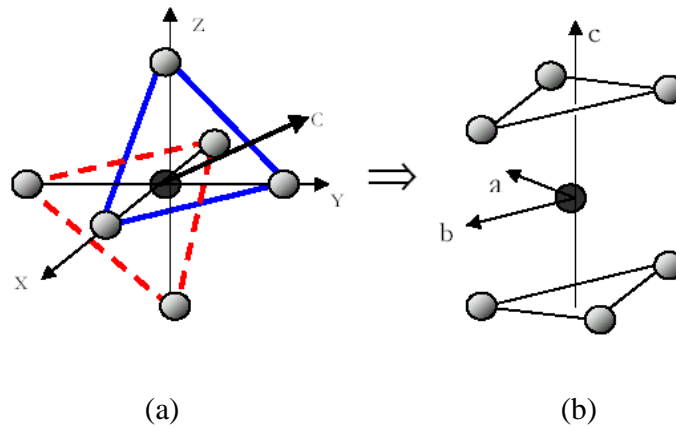


Figura 2.5. (a) Iones causantes del campo cristalino octaedral agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c, (b) Una vista diferente de la figura (a), mostrando los ejes trigonales a, b, c [29].

El comportamiento del entorno octaedral de los iones Nd^{3+} y Mg^{2+} dependerá de la ubicación que adquieran estos iones dentro de la red LiNbO_3 , pudiendo ocupar los sitios de litio o antisitios de Nb_{Li} .

El desplazamiento del ion Nd^{3+} es directamente proporcional a su radio iónico figura. 2.6a, la posición que ocupa el ion Nd^{3+} en el LiNbO_3 se encuentra desplazado 0.4 Å de la posición regular del Li^+ .

En la fig. 2.6b el ion Mg^{2+} reemplaza 2 iones de Li^+ ocupando un lugar de Li^+ y adicionalmente forma una vacancia (V_{Li}) (gris claro: red de oxígenos, gris oscuro: Niobio, negro: litio o magnesio).

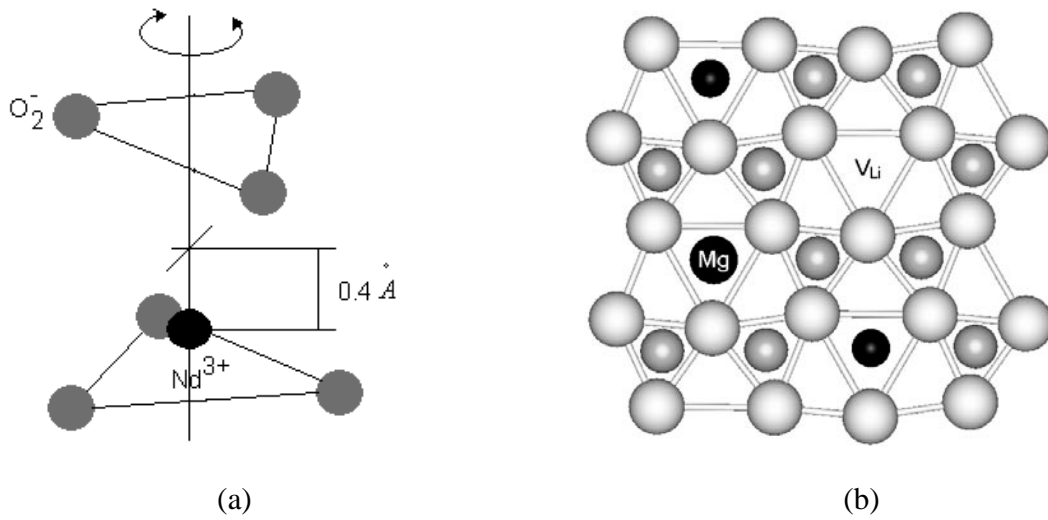


Figura 2.6. (a) El ion Nd^{3+} en el $LiNbO_3$ [30], b) La cristalografía del plano ab del $LiNbO_3$ dopado con Mg^{2+} [31].

En la tabla 2.1 [32] se dan las posiciones de los iones de oxígeno, Li y Nb. Para facilitar su ubicación se diferencian 7 planos, de tal manera que los oxígenos se ordenan formando primero un triángulo pequeño, luego un triángulo mediano y luego un triángulo grande, repitiéndose esta secuencia.

Tabla 2.1: Posiciones de los diferentes iones del $LiNbO_3$ (Todas las medidas están en Å)

		X	Y	Z
Primer plano (triángulo pequeño)	O(1)	0	0	0
	O(2)	2.717	0.295	0
	O(3)	1.102	2.501	0
Segundo plano (triángulo mediano)	O(1)	1.487	-0.711	2.311
	O(2)	-0.257	1.569	2.311
	O(3)	2.560	1.940	2.311
Tercer plano (triángulo grande)	O(1)	1.230	2.871	4.622
	O(2)	2.974	0	4.622
	O(3)	-0.384	-0.075	4.622
Cuarto plano (triángulo pequeño)	O(1)	2.711	1.569	6.933
	O(2)	1.103	-0.637	6.933
	O(3)	0	1.880	6.933

Quinto plano (triángulo mediano)	O(1)	1.487	2.575	9.244
	O(2)	-0.257	0.295	9.244
	O(3)	2.589	-0.075	9.244
Sexto plano (triángulo grande)	O(1)	-0.389	1.938	11.555
	O(2)	2.974	1.864	11.555
	O(3)	1.250	-0.980	11.555
Séptimo plano (triángulo pequeño)	O(1)	0	0	13.866
	O(2)	2.717	0.295	13.866
	O(3)	1.102	-0.075	13.866
Litio sobre los triángulos grandes a 0.674 Niobio sobre los triángulos pequeños a 1.426				

En la tabla 2.2 [33], se muestra los parámetros obtenidos mediante EXAFS (estructura fina de absorción de rayos x), asumiendo que hay 6 vecinos de oxígeno en una simetría octaedral y 8 vecinos de Nb en un entorno similar a la posición de los sitios de Li en la estructura LiNbO_3 .

Tabla N° 2.2: Parámetros EXAFS

Muestras	Par	N° de vecinos par	Distancia par (Å)
LiNbO_3 :Nd (congruente)	Nd – O	3.0	2.165
	Nd – O	3.0	3.005
	Nd – Nb	8.0	3.35
LiNbO_3 :Nd: Mg (3%)	Nd – O	8.5	2.390
	Nd – Nb	3.0	2.721
	Nd – Nb	3.0	2.920
	Nd – Nb	4.0	3.950
LiNbO_3 :Nd: Mg (6%)	Nd – O	1.7	2.192
	Nd – O	0.6	2.426
	Nd – O	3.0	3.150
	Nd – Nb	8.0	3.350

2.3. BORDE DE ABSORCIÓN Y ESTEQUIOMETRÍA DEL CRISTAL

La posición del borde de absorción es un indicador de las desviaciones de la composición estequiométrica ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) en un cristal de LiNbO_3 [34]. En la figura 2.7 [4] se muestra el borde de absorción de 3 cristales de LiNbO_3 , congruente (CLN), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$ (MgLN) y LiNbO_3 estequiométrico (SLN). El borde de absorción del cristal MgLN es desplazado por unos pocos nm hacia longitudes de ondas más cortas con respecto al cristal CLN. Esto significa que el cristal MgLN tiene una ventaja en aplicaciones tal como en alto orden de generación armónica, cuando los mecanismos deberían trabajar en cortas longitudes de onda visibles.

Por último se incluye también en la figura 2.7 el espectro de un cristal estequiométrico, el cual se observa que el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que el cristal se acerca a la relación estequiométrica ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$).

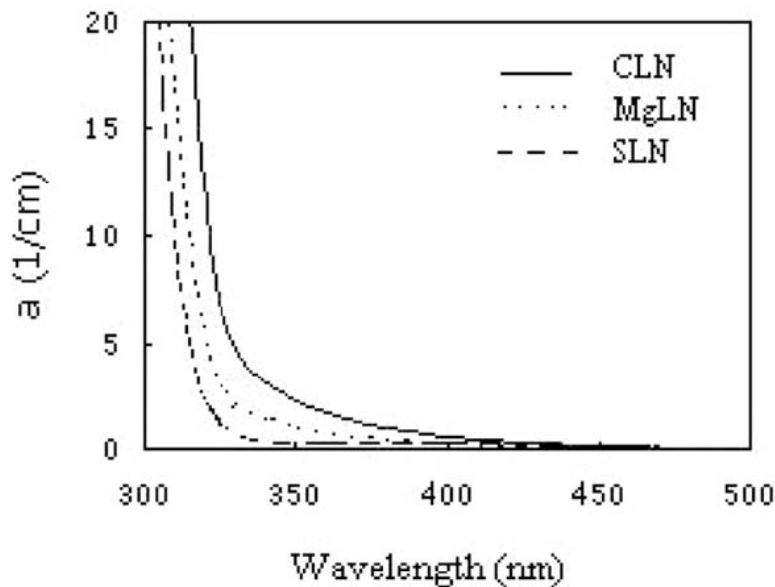


Figura 2.7. Bordes de absorción de los cristales: CLN, MgLN y SLN [4].

Esto permite comparar indirectamente la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ que aparece en el cristal congruente y estequiométrico e incluido el cristal MgLN, de tal manera esta gráfica se utiliza en este trabajo, para comparar el comportamiento del borde de absorción con diferentes dopajes de Mg^{2+} y concentraciones bajas de Nd^{3+} en la red LiNbO_3 .

2.4. DEFECTOS EN EL LiNbO₃

Debido a la importancia que los defectos en LiNbO₃ juegan en las propiedades ópticas del cristal, estos han sido ampliamente estudiados en los últimos años [11, 35-37].

Se distinguen dos tipos de defectos en el LiNbO₃, aquellos que tienen el cristal debido a la no estequiometría ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$) denominado *defectos intrínsecos* y aquellos ajenos al LiNbO₃ en sí, que se incorporan al cristal como consecuencia de la introducción de iones adicionales, denominados *defectos extrínsecos*.

2.4.1. Defectos Intrínsecos

Como ya se dijo, el NL crece con deficiencia de Li ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$), y este hecho da lugar a la aparición de una serie de defectos en el cristal, denominados defectos intrínsecos [38-39] a fin de preservar la neutralidad de la carga.

Los modelos más recientes y aceptados se basan en: **Modelo de vacantes de Litio**. Dada su composición por $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x \square_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$ donde \square_{4x} denota las vacantes de Li⁺ y Nb_x los antisitios (iones de Nb⁵⁺ en sitios de Li⁺) apoyado por Watanabe [37] y el **Modelo de vacantes de Niobio**. Su composición $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x} \square_{4x}]\text{O}_3$, donde Nb_{5x} representa los antisitios y \square_{4x} las vacantes de Nb⁵⁺. En la composición congruente, $x = 0.0118$, un 5.9 % de sitios de Li⁺ están ocupados por iones de Nb⁵⁺ y la compensación de carga se lleva a cabo con un 4.7 % de vacantes de Nb⁵⁺ apoyado por Abrahams [27].

2.4.2. Defectos Extrínsecos

Numerosas aplicaciones del NL conllevan la incorporación, generalmente durante el crecimiento o posteriormente de iones ajenos a la matriz por difusión. Alguna de estas aplicaciones aprovecha el llamado efecto fotorefractivo, que está directamente relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de Fe²⁺ y Fe³⁺.

Ya que en este trabajo se estudian las propiedades de los iones Nd³⁺ y Mg²⁺, resulta imprescindible discutir con más detalle los defectos asociados al co-dopaje con iones Mg²⁺, como ión inhibidor del daño óptico, este ha sido el co-dopante más utilizado para eliminar el daño óptico en mini láseres de LiNbO₃.

Aunque no existe evidencia experimental directa de la localización de iones Mg^{2+} en LiNbO_3 , parece claro que, dada la similitud de radios iónicos del Li^+ ($r \sim 0.7 \text{ \AA}$) y del Mg^{2+} ($r \sim 0.7 \text{ \AA}$), estos se incorporan en octaedros de Li^+ .

2.5. EL IÓN Nd^{3+} EN EL LiNbO_3 Y $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$

2.5.1. Iones de Tierras raras en el LiNbO_3

La incorporación de iones M^{3+} en LiNbO_3 ($\text{M}=\text{Pr, Nd, Eu, Ho, Er, Tm, y Yb}$) ha sido discutida por A. Lorenzo [40] usando Rutherford Backscattering (RBS). Sus resultados demuestran que los iones de tierras raras M^{3+} se sitúan todos ellos en octaedros de Li^+ pero desplazados de la posición regular de Li^+ hacia el triángulo de oxígenos más próximo a esta posición. Se detectó que el desplazamiento es directamente proporcional al radio iónico del ion de tierras raras incorporado, tal como se mostró en la Figura 2.6a la posición que ocupa el ion Nd^{3+} en el LiNbO_3 que se encuentra desplazado 0.4 \AA de la posición regular del Li^+ . Con respecto a la espectroscopia óptica del ion Nd^{3+} en el LiNbO_3 , se encuentra en la literatura reportes parciales de los espectros de absorción [41, 42], y H. Loro [30] que incluye el estado de polarización de las diferentes transiciones ópticas observadas.

2.5.2. Multicentros ópticos

Usando espectroscopia láser [43-45] se demuestra la formación de multicentros para el ión Nd^{3+} , así como para los otros iones de tierras raras. La aparición de estos multicentros ha sido interpretada como el resultado de distintos desplazamientos a lo largo del eje ferroeléctrico c , dando como resultado el desplazamiento promedio de 0.4 \AA , anteriormente comentado. Sin embargo, el número de estos multicentros, su estructura completa y sus propiedades espectroscópicas constituyen todavía una pregunta abierta. La distribución de los iones de Nd^{3+} en la red de LiNbO_3 se hace todavía más complicada al incorporar el codopante de Mg^{2+} . Así los resultados reportados por G. Lifante y colaboradores [5, 45], hacen referencia a la aparición de un nuevo centro del ión Nd^{3+} denominado Nd-Mg en los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$. Naturalmente la naturaleza de estos nuevos centros era aún una pregunta mucho menos definida y de hecho se propuso inicialmente que eran el resultado de la presencia de iones Mg^{2+} en las vecindades de los iones Nd^{3+} , de tal manera que perturban el campo cristalino de los iones Nd^{3+} , dando lugar a la aparición de estos nuevos centros.

Dicha interpretación fue refutada por H. Loro [30] donde explica que el efecto de incorporar Mg^{2+} (o Zn^{2+}) como co-dopante inhibidor del efecto fotorefractivo es desplazar una cierta fracción de iones de Nd^{3+} de posiciones de Li^+ a otras posiciones de la red. En este trabajo se ve el efecto de los dos iones dopantes Nd^{3+} y Mg^{2+} tanto en espectroscopía óptica como en fotoacústica pulsada (capítulo IV y V).

2.6. INFLUENCIA DEL ION Mg^{2+} EN EL $LiNbO_3$

El $LiNbO_3$ presenta un importante efecto fotorefractivo, que consiste en la alteración del índice de refracción a causa de la iluminación del mismo que se estabiliza cuando el cristal se co-dopa en una proporción de alrededor del 5 mol % con Mg^{2+} . Schirmer y colaboradores [35] descubrieron que el daño óptico se reduce notoriamente en muestras crecidas en un fundido congruente a alta concentración de Mg^{2+} . La inhibición del efecto fotorefractivo llevó a la fabricación de láseres y autodobladores [46-49].

Otros trabajos se inclinan por asignar posiciones concretas en la red a la hora de explicar la incorporación de Mg^{2+} a la estructura cristalina. A partir del análisis químicos del NL [50], la influencia del dopaje con Mg sobre el aumento del cociente $[Li]/[Nb]$, se deduce que el Mg^{2+} se incorpora en sitios de Li^+ sustituyendo completamente a los antisitios Nb_{Li} , el Mg^{2+} entra a los sitios de Li^+ y en los sitios de Nb^{5+} .

Por último, muchos autores se han aventurado a elegir un modelo estructural de defectos intrínsecos y extrínsecos, donde estudian las vibraciones de la red a través de la dispersión micro-Raman en cristales de NL estequiométricos, congruentes y dopados a diferentes concentraciones de Mg^{2+} [51-54]. Watanabe y Á. Péter [37,55] examinaron las bandas de absorción de los radicales OH^- y sus características de polarización en cristales de NL dopados con Mg, caracterizado a través de análisis químicos. Basándose en los resultados ambos autores se inclinaron por el modelo de vacantes de litio como modelo estructural para los defectos intrínsecos y el correspondiente modelo de defectos extrínsecos, sugiriendo que el Mg^{2+} se incorporara inicialmente en las posiciones de Li.

Referencias

1. Bryan D. A., Gerson R. and Tomasche H. E., "**Increased optical damage resistance in lithium niobate**" Appl. Phys. Lett. **44**, 847 (1984)
2. K. Polgar, L. Kovács, I. Földvari, I. Cravero, "**Spectroscopic and electrical conductivity investigation of Mg doped LiNbO₃ single crystals**", Solid State Comm. **59**, 375 (1986)
3. L. Kovacs, L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, m. Hage-Ali, J. P. Stequert, P. Siffort, J. A. Sanz Garcia, G. Corradi, Z. Szaller y K. Polgár, "**On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg²⁺-OH-M³⁺ defects in LiNbO₃:Mg crystals**", J. Phys. Condens. Matter **5**, 781 (1993)
4. Y.L. Chen, J. Guo, C.B. Lou, J.W. Yuan, W.L. Zhang, S.L. Chen, Z.H. Huang, G.Y. Zhang, "**Crystal growth and characteristics of 6.5 mol % MgO-doped LiNbO₃**", Journal of Crystal Growth, **263**, 427 (2004)
5. Lifante G., Cussó C., Jaque F., Sanz-García J. A., Monteil A., Varrel B. Boulon G. and García Solé J., "**Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ in LiNbO₃:Nd and LiNbO₃:Nd,Mg crystals**", Chem. Phys. Lett. **176**, 482 (1991)
6. Tocho J O, Camarillo E., Cussó F., Jaque F., and García Solé J., "**Optical detection of new Nd³⁺ sites in LiNbO₃:Nd**", Solid State Comun. **80**, 575 (1991)
7. Tocho J O, Sanz García J. A., Jaque F., and García Solé J., "**Fluorescence bands of Nd³⁺ sites in LiNbO₃:Nd,Mg laser system**", J. Appl. Phys., **70**, 5582 (1991)
8. J. García-Solé, T.Petit, H. Jaffrezic, G. Boulon, "**Lattice location of the non-equivalent Nd³⁺ ions in LiNbO₃:Nd and LiNbO₃:MgO:Nd**", Europhys. Lett., **24** (9), 719 (1993)
9. A.A. Ballman, "**Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique**", J. Am. Ceram. Soc., **48**, 112 (1965)
10. Datareviews series N° 28, "**Properties of lithium niobate**", EMIS edited by K.K. Wong, Northstar Photonics. Inc., USA, Published by:INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom (2002)
11. Current Topics in materials Science, **cap. 7: "Chemistry and Physics of Lithium Niobate"**, Armin Räuber, Ed. E. Kaldis, North. Holland publ. Co. (1978)
12. W. H. Zachariasen, Skr. Norske Vid.-Ada., Oslo, Mat. Naturv. N° 4 (1928)
13. B. T. Mathias and J.P. Remeika, "**Ferroelectricity in the ilmenite structure**", Phys. Rev. **76**, 1886 (1949)
14. K. Nassau, H.J. Levinstein and G. M. Loiacono, "**Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching**", J. Phys. Chem. Solids, **27**, 983 (1966)
15. K. Nassau, H.J. Levinstein and G. M. Loiacono, "**Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals**", J. Phys. Chem. Solids, **27**, 989 (1966)
16. S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein, "**Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C**", J. Phys. Chem. Solids, **27**, 997 (1966)
17. S.C. Abrahams, W.C. Hamilton and J.M. Reddy, "**Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C**", J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1013 (1966)

18. S.C. Abrahams, H.J. Levinstein and J.M. Reddy, **"Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal x-ray diffraction study between 24° and 1200°C"**, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1019 (1966)
19. L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken y A. P. Grande, **"Solid-solution range of LiNbO₃"**, J. Crystal Growth **22**, 230 (1974)
20. Grabmaier and F. Otto, **"Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃"**, Journal of Crystal Growth, **79**, 682 (1986)
21. I. Foldvari, K. Polgár, R. Voszka, R. N. Balasanyan, **"A simple method to determine the real composition of LiNbO₃ crystals"**, Crystal Res. & Technol. **19**, 1659 (1984)
22. Yasunori Furukawa, Masayoshi Sato, Kenji Kitamura, Yoshiyuki Yajima y Makamoto Minakata, **"Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO₃ single crystals with various [Li]/[Nb] ratios"**, J. Appl. Phys., **72**, 3250 (1992)
23. P.F. Bordui, R. G. Noewood, C. D. Bird y G. D. Calvert, **"Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals"**, J. Crystal Growth **113**, 61 (1991)
24. J.A. Sanz García y E. Dieguez, An. Quim. **87**, 505 (1991)
25. Anderson J. C., Leaver K., Rawlings R., Alexander J., **Ciencia de los materiales**, Ed. Limusa. (1998)
26. Gamboa M., Reynel H., Salazar M., García M. **Introducción a la Física Electrónica**, Instituto Politécnico Nacional, México (1995)
27. Abraham S. C. y Marsh P., Acta crystallogr., **"Defect structure dependence on composition in lithium niobate"**, **B42**, 61 (1986)
28. N. Niizeki, T. Yamada y H. Toyoda, **"Growth Ridges, Etched Hillocks, and Crystal Structure of Lithium Niobate"**, Jap. J. Appl. Phys. **6**, 318 (1967)
29. Henderson B. and Imbusch G. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**; Ed. Clarendon Press. (1989)
30. Loro Ramirez H.R **"El Campo Cristalino sobre el ion Nd³⁺ en el LiNbO₃"**, Tesis de Doctorado, UAM-España (1996)
31. D. Xue, K. Betzler and Hesse, **"Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Mg-doped lithium niobate"**, J. Phys.: Condens Matter **12**, 6245-6252 (2000)
32. R. S. Weis and T. K. Graylord, **"Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure"**, Apply. Phys. A, **37**, 191 (1985)
33. M. Vila, A. de Bernabé, C. Prieto, **"EXAFS determination of the Nd³⁺ lattice position in Nd:LiNbO₃: influence of lithium niobate stoichiometry and Mg²⁺ and Zn²⁺ co-doping"**, Journal of Alloys and Compounds, **323-324**, 331 (2001)
34. I. Foldvari, K. Polgár, R. Voszka, R. N. Balasanyan, **"A simple method to determine the real composition of LiNbO₃ crystals"**, Crystal Res. & Technol., **19**, 1659 (1984)
35. O. F. Schirmer, O. Thiemann y M. Wöhlecke, **"Defects in LiNbO₃—I. experimental aspects"**, J. Phys. Chem. Solids, **52**, 185 (1991)
36. A. P. Wilkinson y A. K. Cheetman, **"The defect structure of congruently melting lithium niobate"**, J. Appl. Phys. **74**, 3080 (1993)

37. Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura y S. Kimura, "**Defect structures in LiNbO_3** ", J. Phys.:Condens matter, **7**, 3627 (1995)
38. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H. y Kimura S., "**Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions**", J. Solid State Che. **101**, 340 (1992)
39. H. Donnerberg, O. F. Schirmer, "**Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 crystals**", Physical Review B, **40**, 11909 (1989)
40. A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, y J. Garcia-Solé, "**Lattice location of rare-earth ions in LiNbO_3** ", Appl. Phys. Lett., **67**, 3735 (1995)
41. A.A. Kaminskii, Sov. Phys. Crystallogr. **17**, 194 (1972)
42. L.I. Ivlera, A.A. Kaminskii, Y.S. Kuz'minov y V.N. Shpakov, Soviet Physics, **13**, 1185 (1969)
43. J. García Solé, Physica Scripta., "**Non equivalent active centres and their lattice location in LiNbO_3 minilasers**", T55, 30 (1994)
44. J.O. Tocho, E. Camarillo, F. Cussó, F. Jaque and J. García-Solé, "**Optical detection of new Nd^{3+} sites in $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$** ", Solid State Commun., **80**, 575 (1991)
45. E. Camarillo, J. Hernández A., J. García Solé, U. Caldiño G., J. E. Muñoz Santiuste, H. Loro, M. Voda, F. Jaque and H. Murrieta S., " **Nd^{3+} centres induced by ZnO or MgO codoping LiNbO_3** ", J. Phys.: Condens. Matter., **7**, 9635 (1995)
46. Fan T.Y., Cordova Plaza A., Dignonet M.J.F., Byer R.L.L. and Shaw H.J., " **$\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ spectroscopy and laser devices**", J. Opt. Soc. Am. **B 3**, 140 (1986)
47. Cordova Plaza A. Digomet M.J.F., and Shaw H., "**Miniature CW and active internally Q-switched $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ lasers**", J. IEEE, J. Quantum Elect. **QE-23**, 262 (1987)
48. Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M. De Micheli M., Li J.M., He Q., Ostrowski D.B., Grezes- Besset C. y Pelletier, " **$\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ waveguide laser and amplifier**", Opt. Lett. **15**, 682 (1990)
49. Montoya E., Capmany J. Bausá L.E., Kellner T. Dening A. and Haber G. "**Infrared and self-frequency doubled laser action in Yb^{3+} -doped $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$** ", Applied Physics Letter, **74**, 3113 (1999)
50. N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, and S. Kimura, "**Defect structure model of MgO-doped LiNbO_3** ", Journal of Solid State Chemistry, **118**, 148 (1995)
51. K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, K. Polgár, G. Corradi, "**The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ crystals**", Appl. Phys. **B 87**, 317 (2007)
52. R. Mouras, M.D. Fontana, P. Boursont and A.V. Postnikov, "**Lattice site of Mg ions in LiNbO_3 crystal determined by Raman spectroscopy**", J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 5053 (2000)
53. R. Mouras, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Boulon, "**Raman spectroscopy as a probe of the rare-earth ions location in LiNbO_3 crystals**", Optics Communications, **197**, 439 (2001)
54. I.W. Kim, B.G. Moon, J.J. Jeong, H.L.Park, V.F. Pichugin, "**Configuration of (Mg_{Li}) defects in heavily Mg-doped LiNbO_3 single crystals**", Materials letters, **49**, 324 (2001)

55. Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács, K. Lengyel, "**Threshold concentration of MgO in near-stoichiometric LiNbO_3 crystals**", Journal of Crystal Growth, **284**, 149 (2005)

CAPÍTULO III

MUESTRAS Y ARREGLOS EXPERIMENTALES

3.1. Muestras

3.2. Absorción óptica

3.3. Luminiscencia

3.3.1. Espectros de emisión, excitación

3.4. Fotoacústica pulsada u optoacústica

3.5. Micro-Raman

Referencias

MUESTRAS Y ARREGLOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las muestras y técnicas experimentales que se emplearon para su estudio.

3.1. MUESTRAS

Las muestras son monocristales crecidos en colaboración con dos laboratorios: laboratorio de crecimiento de cristales del grupo de espectroscopia óptica del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid y del Departamento de Propiedades Ópticas de la Universidad Nacional Autónoma de México. Para el crecimiento de los monocristales se partió de LiNbO_3 en polvo “Puratronic” de Jonson-Matthey, el cual tiene una relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.942$ (relación de congruencia).

Con el fin de incorporar iones de Nd^{3+} en los cristales usados se añadió al producto de partida un 1% en peso de Nd_2O_3 y se agregó diferentes contenidos de MgO . Todos estos cristales fueron crecidos por el método de Czochralski, con una temperatura promedio del horno de 1300°C . Para las medidas de la concentración de Nd^{3+} , fueron realizadas en el SIDI-UAM mediante Fluorescencia de rayos X como se muestra en la tabla 3.1 y para las concentraciones de Mg^{2+} , presentamos las concentraciones nominales, porque es complicado obtener las concentraciones precisas por espectroscopia de absorción atómica. El número de iones de Nd^{3+} que se incorporan en cristales de LiNbO_3 se reduce casi a la mitad cuando se añade Mg^{2+} .

Tabla 3.1. Concentraciones de iones Nd^{3+} y Mg^{2+} en 7 muestras

MUESTRAS	Nd^{3+} (Florescencia de rayos x) (mol %)	Mg^{2+} (concentración nominal) (mol %)
LiNbO_3	0	0
$\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$	0.28	0
$\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$	0.21	3
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$	0	5
$\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$	0.17	6
$\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$	0.19	8
$\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$	0.08	9

Las muestras fueron cortadas perpendicularmente al eje de simetría **b** y **c** del cristal, y pulidos apropiadamente con pasta de diamante, de $\frac{1}{4} \mu m$ para las 7 muestras, que se emplearon para las medidas fotoacústicas en 355, 875, 880, 884 y 888 nm. La difracción de rayos x para dos muestras: LiNbO₃:Nd:Mg (0.21%, 3%) y LiNbO₃:Nd:Mg (0.17%, 6%), nos da la información de su estructura y parámetros de red, romboedral hexagonal de simetría R3c, $a = 5.14940$, $b = 5.14940$ y $c = 13.86200$ y los ángulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, estos valores son corroborados con investigaciones previas por otros autores [1-3]. Los parámetros a, b y c pueden modificarse si la distorsión del octaedro es afectado por la gran cantidad de impurezas (Nd + Mg) en la red NL.

En la tabla 3.2 se muestran las medidas geométricas de las muestras.

Tabla 3.2. Concentraciones de (Nd³⁺ y Mg²⁺) y geometrías.

MUESTRAS	Largo ($\pm 0.001mm$)	Ancho ($\pm 0.001mm$)	Espesor ($\pm 0.001mm$)
LiNbO ₃	7.13	6.15	1.57
LiNbO ₃ :Nd ³⁺ (0.28%)	11.15	9.55	1.3
LiNbO ₃ :Nd ³⁺ :Mg ²⁺ (0.21%, 3%)	13.21	10.13	1.3
LiNbO ₃ :Mg ²⁺ (5 %)	11.6	10.3	2.9
LiNbO ₃ :Nd ³⁺ :Mg ²⁺ (0.17%, 6%)	13.15	9.13	0.8
LiNbO ₃ :Nd ³⁺ :Mg ²⁺ (0.19%, 8%)	12.20	9.16	1.2
LiNbO ₃ :Nd ³⁺ :Mg ²⁺ (0.08%, 9%)	9.15	5.12	2.7

3.2. ABSORCIÓN ÓPTICA

Mediante esta técnica se obtiene información de la luz absorbida por el material con respecto a la energía incidente y proporciona en forma preliminar la estructura de niveles de energía del ion bajo estudio.

La intensidad de la luz después de atravesar una muestra de espesor d esta relacionada con la intensidad de luz incidente por:

$$I = I_0 \exp(-\alpha(\lambda) * d), \quad (3.1)$$

en donde I_0 representa la intensidad de la luz incidente e I la intensidad transmitida a través de la muestra, $\alpha(\lambda) = N\sigma(\lambda)$ 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 por unidad de volumen.

Generalmente esta técnica caracteriza a los materiales mediante el parámetro denominado Densidad Óptica ($D.O$) o Absorbancia se define de la siguiente forma:

$$D.O. = Absorbancia = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

La relación entre la densidad óptica y la concentración de iones activos y su sección eficaz de absorción se calcula:

$$D.O. = \alpha(\lambda)d \log(e) = N\sigma(\lambda)d \log(e) \quad (3.3)$$

donde e representa el número de Nepper.

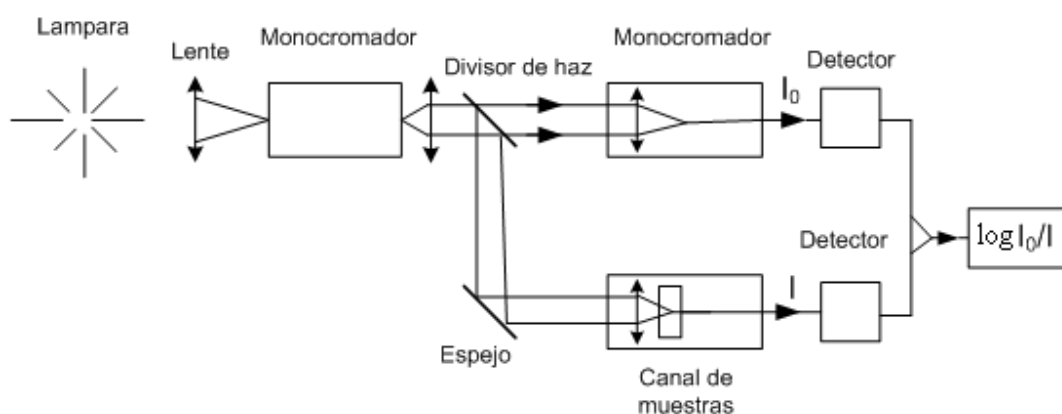


Figura 3.1. Espectrofotómetro de doble haz Cary 5000

La Absorbancia o Densidad óptica (DO), se mide directamente en los equipos de absorción de doble haz, conociendo el espesor de la muestra, se determina el valor numérico del coeficiente de absorción α , mediante la expresión:

$$\alpha = 2.303 \frac{D.O}{d} \quad (3.4)$$

Se usó un espectrofotómetro de doble haz Cary 5000, que extiende su intervalo espectral desde 200 nm (UV) hasta 3300 nm (IR), cuyo esquema se muestra en la figura 3.1. Para obtener los espectros a baja temperatura (~ 17.5 K) se usó un criostato de helio en circuito

cerrado. Los datos se registran en una computadora portátil y los espectros presentan resolución de entre 0.4 y 2.0 nm.

3.3. LUMINISCENCIA

La luminiscencia es el término genérico empleado para describir la emisión de la radiación electromagnética después de la absorción de energía. La dependencia de la intensidad de la luz emitida con la longitud de onda es la emisión o espectro de fotoluminiscencia. Así, la fotoluminiscencia, que incluye fluorescencia y fosforescencia, es la emisión de luz después de que se han absorbido los fotones. La fluorescencia se produce por transiciones de energía de los electrones, que no provocan cambio en el espín del electrón, mientras que la fosforescencia produce cambio del espín, por lo que es mucho más lenta que la fluorescencia. En general, la fluorescencia termina de 10^{-5} a 10^{-6} segundos después del proceso de absorción. La fosforescencia decae más lentamente en lapsos de 10^4 a 10 segundos.

La fotoluminiscencia es el proceso en el cual un sistema absorbe luz de una determinada longitud de onda y emite luz a una longitud de onda generalmente mayor. El estudio de este efecto ayuda al entendimiento del sistema ión-matriz, como material luminiscente (fósforo) o como sistema láser. Para estudiar este efecto se hacen medidas de espectros de excitación, que son representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de excitación. Un espectro de excitación se parece muchísimo a un espectro de absorción, porque cuanto mayor es la absorbancia a la longitud de onda de excitación, más moléculas pasan al estado excitado y mayor es la emisión que se absorbe. En este trabajo se utilizó el experimento de luminiscencia fotoestimulada a temperatura ambiente y a baja temperatura. Para mantener la muestra a baja temperatura se usó un criostato de helio de ciclo cerrado, capaz de variar la temperatura desde temperatura ambiente hasta ~ 20 K, como se observa en la figura 3.2.

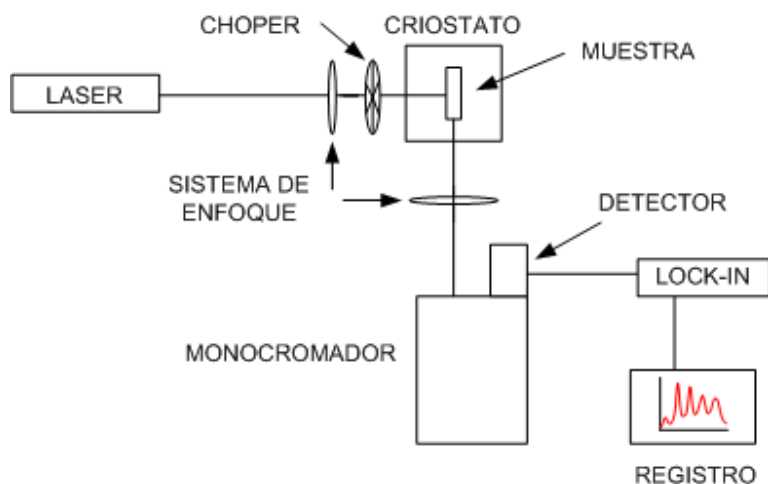


Figura 3.2. Arreglo experimental para medidas de fotoluminiscencia

Para los espectros de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a temperatura ambiente y a baja temperatura se utilizó el láser de Argón emitiendo luz a 514 nm . La luz emitida se analiza utilizando un monocromador (SPEX-500). El tubo fotomultiplicador (Hamamatsu-R930) colocado a la salida del monocromador y la señal es enviada a un amplificador locking (Stanford-3210).

3.3.1. Espectros de emisión, excitación

Para las medidas de los espectros de emisión a temperatura ambiente de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ y a baja temperatura para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ se usó un MOPO, Modelo Quanta Ray MOPO 730 de Spectra Physics, bombeado por el tercer armónico de un láser de Nd:YAG pulsado (355 nm). El OPO está compuesto por dos cavidades resonantes acopladas en las que los elementos pasivos son cristales de BBO. La primera de las cavidades es un resonador, en la que se tiene una red de difracción para ayudar a seleccionar la longitud de onda emitida. De esta forma, el ancho espectral conseguido es inferior a 0.075 cm^{-1} . La segunda cavidad es simplemente un amplificador. Del OPO obtenemos por tanto dos radiaciones sintonizables en longitud de onda. La radiación de alta energía recibe el nombre de “signal” y la de baja el de “idler”. En ambos casos, la radiación es linealmente polarizada. El MOPO suministra pulsos de 10 ns de duración con una frecuencia de 10 Hz y una energía promedio de 25 mJ por pulso a

550 nm. La luz emitida se analiza usando un monocromador modelo Spex 500M de rendijas variables (en escalas de 5 micras, en el rango de 5-3000 micras) y una red de difracción de 1200 líneas por mm con máxima eficiencia de difracción (“blaze”) a 900 nm. El conjunto tiene una resolución de 0.02 nm y una dispersión de 1.6 nm/mm. El fotomultiplicador usado a la salida del monocromador es un fotomultiplicador Hamamatsu, photon counting modelo R2658P. Para refrigerar la muestra se usó un criostato de helio de ciclo cerrado alcanzando la temperatura de 10 - 12 K.

Para las medidas de espectros de excitación a baja temperatura (10 K) en el intervalo de 867.5 a 895 nm, se utilizó un láser continuo de Ti-Zafiro de la marca Spectra-Physics, modelo 3900, bombeado por un láser continuo de argón de 20 W de potencia máxima trabajando en régimen multilínea (Spectra Physics 2040E). Intervalo espectral comprendido entre 710 y 950 nm, aproximadamente. Potencia promedio 1W. El ancho de banda es inferior a 40 GHz (0.1 nm). El haz de salida presenta un modo gaussiano (TEM00) y está linealmente polarizado. La ventaja de utilizar este tipo de láser es su amplio margen de sintonizabilidad y, naturalmente, su buena resolución espectral. Esto permite obtener espectros de excitación en banda ancha de emisión (rendija del monocromador muy abierta) que son equivalentes a los espectros de absorción pero con la ventaja de la resolución típica del láser de Ti-Zafiro ($<0,8 \text{ \AA}$).

3.4. FOTOACÚSTICA PULSADA

Se implementó para la adquisición de las señales fotoacústicas el arreglo experimental en la figura 3.3, basado principalmente en: un láser de Nd:YAG (tercer armónico, 355 nm) generando pulsos a 10 Hz, ancho de pulso de 7 ns, energía del pulso $\sim 0.7 \text{ mJ}$ detectado por un medidor de energía LabMaster Coherent ver. 2.35, CHA: LM-P10Fi PLSE HD, cabeza detectora LM-P10I, 1 064 nm, 1.589 V/J, cabeza protectora UV con un factor de atenuación de 16 a 1 (para 5 muestras pulidas a $6 \mu\text{m}$) y un MOPO de Spectra Physics (excitando en las longitudes de onda 875, 880, 884 y 888 nm) bombeado por un Nd:YAG (tercer armónico: 355 nm con 420 mJ), pulsos de 7 ns, 10 Hz, energía del pulso entre 0.5 a 2 mJ detectado por el medidor de Potencia/Energía EPM200, Moletrón (2 canales, 1 pJ-10 J, 1 mW-10 kW), cabeza detectora PM para EMP 2000 (100 mW, 19 mm) (para 7 muestras pulidas a $\frac{1}{4} \mu\text{m}$), un sensor de frecuencia de resonancia de 5 MHz, cuyas

señales las obtenemos en un osciloscopio digital Tektronix 24400, de 500 MHz y óptica de uso común en el laboratorio para su posterior análisis.

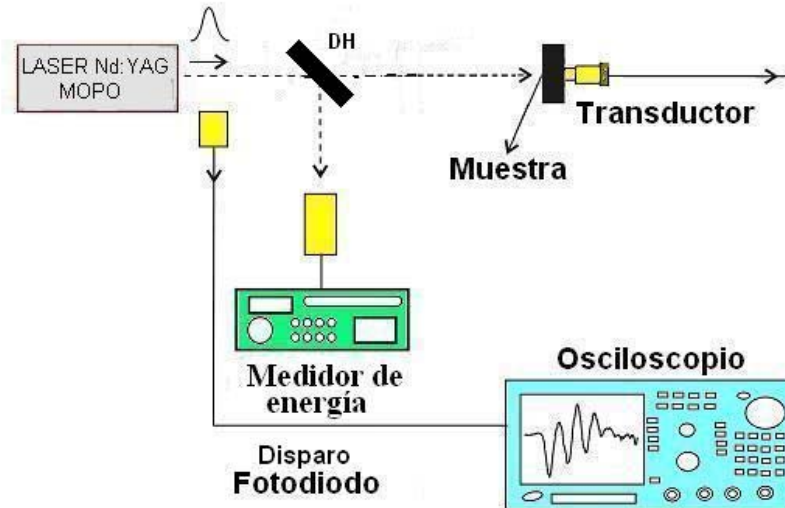


Figura 3.3. Arreglo experimental empleado para determinar las señales fotoacústicas en modo pulsado: DH, divisor de haz.

La muestra se encuentra acoplada en forma directa con el sensor de 5MHz mediante una pasta dieléctrica de silicón y la amplitud de voltaje es detectada mediante un osciloscopio. Se excitó con la longitud de onda de 355 nm , borde de la banda de absorción del Nd^{3+} dentro de la matriz LiNbO_3 y $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$ (el borde de absorción se muestra en la figura 4.1 del capítulo IV), que excitará a la mayoría de sub-niveles de energía y por lo tanto las relajaciones no radiativas serán lentas y rápidas de acuerdo a las diferentes transiciones de energía y a los estados localizados dentro del gap del NL dopado con Nd^{3+} y perturbados por Mg^{2+} , estos cambios se ven reflejados en la amplitud, ancho de banda, forma de la señal fotoacústica y corrimiento en frecuencia, estos cambios se explican a través de la ecuación fotoacústica dada por Patel y Tam y por los procesos de desexcitación [4, 5] (que se explicó en el capítulo I).

Las longitudes de onda de 875 y 888 nm fueron para excitar únicamente a los sitios de Nd^{3+} y las longitudes de onda de 880 y 884 nm fueron para excitar los sitios de Nd-Mg (sitios de Nd desplazados por Mg). El espectro de excitación del NL se muestra en la figura 4.7a del capítulo IV.

En estas condiciones se obtuvieron las señales fotoacústicas de los monocristales. Simultáneamente se midió la energía del láser durante el experimento, ya que las oscilaciones de esta, se reflejan en la señal fotoacústica, debido a que la amplitud es directamente proporcional a ella. Posteriormente, uno puede eliminar estas oscilaciones, normalizando, por ejemplo con la señal mas intensa o con la energía.

La señal fotoacústica se puede visualizar como una curva en función de la amplitud con el tiempo o por su transformada rápida de Fourier (FFT) en función de la amplitud con la frecuencia.

3.5. MICRO-RAMAN

La sensibilidad del espectro Raman de las muestras LiNbO_3 depende de los cambios de composición y la cantidad de material dopante, por lo que se usa para investigar la incorporación de iones Nd y Mg dentro de la red cristalina. La asignación exacta de los modos vibracionales y las bandas Raman fueron establecidas por Ridah [6].

Las frecuencias Γ -TO de la estructura ferroeléctrica se dividen por una simetría de cuatro modos A_1 , cinco modos A_2 y nueve modos E. Las frecuencias de los modos A_1 han sido determinadas por un número de medidas de espectroscopía Raman, en acuerdo con los resultados [7-9]. Los modos A_2 son ambos Raman e infrarrojo, y los modos E son una fuente de largas controversias en el estudio experimental de vibraciones en el LiNbO_3 . Para los modos A_1 , Postnikov [1] consideró más de 90 geometrías diferentes para obtener un ajuste satisfactorio de la energía total. Esta última, se aplica al menos a dos de los cuatro modos vibracionales armónicos (TO_2 y TO_3).

El desplazamiento de ambos átomos de Nb y Li en la celda unitaria es idéntico dentro de los modos A_1 . El modo TO_2 es las vibraciones de los iones Li en el eje z con respecto al resto del cristal. Actualmente, éste es el único modo con una cantidad substancial de movimientos de Li. Esto fue claramente observado en las medidas de frecuencia de ^6Li -dopado en el LiNbO_3 [7] que únicamente el modo TO_2 exhibe un efecto isótopo, incrementando su frecuencia en 14 cm^{-1} . Los cálculos de frecuencias vibracionales con el decrecimiento de la masa del ión Li, indican solamente que el modo TO_2 es afectado, su frecuencia ha aumentando 19 cm^{-1} .

El patrón de desplazamiento en el modo TO_1 tiene cierta semejanza con el modo de la perovskita cúbica, $KNbO_3$ es decir; las vibraciones de Nb están en antifase con la subred de oxígeno a lo largo del eje trigonal, dejando el Li relativamente estático [10, 11]

Otro ejemplo de un modo muy anarmónico es el modo TO_4 . Junto con TO_3 , los desplazamientos en el eje z son despreciables en estos dos modos y prácticamente los iones de oxígenos son los que participan en ella, la diferencia entre estos modos es la siguiente: en TO_3 , todo el octaedro de oxígeno se inclina esencialmente como objetos rígidos, que es una vibración armónica y relativamente suave. En el modo TO_4 , el costo es mucho mas alto de energía para la torsión del octaedro individual y tiene una fuerte contribución anarmónica.

Para los modos A_2 , la información experimental no está desarrollada por medio de espectroscopia Raman o infrarrojo, entonces los resultados son actualmente una predicción teórica. Postnikov [11] usó 127 geometrías diferentes en el espacio de cinco dimensiones para obtener un ajuste de la energía total con una aproximación de segundo orden, de las coordenadas de simetría. Notó que en contraste a los modos A_1 , ambos átomos de Nb y Li están en movimiento de antifase. Aparte es el modo que incluye el movimiento de antifase Nb vs Li en el eje z, y el más difícil en la distorsión del octaedro de oxígeno (incluyendo los estiramientos en el eje z).

Los modos E han sido estudiados experimentalmente por muchos grupos [11], pero Ridah [6] enfatizó la dependencia del espectro Raman (resolución de frecuencia y la posición de algunas líneas) de la composición del cristal. En el estudio de Ridah se comparó el resultado obtenido con ambos monocristales congruente y estequiométrico en el espectro de alta resolución para las muestras, encontraron evidencia de dos líneas Raman de primer orden. Además, mostraron que muchas de las otras líneas han sido erróneamente atribuidas a fonones de primer orden. En el estudio de Caciuc y coautores [3] se limitan solamente a la zona centro de los fonones, han tratado de obtener una descripción de la hipersuperficie de la energía total asociado nueve coordenadas de simetría de los modos E. Las vibraciones de Nb y Li en los modos E son reducidos al plano (x, y); aparte de esta observación, el patrón de desplazamiento es un poco complicado. Actualmente los modos E son definidos como una rotación en el plano (x, y): Repelin [12] adicionó una información

acerca del desplazamiento de frecuencia que fue reportado únicamente para los modos E (usando una muestra de cerámica).

Los modos analizados en este trabajo de tesis, están de acuerdo con los modos normales calculados por Caciuc [3], correspondientes a los modos E(TO₁, TO₃) y A₁(TO₁) que coinciden con las vibraciones Nb/O. El modo A₁(TO₂) principalmente implica los movimientos de Li/Nb, mientras los modos A₁(TO₄) y E(TO₈) corresponden a las vibraciones de estiramiento del octaedro de oxígeno O/O y El modo E(TO₇) corresponde a las vibraciones de Li/O.

Las medidas de los modos vibracionales A₁(TO₁, TO₂, TO₄) y E(TO₁-TO₃, TO₅- TO₈) fueron investigados en la dirección X de las muestras y E(TO₁, TO₃-TO₅, TO₇-TO₈) y A₁(LO₄) se investigaron en la dirección Y. El comportamientos de los modos vibracionales obtenidos con el espectro Raman, son generados por los cambios de concentraciones de los iones dopantes Nd³⁺ y Mg²⁺ que ocupan los centros octaedrales distorsionados, rodeados por 6 iones de oxígeno.

El espectro Raman fue grabado con un espectrómetro dispersivo, modelo Almega XR. Un microscopio Olympus (BX51) y un objetivo Olympus x50 (NA = 0.80) fue usado para enfocar el láser sobre la muestra, con un tamaño de spot ~1 μm, y para coleccionar la luz dispersada en configuración de 180°. El espectro Raman fue promediado por 25 s con una resolución de ~ 4 cm⁻¹ y la fuente de excitación de radiación fue de 532 nm de un láser Nd:YVO₄ (doblado de frecuencia).

Referencias

1. A.V. Postnikov, V. Caciuc, G. Borstel, "**Structure optimization and frozen phonons in LiNbO_3** ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61**, 295 (2000)
2. K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, "**Ab initio calculation of phonons in LiNbO_3** ", Physical Review B, **61**(1), 272 (2000)
3. V. Caciuc, A.V. Postnikov, and G. Borstel, "**Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3** ", Physical Review B, **61**(13), 8806 (2000)
4. K. N. Patel and A. C. Tam, "**Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter**", Reviews of Modern Physics, **53** (3), 517 (1981)
5. Andrew C. Tam, "**Applications of photoacoustic sensing techniques**", Reviews of Modern Physics, **58** (2) (1986)
6. A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana and G. Malovichko, "**The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3** ", J. Phys.:Condens. Matter, **9**, 9687 (1997)
7. S. Kojima, "**Composition Variation of Optical Phonon Damping in Lithium Niobate Crystals**", Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4373 (1993)
8. A. Ridah, M.D. Fontana, P. Bourson, "**Temperature dependence of the Raman modes in LiNbO_3 and mechanism of the phase transition**", Phys. Rev. B **56**, 5967 (1997)
9. U.T. Schwarz, M. Maier, "**Asymmetric Raman lines caused by an anharmonic lattice potential in lithium niobate**", Phys. Rev. B **55**, 11041 (1997)
10. D.J. Singh, L.L. Boyer, "**First principles analysis of vibrational modes in KNbO_3** ", Ferroelectrics, **136**, 95 (1992)
11. A.V. Postnikov, G. Borstel, "**Phonon properties of KNbO_3 and KTaO_3 from first-principles calculations**", Phys. Rev. B, **50**, 16403 (1994)
12. Y. Repelin, E. Husson, F. Benami, and C. Proust, "**Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalite force field calculations**", J. Phys. Chem. Solids, **60**, 819 (1999)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DISCUSIÓN

4.1. Espectros de absorción óptica de LiNbO_3 dopado con iones de Nd^{3+} y Mg^{2+}

4.1.1. Borde de absorción

4.1.2. Espectros de absorción del ion Nd y Nd-Mg dentro del LiNbO_3

4.2. Espectros de luminiscencia de LiNbO_3 dopado con iones de Nd^{3+} y Mg^{2+}

4.2.1. Espectros de fotoluminiscencia

4.2.2. Centros de Nd^{3+} inducidos por el co-dopaje de iones Mg^{2+} en el $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$

4.3. El efecto de dopar iones Nd y Mg sobre el espectro micro-Raman del monocristal

LiNbO_3

Referencias

RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de espectroscopia óptica: absorción óptica, fotoluminiscencia y micro-Raman (procesos radiativos), que validaron los resultados de las señales fotoacústicas (procesos no radiativos). Gracias a estos dos procesos, tenemos un estudio (óptico - acústico) del monocristal LiNbO_3 dopado con impurezas Nd^{3+} y Mg^{2+} .

4.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE LiNbO_3 DOPADO CON IONES DE Nd^{3+} Y Mg^{2+}

4.1.1. Borde de absorción

La forma del borde de absorción es un indicador de las desviaciones de la composición estequiométrica ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) en un cristal LiNbO_3 . En la figura 4.1a, se observa los bordes de absorción de 7 muestras a temperatura ambiente (T_{amb}): matriz LiNbO_3 ; $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (0.28%); $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ (0.21%, 3%), $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ (5%) $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ (0.17%, 6%) $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ (0.19%, 8%) y $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ (0.08%, 9%), de esta figura se observa como el borde de absorción es afectado cuando se incorpora 0.28 % Nd^{3+} a la matriz NL, se recorre a menores longitudes de onda. Si se incorporan iones de Mg^{2+} , el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más cortas que la muestra únicamente con Nd, esto quiere decir, que los iones de Mg^{2+} llenan estos sitios deficientes de Li^+ , que provocan los efectos de dispersión de la luz.

Se observan dos intervalos (I y II) en la figura 4.1b. El intervalo I, cuando los iones de ($\text{Mg} + \text{Nd}$) ocupan los sitios deficientes de Li, vacancias (V_{Li} , V_{Nb}) y antisitios de niobio (Nb_{Li}). Intervalo II, cuando los iones de ($\text{Mg} + \text{Nd}$) ocupan los sitios propios de Li, Nb y vacancias. Generalmente, el efecto umbral de concentración de Mg, es mayor que 4.5 mol % Mg en el NL [1] pero no se ha reportado hasta la fecha un umbral de concentración definido.

Cabe mencionar que otros trabajos [2], reportan el desplazamiento del borde de absorción mediante la estequiometría del cristal: defectuoso en Li^+ $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.93$, congruente $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.942$ y estequiométrico $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$, entre más estequiométrico sea el monocristal, el daño fotorefractivo será menor. Chen [3] comparó los bordes de absorción del NL congruente, NL estequiométrico y NL dopado con iones Mg^{2+} , observó

que el NLS se recorre a menores longitudes de onda que el NL:Mg²⁺ y Kim [4] investigó que a mayor concentración de Mg²⁺, el borde de absorción se recorre a menores longitudes de onda. Nuestros resultados en esta tesis, muestran que el efecto umbral está dentro del rango de los resultados dados por Kim.

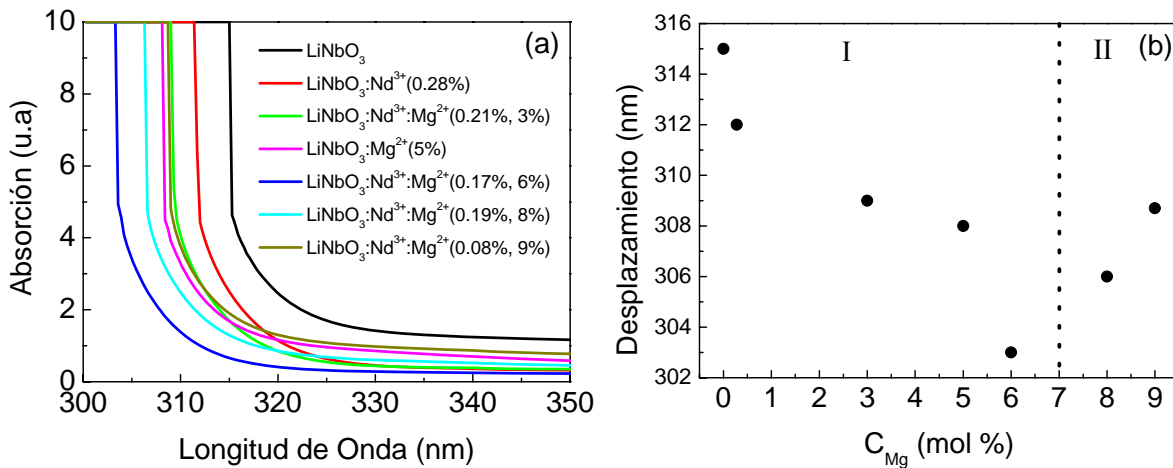


Figura 4.1. (a) Bordes de absorción óptica a temperatura ambiente, (b) desplazamientos de longitud de onda para 7 monocristales de LiNbO₃, matriz y dopados con Nd³⁺ y Mg²⁺

La importancia de estas concentraciones para un medio láser es óptima porque disminuye la pérdida de energía y se tendría un medio láser energético más eficiente. Por lo tanto estos resultados serán importantes para la construcción de láseres de estado sólido como el LiNbO₃:Nd³⁺, conocido como un buen oscilador por sus iones activadores de Nd³⁺, y el Mg por inhibir el efecto fotorefractivo (el índice de refracción cambia por la variación de la intensidad de la luz), así como láseres de guías de onda, amplificadores ópticos, microdiscos receptores, etc.

4.1.2. Espectros de absorción del ion Nd y Nd-Mg dentro del LiNbO₃

En la fig. 4.2, se despliegan las bandas de absorción óptica y el diagrama de Dieke para 5 muestras de LiNbO₃ dopados con Nd³⁺ y co-dopados con Mg²⁺ a T_{amb}. A partir del espectro se identifican los niveles y sub-niveles de energía del ion Nd³⁺ y co-dopados con iones Mg²⁺ dentro de la estructura de LiNbO₃, también con las transiciones de niveles de energía del ion Nd, y los cambios que se van presentando en el espectro de absorción según la incorporación de iones Mg dentro del NL:Nd.

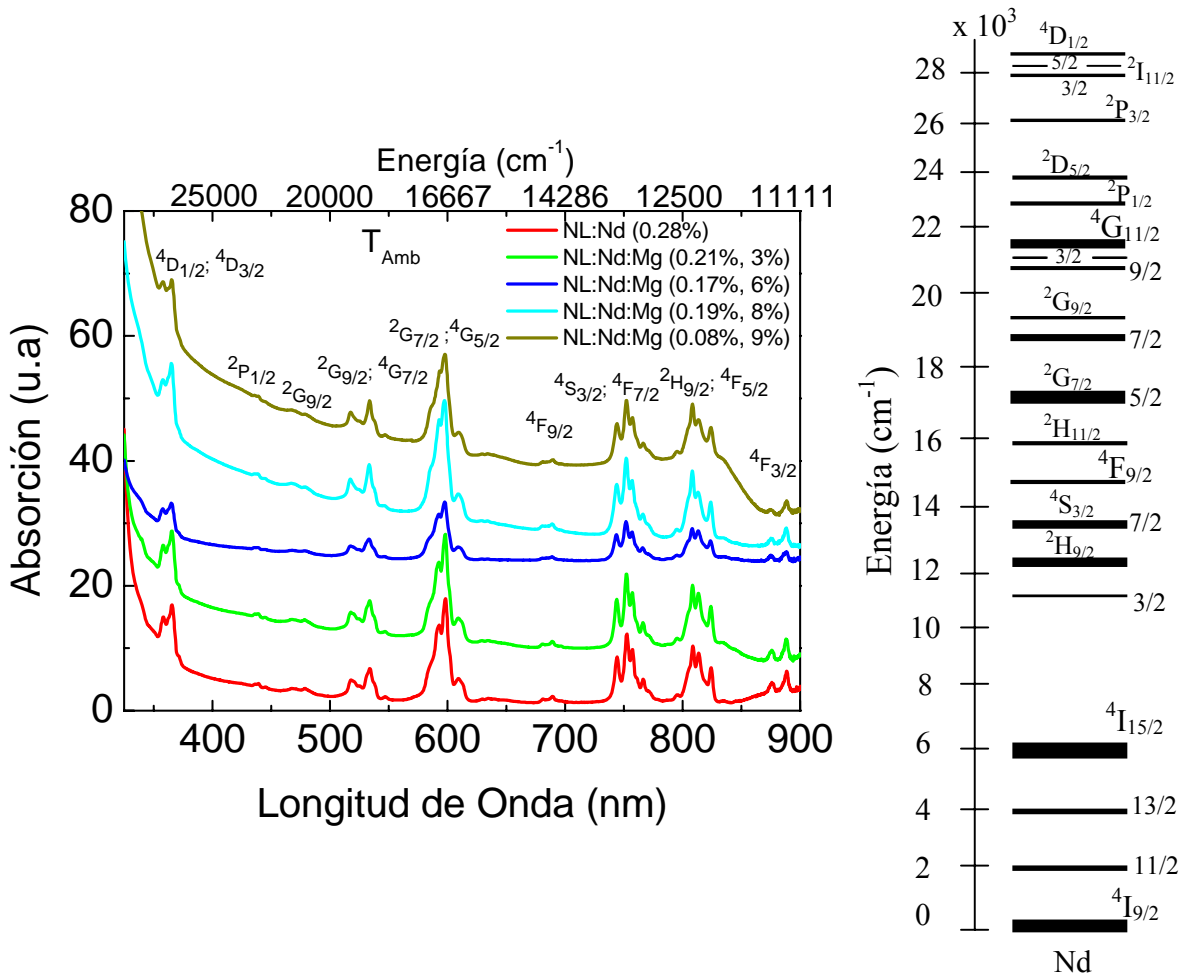


Figura 4.2. Espectros de absorción óptica de 5 monocristales de LiNbO_3 dopados con Nd^{3+} y Mg^{2+} y el diagrama de Dieke para el ion Nd^{3+} dentro del NL a temperatura ambiente.

Los desplazamientos que se observan en las posiciones de las bandas de absorción, que corresponden a las variaciones de los niveles de energía del ion Nd^{3+} en cristales de LiNbO_3 y $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, pueden deberse a cambios en la intensidad relativa de la estructura de los centros (iones Nd en LiNbO_3 muestran una clara dependencia con la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ en el cristal) así como cambio de la constante de red, como consecuencia del codopaje de Mg [5], lo que produciría un incremento en la distancia efectiva Nd-O, donde se observa que al incrementar las distancias efectivas del ion Nd con sus vecinos, los valores de los niveles de energía aumentan.

Algunas bandas de absorción de la figura 4.2 se amplían en la fig. 4.3 a, b y c y se ordenan verticalmente, con la finalidad de visualizar la forma, ancho y posición de las bandas y compararlas, el análisis del área bajo la curva se observan en la fig. 4.3 b, d y f.

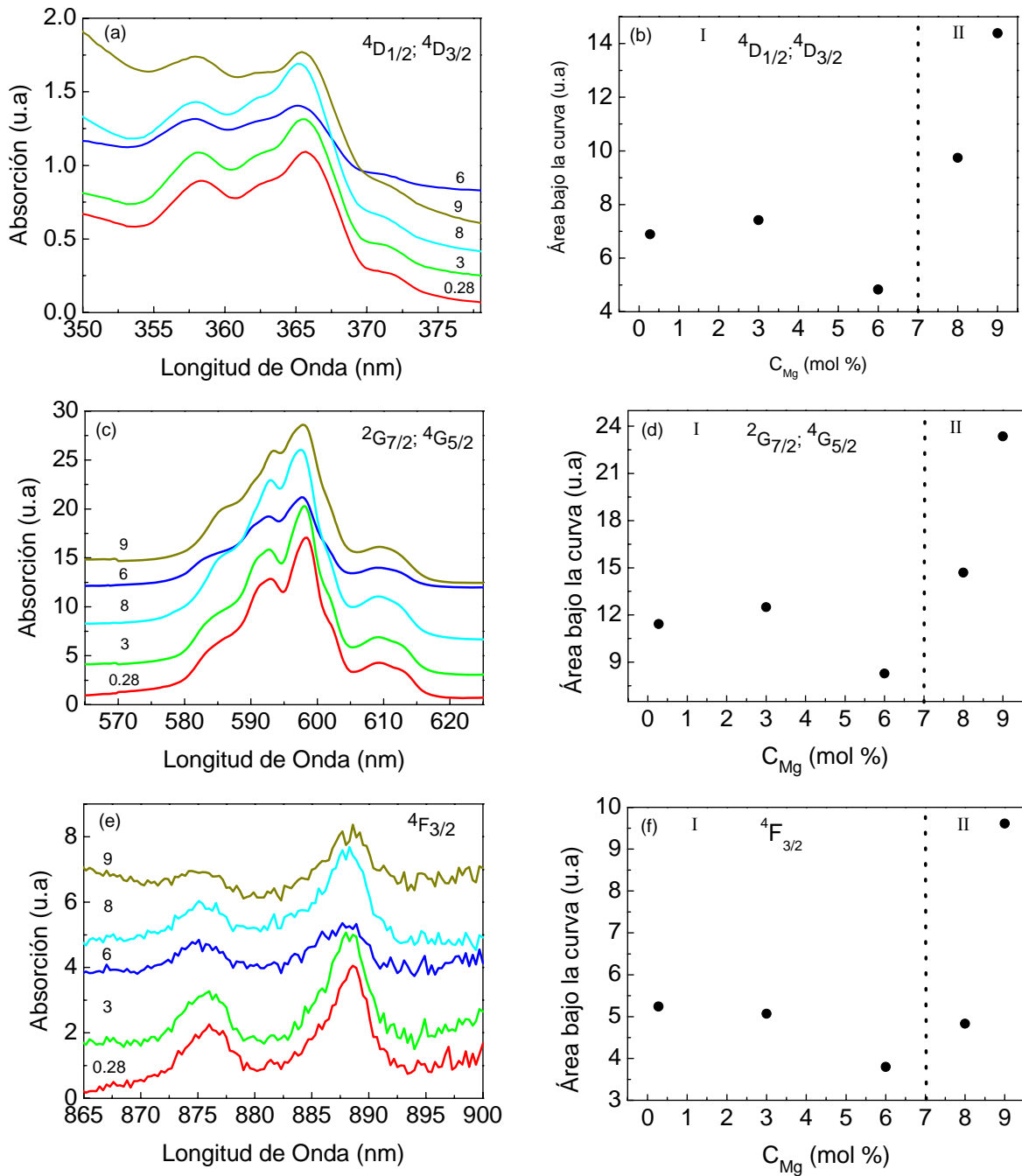


Figura 4.3. Bandas de absorción y área bajo la curva de las transiciones: (a, b) $4D_{1/2}, 4D_{3/2}$, (c, d) $2G_{7/2}, 4G_{5/2}$ y (e, f) $4F_{3/2}$ para los siguientes monocristales: [0.28] $LiNbO_3:Nd$ (0.28 %), [3] $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.21 %, 3 %), [6] $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.17 %, 6 %), [8] $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.19 %, 8 %), [9] $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.08 %, 9 %).

Para el análisis de comportamiento de los iones Nd y Mg dentro de la matriz NL, se calcula el área bajo la curva de las transiciones $4D_{1/2}, 4D_{3/2}; 2G_{7/2}, 4G_{5/2}$ y $4F_{3/2}$ que se despliegan en la figura 4.3. En general el área bajo la curva de va aumentando conforme se

incrementa la concentración de Mg^{2+} , excepto la muestra con 6 mol % Mg que tiende a disminuir. El aumento del área nos dice que hay mayor densidad iónica por la cantidad de concentración de iones impureza dentro de la red NL, sin embargo en 6 mol % Mg esto no sucede, se podría decir que los iones Mg apantallaron a los iones Nd ó que no entró la cantidad suficiente de concentración de Mg a la red NL, esto se demuestra con el aumento del ancho banda y la disminución de la intensidad, este resultado es interesante ya que la muestra dopada con 6 mol % Mg está dentro del rango de aproximación de umbral^a (5-8 mol % Mg) y se tendrá en cuenta para los siguientes resultados que más abajo detallamos. El comportamiento del área bajo la curva de la transición ${}^4F_{3/2}$ es más uniforme respecto al aumento de la concentración de Mg, disminuye hasta 6 mol % Mg y aumenta para mayores concentraciones.

El área bajo la curva, el desplazamiento y la forma de las bandas de transición, también dependen de las posiciones que ocupan los iones Nd^{3+} afectados por los iones Mg^{2+} (rango I ó II), porque cada lugar que llegan a ocupar estos iones, forman diferentes entornos octaédricos y tetraédricos.

Estas bandas se originan en el proceso de crecimiento por el método Czochralski en una atmósfera abierta, el cristal adquiere los protones (H^+) del H_2O presente en la humedad del aire. Se dice que conforme se aumente la concentración de Mg, el coeficiente de absorción de la banda OH^- disminuye. Watanabe [6] encontró que los valores de vibración OH^- tiene una fuerte correlación con los Nb^{5+} en el cristal y que el comportamiento de las vibraciones OH^- sostiene el modelo de vacancias de sitios de Li^+ como el modelo estructural de defectos intrínsecos y el correspondiente modelo estructural de defectos extrínsecos. En los espectros de absorción también se consideró la incorporación de los defectos OH^- presentes en los cristales de $LiNbO_3$, como se observa en la figura 4.4, la banda OH^- del monocristal $NL:Nd(0.21):Mg(3)$.

La banda OH^- a baja temperatura (17.5K) del monocristal $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.21%, 3%), en la banda de absorción infrarrojo (2 723 nm). La presencia de esta banda es debido a las vibraciones elásticas de los defectos OH^- . Hay una compensación de cargas y algunos autores la consideran como una banda compleja $Nd^{3+} - OH^- - Mg^{2+}$ [7].

^aUmbral: cuando los iones de Mg pasan a ocupar los sitios de Nb

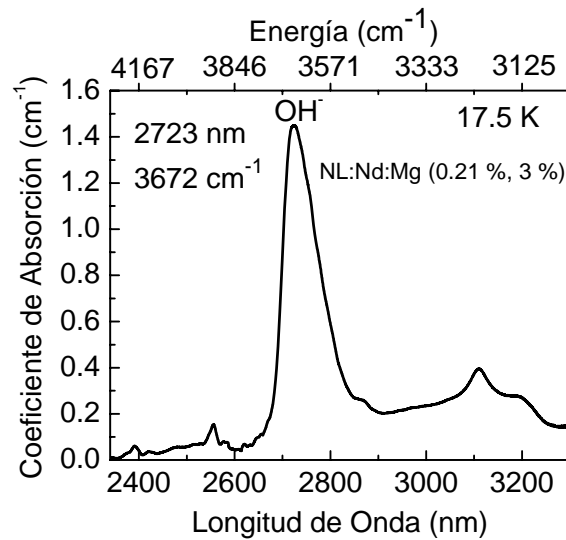


Figura 4.4. Banda OH^- del $LiNbO_3:Nd^{3+}:Mg^{2+}$ (0.21%, 3%)

Vale mencionar que a mayor concentración de Mg^{2+} la banda OH^- tiende a recorrerse hacia menores longitudes de onda y disminuye el coeficiente de absorción, esto está discutido por Watanabe [6], que indicó la reducción del efecto fotorefractivo en el cristal por la incorporación de Mg^{2+} . La importancia de conocer esto para la tesis, es en relacionar el contenido de Mg en el NL cualitativamente por medio de la banda OH^- y efectivamente se observa en la muestra $LiNbO_3:Nd:Mg$ (0.21%, 3%).

4.2. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA DE $LiNbO_3$ DOPADO CON IONES DE Nd^{3+} Y Mg^{2+}

4.2.1. Espectros de fotoluminiscencia

Como ya se dijo anteriormente, del análisis del espectro de absorción a temperatura ambiente obtenidos para el ión Nd en el NL y para el ion Nd en NL:Mg, ha sido posible identificar los subniveles de energía de la configuración $4f^3$ del ion Nd. Asimismo, del análisis de las bandas de absorción, se ha podido identificar la aproximación de umbral de concentración de impurezas entre 5-8 mol % Mg.

De determinar las transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ se adquiere el espectro de emisión del cristal $LiNbO_3:Nd^{3+}:Mg^{2+}$ (0.17 %, 6 %), en el intervalo de 850 a 1460 nm, excitado con la longitud de onda de 808 nm como se muestra en la fig. 4.5.

La transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a baja temperatura (10 K), se encuentra en la parte superior de la fig. 4.5, en este caso las líneas de emisión son más definidas y abiertas, porque se evita tener las líneas de calor producidas por los enlaces libres.

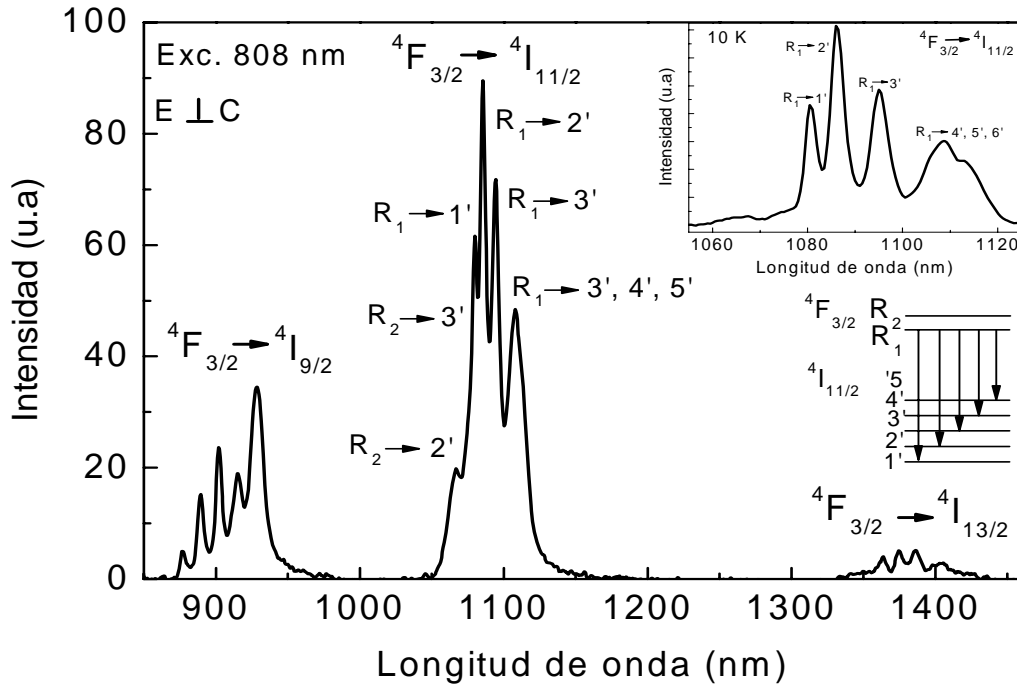


Figura 4.5. Espectro de emisión infrarrojo del $\text{LiNbO}_3: \text{Nd}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ (0.17%, 6%) obtenida después de la excitación de luz en 808 nm a temperatura ambiente y la figura incrustada muestra la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a baja temperatura (10 K).

La transición infrarroja ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del espectro de emisión, es relevante para la aplicación láser. El espectro fue tomado a temperatura ambiente y a baja temperatura (10 K) para su comparación. Ellos revelan dos efectos a baja temperatura, produciendo una reducción en el ancho espectral de la línea y eliminar las líneas de calor del nivel R_2 . Ambos efectos simplifican el espectro y nos da mejor información relacionada a las bandas ópticas para cada sitio de Nd^{3+} .

El espectro de emisión para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de 4 muestras fig. 4.6a, presentan 5 bandas de emisión (A, B, C, D y E) a temperatura ambiente donde las bandas (A y D) son de calor, se desplazan hacia longitudes de onda mas largas con respecto a la banda E, según aumente la concentración de Mg y a longitudes de ondas mas cortas con respecto a la banda A, pero para la muestra con 8 mol % Mg regresa a mayores longitudes

de onda, lo cual esta dentro del parámetro de aproximación de umbral como para los espectros de absorción (5-8 mol% Mg).

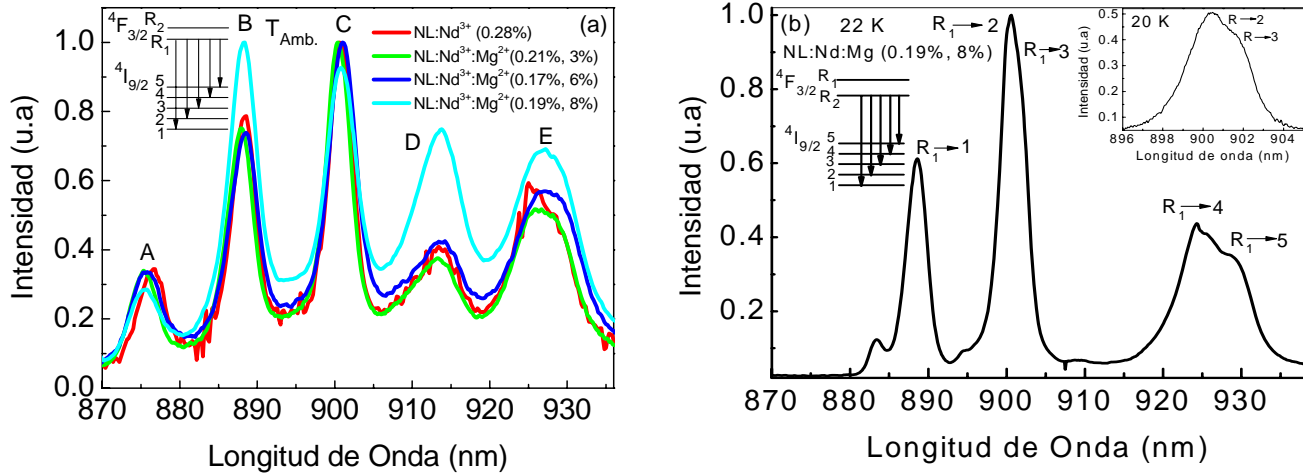


Figura 4.6. Espectros de fotoluminiscencia para la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (a) de 4 monocristales a temperatura ambiente y (b) del LiNbO₃:Nd:Mg (0.19%, 8%) a baja temperatura (22 K y 20 K)

Este comportamiento se debe a una compensación de energía por la incorporación de iones Mg²⁺, al parámetro de red que varía con la incorporación de las impurezas Nd y Mg y por la reducción del efecto fotorefractivo.

Las bandas de calor (A y D) desaparecen a baja temperatura y el ancho espectral de la línea se reduce como es observado para la muestra LiNbO₃:Nd:Mg (0.19%, 8%) en la figura 4.6b. Las emisiones R₁→2 y R₁→3 son más definidas en 20 K que a 22 K, como se observa la figura insertada en la fig. 4.6b. Se identifica los sub-niveles de energía del multiplete fundamental $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Sí, la muestra de LiNbO₃ estuviera dopada únicamente con iones de Nd³⁺, las bandas serían más delgadas [1], pero por tener iones Mg²⁺ las bandas son más anchas.

4.2.2 Centros de Nd³⁺ inducidos por el co-dopaje de iones Mg²⁺ en el LiNbO₃:Nd³⁺

Al co-dopar con iones Mg superiores al 6%, se reduce considerablemente el daño óptico (efecto fotorefractivo). Se produzcan nuevos centros ópticos para los iones Nd³⁺. Con el fin de estudiar este fenómeno, se midieron espectros de excitación usando un láser de Ti-Zafiro y analizando la emisión con rendijas muy abiertas (~ 25 Å). En estas

condiciones experimentales se tiene que el espectro de emisión es equivalente al de absorción pero con la resolución del láser ($\leq 0,8 \text{ \AA}$).

En la figura 4.7a se muestran los espectros de excitación (absorción) para el ion Nd^{3+} en la región espectral ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (R_1), (R_2) {}^4\text{F}_{3/2}$ para el $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ y $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ dopado con diferentes concentraciones de Nd y Mg. Sin embargo, la influencia del co-dopaje de Mg^{2+} en el monocristal $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ produce nuevos centros ópticos: Nd-Mg(1) en 880 nm y Nd-Mg(2) en 884nm, estos centros tienden a aumentar en intensidad según aumente la concentración de iones Mg. Los centros Nd-Mg no se alcanzan a observar en el espectro de absorción (figura 4.2), por lo que se requiere mayor resolución, pero esto se pudo resolver con el láser de Ti-zafiro a baja temperatura (10 K), donde se logró observar dichos centros.

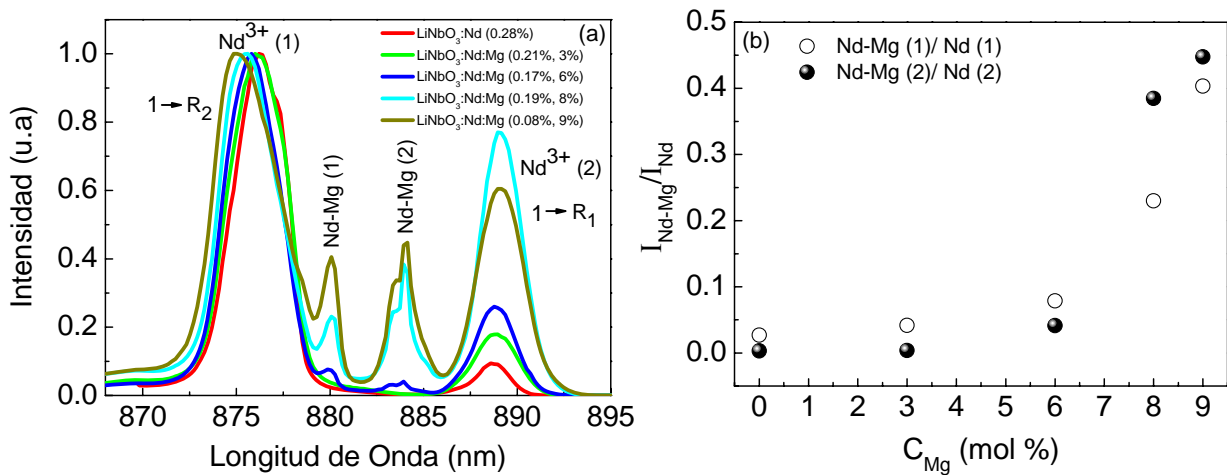


Figura 4.7 a) Espectros de excitación a baja temperatura (10 K) de los centros de Nd y Nd-Mg con $\lambda_{\text{emit}} = 1094 \text{ nm}$ para 5 monocristales de diferente concentración (Nd y Mg), b) Relación de intensidades de los centros Nd-Mg(1)/Nd(1) y Nd-Mg(2)/Nd(1) para todos los monocristales.

En la banda $\text{Nd}^{3+}(1)$ se ubican los 3 sitios de Nd^{3+} [8], que a partir de 6 mol % Mg^{2+} , estos sitios ya no se observan. Esta banda se recorre a menor longitud de onda conforme aumenta la concentración de Mg^{2+} , lo que indica la reducción del efecto fotorefractivo, por la ubicación de los iones Mg en sitios octaédricos deficientes de Li, y la banda $\text{Nd}^{3+}(2)$ se recorre a mayor longitud de onda, que indica el aumento del parámetro de red por la posición de los iones de Nd^{3+} desplazados de los sitios octaédricos de la red NL. Con respecto a la intensidad de los centros Nd-Mg(1) y Nd-Mg(2), el mayor cambio se presenta

a partir de 8 mol % Mg, que se encuentra dentro del intervalo de aproximación de umbral 5-8 mol % Mg, como hemos venimos mencionando en los resultados anteriores. Para menores concentraciones que 8 mol% Mg, los iones Mg ocupan los antisitios de Nb_{Li} , sitios de Li, vacancias de Li. Para mayores concentraciones de 8 mol % Mg, los iones Mg estarían ocupando los sitios de Nb.

Los iones Nd se encuentran desplazados una distancia directamente proporcional a su radio iónico ($\sim 0.4 \text{ \AA}$) de los centros octaedrales de Li, ocupando sitios tetraédricos [2]. Por lo tanto y de acuerdo a la estructura del $LiNbO_3$ solo hay tres lugares en lo que los iones Nd^{3+} de estos nuevos centros podrían estar ubicados (sitios de Nb^{5+} , sitio octaedral vacío o sitio tetraédrico vacío).

Los iones Nd^{3+} están distribuidos en posiciones no equivalentes de la red, dando lugar a distintos centros Nd-i en [$Nd^{3+}(1)$ y $Nd^{3+}(2)$] en el $LiNbO_3:Nd^{3+}$ y si es co-dopado con iones Mg^{2+} se originan nuevos centros de Nd^{3+} como mencionamos antes, [$Nd-Mg(1)$, $Nd-Mg(2)$] por efecto del co-dopaje de Mg^{2+} . La desventaja de los trabajos que han resuelto las posibles ubicaciones de estos nuevos centros Nd-Mg [1, 9-12] es que han trabajado únicamente para un monocristal de $LiNbO_3:Nd:Mg$ (1%, 6%). En este trabajo se avanzó, en presentar el monocristal $LiNbO_3:Nd:Mg$ dopado con diferentes concentraciones de Mg^{2+} y pequeñas concentraciones de Nd^{3+} . La relación de intensidades de los centros ópticos Nd-Mg(1)/Nd(1) y Nd-Mg(2)/Nd(2), hay un considerable aumento en intensidad a partir de 8 mol % Mg como se observa en la fig. 4.7b, lo que sigue confirmando la aproximación de umbral alrededor de 5-8 mol % Mg, donde los iones de Mg ocupan los sitios de Nb^{5+} .

4.3. EL EFECTO DE DOPAR IONES Nd Y Mg SOBRE EL ESPECTRO MICRO-RAMAN DEL MONOCRISTAL $LiNbO_3$

Los cristales congruentes $LiNbO_3$ dopado con concentraciones de iones Nd < 1 mol % y co-dopado con iones Mg de 0 a 9 mol % Mg fueron sistemáticamente investigados por espectroscopia micro-Raman en las direcciones Y y Z de las muestras. El cristal congruente no dopado NL fue comparado con los dopados: $LiNbO_3:Nd(0.28)$, $LiNbO_3:Mg(5)$ y $LiNbO_3:Nd:Mg$ a diferentes concentraciones de (Nd + Mg).

Los espectros Raman en la dirección Y de las muestras a diferentes concentraciones de impurezas y sus modos A(TO_1 , TO_2 , TO_4) y E(TO_8) se despliegan en la figura 4.8. De

acuerdo a Lengyel [13] estos espectros corresponden a la suma de dos configuraciones $y(zx)y$ e $y(zz)y$. Ahora la atención está dada a los cambios observados en los decrecimientos del número de onda de los dos modos $A_1(TO_1)$ y $A_1(TO_2)$. Los modos $E(TO_3)$, $A_1(TO_1)$ y $A_1(TO_2)$ se encuentran juntos el uno del otro aproximadamente en: 235.24 cm^{-1} , 255.91 cm^{-1} y 273 cm^{-1} respectivamente en el monocristal congruente no dopado LiNbO_3 . La proximidad de estos tres modos hace difícil el ajuste de su Lorentziana bajo la curva de cada uno, pero sin embargo se hizo el ajuste para los modos $A_1(TO_1)$ y $A_1(TO_2)$ porque se observa mayores cambios que en el modo $E(TO_3)$, como se muestra en la figura 4.8d.

El modo $A_1(TO_2)$ muestra un largo decrecimiento de su número de onda con la incorporación de iones (Nd + Mg) y la intensidad de este pico (273 cm^{-1} en el NL) decrece conforme la concentración (Nd + Mg) aumenta, como se observa en la figura 4.8b. La disminución de intensidad del pico en el modo $A_1(TO_2)$ está relacionado con la vibración interna- NbO_6 , esto es la confirmación positiva de la formación de defectos (Mg_{Nb}) en alto dopaje de (Mg + Nd) como también fue discutido por Kim [4] para altas concentraciones de Mg.

El modo $A_1(TO_1)$ también muestra un largo decrecimiento en su número de onda al igual que el modo $A_1(TO_2)$ con la incorporación de iones (Nd + Mg). Estos cambios son mostrados en la figura 4.8b y el ajuste de los resultados derivados de estos espectros se muestra en la fig. 4.8d. Estos resultados son consistentes con Mouras [14] para cristales dopados con ion Mg. Los modos $A_1(TO_1)$ y $E(TO_3)$ son principalmente las vibraciones de los iones en los sitios de Nb con respecto a los iones oxígeno, mientras el modo $A_1(TO_2)$ corresponde al movimiento de antifase de los iones en los sitios de Li y Nb. La característica más importante observada es el largo decrecimiento del desplazamiento Raman del modo $A_1(TO_2)$ para todas las concentraciones investigadas (Nd, Mg y Mg + Nd). Como el modo $A_1(TO_2)$ envuelve los movimientos de los iones de Li, entonces, esto está relacionado con la introducción de los iones Nd y Mg en los sitios de Li. Así que estos sitios están ocupados por iones de Li, vacancias de Li (V_{Li}) y/o iones Nb (llamados antisitios), la dependencia del desplazamiento Raman del modo $A_1(TO_2)$ por la concentración de iones Nd y Mg, entendido mediante los procesos sucesivos dentro del mecanismo de sustitución de los iones Nd, Mg y (Nd + Mg).

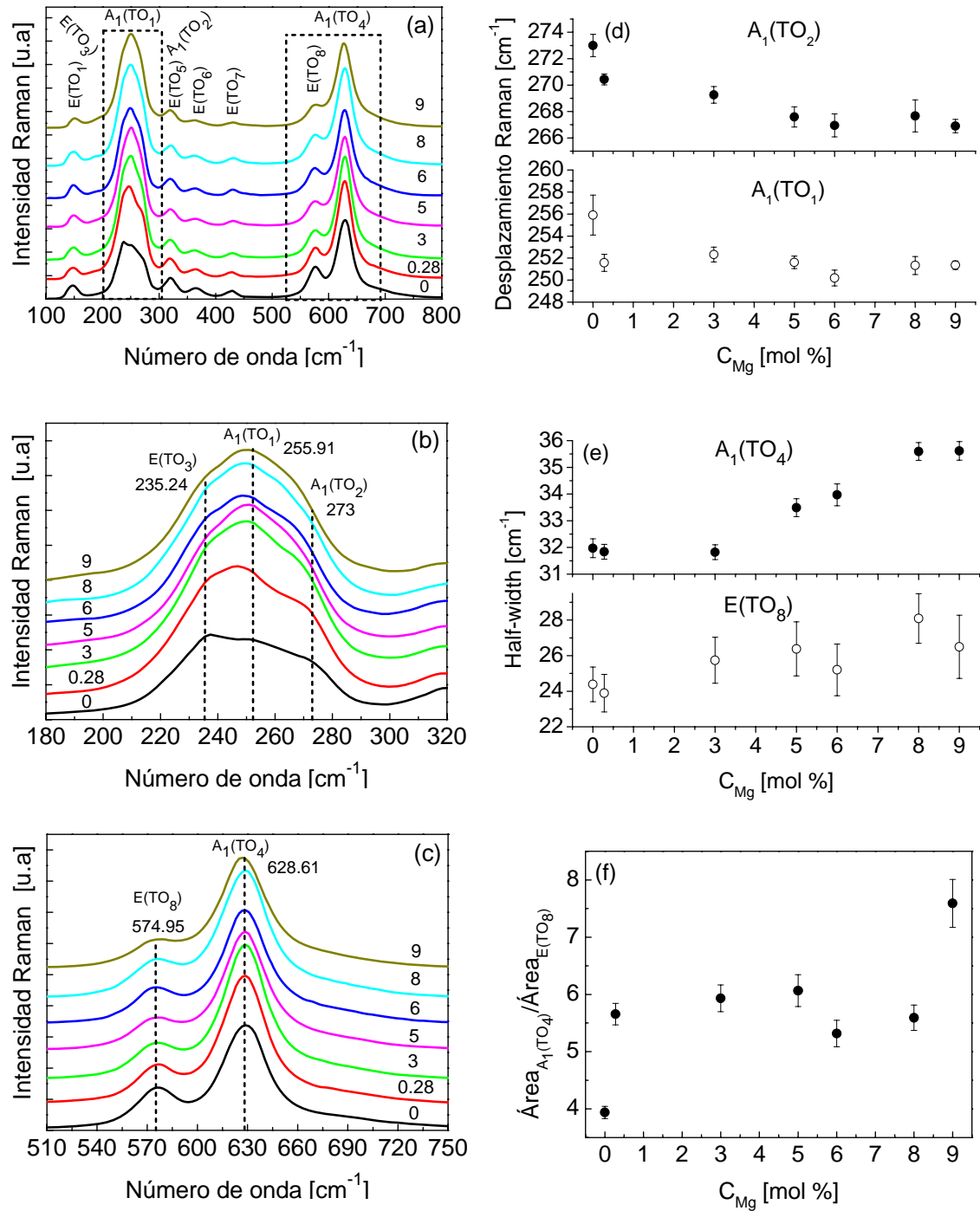


Figure 4.8 (a) Espectros Raman en la dirección Y para los monocristales: $[0]\text{LiNbO}_3$; $[0.28]\text{NL:Nd}(0.28\%)$; $[3]\text{NL:Nd:Mg}(0.21\%, 3\%)$; $[5]\text{NL:Mg}(5\%)$; $[6]\text{NL:Nd:Mg}(0.07\%, 6\%)$; $[8]\text{NL:Nd:Mg}(0.19\%, 8\%)$; $[9]\text{NL:Nd:Mg}(0.08\%, 9)$, b)modos $E(\text{TO}_3)$, $A_1(\text{TO}_1)$ y $A_1(\text{TO}_2)$, c)modos $E(\text{TO}_8)$ y $A_1(\text{TO}_4)$, d) desplazamiento Raman para los modos $A_1(\text{TO}_1)$ y $A_1(\text{TO}_2)$, e) Half-width para los modos $A_1(\text{TO}_4)$ y $E(\text{TO}_8)$ y f) cociente del área de las bandas $A_1(\text{TO}_4)/E(\text{TO}_8)$.

Cualquiera que sea el modelo propuesto para describir el cristal no dopado; las vacantes de sitios de Li están ocupadas por iones de Nb en la red NL congruente. Ya que son particularmente inestables, estas posiciones deberían ser, por tanto, afectado en primer lugar por la introducción de iones Nd y Mg. Bajo el dopaje de Nd y Mg, estos iones desplazan a los iones Nb fuera de los antisitios. Ya que la masa de Nd es mayor que la masa de Mg y a la vez la masa de Mg es mas grande que la masa de Li, indica que el decrecimiento continuo del desplazamiento Raman del modo $A_1(TO_2)$ esta relacionado por los procesos sucesivos como sigue: (i) el llenado de iones Nd y Mg en vacancias de Li y (ii) la sustitución parcial de iones Li en sus propios sitios.

Esta hipótesis se ve corroborada con el comportamiento de los modos $A_1(TO_1)$ y $E(TO_3)$ el cual consiste de las vibraciones de Nb con los iones oxígeno. Para bajas concentraciones, el decrecimiento de la frecuencia $A_1(TO_1)$ no esta en contradicción con el hecho de que más sitios de Nb son ocupados por iones Nb, por lo que son desplazados de los sitios de Li por dopar con iones Nd, Mg y (Mg + Nd). Para altos contenidos (Mg + Nd), el incremento de la frecuencia $A_1(TO_1)$ revela la sustitución de iones Mg y Nd por iones de Nb y por lo tanto refleja un cambio en el proceso de dopaje. El signo positivo del desplazamiento Raman esta en acuerdo con las masas respectivas de Nb y Mg. La explicación acerca de la incorporación de los iones Nd dentro de ambos tipos de sitios de red (Li y Nb) ha sido sugerida de los resultados obtenidos de las medidas de EPR [15] y de los experimentos RBS [16].

Los modos $A_1(TO_4)$ y $E(TO_8)$ parecen estar ligeramente afectados por dopar con iones Nd y Mg. La posición máxima de los picos en los modos $A_1(TO_4)$ y $E(TO_8)$ no están desplazadas, sin embargo el pico en el modo $A_1(TO_4)$ para alto contenido de (Mg + Nd) en la muestra NL:Nd(0.08):Mg(9), su posición muestra un ligero desplazamiento hacia menores números de onda aproximadamente 1.1 cm^{-1} comparada con las otras muestras. La composición del ancho medio de los modos $A_1(TO_4)$ y $E(TO_8)$ presentan cambios con la incorporación de iones Nd y Mg. El modo $A_1(TO_4)$ presenta un decrecimiento suave con la incorporación de concentraciones Nd(0.28) y NL:Nd(0.21):Mg(3) aproximadamente 0.13 cm^{-1} y 0.15 cm^{-1} respectivamente en relación al NL, mientras que para alto contenido de Mg y (Mg + Nd) la composición del ancho medio incrementa linealmente.

Las bandas $A_1(\text{TO}_4)$ y $E(\text{TO}_8)$ son el resultado de las vibraciones de estiramiento (stretching) del octaedro de oxígeno, por lo tanto, cuando hay un incremento en el ancho medio del modo $A_1(\text{TO}_4)$ debido a los cambios en las frecuencias vibracionales, la composición del ancho medio del modo $E(\text{TO}_8)$ también incrementa ya que es afectada por la proximidad del modo mencionado previamente y no debido a los cambios en la composición de la banda $E(\text{TO}_8)$, como puede ser observado en la figura 4.8e, donde puede verse fácilmente que en el error experimental del ancho medio se mantiene constante.

En particular, el ancho de las bandas $E(\text{TO}_8)$ y $A_1(\text{TO}_4)$ es especialmente interesante porque están relacionados únicamente por el movimiento de oxígenos. La composición del ancho medio de estos modos cambian con la incorporación de Nd, Mg y (Mg + Nd), debido a la compensación de cargas y cambios estructurales locales alrededor de los sitios Nd y Mg. Para el modo $E(\text{TO}_8)$ los cambios del ancho de banda apuntan a una perturbación o desorden de la red regular debido a los iones Nd fuera de centro (que se encuentra hacia el plano mas cercano de oxígeno).

El área de la banda $A_1(\text{TO}_4)$ se incrementa con la incorporación de iones Nd, Mg y (Mg + Nd) mientras que para la banda $E(\text{TO}_8)$ se mantuvo aproximadamente constante, conforme la banda $A_1(\text{TO}_4)$ se va ensanchando la banda $E(\text{TO}_8)$ se va modificando, como se observa en la figura 4.8c, entonces si el área de la banda $A_1(\text{TO}_4)$ incrementa y el área de la banda $E(\text{TO}_8)$ se mantiene aproximadamente constante, la tendencia general es de un incremento como se muestra en la figura 4.8f.

La incorporación de iones Nd y Mg dentro de la red NL da lugar a la distorsión del octaedro de oxígeno, y una contribución anarmónica de los modos vibracionales debido a sus diferentes masas, radio iónico y iones Nd localizados fuera del centro regular de la posición de Li, desplazados hacia el plano de oxígenos mas cercanos. Esta distorsión produce un incremento de área de la banda $A_1(\text{TO}_4)$ con la incorporación de iones Nd, Mg y (Nd + Mg) mientras que el área de la banda $E(\text{TO}_8)$ sigue siendo aproximadamente constante. Por lo tanto la tendencia general del cociente del área de las bandas $A_1(\text{TO}_4)/E(\text{TO}_8)$ es aumentar.

Se muestran los modos $E(\text{TO}_1, \text{TO}_3\text{-}\text{TO}_8)$ y el modo longitudinal $A_1(\text{LO}_4)$ en el espectro Raman, obtenido con diferentes concentraciones en la dirección Z de las muestras, en la figura 4.9a. Estos resultados están en acuerdo con los reportados por Lengyel [13,17]. Las bandas $E(\text{TO}_2, \text{TO}_9)$ no son discutidas porque son mucho menos intensas que las otras bandas. En esta configuración analizamos los modos $E(\text{TO}_1)$ y $E(\text{TO}_7)$ en 149.50 cm^{-1} y 427 cm^{-1} ver en figuras 4.9b, c.

La banda $E(\text{TO}_1)$ cambia con la incorporación de iones Nd , Mg y $(\text{Nd} + \text{Mg})$. Los cambios son reflejados en el desplazamiento del número de onda mostrando un incremento según aumenta la concentración de Mg , ver figura 4.9b y el ajuste del espectro es mostrado en la figura 4.9d. El ancho de los picos Raman indica un desorden dentro de la estructura del cristal.

En particular, el ancho medio del modo $E(\text{TO}_1)$ se incrementa linealmente con la concentración de Mg . Este incremento es debido al desorden en la sub-red Nb inducido por la competencia de los iones Nd y Mg para ocupar los sitios de Nb , como se observa en la figura 4.9b y el ajuste de este espectro es reportado en la figura 4.9d.

La banda $E(\text{TO}_7)$ es también afectada por la incorporación de iones Nd , Mg y $(\text{Nd} + \text{Mg})$, el $\text{NL:Nd}(0.28)$ es desplazado hacia menores número de onda $\sim 1.10 \text{ cm}^{-1}$, y el $\text{NL:Nd}(0.21):\text{Mg}(3)$ en 2.79 cm^{-1} respecto al NL , pero a partir de 5 mol % Mg hay una tendencia hacia mayores número de onda. Estudios previos [17], han establecido dependencias lineales de la posición de la línea Raman $E(\text{TO}_7)$ en función de la composición de congruente a estequiométrico. La composición del ancho medio de banda en particular el modo $E(\text{TO}_7)$ es especialmente interesante para reflejar el desorden en la sub-red Li (asumiendo que los sitios de oxígeno están completamente y normalmente ocupados). La composición del ancho medio del modo $E(\text{TO}_7)$ presenta un incremento general con la incorporación de iones Nd , Mg y $(\text{Nd} + \text{Mg})$ mostrado en la figura 4.9c. Esto podría ser debido al desorden introducido en la sub-red Li por la competencia de sitios de los iones Nd y Mg . El análisis del ajuste de los resultados derivados del espectro de la figura 4.9c, se observan en la figura 4.9e.

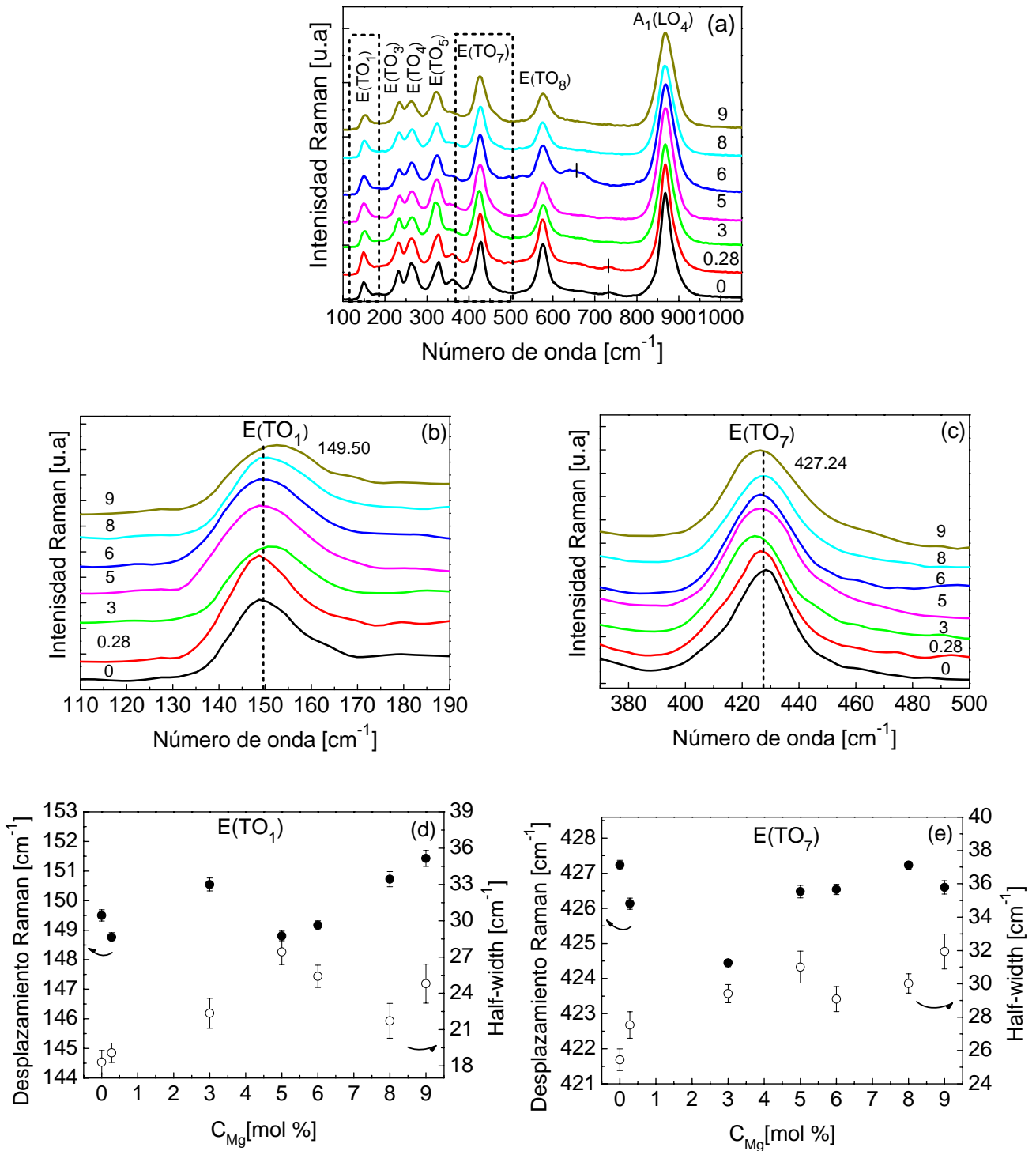


Figure 4.9 (a) Espectros Raman en la dirección Z para los monocristales: [0]LiNbO₃; [0.28]NL:Nd(0.28%); [3]NL:Nd:Mg (0.21%, 3%); [5]NL:Mg (5%); [6]NL:Nd:Mg (0.07%, 6%); [8]NL:Nd:Mg (0.19%, 8%); [9]NL:Nd:Mg (0.08%, 9), b) modo E(TO₁), c) modos E(TO₇), d) desplazamiento Raman y Half-width para el modo E(TO₁), e) desplazamiento Raman y Half-width para el modo E(TO₇).

El modo $E(TO_1)$ corresponde a las vibraciones de los Nb versus en contra los iones oxígeno, así como los modos $A_1(TO_1)$ y $E(TO_3)$. Además, el modo $E(TO_7)$ es atribuido a las vibraciones de Li/O. El desplazamiento Raman de los modos $E(TO_1)$ y $E(TO_7)$ muestra un incremento lineal con la incorporación de iones Nd, Mg y (Nd + Mg), mostrados en las figuras 4.9(d, e). Por tanto, para contenidos grandes de (Nd + Mg), el incremento del desplazamiento Raman revela la sustitución de iones Nd y Mg por iones Nb. Para bajas concentraciones de (Nd + Mg), el decrecimiento del desplazamiento Raman de $A_1(TO_1)$ y $E(TO_7)$ no está en contradicción con el hecho de que más sitios de Nb están ocupados por los iones de Nb, por el cual son desplazados fuera de los sitios de Li por iones Nd y Mg, por lo que refleja un cambio en el proceso de dopaje.

En consecuencia, se define claramente dos intervalos de tendencia general en el mecanismo de dopaje (Nd + Mg): (i) Intervalo I; para concentraciones (Nd + Mg) más pequeñas que aproximadamente 5 mol % en el cristal, los iones Nd y Mg están localizados en los sitios de Li únicamente. (ii) Intervalo II; para contenido (Nd + Mg) más grandes que aproximadamente 5 mol %, los iones Mg y Nd están en ambos sitios Li y Nb. Además, tenemos algunas indicaciones acerca de tres tipos diferentes de sitios de Li, ya que el incremento de dopaje (Nd + Mg) produce la sustitución de iones Nd y Mg por Nb_{Li} , V_{Li} (en rango I) y Li_{Li} (en rango II).

La dependencia de concentración del ancho medio para los modos $E(TO_1)$ y $E(TO_7)$ se interpreta en términos de ordenamiento que ocurre en la red NL, de acuerdo a la descripción de arriba de la sustitución dinámica Mg y Nd. Es más, el amortiguamiento de TO_1 y TO_7 refleja el orden en los sitios Nb y Li respectivamente. En el intervalo I, la sustitución del Mg y Nd al sitio inestable Nb_{Li} y V_{Li} en un octaedro deformable y vacío, por tanto, favorece a un proceso de ordenamiento.

Para altas concentraciones, ejemplo en el intervalo II, la sustitución del ion Li por iones Mg y Nd causa un desorden de largo alcance de los sitios de Li mientras que el orden en los sitios de Nb no es afectado por un re-emplazamiento parcial de iones de Nb por Mg y Nd. Para bajas concentraciones de (Nd + Mg), los sitios deficientes de Li han sido ocupado por ellos y para altas concentraciones ellos empiezan a ocupar los sitios de Nb, afectando los vecinos de los sitios de Li.

Referencias

1. I.W. Kim, S.H. Bae, J.N. Kim, **"Threshold Effect of MgO-doped LiNbO₃ Crystals"**, J. Korean. Phys. Soc. **29**, 116 (1996)
2. Loro Ramirez H.R **"El Campo Cristalino sobre el ion Nd³⁺ en el LiNbO₃"**, Tesis de Doctorado, UAM-España (1996)
3. Y. L. Chen, J. Guo, C. B. Lou, J. W. Yuan, W. L. Zhang, S. L. Chen, Z.H. Huang, G. Y. Zhang **"Crystal growth and characteristics of 6.5 mol % MgO-doped LiNbO₃"**, Journal of Crystal Growth **263**, 427-430 (2004)
4. I.W. Kim, B.G. Moon, J.J. Jeong, H.L.Park, V.F. Pichugin, **"Configuration of (Mg_{Li}) defects in heavily Mg-doped LiNbO₃ single crystals"**, Materials letters, **49**, 324 (2001)
5. Grabmaier and F. Otto, **"Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃"**, Journal of Crystal Growth **79**, 682 (1986)
6. Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, **"Defect structures in LiNbO₃"**, J. Phys.:Condens. Matter. **7**, 3627 (1995)
7. Datareview Series N° 28. **"Properties of Lithium Niobate"**. EMIS edited by K.K. Wong. Northstar Photonics. Inc., USA. Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom (2002)
8. E. Camarillo, J. Hernández A., J. García Solé, U. Caldiño G., J.E. Muñoz Santiuste, H. Loro, M. Voda, F. Jaque and H. Murrieta, **"Nd³⁺ centres induced by ZnO or MgO codoping LiNbO₃"**, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 9635 (1995)
9. R. Burlot, R. Moncorgé, H. Manaa, G. Boulon, Y. Guyot, J. García Solé, D. Cochet-Muchy, **"Spectroscopic investigation of Nd³⁺ ion in LiNbO₃, MgO:LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals relevant for laser applications"**, Optical Materials **6**, 313 (1996)
10. G. Lifante, F. Cussó, F. Jaque, J.A. Sanz-García, A. Monteil, B. Varrel, G. Boulon and J. García-Solé, **"Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ in LiNbO₃:Nd and LiNbO₃:Nd, Mg crystals"**, Chemical Physics Letters **176**, 482 (1991)
11. J.O. Tocho, J.A. Sanz-García, F. Jaque, and J. García Solé, **"Fluorescence bands of Nd³⁺ sites in LiNbO₃:Nd:Mg laser system"**, J. Appl. Phys. **70**, 5582 (1991)
12. J. García Solé, T. Petit, H. Jaffrezic and G. Boulon. Europhys. Lett. **24**, 719 (1993)
13. K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, K. Polgár and G. Corradi, **"The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals"**, Appl. Phys. B **87**, 317 (2007)
14. R. Mouras, M.D. Fontana, P. Bourson and A.V. Postnikov, **"Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy"**, J. Phys. :Condens. Matter **12**, 5053 (2000)
15. Lorenzo A. Loro H., Muñoz Santiuste J. E, Terrible M. C, Boulon G., Baussá L. E., García Solé J., **"RBS/Channeling to locate active ions in laser materials: application to rare earth activated LiNbO₃"**, Optical Materials **8**, 55 (1997)
16. Shao-Yi Wu, Hui-Ning Dong, **"Studies of the EPR g factors and the local structure for the trigonal Nd³⁺ center in LiNbO₃:Nd³⁺ crystal"**, Journal of Alloys and Compounds **386**, 52 (2005)

17. K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, K. Polgár and G. Corradi and P. Bourson, "**The effect of Mg doping on the Raman spectra of LiNbO_3 crystals**", Phys. Stat. Sol. c, **4**, 847 (2007)

CAPÍTULO V

RESULTADOS DE FOTOACÚSTICA Y DISCUSIÓN

5.1. Respuesta fotoacústica en muestras excitadas en sitios de Nd³⁺ (875 y 888 nm)

5.2. Respuesta fotoacústica en muestras excitadas en sitios de Nd-Mg (880 y 884 nm)

RESULTADOS DE FOTOACÚSTICA Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta las señales fotoacústicas generadas con cuatro longitudes de onda: 875, 888, 800, 884 nm. La longitud de onda con que se excita la muestra y la cantidad de impurezas Nd y Mg en el NL, son responsables de los cambios en las señales fotoacústicas.

El procesamiento de las señales fotoacústicas se desarrolló a través del programa Origin, obteniendo las señales fotoacústicas en función del tiempo y por el algoritmo de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) su espectro en frecuencia. Evidentemente hacemos uso del programa para obtener rápidamente el espectro de la señal a partir de la señal temporal de entrada, por el importante ahorro en el tiempo computacional usamos el algoritmo de Cooley-Turkey en base 2 ($N = 2^g$, g entero).

5.1 Respuesta fotoacústica en muestras excitadas en sitios de Nd^{3+} (875 y 888 nm)

Antes de conocer las longitudes de onda con que se excitó a los iones Nd (875 y 888 nm), se trabajó con 355 nm (borde de absorción del NL), que excita a la mayoría de niveles de energía del ión Nd y Nd perturbado por Mg (Nd-Mg) en el NL, de tal manera que es difícil el análisis en esta longitud de onda, porque es la suma de todas las relajaciones no radiativas de los iones Nd y Nd-Mg, sin embargo se observó la incorporación de los iones impureza mediante la forma de la señal acústica (Apéndice A).

Gracias al espectro de excitación mostrado en la figura 4.7a del capítulo IV, se desacopla las longitudes de onda de los sitios de Nd y sitios de Nd perturbados por Mg, primero analizamos los espectros de frecuencia excitados en sitios de Nd (875 y 888 nm).

La forma de las señales fotoacústicas y su espectro en frecuencia del sensor en las dos longitudes de onda son muy parecidas como se observa en la figura 5.1 (a, b). La respuesta más intensa del sensor es en 5 MHz, presentando pequeñas resonancias en 12, 25 y 45 MHz. Al acoplar las muestras sobre el transductor, hay cambios en la amplitud y desplazamiento de frecuencia por la incorporación de impurezas en la red NL que explicaremos mas abajo.

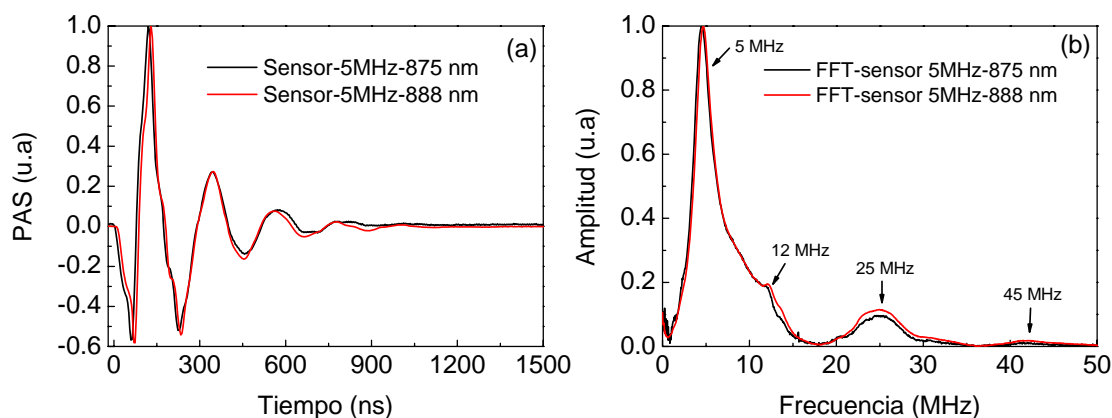


Figura 5.1. (a) Señales fotoacústicas del sensor excitadas en 875 y 888 nm., (b) FFT del sensor en las dos longitudes de onda

Las longitudes de onda en 875 y 888 nm corresponden a los sitios de Nd, pero a cada longitud de onda le corresponde un entorno diferente, es decir, el ión Nd puede estar ocupando diferentes sitios en la red NL, este comportamiento se observa en el espectro de excitación de la figura 4.7a del capítulo IV. La intensidad de la banda en 875 nm permanece constante, mientras que la intensidad de la banda en 888 nm varía para cada muestra. Estos cambios de entorno son observables en las señales fotoacústicas. Relacionan las intensidades de las bandas en las dos longitudes de onda (relajación radiativa) con las intensidades de los picos en el espectro de frecuencia (relajación no radiativa).

Los cambios observados en la figura 5.2 (a, b, c, d, e, f y g) están relacionados a los picos A, B, C, D y E, tanto en amplitud como en desplazamiento de frecuencia, el pico C es el que presenta mayores cambios con diferentes concentraciones de impurezas Nd y Mg, por lo tanto este pico es el que se analiza en cada espectro.

En la matriz NL (figura 5.2a) a pesar de no contener la impureza Nd, se observa cambios en la amplitud de los picos C y D y el desplazamiento de frecuencia del pico C en 888 nm, esto se debe a las vibraciones de los iones Li y Nb con su entorno octaédrico y la presencia del pico A es por el alto coeficiente acusto-óptico que tiene como propiedad el NL.

Al dopar la muestra con iones Nd (figura 5.2b), el desplazamiento del pico C disminuye a menores frecuencias en ambas longitudes de onda comparado con el NL y la forma del pico se distorsiona. La amplitud del pico C en 875 nm es menor que en 888 nm, este comportamiento se debe a que la banda de excitación en 875 nm es mayor que la de

888 nm, por lo que se esperaba que en fotoacústica ocurra a la inversa, para una compensación de energía de los procesos radiativos y no radiativos.

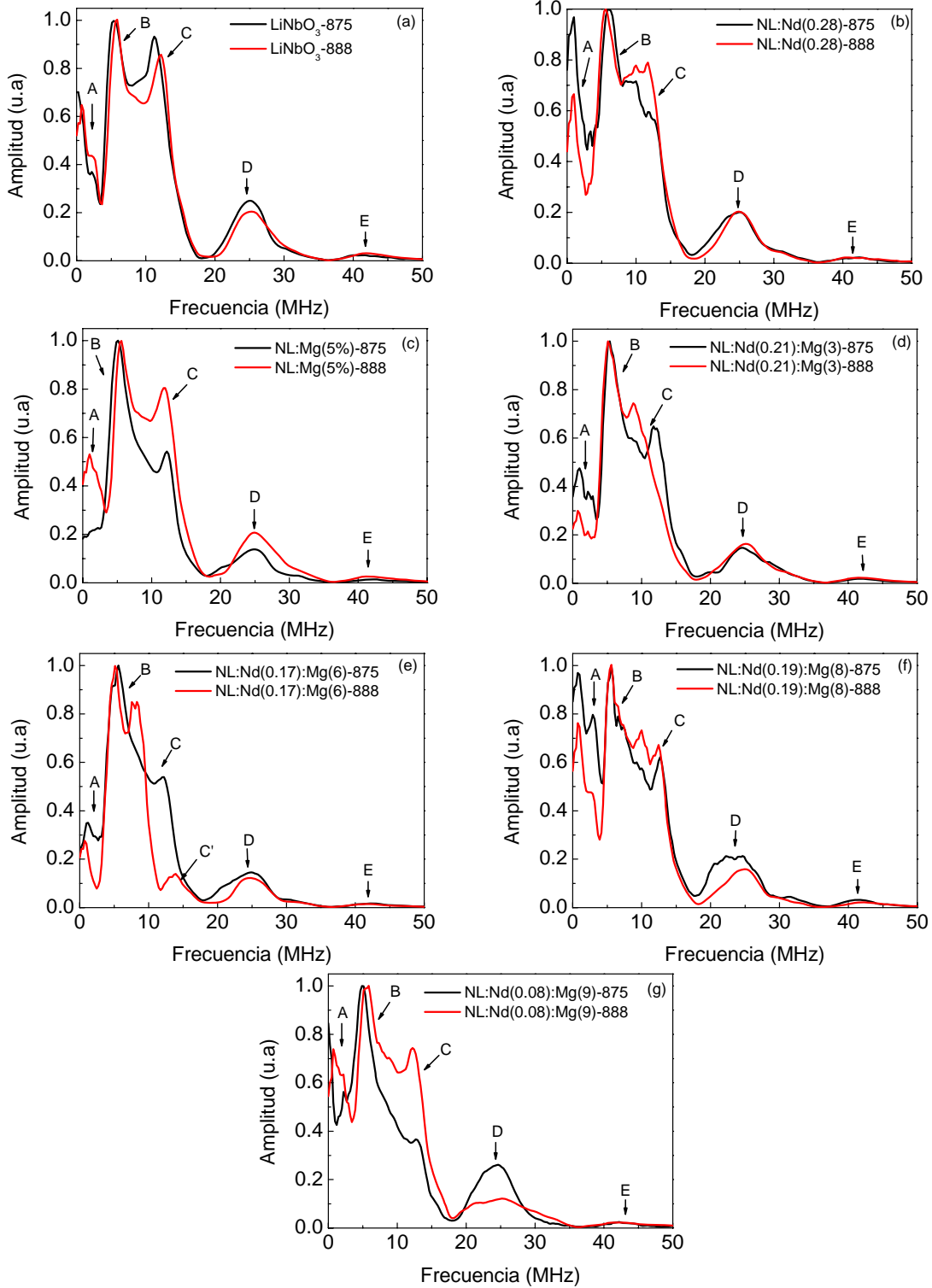


Figura 5.2. (a, b, c, d, e, f y g) Comparación de espectros de frecuencia de nueve muestras excitadas en sitios de Nd (875 y 888 nm) respectivamente.

En la matriz NL dopada únicamente con iones Mg (figura 5.2c), a diferencia del NL:Nd el pico C presenta un desplazamiento a mayores frecuencias y la forma de este pico es menos distorsionada. La amplitud del pico C tiene el mismo comportamiento que el NL:Nd en las dos longitudes de onda. Esta muestra no contiene iones Nd, sin embargo la gran ventaja de fotoacústica comparada con espectroscopía óptica, es que detectan iones no activos como el Mg.

Si agregamos las dos concentraciones (Nd + Mg) en el NL, la forma y la frecuencia del pico C se ve afectado según el contenido de estas impurezas. Para bajas concentraciones de Mg (figura 5.2d), el pico C se ve mas afectado por los iones Nd en 888 nm que en 875 nm.

Para 6 mol % Mg (figura 5.2e), el pico C sigue siendo afectado por los iones Nd en 888 nm, sin embargo en 875 nm se observa una mayor aportación de los iones Mg, al recorrerse a mayores frecuencias. Se identifica un nuevo pico C' en 888 nm, que representa los iones Nd perturbados por iones Mg (iones Mg desplaza a los iones de Nd de su sitio).

Para altas concentraciones de Mg (figuras 5.2 (f, g)), se observa mayor incorporación de iones Mg que Nd en las dos longitudes de onda, porque el pico C es recorrido a mayores frecuencias.

La forma, la amplitud y la frecuencia del pico C en 875 nm, se comportan de diferente manera en los monocristales: NL, NL:Nd y NL:Mg, como se observa en la figura 5.3a y la amplitud del pico D, disminuye con la incorporación de Nd y Mg respectivamente.

Si juntamos los espectros de excitación de todas las muestras en 875 nm como se observa en la figura 5.3b, se ve que el coeficiente acusto-óptico (pico A) cambia para cada muestra, su amplitud es más intensa cuando hay mayor aportación de iones Nd que iones Mg. La amplitud y frecuencia de los picos C y D cambian de acuerdo a la incorporación y contenido de iones Nd, Mg y (Nd + Mg).

En 888 nm, la forma, la amplitud y la frecuencia del pico C, tienen un entorno diferente al de 875 nm, sin embargo presenta el mismo comportamiento que provocan los iones Nd y Mg en la red NL, los iones Nd disminuyen la frecuencia y los iones Mg aumentan, en este caso para la muestra NL:Mg, la frecuencia del pico C es muy cercana a la del NL como se observa en la figura 5.3c.

Si juntamos los espectros de excitación de todas las muestras en 888 nm como se observa en la figura 5.3d, el coeficiente acusto-óptico representado en el pico A, cambia su amplitud para cada muestra como antes mencionamos para 875 nm. La amplitud y frecuencia de los pico C y D, cambian con la incorporación y contenido de los iones Nd, Mg y (Nd + Mg) en el NL. Se observa también la perturbación de los iones Nd por los iones Mg, representado en el pico C' de la muestra NL:Nd(0.17):Mg(6).

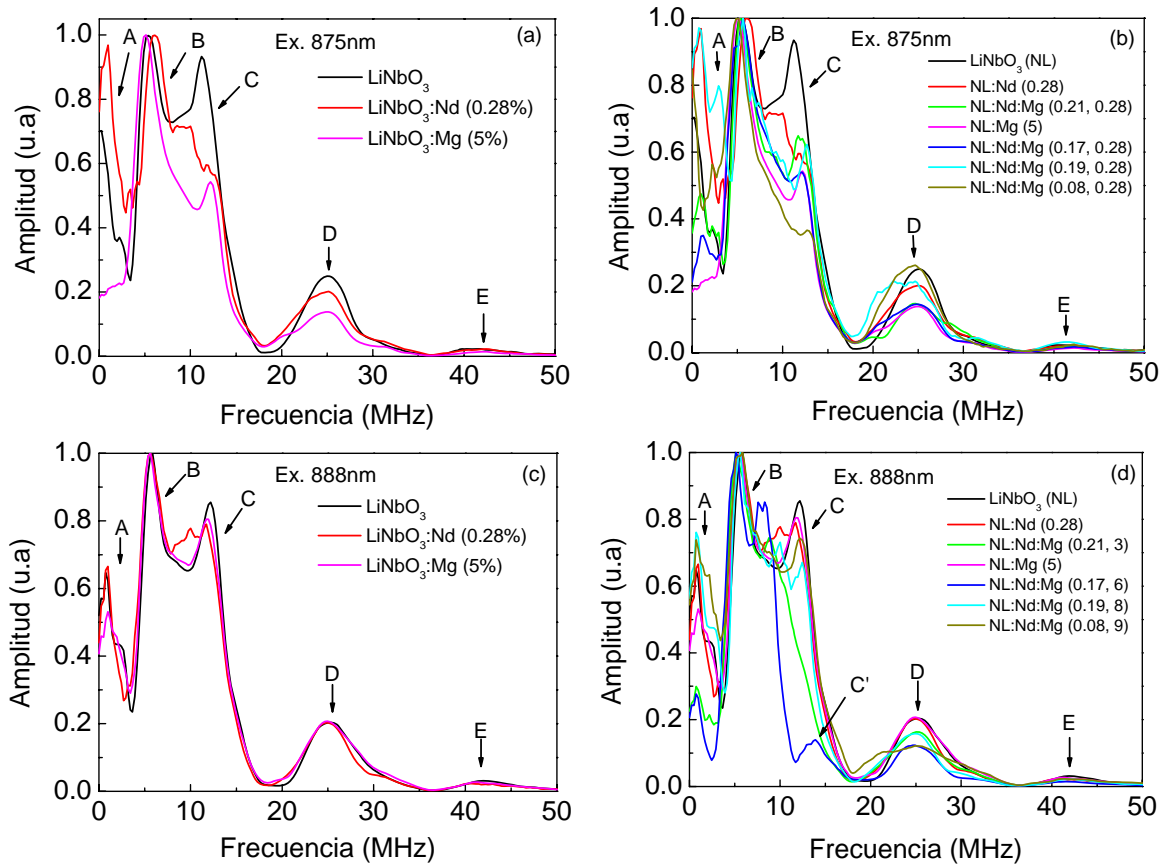


Figura 5.3. (a, c) Espectros de frecuencia del NL, NL:Nd y NL:Mg y (b, d) espectros de frecuencia de todas las muestras excitadas en sitios de Nd (875 y 888 nm).

La longitud de onda (888 nm), es la que discrimina la perturbación de los iones Nd por iones Mg, por eso se observa un entorno diferente al de 875 nm. Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento de las bandas de excitación mostradas en la figura 4.7a del capítulo IV. La amplitud de la banda en 875 nm disminuye con el aumento del contenido de (Nd + Mg), sin embargo en 888 nm el cambio de amplitud es inestable (disminuye y aumenta).

Los valores de la amplitud y frecuencia del pico C en las dos longitudes de onda (875 y 888 nm) para las siete muestras, se detallan en la siguiente tabla 5.1.

Tabla 5.1. Parámetros de amplitud y frecuencia en dos longitudes de onda (875 y 888 nm) para las 7 muestras.

Muestras	875 nm		888 nm	
	Amplitud (pico C) (u.a)	Frecuencia (pico C) (MHz)	Amplitud (pico C) (u.a)	Frecuencia (pico C) (MHz)
NL	0.93	11.23	0.86	12.21
NL:Nd(0.28%)	0.65	10.50	0.75	10.74
NL:Nd:Mg(0.21%, 3%)	0.65	11.72	0.74	8.79
NL: Mg(5%)	0.54	12.21	0.80	11.96
NL:Nd:Mg(0.17%, 6%)	0.54	12.21	0.82	8.05
NL:Nd:Mg(0.19%, 8%)	0.62	12.70	0.67	12.45
NL:Nd:Mg(0.08%, 9%)	0.37	12.70	0.74	12.21

El comportamiento de las variaciones de amplitud y desplazamiento de frecuencia del pico C, en estas dos longitudes de onda de excitación (875 y 888 nm), para cada muestra dopada con iones Nd, Mg y (Nd + Mg), se observa en la figura 5.4 (a, b) respectivamente.

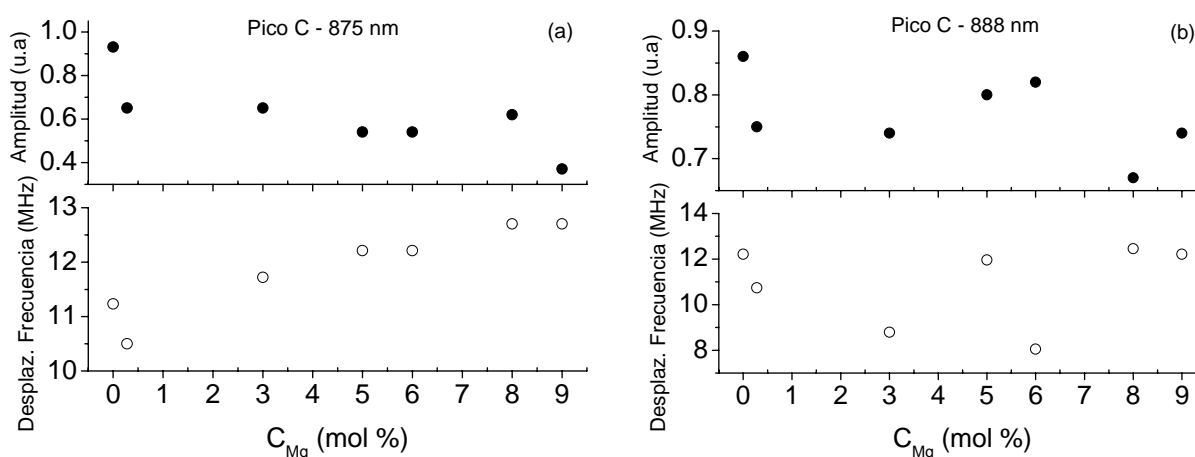


Figura 5.4. Desplazamiento de frecuencia y variación de amplitud del pico C en las dos longitudes de onda (a) 875 nm y (b) 888nm

El comportamiento de la amplitud y el desplazamiento en frecuencia del pico C, a 875 nm es más uniforme que en 888 nm, como antes lo hemos explicado. La amplitud del pico C del NL:Mg(5) es menor que la amplitud del NL:Nd(0.28) y con las dos impurezas (Nd + Mg), la amplitud tiende a disminuir conforme aumenta el contenido de Mg, como se observa en la figura 5.4a.

El valor de la frecuencia del NL:Nd(0.28) es menor que la muestra NL:Mg(5) y con las dos concentraciones (Nd + Mg), los valores de frecuencia tienden a aumentar según incrementa el contenido de Mg, como se observa en la parte inferior de la figura 5.4a.

En 888 nm, las amplitudes del pico C del NL:Nd(0.28) y NL:Mg(5) son menores que la amplitud de la matriz NL y con las dos impurezas (Nd + Mg), las amplitudes aún siguen siendo menores que el NL presentando diferentes variaciones para cada muestra dopada con (Nd + Mg), como se observa en la figura 5.4b. Esto se debe a las perturbaciones que ocasionan los iones Mg a los iones Nd y que pueden ser observables en esta longitud de onda.

En el desplazamiento de frecuencia, el valor del NL:Nd(0.28) es menor que el NL y la frecuencia del NL:Mg(5) es ligeramente menor. Las muestras con 3 y 6 mol % Mg tienden a disminuir su frecuencia, mientras que para mayores concentraciones de Mg, 8 y 9 mol % tienden a aumentar, como se observa en la parte inferior de la figura 5.4b. Esto indica que para menores concentraciones de Mg, hay mayor influencia del ión Nd, por eso se recorre a menores frecuencias y para mayores contenidos de Mg, la mayor influencia es de este ión y se recorre a mayores frecuencias.

5.5.3 Respuesta fotoacústica en muestras excitada en sitios de Nd-Mg (880 y 884 nm)

Se eligieron las longitudes de onda 880 y 884 nm, para excitar los iones Nd perturbados por iones Mg, que del espectro de excitación (figura 4.7a, capítulo IV).

Las señales fotoacústicas y su espectro en frecuencia del sensor en las dos longitudes de onda se muestran en la figura 5.5 (a, b), en este caso la forma de la señal acústica es diferente para cada longitud de onda, sin embargo, los espectros de frecuencia son similares con la diferencia de variación en amplitud, esto se pudo originar por una absorción mayor del transductor a la excitación con 880 nm. Igual que anteriormente, la

mayor respuesta del transductor es en 5 MHz y presenta pequeñas resonancias en 13, 24 y 42 MHz.

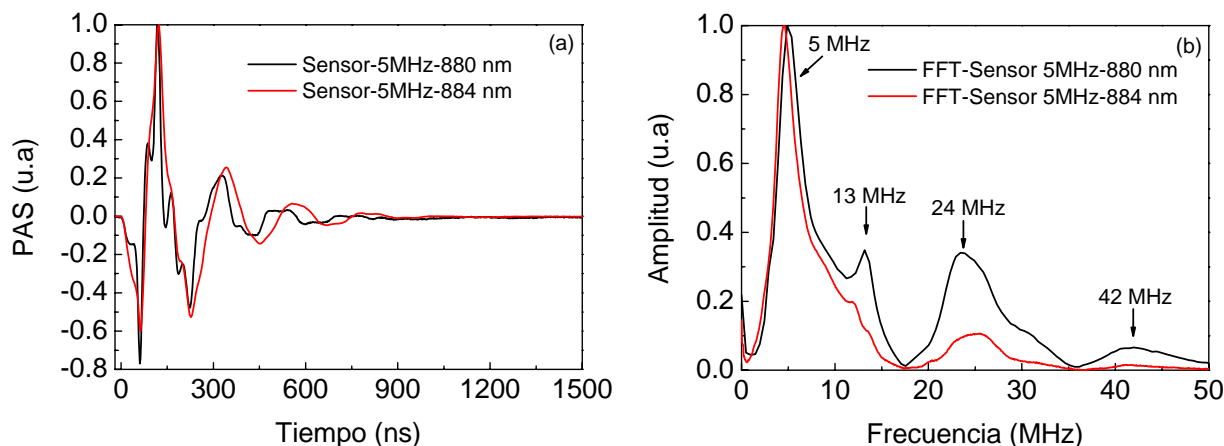


Figura 5.5. (a) Señales fotoacústicas del sensor excitadas en 880 y 884 nm., (b) FFT del sensor en las dos longitudes de onda

Las muestras excitadas en ambas longitudes de onda presentan diferente entorno en los espectros de frecuencia, como se observa en la figura 5.6 (a, b, c, d, e, f y g). Si observamos el espectro de excitación de la figura 4.7a del capítulo IV, las pequeñas bandas en estas longitudes de onda, tienen diferente forma y amplitud, sin embargo la técnica fotoacústica por su alta sensibilidad, discrimina estos cambios.

En la matriz NL (figura 5.6a), los bordes de los picos B y C' se encuentran separados a una distancia de frecuencia de aproximadamente 7 cm^{-1} , los picos B' y C también se encuentran separados a una cierta frecuencia y además tienen diferente forma. Las amplitudes de los picos B', C, D y E son diferentes para cada longitud de onda. Estos compartimientos nos indican las vibraciones de los iones Li y Nb en la red NL con diferente entorno.

El ión Nd en el NL (figura 5.6b), mantiene una cierta distancia de frecuencia entre los bordes de los picos B y C', pero es responsable de los cambios en amplitud y desplazamiento de frecuencia de los picos B' y C respecto del NL. El pico B' se recorre a mayores frecuencias y el pico C a menores frecuencias, es decir se acercan a los picos de mayor intensidad en cada longitud de onda. La amplitud de los picos D y E son mayores en 880 nm.

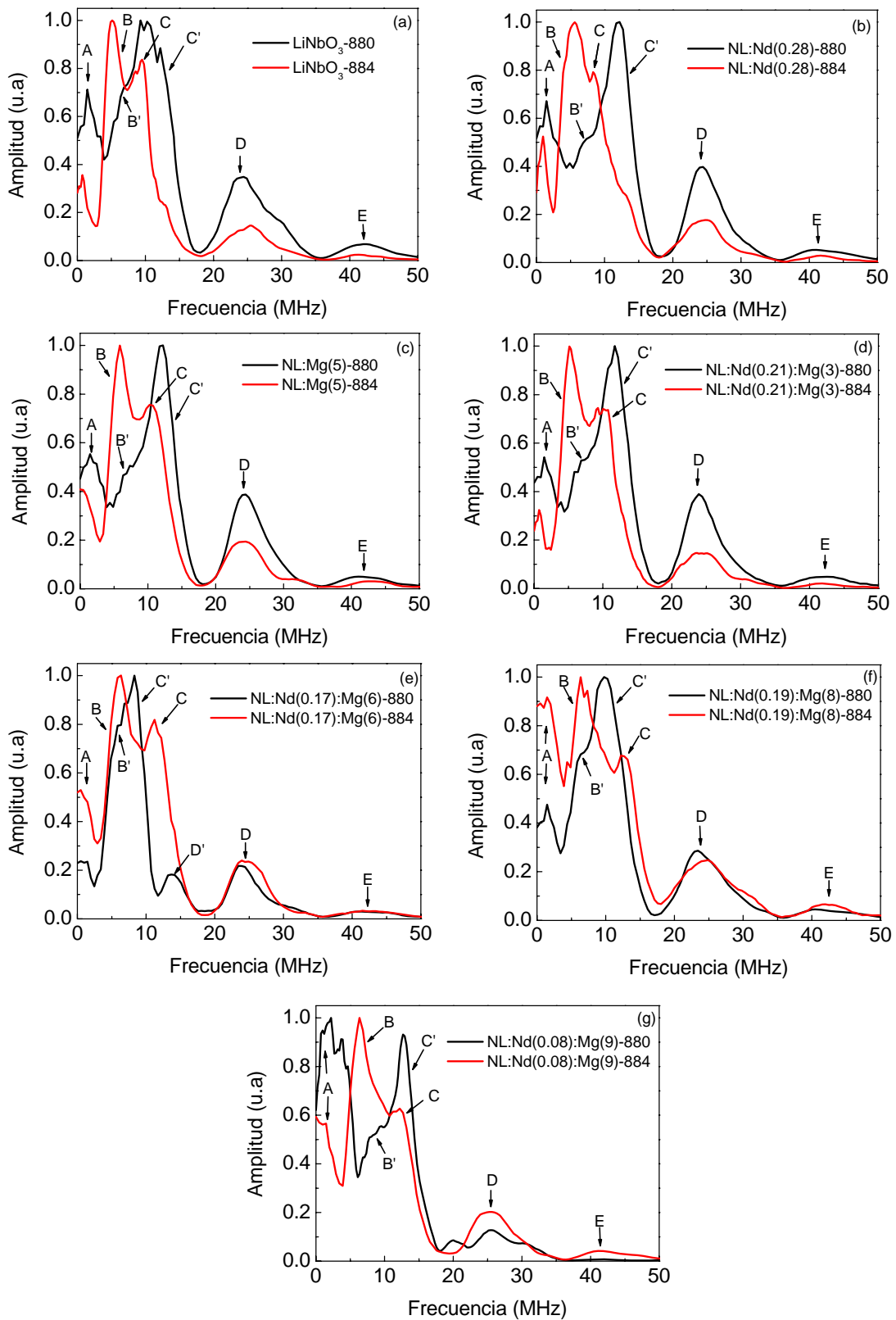


Figura 5.6. (a, b, c, d, e, f y g) Comparación de espectros de frecuencia de nueve muestras excitadas en sitios de Nd perturbadas por Mg (880 y 884 nm) respectivamente.

La influencia del ion Mg en el NL (figura 5.6c), es el desplazamiento del pico B' a menores frecuencias y el pico C a mayores frecuencias, es decir se alejan de los picos de mayor intensidad para cada longitud de onda. Las amplitudes de los picos D y E siguen siendo mayores en 880 que en 884 nm.

Al tener las dos concentraciones (Nd + Mg) en el NL, se tiene ambas aportaciones del ión Nd y del ión Mg, que son responsables en ambas longitudes de onda, de los cambios en amplitud y desplazamiento de frecuencia de los picos B' y C, también se observan cambios en las amplitudes y desplazamientos de frecuencia en los picos D y E.

Para bajas concentraciones en 3 mol % Mg (figura 5.6d), el comportamiento de la forma, la amplitud y frecuencia de los picos B' y C, es que tienen ambas aportaciones de los iones Nd y Mg. La distancia de frecuencia entre los bordes de los picos B y C se sigue manteniendo constante a las muestras anteriores y la amplitud de los picos D y E siguen siendo mayores en 880 que 884 nm.

Se observa en la muestra dopada con 6 mol % Mg (figura 5.6e), que la distancia entre los bordes de los picos B y C' disminuye aproximadamente en 2.2 cm^{-1} . La amplitud y forma de estos picos se modifican por la mayor cantidad de iones Mg. Se identificó un nuevo pico D' en la longitud de onda de 880 nm, este pico representa la fuerte perturbación de los iones Nd causados por los iones Mg que también se observó en 888 nm. Esta muestra es la indicada para observar esta fuerte perturbación, producido por estos iones. Las amplitudes de los picos D y E cambian en esta concentración, ahora son mayores en 884 que en 880 nm.

Para mayores concentraciones de iones (Nd + Mg) como se observa en las figuras 5.6 (f, g), la distancia entre los bordes de los picos B y C' aumenta, por el alto contenido de iones Mg y los picos B' y C se alejan de los picos más intensos en cada longitud de onda. Las amplitudes de los picos E y D tienden a ser mayores en 884 que en 888 nm. En estos espectros de frecuencia, tienen mayor influencia los iones Mg por su alto contenido de estos mismos.

Al comparar las muestras: NL, NL:Nd(0.28) y NL:Mg(5) en 880 nm como se observa en la figura 5.7a, notamos que hay mayor coeficiente acusto-óptico representado por la amplitud del pico A, para las muestras NL y NL:Nd que para la muestra NL:Mg. Para los monocristales que contienen impurezas Nd y Mg, los picos B' y C son recorridos a

mayores frecuencias respecto del NL y hay muy poca variación en amplitud y frecuencia de estos picos entre las muestras dopadas. Las amplitudes de los picos D y E son similares para ambas muestras dopadas, pero estas son mayores que la amplitud del NL en el pico D y menores en el pico E.

Si juntamos los espectros de frecuencia de todas las muestras en 880 nm como se observa en la figura 5.7b, las amplitudes de los picos A, B', D y E, así como los desplazamientos de frecuencia de los picos B', C', D y E, cambian de acuerdo al contenido de impurezas Nd, Mg y (Nd + Mg) en el NL. La muestra con 6 mol % Mg es la que se ve mayormente afectada por los iones impureza Nd y Mg, representado en el pico D'. Si observamos la banda del espectro de excitación en 880 nm (figura 4.7a del capítulo IV), los iones Nd perturbados por iones Mg, se empieza a observar a partir de 6 mol % Mg. Como se esta excitando en esta longitud de onda, nuevamente la técnica fotoacústica por su alta sensibilidad de detección, puede revelar este comportamiento

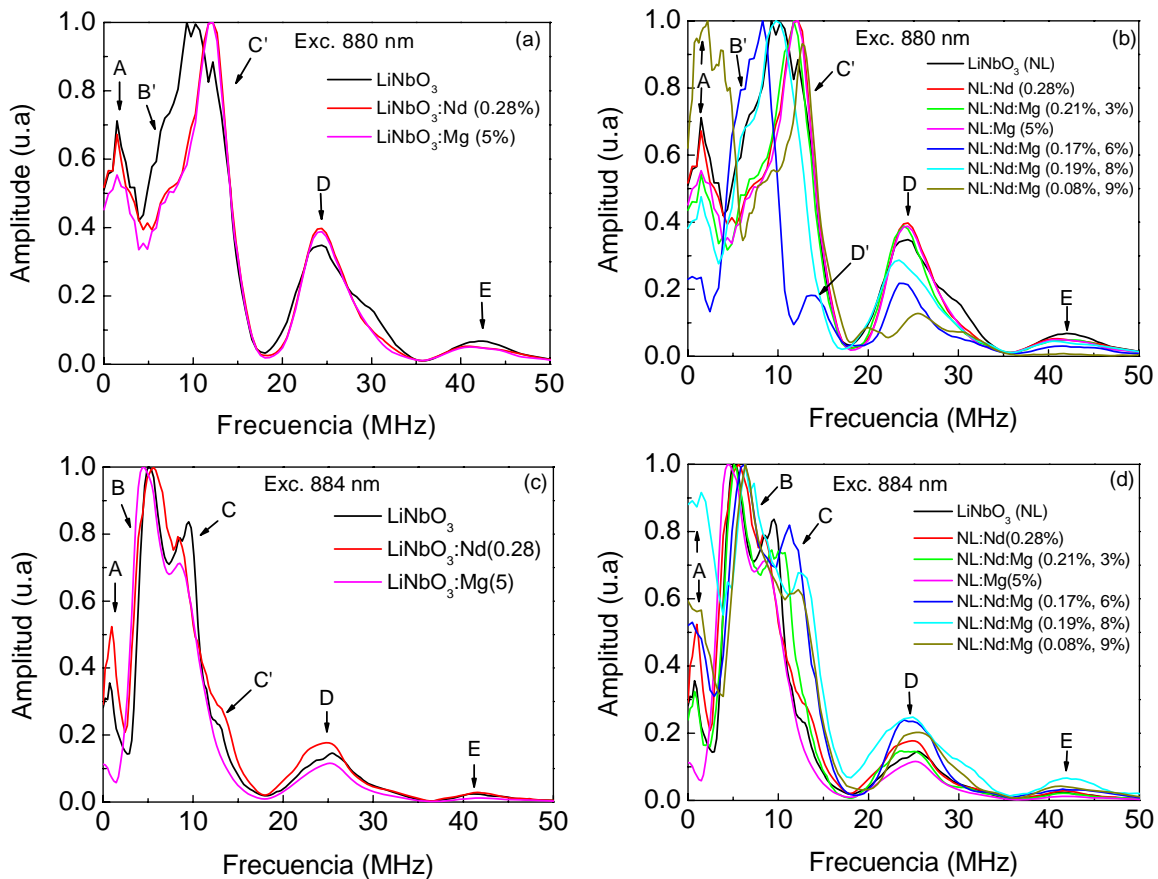


Figura 5.7. (a) Espectros de frecuencia del NL, NL:Nd y NL:Mg, (b) espectros de frecuencia de todas las muestras excitadas en sitios de Nd perturbados por iones Mg (880 y 884 nm).

Los espectros de frecuencia en la longitud de onda de excitación de 884 nm (figura 5.7c), para tres monocristales: NL, NL:Nd y NL:Mg, representa otro entorno diferente comparado con los espectros de frecuencia en 880 nm (figura 5.7a). Se observa que los iones Mg reducen el valor del coeficiente acusto-óptico del monocristal NL, como se ve representado en el pico A. La aportación de los iones Nd en el NL se ven en el desplazamiento del pico C a menores frecuencias y la influencia del ión Mg es hacia mayores frecuencias respecto del NL:Nd. La amplitud de los picos D y E aumenta con la incorporación de iones Nd y disminuye con iones Mg.

Si juntamos los espectros de frecuencia de todas las muestras en 884 nm (figura 5.7 d), las amplitudes de los picos A, C, D y E cambian con la incorporación de los iones Nd, Mg y (Nd + Mg) en el NL, asimismo cambian los desplazamientos de frecuencia de los picos C, D y E. Las intensidades del pico C tienen que ver con las intensidades de las bandas de excitación (884 nm), mostradas en el espectro de excitación de la figura 4.7a. Existe una relación entre estas intensidades, para que haya una compensación de energía (procesos radiativos y no radiativos).

Los valores de los cambios de amplitud y frecuencia de los picos B' y C de todas las muestras, en cada longitud de onda (880 y 884 nm), se listan en la siguiente tabla 5.2.

Tabla 5.2. *Parámetros de amplitud y frecuencia en dos longitudes de onda (880 y 884 nm) para las 7 muestras.*

Muestras	880 nm		884 nm	
	Amplitud (pico B') (u.a)	Frecuencia (pico B') (MHz)	Amplitud (pico C) (u.a)	Frecuencia (pico C) (MHz)
NL	0.68	6.35	0.84	9.52
NL:Nd(0.28%)	0.51	7.32	0.79	8.30
NL:Nd:Mg(0.21%, 3%)	0.53	6.84	0.74	10.00
NL: Mg(5%)	0.47	6.84	0.75	10.30
NL:Nd:Mg(0.17%, 6%)	0.79	5.86	0.82	11.23
NL:Nd:Mg(0.19%, 8%)	0.68	6.35	0.68	12.21
NL:Nd:Mg(0.08%, 9%)	0.52	8.79	0.63	12.21

Los valores de la amplitud y desplazamiento de frecuencia de los picos B' y C, se graficaron para entender la tendencia de las concentraciones de los iones impureza Nd y Mg, así como la competencia de sitios de estos mismos en la red NL, respecto a los picos B' y C en 880 y 884 nm respectivamente, como se observa en la figura 5.8 (a, b).

La amplitud del pico B' en 880 nm (figura 5.8a) tiene una tendencia a disminuir, para las muestras dopadas con Nd(0.28), Nd(0.21):Mg(3) y Mg(5), pero para mayores concentraciones de (Nd + Mg) existe una competencia de sitios de estos mismos en el NL, por eso se observa los diferentes cambios en su amplitud.

El desplazamiento de frecuencia de este pico B', tiende a aumentar ligeramente hasta 5 mol % Mg y en 6 mol % Mg disminuye, pero para mayores concentraciones 8 y 9 mol % Mg aumentan, como antes lo hemos explicado, que esto se debe a la competencia de sitios entre estos iones impureza.

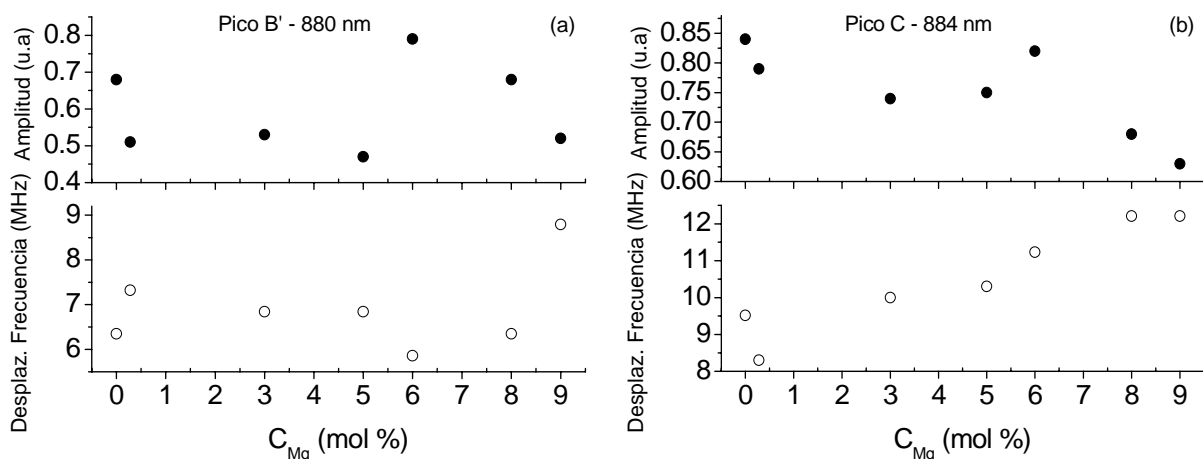


Figura 5.8. Desplazamiento de frecuencia y variación de amplitud de los picos B' y C en las dos longitudes de onda (a) 875 nm y (b) 888nm

En 884 nm, la amplitud del pico C tiene un comportamiento similar al de 880 nm, sin embargo el desplazamiento de frecuencia presenta otro entorno diferente. La amplitud del pico C tiende a disminuir según el contenido de Nd, Mg y (Nd + Mg), pero la muestra con 6 mol % Mg aumenta su amplitud, porque a partir de esta concentración la localización de los iones impureza pasan a ocupar los sitios de Nb produciendo una competencia de sitios, por lo que los iones Nd son más sensibles a la perturbación de los iones Mg.

El desplazamiento de frecuencia de este pico C, tiende a aumentar excepto por el ión Nd que disminuye su frecuencia, este comportamiento es característica de este ión y la influencia del ión Mg es en aumentar su frecuencia. Con las dos concentraciones hay una compensación de estos dos desplazamientos por ambas aportaciones. Cuando aumenta el contenido de Mg, disminuye el contenido de Nd y eso hace que los iones Mg tengan mayor influencia en la red NL, por eso se observa un aumento en el espectro de frecuencia, figura 5.8b.

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

Mediante un estudio detallado de los espectros de absorción del monocristal $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ dopado con diferentes concentraciones de Nd y Mg, se han determinado los bordes de absorción y los niveles de energía del ión Nd y también del ión Nd perturbados por iones Mg a temperatura ambiente.

Analizando los desplazamientos del borde de absorción de todas las muestras, se pudo determinar la incorporación y la competencia de sitios de los iones impureza (Nd y Mg) en el monocristal NL, obteniendo una aproximación de umbral entre 5-8 mol % Mg (iones Mg pasan a ocupar sitios de Nb).

Analizando el área bajo la curva de algunas transiciones de energía: ${}^4\text{D}_{1/2}$, ${}^4\text{D}_{3/2}$; ${}^2\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}$ y ${}^4\text{F}_{3/2}$, esta aumenta por el incremento del contenido de iones impureza en el NL, porque se agranda el parámetro de red. Sin embargo se observa que la muestra con (0.17 mol% Nd y 6 mol% Mg) tiene un decaimiento, esto sucede por la menor cantidad de iones Nd que entran en la red NL, por la competencia de sitios con los iones Mg

Se logró observar la banda de absorción OH^- en el monocristal $\text{NL}:\text{Nd}(0.21):\text{Mg}(3)$ a baja temperatura, que indica el contenido de iones Mg en el NL cualitativamente.

Se obtuvo las transiciones de los niveles de energía: ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ y ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ del espectro de emisión infrarrojo del $\text{NL}:\text{Nd}(0.17):\text{Mg}(6)$, después de la excitación de luz en 808 nm a temperatura ambiente. La transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ se mostró a baja temperatura, logrando obtener las líneas de emisión más delgadas y definidas, porque se evita tener las líneas de calor producidas por los enlaces libres.

Mediante los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ para cuatro monocristales, se observó una compensación de energía al incorporar los iones impureza, recorriéndose los bordes de los extremos de las bandas, a mayores y menores energías. También se logró obtener un espectro más limpio de la

muestra NL:Nd(0.19):Mg(8) a baja temperatura, indicándonos las bandas que corresponden al ión Nd perturbado por iones Mg sin las bandas de calor.

Se encontraron nuevos centros ópticos (diferente entorno) de los iones Nd mediante el espectro de excitación a baja temperatura, producido por los iones Mg que desplazan de sus sitios a los iones Nd a otros sitios de la red NL. Se obtuvo una aproximación de umbral entre 5-8 mol % Mg respecto al cociente (I_{Nd-Mg} / I_{Nd}) de las intensidades de las bandas.

Mediante el espectro micro-Raman del monocristal LiNbO₃ dopado con iones Nd y Mg en dos direcciones X e Y, se pudo determinar las vibraciones de los iones impureza en la red NL a través del análisis de los modos Raman. En la dirección Y del monocristal se analizó los modos: A₁(TO₁), A₁(TO₂), A₁(TO₄) y el cociente de áreas A₁(TO₄) / E(TO₈) y en la dirección Z, los modos: E(TO₁) y E(TO₇). Por la variación del desplazamiento de frecuencia, el ancho medio (*half-width*) y el cociente de áreas al incorporar diferentes contenidos de iones impureza en la red NL, se obtuvo una aproximación de umbral entre 5-8 mol % Mg.

Con la ayuda de las espectroscopias ópticas (absorción óptica, fotoluminiscencia, excitación y micro-Raman) descritas en los puntos anteriores, se logró obtener buenos resultados por la técnica de fotoacústica pulsada, que a continuación detallamos.

Las señales fotoacústicas obtenidas en 355 nm, mostraron cambios considerables en la forma de la señal con la incorporación de los iones impureza. En el espectro de frecuencia mediante la amplitud del pico C' y el cociente de las amplitudes de los picos B'/C, se encontró una aproximación de umbral entre 5-8 mol % Mg.

Los espectros de frecuencia que se obtuvieron en las longitudes de onda de excitación de los sitios de Nd (875 y 888 nm), mostraron cambios considerables con la incorporación de iones impureza y los resultados de estos espectros, presentaron diferente entorno en cada longitud de onda.

En 875 nm, la amplitud y desplazamiento de frecuencia del pico C presenta un comportamiento uniforme con el aumento del contenido de los iones impureza, esto esta relacionado con la intensidad de la banda de excitación que permanece constante.

En 888 nm, la amplitud y desplazamiento de frecuencia del pico C tiene diferentes cambios según el contenido de Nd y Mg en el NL, este comportamiento esta relacionado con las diferentes intensidades de las bandas en el espectro de excitación en esta longitud de onda.

Los espectros de frecuencia que se obtuvieron en las longitudes de onda de excitación de los sitios de Nd perturbados por iones Mg (880 y 884 nm), presentaron cambios importantes con la incorporación de los iones impureza y mostraron diferente entorno en cada longitud de onda.

En 880 nm, los cambios en la amplitud y desplazamiento de frecuencia se debe a la perturbación que ocasionan los iones Mg a los iones Nd, según el contenido de Mg y esto esta relacionado con las intensidades de las bandas de excitación en esta longitud de onda.

En 884 nm, la amplitud y desplazamiento de frecuencia tiene que ver con el desplazamiento de los iones Nd de sus sitios a otros sitios de la red, a medida que incrementa el contenido de iones Mg. Esto esta relacionado con la forma y la intensidad de las bandas de excitación en esta longitud de onda y es diferente a la de 880 nm.

Gracias a la alta sensibilidad de detección de la técnica fotoacústica por medio de las señales acústicas y por los espectros de frecuencia, se ha logrado obtener la incorporación y la competencia de sitios de los iones impureza (Nd y Mg) en la red NL y con la ayuda de los resultados de espectroscopia óptica se ha obtenido un estudio más completo de este material, para sus futuras aplicaciones en óptica no lineal y optoelectrónica.

Perspectivas y trabajos a futuro

El método fotoacústico que se ha utilizado en este trabajo, es muy interesante por la alta sensibilidad de detección con los monocristales de NL:Nd:Mg, esta técnica puede ser capaz de identificar la incorporación y la competencia de sitios de los iones impureza (Nd y Mg) en la red NL y además es sensible a la longitud de onda de excitación. Al observar una misma muestra en dos longitudes de onda, en los espectros de frecuencia que se obtienen señalan diferente entorno. Esto nos ha llevado a pensar ambiciosamente que se puede llegar ha obtener el monitoreo de la calidad óptica de

crecimiento del material y su arreglo estructural con el análisis de las vibraciones iónicas con su entorno.

Se propone en el futuro tener varios grupos de monocristales de: NL, NL:Nd, NL:Mg y NL:Nd:Mg congruentes y estequiométricos, manteniendo una misma concentración de impureza. Se tendrá una secuencia de espectros de frecuencia en cada longitud de onda apropiada para cada colección de muestras, esto nos ayudará a discernir el comportamiento estructural de la matriz NL con NL dopado e identificar la diferencia entre un material congruente y estequiométrico.

Al analizar un grupo de matrices de NL en una longitud de onda, podremos observar el comportamiento vibracional con su entorno y con esto identificar la calidad de crecimiento del material, para luego estudiar la particularidad de los materiales dopados.

El estudio de estas colecciones de materiales nos ayudará a obtener un modelo fenomenológico, para la incorporación de iones impureza en el NL, para luego seguir estudiando con otros materiales dopantes.

APÉNDICE A

RESPUESTA FOTOACÚSTICA EN MUESTRAS EXCITADA EN EL BORDE DE ABSORCIÓN DEL MONOCRISTAL $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ (355 nm)

Al excitar en el borde de absorción, todos los niveles de energía del ión Nd y Nd:Mg en la matriz LiNbO_3 , se presentan relajaciones no radiativas diversas, que son difíciles de especificar cada una de ellas, sin embargo, estudiando la forma de las señales fotoacústicas y los cambios en su espectro de frecuencia se observa la incorporación del ión impureza en la red NL a diferente concentración. La respuesta de la señal del sensor y su espectro de frecuencia respectivamente se observan en la figura B1(a, b).

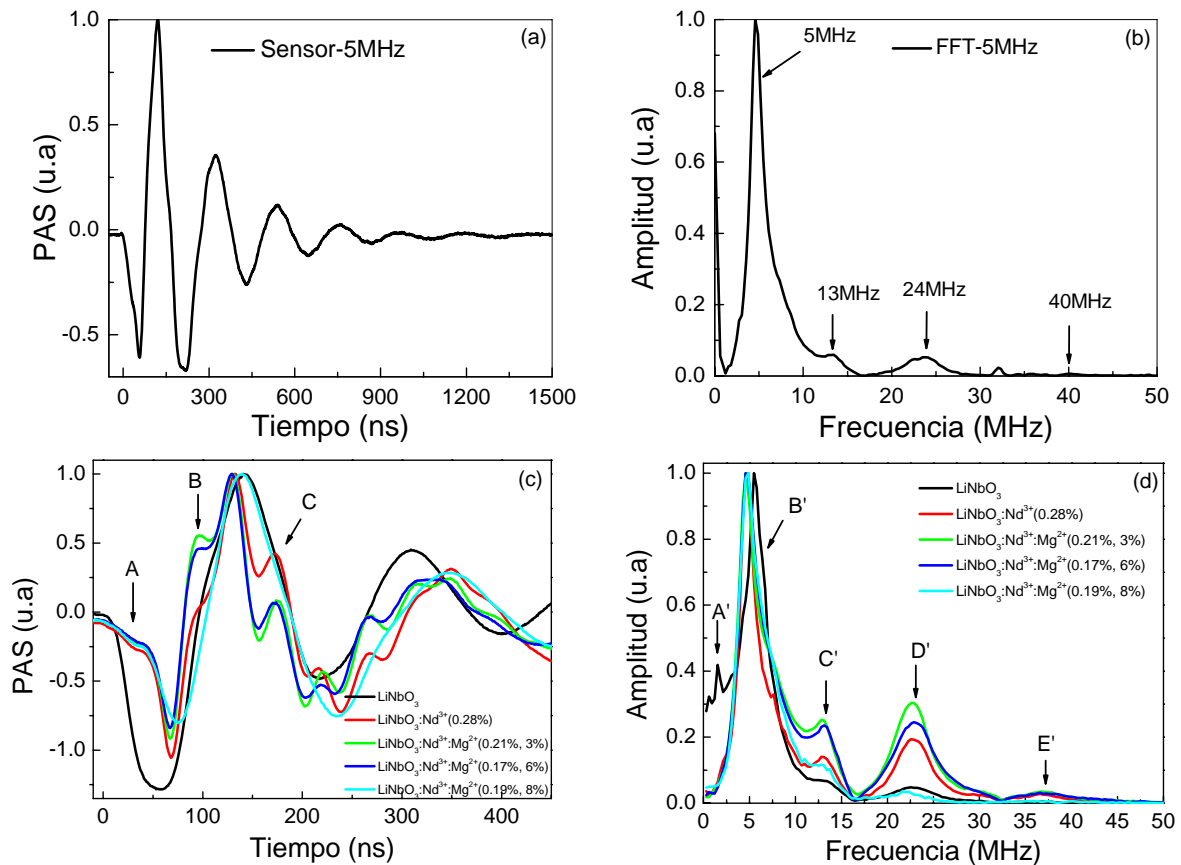


Figura A.1. Señal fotoacústica y su FFT excitada a 355 nm: (a, b) sensor, (c, d) 5 muestras de LiNbO_3 dopado con Nd y a diferentes concentraciones de (Nd + Mg).

La mayor respuesta del sensor en frecuencia es de 5 MHz y hay pequeñas resonancias en 13, 24 y 40 MHz. Al acoplar la muestra al sensor, presentan variaciones en amplitud y desplazamiento por los iones impureza Nd y Mg.

El cambio de las intensidades de los picos A, B y C se debe a la incorporación de los iones Nd y (Nd + Mg) en el NL, como se muestran en las señales fotoacústicas de la figura A1c.

El pico A' que se observa en el espectro de frecuencia de la figura A1d, es por el alto coeficiente acusto-óptico que tiene como propiedad el monocristal NL. Las variaciones de amplitud y desplazamiento de frecuencia de los picos B', C' y D', se debe a las vibraciones de los iones impureza con su entorno octaédrico. Encontramos una aproximación de umbral en la concentración de 6 mol % Mg (iones de Mg pasan a ocupar sitios de Nb) como se presenta en la tabla A.1.

Tabla A1. Valores de la amplitud y frecuencia de las señales fotoacústicas y del espectro de frecuencia mostrados en la figura A1(c, d).

Muestras	Amplitud (Pico B) (u.a)	Amplitud (pico C) (u.a)	Frecuencia (Pico C') (MHz)	Frecuencia (Pico D') (MHz)	Amplitud (pico D') (u.a)	Amplitud (pico B'/C') (u.a)
NL	----	----	13.43	22.78	0.05	14.76
NL:Nd(0.28%)	1.08	1.48	13.00	22.78	0.19	7.11
NL:Nd:Mg(0.21%, 3%)	1.47	1.10	12.82	22.68	0.30	3.96
NL:Nd:Mg(0.17%, 6%)	1.30	0.90	13.12	22.88	0.25	4.24
NL:Nd:Mg(0.19%, 8%)	----	----	13.43	22.20	0.04	8.81

El valor de la frecuencia del pico C' disminuye hasta 3 mol % Mg y a partir de 6 mol % Mg este incrementa. Los cambios de amplitud que presentan los picos B' y C', están relacionados por estar muy cerca uno del otro, así como se observa en la tabla A1 y la figura A2.

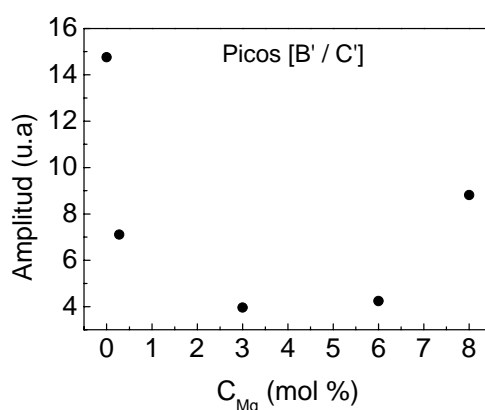


Figura A.2. Relación de amplitudes entre los pico B' y C'

En esta figura se confirma que a partir de 6 mol % Mg, los iones Mg pasan a ocupar los sitios de Nb y los iones Nd, por su poca concentración, pueden estar ocupando sitios de Li o de Nb desplazados de su centro octaedral.

The effect of Nd and Mg doping on the micro-Raman spectra of LiNbO₃ single-crystals

R Quispe-Siccha¹, E V Mejía-Uriarte², M Villagrán-Muniz¹,
D Jaque³, J García Solé³, F Jaque³, R Y Sato-Berrú⁴, E Camarillo⁵,
J Hernández A⁵ and H Murrieta S⁵

¹ Laboratorio de Fotofísica, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-186, DF, Mexico

² Laboratorio de Fotónica de Microondas, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-186, DF, Mexico

³ Laboratorio de Espectroscopia Láser, Departamentode Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain

⁴ Laboratorio de Materiales y Nanotecnología, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-186, DF, Mexico

⁵ Laboratorio Propiedades Ópticas, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, Mexico

E-mail: rosa.quispe@gmail.com, elsi.mejia@ccadet.unam.mx,
mayo.villagran@ccadet.unam.mx, dani.jaque@uam.es, jose.garcia_sole@uam.es,
francisco.jaque@uam.es, roberto.sato@ccadet.unam.mx, cgarci@fisica.unam.mx,
josemh@fisica.unam.mx and murrieta@fisica.unam.mx

Received 24 November 2008, in final form 17 January 2009

Published 5 March 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/21/145401

Abstract

The LiNbO₃ congruent crystals doped with small Nd concentrations, <1 mol% Nd, and co-doped with Mg ions, 0–9 mol% Mg, were systematically investigated by means of micro-Raman spectroscopy in the *Y* and *Z* crystal directions. Results obtained from an undoped congruent crystal, an Nd-doped crystal, a Mg-doped crystal and Nd, Mg-co-doped crystals are compared. From the analyses of the results obtained in the *Y* direction, the Nd and Mg content dependence of the two lowest-Raman A₁(TO₁) and A₁(TO₂) modes, the half-width composition and the area ratio of the A₁(TO₄) and E(TO₈) bands, we reached several conclusions about the incorporation mechanism of the Nd and Mg ions into the LiNbO₃ lattice. Likewise the Raman shift and half-width of the E(TO₁) and E(TO₇) modes were investigated in the *Z* direction. Results indicate that Mg and Nd ions are located in the Li site for low doping concentrations and for larger concentrations there is a replacement in both Li and Nb ion sites.

1. Introduction

There has been a growing interest in the fundamental role of the neodymium impurity ions in LiNbO₃ (LN) crystals when used as a laser-ion host; however, it has limited use due to the photorefractive damage. It has been observed that the addition of 5% or more of MgO in LiNbO₃ greatly reduces this damage [1, 2], but it also influences other things such as the Nd³⁺ ion distribution into different crystal sites [3–5].

Currently it is known [6] that the Nd³⁺ ions are occupying several non-equivalent sites (different local environment) in

the crystal, thus giving place to different Nd³⁺ optical centers. However, the knowledge of the lattice location of the impurities as well as its symmetry and local environment are needed for an understanding of microscopic processes induced by the impurity doping. Site locations of the Nd ions in LN crystals were investigated by optical spectroscopy under laser pumping (laser spectroscopy, LS) and channeled Rutherford backscattering (RBS) [6, 7]. The investigation found that Nd ions occupy three different off-centered Li crystal sites. An additional center was detected in LN:Nd crystals co-doped

with Mg. Channeling experiments confirmed that rare-earth (RE^{3+}) ions are located in Li octahedral sites, but off-center from the regular Li position, relaxed towards the nearest oxygen plane by about 0.4 Å.

Since the sensitivity of the Raman spectrum depends on the changes in composition and the amount of doping materials, it can be used to investigate the incorporation of Nd and Mg ions into the LiNbO_3 crystal lattice. The frequencies of phonon modes for both A_1 and E symmetries in the LN lattice have been clearly established from Raman scattering measurements on a stoichiometric crystal (i.e. 50 mol% LiO_2 and 50 mol% Nb_2O_5) [8, 9]. The allocation of each phonon mode to a particular displacement of ions was achieved only very recently by Caciuc *et al* [10] and the problem of exact assignment between all vibrational modes and the Raman bands was solved recently by Ridah *et al* [11, 12].

Despite many studies, the defects of the Mg-doped LiNbO_3 crystal structure in congruent and stoichiometric composition is still an unsolved question and has been generally discussed on the basis of a defect model in the undoped crystal, which is always the subject of controversies [11–13]. The Li-deficient lattice can be thus described generally in terms of Li vacancies [11, 12] or Nb vacancies [13] according to different charge compensation mechanisms. Using the Raman spectroscopy technique, some authors [11, 14–17] worked on the Mg doping mechanism, indicating the location of the Mg ions for low and large Mg concentrations in LN crystals with congruent and stoichiometric compositions. Mouras *et al* [18] worked on the location of rare-earth ions in LiNbO_3 crystals and recently, Donnerberg [19] stated that a realistic description would be independent of a particular model for intrinsic defects.

The present study deals with the experimental characterization of Nd and Mg ions' incorporation into the LN lattice using Raman scattering measurements, which provide a direct probe site, compared to other techniques used in earlier studies. The assignment of the $A_1(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_2)$, $E(\text{TO}_8)$ and $A_1(\text{TO}_4)$ modes, in the Y direction of the crystals and the $E(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_7)$ modes in the Z direction were used to interpret the changes of the Raman spectrum in terms of the defect substitution model.

2. Experimental details

The single-crystals used in this work were grown at the Universidad Autónoma de Madrid, by the Czochralski method, with congruent composition in the melt, $\text{Li/Nb} = 0.945$. The single LN crystals containing different amounts of neodymium and magnesium ions used in this work were: LiNbO_3 -pure, Nd-doped (0.28 mol%), Nd:Mg-doped (0.21 mol%, 3 mol%), Mg-doped (5 mol%), Nd:Mg-doped (0.07 mol%, 6 mol%), Nd:Mg-doped (0.19 mol%, 8 mol%) and Nd:Mg-doped (0.08 mol%, 9 mol%). It should be noticed that an initial amount of Nd 1 mol% was added to the melt; its final concentrations were determined by x-ray fluorescence spectrometry. The Mg concentration is just the amount added to the melt. The samples were prepared in the Y - and Z -cut and their faces were carefully polished with diamond

powder of $1/4 \mu\text{m}$. Raman spectra were recorded with a Raman dispersive spectrometer, model Omega XR. An Olympus microscope (BX51) and an Olympus 50× objective ($\text{NA} = 0.80$) were used for focusing the laser on the sample using a spot size of $\sim 1 \mu\text{m}$, and for collecting the scattered light in a 180° backscattering configuration. The Raman spectra were accumulated over 25 s with a resolution of $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ and the excitation source was 532 nm radiation from an Nd:YVO₄ laser (frequency-doubled). The Raman scattering measurement in the Y direction of the single-crystals was chosen because it is suitable for providing the closed $A_1(\text{TO}_1, \text{TO}_2)$ phonons and also the $E(\text{TO}_8)$ – $A_1(\text{TO}_4)$ phonons. The Z direction of the single-crystals was chosen for analysis of the behavior of the vibrations of Nb/O in the $E(\text{TO}_1)$ mode and the vibrations of Li/O in the $E(\text{TO}_7)$ mode.

3. Results and discussions

Figures 1 and 4 show the Raman spectrum of seven single-crystals doped with different amounts of Nd and Mg ions, recorded in the Y and Z directions of the samples. The analyzed modes in this work, according to the normal modes calculated by Caciuc *et al* [10], correspond to the $E(\text{TO}_1, \text{TO}_3)$ and $A_1(\text{TO}_1)$ modes that match the Nb/O vibrations. The $A_1(\text{TO}_2)$ mode mainly involves Li/Nb motions, whereas the $A_1(\text{TO}_4)$ and $E(\text{TO}_8)$ modes correspond to the stretching vibration of the oxygen octahedron (O/O). The $E(\text{TO}_7)$ mode corresponds to the Li/O vibrations. The analyses of these modes can be seen in figures 2, 3 and 5.

3.1. Raman modes in Nd, Mg-doped congruent single-crystals

The Raman spectra in the Y direction, for different impurity concentrations, are shown in figure 1(a). According to Lengyel [14] they correspond to the sum of two $y(zx)y$ and $y(zz)y$ configurations. The $E(\text{TO}_3)$ mode and the two $A_1(\text{TO}_1)$ and $A_1(\text{TO}_2)$ modes, displayed in figure 1(b), are lying close to each other at about 235.24 cm^{-1} for $E(\text{TO}_3)$, 255.91 cm^{-1} for $A_1(\text{TO}_1)$ and 273 cm^{-1} for $A_1(\text{TO}_2)$ in the undoped congruent single-crystal; to deduce each phonon frequency three damped harmonic oscillators are required to fit the spectrum. As the three modes are lying close to each other, the fitting of each is not an easy task. The most striking change is the wavenumber shift for the $A_1(\text{TO}_1)$ and $A_1(\text{TO}_2)$ modes rather than that for the $E(\text{TO}_3)$ mode, as can be seen in figure 1(b). The $A_1(\text{TO}_2)$ mode shows a large decrease of its wavenumber with the incorporation of Nd, Mg and by increasing (Mg + Nd) concentrations. The intensity of the peak $A_1(\text{TO}_2)$ appearing at 273 cm^{-1} in pure LN decreases as the concentration of (Mg + Nd) increases in LN samples. For an (8 mol% Mg + 0.19 mol% Nd)-concentration in LiNbO_3 , this peak disappeared. The disappearance of the NbO_6 -related $A_1(\text{TO}_2)$ internal vibrational mode is positive confirmation of the formation of (Mg_{Nb}) defects in heavily (Mg + Nd)-doped LiNbO_3 , as was also discussed by Kim *et al* [20] for heavily Mg-doped LiNbO_3 . The $A_1(\text{TO}_1)$ mode shows a large and monotonic decrease of its wavenumber with the incorporation of Nd, Mg and with the (Mg + Nd) content. These changes

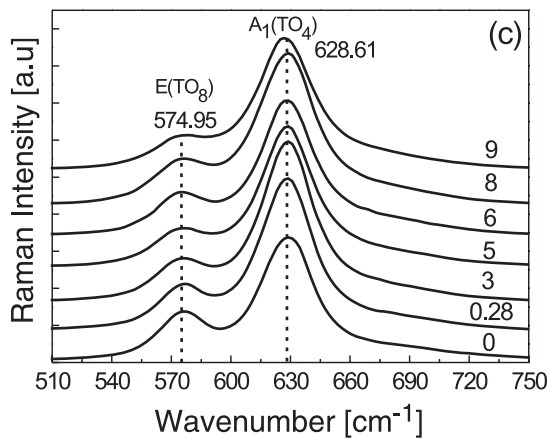
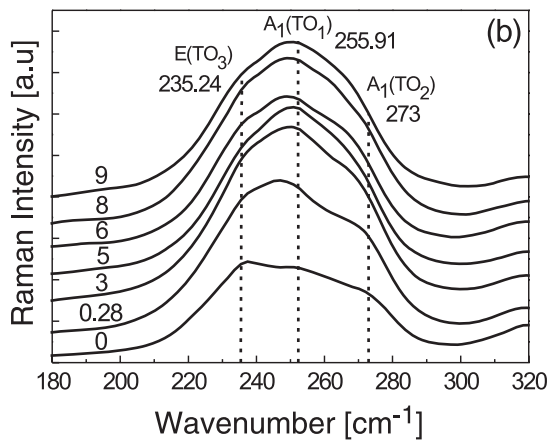
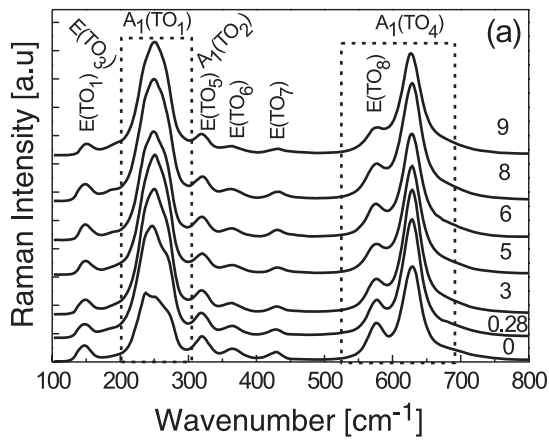


Figure 1. (a) Raman spectra recorded in the *Y* direction for LN-pure, LN:Nd(0.28), LN:Mg(5) and for different (Mg + Nd)-concentrations in single-crystals. (b) Enlargement of the E(TO₃), A₁(TO₁) and A₁(TO₂) modes and (c) enlargement of the E(TO₈) and A₁(TO₄) modes. The figure is arranged as follows: [0] LiNbO₃; [0.28] LiNbO₃:Nd (0.28%); [3] LiNbO₃:Nd:Mg (0.21%, 3%); [5] LiNbO₃:Mg (5%); [6] LiNbO₃:Nd:Mg (0.07%, 6%); [8] LiNbO₃:Nd:Mg (0.19%, 8%); [9] LiNbO₃:Nd:Mg (0.08%, 9%).

are shown in figure 1(b). Results derived from these spectra adjustments are given in figure 2. These results are consistent with those of Mouras *et al* [21] for crystals doped with Mg ions.

The E(TO₂) mode in the 177 cm⁻¹, E(TO₄) mode in 262 cm⁻¹ and the E(TO₉) mode in 633 cm⁻¹ are not shown

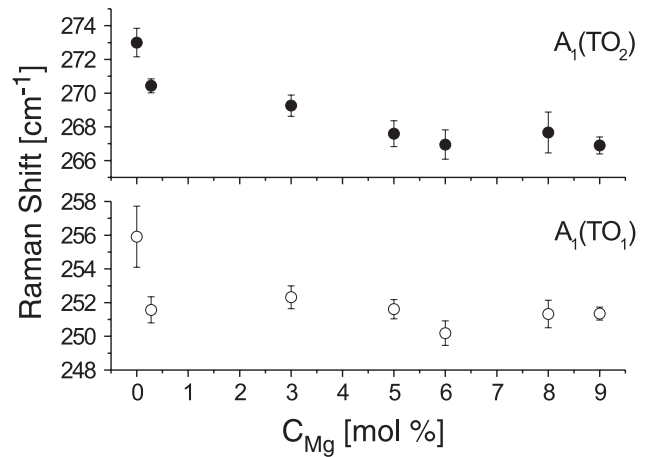


Figure 2. Nd, Mg and (Mg + Nd) concentration dependence of Raman shift for the A₁(TO₁) and A₁(TO₂) modes in the *Y* direction of the single-crystals.

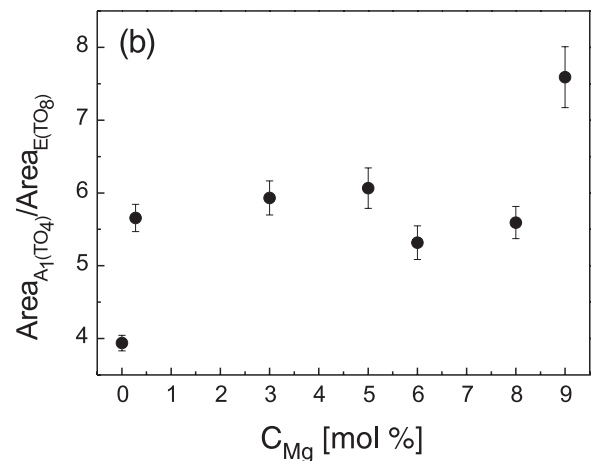
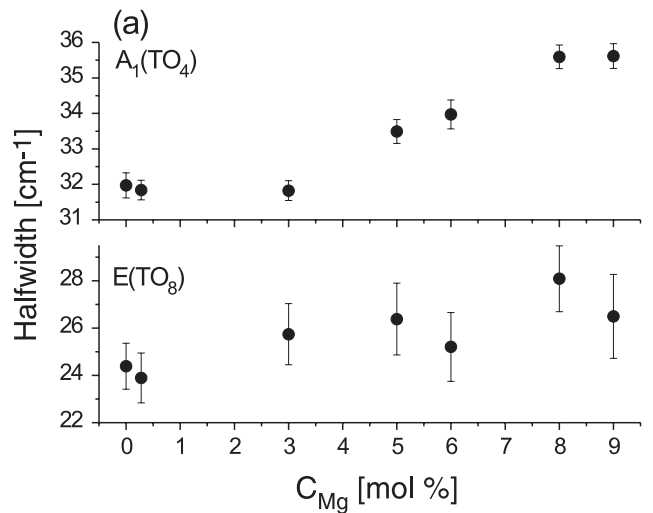


Figure 3. (a) Nd, Mg and (Nd + Mg) concentration dependence of half-width for the A₁(TO₄) and E(TO₈) modes. (b) Area ratio of the A₁(TO₄)/E(TO₈) bands in the *Y* direction of the single-crystals.

in figure 1(a), since these are much less intense than the other modes [11]. The A₁(TO₄) and E(TO₈) modes appear to be only slightly affected by Nd and Mg doping. The

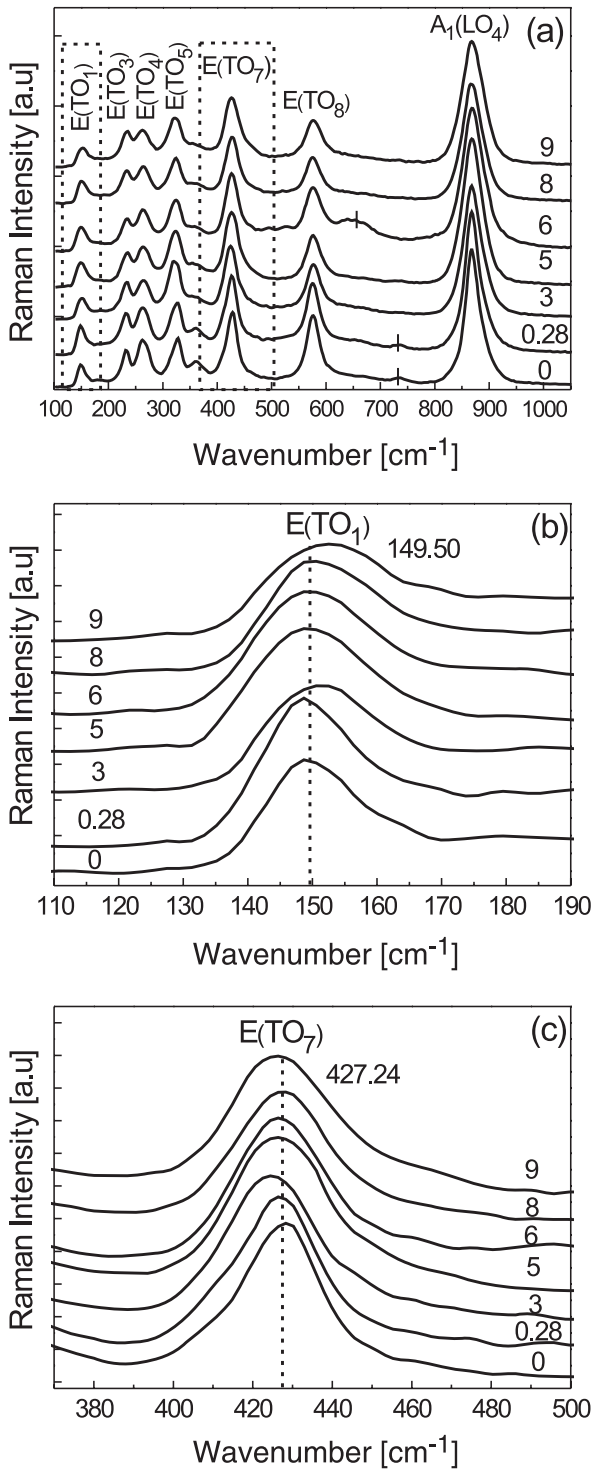


Figure 4. (a) Raman spectra recorded in the Z direction for LN-pure, LN:Nd(0.28), LN: Mg-5 and with different (Mg + Nd)-concentrations in the single-crystals. (b) Enlargement of the E(TO₁) mode. (c) Enlargement of the E(TO₇) mode. The figure is arranged as follows: [0] LiNbO₃; [0.28] LiNbO₃:Nd (0.28%); [3] LiNbO₃:Nd:Mg (0.21%, 3%); [5] LiNbO₃:Mg (5%); [6] LiNbO₃:Nd:Mg (0.07%, 6%); [8] LiNbO₃:Nd:Mg (0.19%, 8%); [9] LiNbO₃:Nd:Mg (0.08%, 9%).

maximum positions of the A₁(TO₄) and E(TO₈) modes are not shifted, but for the A₁(TO₄) band in high (Mg + Nd) content, for example, in the LN:Nd(0.08):Mg(9) sample, its position

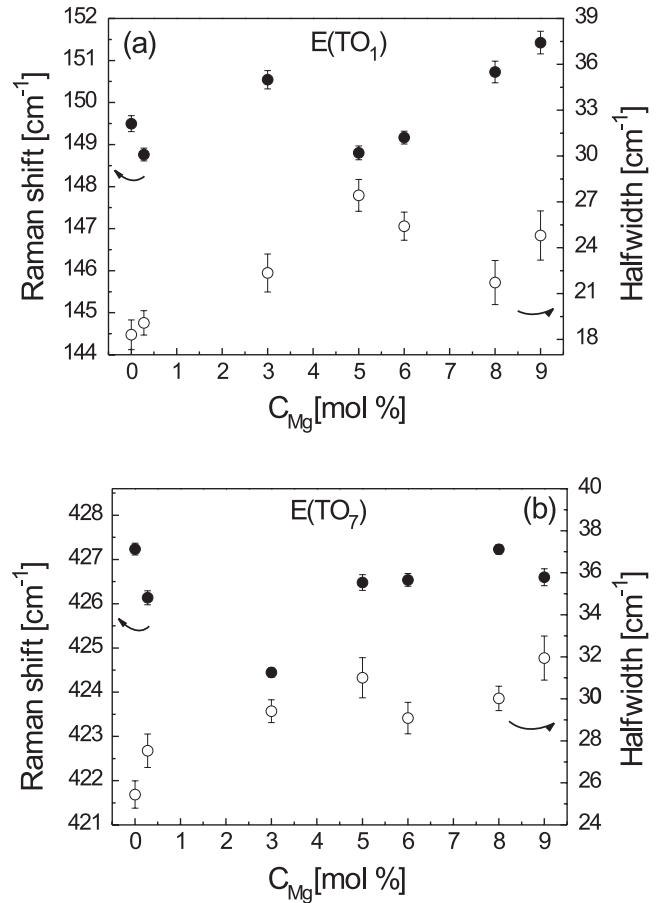


Figure 5. Nd, Mg and (Mg + Nd) concentration dependence of Raman shift and of half-width for the E(TO₁) and E(TO₇) modes in the Z direction of the single-crystals.

shows a slight shift to low wavenumbers by approximately 1.1 cm⁻¹ as compared with the other samples. However, the half-width composition of the A₁(TO₄) and E(TO₈) modes present changes with the incorporations of Nd and Mg ions. The half-width composition of the A₁(TO₄) mode presents a slight decrease with the incorporation of Nd(0.28) and LN:Nd(0.21):Mg(3) concentrations by approximately 0.13 cm⁻¹ and 0.15 cm⁻¹ respectively in relation to pure LN, while for high Mg and (Mg + Nd) content the half-width composition increases linearly. The two E(TO₈) and A₁(TO₄) bands are the result of the stretching vibrations of the oxygen octahedron, thus, when there is an increase of the half-width composition of the A₁(TO₄) mode due to changes in the vibrational frequencies, the half-width composition of the E(TO₈) mode also increases since it is affected by the closeness of the previously mentioned mode and not due to changes in the composition of the E(TO₈) band, as can be seen in figure 1(b). Results derived from this spectra adjustment are given in figure 3(a), where it can be easily seen that within the experimental error the half-width remains constant.

The changes in the area ratio between the A₁(TO₄) and E(TO₈) bands can be interpreted as the contribution of the distortion of the oxygen octahedron when the Nd and Mg ions enter the LN lattice. The area of the A₁(TO₄) band increases with the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions while

the area of the E(TO₈) band remained approximately constant, as discussed above. As the A₁(TO₄) band widens quickly it affects the E(TO₈) band, which if anything moves very slowly. So if the A₁(TO₄) band increases and the E(TO₈) band remains approximately constant, the general tendency shown in figure 3(b) is that of an increase.

These features can be interpreted consistently with the predicted eigenvectors associated with the E(TO₈) and A₁(TO₄) modes, which exhibit the motion of oxygen ions only. Nd and Mg ions clearly do not substitute oxygen ions and their introduction in the lattice gives rise to a distortion of the oxygen octahedron and an anharmonic contribution to the vibrational modes.

The Raman spectrum, obtained with different concentrations, shows the E(TO₁, TO₃–TO₈) modes and the A₁(LO₄) longitudinal mode in the $z(xx)z$ in the Z direction of the single-crystal configuration, as can be seen in figure 4(a). These results are in agreement with those previously reported by Lengyel *et al* [14, 15]. The E(TO₂, TO₉) bands are not discussed since they are much less intense than the other bands. In this configuration we analyzed the E(TO₁) and E(TO₇) modes at approximately 149.50 cm⁻¹ and 427.24 cm⁻¹ respectively; they are listed in figures 4(b) and (c).

The E(TO₁) band changes with the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions. The changes are reflected as a wavenumber shift showing a monotonic increase as the Mg concentration increases, as can be seen in figure 4(b), and the results derived from this spectrum adjustment are shown in figure 5(a). The width of the Raman peaks indicates a disorder within the crystal structure. In particular, the width of the E(TO₁) mode is especially interesting because it is thought to reflect the disorder in the Nb sub-lattice (assuming that oxygen sites are fully and normally occupied). The half-width composition of the E(TO₁) mode increases approximately linearly with the Mg concentration. This increase is due to the disorder in the Nb sub-lattice induced by the competition of the Nd and Mg ions to occupy the Nb crystal sites, as seen in figure 4(b). The results derived from this spectrum adjustment are reported in figure 5(a).

The E(TO₇) band is also affected by the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions, the LN:Nd(0.28) is shifted to lower wavenumber values by approximately 1.10 cm⁻¹, and the LN:Nd(0.21):Mg(3) by 2.79 cm⁻¹ with respect to NL, but starting from 5 mol% Mg and higher Mg content there is a tendency to increase the wavenumber values. Previous studies have established linear dependences of the position of this Raman line as a function of the composition from congruence to stoichiometry [15]. The half-width composition in particular of the E(TO₇) mode is especially interesting since it is thought to reflect the disorder in the Li sub-lattice (assuming that oxygen sites are fully and normally occupied). The half-width composition of the E(TO₇) mode presents a general increase with the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions. This could be due to the disorder introduced in the Li sub-lattice by the competition of Nd and Mg ions for crystal sites within the lattice. This half-width increase is shown in figure 4(c) and analysis of the results derived from this spectra adjustment can be seen in figure 5(b).

3.2. Variation of the Raman parameters with Nd and Mg content

For a more quantitative determination of the band parameters, Lorentzian or damped oscillator functions were fitted to a number of spectra with their respective error bars. Therefore, a sum of Lorentzian functions was fitted to all Raman spectra. This method to adjust a number of spectra has been widely used in Raman spectroscopy [12, 14, 15, 17, 18, 20]. These results are interpreted below in terms of the Nd and Mg substitution process in the LN lattice, in light of the respective displacement patterns associated with A₁(TO₁, TO₂, TO₄) and E(TO₁, TO₄, TO₈) phonons and the area ratio of the A₁(TO₄)/E(TO₈) bands.

The eigenvector patterns, as obtained by Postnikov *et al* [8], provide information about the kind of motion involved in a particular mode according to symmetry rules, but regardless of whether the site is occupied or not; this refers to the behavior of the oxygen vibrations around an Li vacancy that are going to be modified by the presence of the impurity ion located in that lattice site. Their results therefore can be used in the congruent LN lattice as well as in the doped LN crystal. This means that the A₁(TO₁) and E(TO₃) modes are mainly the vibration of ions in the Nb site with respect to oxygen ions, whereas the A₁(TO₂) mode corresponds to the antiphase motion of ions in Li and Nb sites. The most important feature observed in this work is the large decrease of the A₁(TO₂) Raman shift for the whole investigated (Nd, Mg and Nd + Mg) concentrations. As the TO₂ is the only mode which involves Li ion motion, this result can be related to Nd and Mg ions' introduction in the Li sites. As these sites can be occupied by Li ions, Li vacancies and/or Nb ions (the so-called antisites), the dependence of the A₁(TO₂) Raman shift on the Nd and Mg concentration can be understood by successive processes within the Nd, Mg and (Mg + Nd) ions' substitution mechanism. Whatever the model proposed to describe the undoped crystal, vacant Li sites are occupied by Nb ions in the congruent LN lattice. Since they are particularly unstable, these positions should be, therefore, firstly affected by the Nd and Mg introduction. Under Nd, Mg doping, the Nd and Mg ions push Nb ions out of the antisites. Since the Nd mass is larger than the Mg mass and the Mg mass is larger than the Li mass, the continuous decrease of A₁(TO₂) Raman shift can be related to the successive processes as follows: (i) the filling by Nd and Mg ions of Li vacancies and (ii) the partial replacement of Li ions in their proper sites.

This scenario is corroborated by the behavior of the A₁(TO₁) and E(TO₃) modes which consist of Nb vibration against oxygen ions. For low concentration, the decrease of A₁(TO₁) frequency is not in contradiction with the fact that more Nb sites are occupied by Nb ions, which are pushed out from Li sites by Nd, Mg and (Mg + Nd) doping. For large (Mg + Nd) content, the increase of A₁(TO₁) frequency reveals the substitution of Mg and Nd ions for Nb ions and thus reflects a change in the doping process. The positive sign of the Raman shift is in agreement with the respective masses of Nb and Mg. The explanation about the incorporation of Nd ions into both kinds of (Li and Nb) lattice sites has been suggested from the results obtained from EPR measurements [7], and from RBS/channeling experiments [22].

The analysis of the half-widths provides additional information related to the lattice vacancies and of the sites' environment. It is known that the substitution of ions by impurity defects is accompanied by charge compensation and therefore by local structural changes around the site. This can lead to a perturbation or disordering in the regular lattice, thus producing an increase in the line half-width. Therefore from the plots of the half-width, it is possible to deduce information related to the environment of Nd and Mg ions on both Li and Nb sites.

In particular, the width of $E(\text{TO}_8)$ and $A_1(\text{TO}_4)$ bands is especially interesting because they are related to the motion of oxygen anions only. The half-width composition of these modes changes with the incorporation of Mg and (Mg + Nd) ions, due to charge compensation and local structural changes around Nd and Mg sites. For the $E(\text{TO}_8)$ mode the half-width changes point to a perturbation or disordering of the regular lattice due to off-center Nd ions (located towards the nearest oxygen plane).

The changes in the area ratio of the $A_1(\text{TO}_4)/E(\text{TO}_8)$ modes is a consequence of the strong sensitivity of the lattice sites of the LiNbO_3 crystal to the incorporation of Nd and Mg ions, which, for example, affect the oxygen–oxygen stretching vibrations in a different way. The incorporation of Nd and Mg ions within the lithium niobate lattice gives rise to a distortion of the oxygen octahedron, and an anharmonic contribution to the vibrational modes due to their different mass, ionic radii and Nd ions located off-center from the regular Li position displaced towards the nearest oxygen plane. This distortion produces the area increases of the $A_1(\text{TO}_4)$ band with the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions while the area of the $E(\text{TO}_8)$ band remains approximately constant. Thus the general tendency of the area ratio of the $A_1(\text{TO}_4)/E(\text{TO}_8)$ bands is to increase. This is shown in figure 3(b).

The $E(\text{TO}_1)$ mode consists of Nb vibrations against oxygen ions, just as the $A_1(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_3)$ modes, as was mentioned above for the spectra obtained in the Y direction of the single-crystals. In addition, the $E(\text{TO}_7)$ mode is attributed to Li/O vibrations. The Raman shift of the $E(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_7)$ modes shows a linear increase with the incorporation of Nd, Mg and (Mg + Nd) ions. Therefore, for large (Mg + Nd) content, the increase of $E(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_7)$ Raman shifts reveals the substitution of Mg and Nd ions for Nb ions. For low (Mg + Nd) concentration, the decrease of $A_1(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_7)$ Raman shift is not in contradiction with the fact that more Nb sites are occupied by Nb ions, which are pushed out from Li sites by Nd and (Mg + Nd) ions, and thus reflects a change in the doping process. This is shown in figures 5(a) and (b).

In consequence, we can clearly define two ranges of general tendency in the (Mg + Nd) doping mechanism: (i) range I; for (Mg + Nd) concentrations smaller than approximately 5 mol% in the crystal, the Mg and Nd ions are located on the Li sites only. (ii) Range II; for (Mg + Nd) content larger than approximately 5 mol%, the Mg and Nd ions are lying in both Li and Nb sites. Furthermore, we have some indications about the three different kinds of Li sites, since the increasing of (Mg + Nd) doping produces the substitution of

Mg and Nd ions for Nb_{Li} , V_{Li} (in range I) and Li_{Li} (in range II).

The concentration dependence of the half-width for modes $E(\text{TO}_1)$ and $E(\text{TO}_7)$ can be interpreted in terms of some ordering occurring in the LN lattice, according to the above description of the Mg and Nd substitution dynamics. Indeed, the damping of TO_1 and TO_7 mainly reflects the order in the Nb and Li sites respectively. In range I, Mg and Nd substitution of unstable Nb_{Li} and V_{Li} in an empty and thus deformable octahedron favors an ordering process.

For higher concentrations, i.e. in the range II, the Li ion substitution by Mg and Nd ions causes a large disorder of the Li sites whereas the order in the Nb sites is unaffected by a partial replacement of Nb ions by Mg and Nd ions. For low (Nd + Mg) concentrations, sites deficient in lithium have already been occupied by them and for high concentrations they start occupying the Nb sites, affecting the neighboring Li sites.

4. Conclusions

We have discussed the mechanisms of Nd and Mg ions' incorporation in the LN lattice in the light of recent lattice dynamical calculations, as well as from the Raman data recorded in the Y and Z directions of the single-crystals with varying Nd and Mg ion concentrations. It was pointed out that there are two general tendencies of the (Mg + Nd) concentration ranges that can be established according to their effects. In range I for (Mg + Nd) content smaller than approximately 5 mol%, Mg and Nd ions lie in the Li sites and substitute niobium antisites and Li vacancies. These processes contribute to an increasing ordering of the lattice. In range II, for (Mg + Nd) concentrations larger than approximately 5 mol%, Mg and Nd ions replace both Li and Nb ions on their own sites. The present interpretation is independent of the defect model chosen to describe the undoped crystal.

Acknowledgments

This work was partially supported by DGEP-UNAM (México). We gratefully acknowledge the grant support from Centro Latino-Americano de Física (CLAF), PFAMU-UNAM program and CONACYT (México) with project No. J51441-F. The authors are grateful to A Ródenas for helping us in the experimental measurements. We are also grateful to E Cantelar for providing us with one of the single-crystals used in this study. The authors thank Dr C García Segundo for revision of the manuscript and Mr D Murrieta F for assistance with the English.

References

- [1] Bryan D A, Gerson R and Tomasche H E 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 847
- [2] Furukawa Y, Kenji K, Shunji T, Kazuo N and Hideki H 1998 *Opt. Lett.* **23** 1892

- [3] Lifante G, Cussó C, Jaque F, Sanz-García J, Monteil A, Varrel B, Boulon G and García Solé J 1991 *Chem. Phys. Lett.* **176** 482
- [4] Tocho J O, Sanz García J A, Jaque F and García Solé J 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 5582
- [5] Burlot R, Moncorgé R, Manaa H, Boulon G, Guyot Y, Garcia Solé J and Cochet-Muchy D 1996 *Opt. Mater.* **6** 313
- [6] García-Solé J, Petit T, Jaffrezic H and Boulon G 1993 *Europhys. Lett.* **24** 719
- [7] Lorenzo A, Loro H, Muñoz Santiuste J E, Terrible M C, Boulon G, Bausá L E and García Solé J 1997 *Opt. Mater.* **8** 55
- [8] Postnikov A V, Caciuc V and Borstel G 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 295
- [9] Repelin Y, Husson E, Bennani F and Proust C 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 819
- [10] Caciuc V, Postnikov A V and Borstel G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8806–13
- [11] Ridah A, Bourson P, Fontana M D and Malovichko G 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 9687
- [12] Ridah A, Fontana M D and Bourson P 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5967
- [13] Abrahams S C and Marsh P 1986 *Acta Crystallogr. B* **42** 61
- [14] Lengyel K, Kovács L, Péter Á, Polgár K and Corradi G 2007 *Appl. Phys. B* **87** 317
- [15] Lengyel K, Kovács L, Péter Á, Polgár K, Corradi G and Bourson P 2007 *Phys. Status Solidi c* **3** 847
- [16] Kong Y, Xu J, Chen X, Zhang C and Zhang W 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4410
- [17] Sidorov N V, Chufyrev P G, Palatnikov M N, Mel'nik N N and Kalinnikov V T 2005 *Inorg. Mater.* **41** 164
- [18] Mouras R, Bourson P, Fontana M D and Boulon G 2001 *Opt. Commun.* **197** 439
- [19] Donnerberg H 1996 *J. Solid State Chem.* **123** 208
- [20] Kim I W, Moon B G, Jeong J J, Park H L and Pichugin V F 2001 *Mater. Lett.* **49** 324
- [21] Mouras R, Fontana M D, Bourson P and Postnikov A V 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 5053
- [22] Wu S-Y and Dong H-N 2005 *J. Alloys Compounds* **386** 52