



**BaMgF<sub>4</sub> y LiNbO<sub>3</sub>:  
Sistemas Ferroeléctricos como  
matrices para iones y  
nanocristales ópticamente activos**

**Memoria presentada por**  
**Jesus Vicente García Santizo**  
**Para optar al grado de Doctor en**  
**Física de la Luz y de la Materia**

**Dirigida por:**

**Luisa E. Bausá López y María de la O Ramírez Herrero**

**Madrid, Mayo de 2012**



Dedicado a toda mi familia.

La Humanidad se ha beneficiado enormemente del servicio que le ha prestado la Ciencia, esto es incuestionable.

Ahora me pregunto:

¿Qué pasará cuando sea el ser humano el que sirva a la Ciencia?



## Agradecimientos

En ocasiones uno emprende caminos sin saber a dónde llevan, y sin lugar a dudas éste ha sido mi caso.

Durante la carrera uno aprende (o interioriza) que la Física, y la ciencia en general, es un edificio que se va construyendo poco a poco. Y que ese edificio es tan fiable porque todo está fundamentado, porque todo tiene su base en el “sagrado” método científico. A medida que uno se aproxima a los últimos cursos se da cuenta que no todo cuadra como debiera y que las aproximaciones a las que uno se acostumbra cubren sólo una pequeña parte de la realidad. Pero la cosa no se queda ahí, resulta que el edificio (barriendo para casa llamémosle principal) es tan grande que posiblemente se necesita gran parte de la vida para conocer todas las habitaciones y entender lo que hay en cada una de ellas. Esta realidad sería asumible si sólo hubiera un edificio, pero cuando se mira hacia los lados resulta que hay muchos más edificios: químicas e ingenierías en sus múltiples versiones, biología, medicina, geología, etc. Cada uno de ellos es, al menos, tan grande como el de la Física. Y todo ello dentro de un planeta en el que también hay que tener en cuenta las interacciones sociales, la economía y multitud de aspectos que no voy a mencionar aquí.

Así que si intento hacerme una imagen mental de lo que es la ciencia, resulta que se podría asemejar a una ciudad, con distintos barrios, cada barrio con sus costumbres propias y su forma particular de construir. Bueno, pues yo tengo la sensación de haber querido cambiar de planta dentro del edificio de la Física y para ello he cogido un ascensor, pero en sentido contrario, me he puesto a andar por las pasarelas que unen los distintos edificios y he intentado comprender la decoración de cada una de las habitaciones por las que he pasado repitiéndome de forma permanente que cada vez ando más lejos del edificio principal. No tengo la sensación de haber sido tratado bien en todos los edificios, aunque quiero creer que eso ha sido por andar por pasillos secundarios sin un rumbo marcado e intentando cambiar las costumbres de los habitantes con los que me he cruzado en función de cómo considero que debería construirse la ciencia.

De esta manera he llegado al final de un periodo que me ha tratado como si fuera un electrón que transita de un nivel energético a otro; en el nivel previo estaba bien, espero y creo firmemente que en el posterior también estaré bien, pero la transición ha sido violenta, turbulenta y en ocasiones bastante desagradable.

Dejando a un lado la parte personal, se podría decir que estoy contento, he aprendido cómo medir, y quizás más importante cómo no medir, a preparar muestras, a utilizar equipos de laboratorio y, muy a mi pesar, he perdido el tono personal en la escritura, al parecer tan indeseable en las publicaciones. También he olvidado, y mucho, pero espero poder recordar en un futuro. Sea como sea el fruto de éste periodo es esta tesis, aunque me hubiera gustado que hubiera seguido el esquema del método científico (hipótesis, experimento y conclusión) ha resultado en un documento que refleja mi aprendizaje en la preparación, caracterización y evaluación de muestras de gran utilidad en varios campos de la tecnología. Un documento que contiene hipótesis que alguien ideó y experimentos que confirman

dichas hipótesis. Creo que esta tesis está más cerca de la química que de la física, barrios que están bastante cerca el uno del otro.

Desde mi punto de vista la panorámica obtenida de la ciencia de materiales, de las aplicaciones existentes y posibles, de las conexiones que ofrece con otras ramas de la ciencia hace que la transición haya merecido la pena. Y lo más importante, creo que ahora sí sé a qué planta quiero ir, y cómo llegar, todavía no tengo muy claro si me gustará lo que encuentre o si podré dedicarme de manera profesional a ello, pero por lo menos el rodeo ha servido para vislumbrar el camino.

Y tras esta reflexión ha llegado el momento de agradecer, si tuviera que mencionar a todas las personas a las que profeso gratitud me tendría que remontar muy lejos en el tiempo y la lista sería casi interminable. Destacan especialmente la SEDO, el personal del Torres Quevedo, del Daza de Valdés y el personal de la biblioteca del Rocasolano del CSIC. Así que voy a mencionar sólo a las personas que han colaborado de manera directa en la realización de la tesis esperando no olvidar a nadie.

En primer lugar, y de manera muy especial a Luisa y Mariola, que me han soportado estos 4 años, han participado en todas las cuestiones relacionadas con la tesis y no se han rendido, han tenido que lidiar con un tipo que de manera permanente ha cuestionado todo, sobre todo las correcciones pero también las formas y los métodos. Me han hecho darme cuenta de la importancia que se da a la palabra escrita (y hablada) y, me han obligado a ser más reflexivo a la hora de afirmar o negar algo e implícitamente me han enseñado que hay que sustentar lo que se dice en el ámbito científico con algo más que una afirmación. Esta tesis no sería como es sin su permanente supervisión. Creo que para ellas ha sido duro y por eso agradezco el esfuerzo invertido.

Cuando entré al laboratorio andaba por aquí Susana Álvarez midiendo, y parte de esas medidas están incluidas en el Capítulo 4, por ello gracias.

Pablo Molina terminó su tesis poco tiempo después y dejó en el laboratorio la técnica de escritura con haz de electrones y el rellenado de cavidades, me enseñó a pulir, tanto de forma manual como con pulidora (esto último en Japón), y también me ha dejado meter algunas de sus fotos en la tesis, por ello gracias.

También quiero agradecer de manera especial la ayuda recibida por Encarnación G. Villora, pues gracias a ella hemos podido usar cristales de BMF de gran calidad, me acogió en Japón, me ayudó a medir el  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF y abrió las puertas del NIMS, por todo ello, gracias.

De mi estancia en Japón agradezco la ayuda que me prestó el Dr. Kiyoshi Shimamura así como los miembros de su grupo, a éstos últimos también ofrezco una disculpa, pues perdí el papel con sus nombres y correos y no los recuerdo, pero sí recuerdo la presteza con la que me traían cuanto me hizo falta y no puedo olvidar su invitación al Karaoke en la última noche de mi estancia en Japón.

Al Dr. Kazuya Terabe, le agradezco la clase práctica sobre el uso del microscopio AFM y que me permitiera usarlo.

De igual manera agradezco al resto del personal permanente del NIMS su preocupación e interés en mi bienestar.

También quiero agradecer a Blanca del Rosal la ayuda prestada en la espectroscopía del  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF.

Agradecer al Departamento de Física de Materiales la estructura que ha permitido que realice aquí mi Tesis.

Por último quiero mostrar mi agradecimiento a aquellas personas no mencionadas todavía que por su buen hacer, su actitud curiosa frente a la vida y la ciencia, disponibilidad o porque me han dedicado alguna palabra amable me han servido de modelo en algún momento dado, entre ellos están Pepe, Dani, Paco, Carlos, Eugenio, Fabricce, Ginés, Ernesto y Carmen. También agradezco a Airán, Marta, Laura, Eduardo, Irene, Luis, Emma, Elias ... y a los que me dejo en el tintero les pido disculpas por el olvido.

No puedo terminar los agradecimientos sin hacer una mención muy especial al personal de la Biblioteca de Ciencias, desde mi punto de vista uno de los grandes valores que tiene la UAM, su exquisita y amplia selección de libros, junto con la mejora continua hacen que las personas como yo, más interesadas en conocer las habitaciones que en permanecer en ellas encuentren una fuente inagotable de conocimiento entre sus muros.

Y como no, agradecer al que ha pagado mi sueldo y los gastos que mi permanencia haya podido ocasionar, el Ministerio de Innovación y Ciencia (ahora Economía y Competitividad) a través del proyecto MAT-2007-64686 y la ayuda BES-2008-006099.

A todos

Gracias.





# Índice

Capítulo 1.-	Introducción	1
1.1	El sistema BaMgF <sub>4</sub>	5
1.2	El sistema LiNbO <sub>3</sub>	5
1.3	Descripción del trabajo	6
	Bibliografía	8
Capítulo 2.-	Técnicas Experimentales	9
2.1	Absorción óptica	11
2.2	Luminiscencia	11
2.3	Decaimientos temporales de la luminiscencia	13
2.4	Microfluorescencia y Raman	14
2.5	Muestras utilizadas	15
2.6	Micro y nanoingeniería de dominios	17
2.6.1	EBW	17
2.6.2	Microscopía de Fuerzas Piezoeléctricas	17
	Bibliografía	21
Capítulo 3.-	Fluoruro de Magnesio y Bario: BaMgF <sub>4</sub>	23
3.1	Introducción	25
3.2	Estructura cristalina	26
3.3	Crecimiento	27
3.4	Propiedades eléctricas	28
3.5	Propiedades ópticas	30
3.5.1	Propiedades ópticas no lineales	32
3.6	Defectos y dopantes	34
	Bibliografía	36
Capítulo 4.-	Espectroscopía del ion Nd <sup>3+</sup> en BMF y Na <sup>+</sup> : BMF	39
4.1	Introducción	41
4.2	Experimental	44
4.2.1	Muestras utilizadas	44
4.2.2	Caracterización Óptica	45
4.3	Resultados y discusión	45
4.3.1	Propiedades del ion Nd <sup>3+</sup> en BMF	45
4.3.1.1	Caracterización espectroscópica a temperatura ambiente	45
4.3.1.2	Caracterización espectroscópica a baja temperatura	48
4.3.1.3	Decaimientos temporales de la luminiscencia	54
4.3.1.4	Posición cristalográfica del Nd <sup>3+</sup> en BMF	55
4.3.2	Propiedades del ion Nd <sup>3+</sup> en Na <sup>+</sup> : BMF	57
4.3.3	Nivel <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	61
4.4	Conclusiones	63
	Bibliografía	64
Capítulo 5.-	Espectroscopia del ion Yb <sup>3+</sup> en BMF y Na <sup>+</sup> : BMF	67
5.1	Introducción	69
5.2	Experimental	70
5.3	Resultados y discusión	70
5.3.1	Propiedades del ion Yb <sup>3+</sup> en BMF	71

5.3.1.1	Absorción óptica	71
5.3.1.2	Luminiscencia a baja temperatura	72
5.3.2	Propiedades del ion $\text{Yb}^{3+}$ en $\text{Na}^+:\text{BMF}$	79
5.3.2.1	Absorción óptica	79
5.3.2.2	Luminiscencia a baja temperatura	80
5.3.3	Decaimientos temporales de la luminiscencia	83
5.3.4	Comparación entre los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{BMF}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{BMF}$	85
5.4	Conclusiones	88
	Bibliografía	89
Capítulo 6.-	Estructuración de BMF mediante Electron Beam Writing	91
6.1	Introducción	93
6.2	Microingeniería de dominios	94
6.3	Experimental	95
6.3.1	Estabilidad y coalescencia de los dominios ferroeléctricos en BMF	96
6.4	Conclusiones	99
	Bibliografía	100
Capítulo 7.-	Heteroestructuras luminiscentes basadas en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras	101
7.1	Introducción	103
7.2	Preparación de las heteroestructuras	105
7.3	Caracterización Óptica	107
7.4	Identificación, caracterización óptica y estructural del nuevo compuesto anular	112
7.4.1	Caracterización estructural	112
7.4.1.1	Difracción de RX en incidencia rasante	112
7.4.1.2	Espectroscopía Raman	114
7.5	Heteroestructuras en $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LNB} / \text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$	116
7.6	Heteroestructuras en $\text{Yb}^{3+}:\text{LNB} / \text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$	118
7.7	Conclusiones	121
	Bibliografía	122
Capítulo 8.-	Nanodominios en $\text{MgO}:\text{LNB}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{LNB}$	125
8.1	Introducción	127
8.2	Dominios ferroeléctricos en $\text{LiNbO}_3$	127
8.3	Experimental	129
8.3.1	Micro/nano ingeniería de dominios mediante PFM	130
8.3.1.1	Nanodominios en $\text{LNB}:\text{MgO}$	130
8.3.1.2	Nanodominios en $\text{Yb}^{3+}:\text{LNB}$	134
8.4	Conclusiones	138
	Bibliografía	139
Capítulo 9.-	Conclusiones	140





# **Capítulo 1: Introducción**



Los materiales ferroeléctricos constituyen actualmente un campo de trabajo muy atractivo debido a su gran versatilidad y a sus aplicaciones en multitud de campos científicos y tecnológicos. En estos sistemas la presencia de polarización eléctrica espontánea reversible ( $P_s$ ) es la propiedad clave que ha posibilitado el desarrollo de un extenso abanico de aplicaciones. En particular, en los últimos años, se ha realizado un esfuerzo muy importante en el campo de la *ingeniería de dominios ferroeléctricos* con objeto de obtener estructuras de dominios con  $P_s$  alterna que dan lugar a nuevas funciones. Los ejemplos de aplicaciones disponibles a partir de dispositivos basados en estas estructuras de dominios ferroeléctricos son múltiples e incluyen sistemas de gran interés y amplio rango de aplicación como es el caso de las memorias no volátiles, actuadores piezoeléctricos, transductores de ultrasonido u ondas acústicas superficiales (saw) <sup>(1)</sup>.

En lo que se refiere al campo de la fotónica, la ruptura de simetría asociada a la presencia de  $P_s$  en la fase ferroeléctrica origina estructuras no centrosimétricas con valores no nulos de la susceptibilidad cuadrática no lineal  $\chi^{(2)}$ . Esto hace que los sistemas ferroeléctricos sean extremadamente útiles en dispositivos ópticos no lineales tales como dobladores y mezcladores de frecuencia, osciladores paramétricos o moduladores de luz. De hecho los materiales ferroeléctricos han adquirido gran relevancia en el área de generación y control de la luz. Más aun, cuando se utilizan sistemas con estructuras bi-dimensionales de dominios alternos surgen nuevas e interesantes funcionalidades en el campo de la óptica no lineal, siendo esta línea de trabajo un área de creciente interés <sup>(2)-(5)</sup>.

Aunque la funcionalidad de la mayoría de los dispositivos actuales basados en estructuras de dominios ferroeléctricos radica en efectos de volumen (incluyendo los mencionados sistemas de conversión de frecuencia), existen cada vez más trabajos dedicados a la utilización de dichas estructuras como "*templates*" o plantillas para ensamblar sobre ellas otros sistemas utilizando diferentes métodos <sup>(6)</sup>. De hecho, la presencia de  $P_s$  implica que en los materiales ferroeléctricos se puede disponer de superficies excepcionales en las que se da una combinación controlable de carga superficial y potencial que puede ser explotada para *dibujar* o nano-ensamblar estructuras.

En esta memoria se contempla el estudio de dos materiales ferroeléctricos, el BaMgF<sub>4</sub> (BMF) y el LiNbO<sub>3</sub> (LNB) ambos activados ópticamente con iones láser para su implementación como nuevos componentes ópticos multifuncionales capaces de generar y manipular fotones. El estudio realizado cubre distintas etapas, necesarias en la fabricación de un dispositivo, incluyendo estudios espectroscópicos de carácter básico en nuevos cristales ferroeléctricos, inversión de la polarización espontánea en arreglos ordenados de dominios ferroeléctricos a escalas micro y nanométricas o la fabricación de dispositivos multicolor utilizando la estructura de dominios ferroeléctricos como moldes artificiales.

Los iones láser incorporados en los cristales LNB y BMF han sido el  $\text{Nd}^{3+}$  y el  $\text{Yb}^{3+}$ , ambos pertenecen al grupo de las tierras raras ( $4f^N$ ).

El  $\text{Yb}^{3+}$  es, junto con el  $\text{Tm}^{3+}$ , el catión de las tierras raras que presenta un mayor acoplamiento electrón-fonón. El  $\text{Yb}^{3+}$ , como ion láser funciona en un esquema de casi-tres niveles ( $1.05 \mu\text{m}$ ) con una amplia banda de absorción accesible mediante diodos láser de InGaAs y considerable sintonizabilidad en la emisión. Su configuración electrónica, con dos únicos estados electrónicos ( $^2F_{7/2}$  y  $^2F_{5/2}$ ), impide la existencia de procesos que perjudican la eficiencia láser, tales como absorción por estados excitados. Además la diferencia energética entre el fotón de bombeo y el fotón láser emitido es muy pequeña, lo cual implica un defecto cuántico muy reducido que se traduce en un menor calentamiento de la matriz cristalina en comparación con los sistemas láser basados en otros iones de tierras raras.

El  $\text{Nd}^{3+}$  es capaz de operar como ion láser en un esquema de cuatro niveles ( $1.06 \mu\text{m}$  y  $1.3 \mu\text{m}$ ) o de casi tres niveles ( $0.9 \mu\text{m}$ ) y puede ser bombeado tanto mediante lámparas como mediante diodos láser de AlGaAs. Además es uno de los iones más ampliamente utilizado en los sistemas láser de estado sólido.

La manipulación y control de la radiación electromagnética mediante el ordenamiento de estructuras en 1D, 2D o 3D con periodicidades en el rango (sub)micrométrico y resolución a escala nanométrica constituye actualmente uno de los principales retos en el campo de la tecnología fotónica. Desde el punto de vista tecnológico, se considera de crucial interés el desarrollo de dispositivos compactos, versátiles y multifuncionales con capacidad para el control espacial y espectral de luz a escalas reducidas. El desarrollo de dichos sistemas engloba y conecta diversos campos de conocimiento tales como física de estado sólido, óptica no lineal, física en condiciones extremas (intercaras)...etc, que se sirven de una base común: los avances significativos obtenidos en la micro/nano-estructuración de materiales mediante diversas técnicas en el área de la microelectrónica. En particular, cuando las dimensiones de la super-estructura se relacionan con las longitudes de onda de la radiación aparecen fenómenos de resonancia que permiten modificar distintos procesos ópticos. Por estas razones, existe actualmente una intensa actividad dirigida hacia la micro/nano-estructuración de materiales ópticos funcionales (materiales funcionales avanzados) que permitan controlar la generación y transporte de luz en diversos frentes tecnológicamente relevantes. Algunos ejemplos notables de sistemas en los que la estructuración ha dado lugar a nuevas funciones para el control de la radiación electromagnética lo constituyen, por ejemplo, los cristales fotónicos, las fibras ópticas micro-estructuradas rellenas con semiconductores, micro-estructuras luminiscentes que contienen colorantes orgánicos, o sistemas híbridos y materiales en forma de nanopartículas.



El estudio de micro-estructuras que impliquen el control espacial de iones luminiscentes de tierras raras ( $RE^{3+}$ ) y la búsqueda de fenómenos de confinamiento de la radiación es un tema prometedor que ha sido mínimamente explorado y que puede tener repercusiones de interés en el campo de los dispositivos fotónicos. Como es sabido, estos iones han jugado un papel esencial en la física de los láseres de estado sólido debido a la riqueza de sus espectros ópticos y a su alta eficiencia cuántica, presentando además la ventaja de poseer una gran estabilidad térmica. En lo que se refiere a la luminiscencia, los fósforos basados en  $RE^{3+}$  constituyen hoy en día un campo de gran interés, dadas las aplicaciones de estos sistemas en áreas que abarcan desde sistemas de iluminación hasta aplicaciones en el campo de la biología y la medicina.

### 1.1 El sistema $BaMgF_4$

El  $BaMgF_4$  es un material biáxico con simetría ortorrómbica en el que se han demostrado fenómenos de conversión de frecuencia mediante estructuras de dominios 1D (exclusivamente). El sistema  $BaMgF_4$  presenta además una motivación adicional de gran interés: posee un rango de transparencia espectral excepcionalmente ancho que va a permitir la observación de fenómenos ópticos que en otros materiales no son posibles. La transparencia del cristal  $BaMgF_4$  abarca desde 125 nm hasta 10.000 nm, es decir, parte del UV, el VIS y buena parte del infrarrojo (IR), mientras que la transparencia del cristal  $LiNbO_3$  (uno de los aislantes más empleados en optoelectrónica) se ve limitada fuertemente tanto en el UV como en el IR.

Otro aspecto de interés en este sistema es la posibilidad de incorporación de iones ópticamente activos ( $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) en este cristal con el objetivo de obtener ganancia óptica por emisión estimulada. De esta forma sería posible un incremento de la eficiencia de los procesos de conversión de frecuencia en experimentos intracavidad cuando la potencia láser circulante, que constituye la radiación fundamental, sea muy alta. En este contexto es necesario un estudio previo de la incorporación y espectroscopía óptica básica de estos iones en el BMF.

### 1.2 El sistema $LiNbO_3$

En este trabajo se han utilizado sustratos ferroeléctricos de LNB activados con iones  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  a los que, tras un proceso de micro-estructuración, se han incorporado nanopartículas fluorescentes de alto índice de refracción. Las heteroestructuras fabricadas han sido evaluadas como sistemas emisores de luz en un amplio rango espectral y se ha demostrado la obtención de estructuras de emisores micrométricos embebidas en matrices fotónicas así como la obtención de dispositivos multicolores ordenados en arreglos bidimensionales. El material usado como fósforo luminiscente ha sido el  $CaTiO_3$  dopado con  $Er^{3+}$  en forma de

nanopartículas cristalinas. Éstas presentan gran estabilidad térmica, alto índice de refracción y capacidad para actuar como matriz láser.

### 1.3 Descripción del trabajo

La tesis está estructurada en 9 capítulos. A pesar de la auto-consistencia de los capítulos, éstos se pueden agrupar en dos grandes bloques. El primer bloque contiene los capítulos 3, 4, 5 y 6 dedicados al sistema BMF en los cuales se realiza el estudio espectroscópico de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz de BMF, el efecto del codopado con  $\text{Na}^+$  y se demuestra la posibilidad de estructurarlo mediante escritura por haz de electrones (EBW). El segundo bloque (capítulos 7 y 8) se dedica al LNB. Se estudia el micro y nano procesamiento del material y su posterior uso como moldes artificiales.

A continuación se da un breve resumen de los capítulos de esta tesis:

- **Capítulo 1: Introducción.**
- **Capítulo 2: Técnicas Experimentales.** En este capítulo se presentan las técnicas usadas para la caracterización espectroscópica así como las utilizadas para el micro y nano procesamiento de los sistemas BMF y LNB. Además se da información del origen y fabricación de todos los materiales usados en esta tesis.
- **Capítulo 3: Fluoruro de Bario y Magnesio:  $\text{BaMgF}_4$ .** Se muestran las principales características así como algunas posibles aplicaciones de este sistema. El capítulo pretende ser una recopilación del conocimiento existente acerca del BMF: estructura cristalina, diagrama de fases, crecimiento, propiedades eléctricas y ópticas, etc. Además se presenta un resumen de los estudios realizados previamente sobre incorporación de dopantes e impurezas en este cristal.
- **Capítulo 4: Espectroscopia del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF y  $\text{Na}^+$ : BMF.** La primera mitad del capítulo se dedica al estudio espectroscópico del sistema  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF, de los centros ópticos no equivalentes que aparecen como consecuencia de la incorporación del  $\text{Nd}^{3+}$  en la red cristalina del BMF. Mediante experimentos de resolución de sitio se obtienen las posiciones energéticas de los subniveles Stark correspondientes a los niveles  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  y  $^4F_{3/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$  para cada uno de los centros emisores, así como la vida media del nivel  $^4F_{3/2}$ . Posteriormente se procede a realizar el mismo estudio en el sistema  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ :

BMF, donde aparece un solo centro óptico y se analizan las diferencias en la espectroscopia de  $\text{Nd}^{3+}$  que tienen lugar como consecuencia del codopado con  $\text{Na}^+$ .

- **Capítulo 5: Espectroscopia del ion  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF y  $\text{Na}^+$ : BMF.** La estructura de este capítulo es similar a la del anterior. En este caso los experimentos realizados en el sistema  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF muestran que el  $\text{Yb}^{3+}$  se incorpora en la matriz en cuatro centros mayoritarios determinándose los niveles de energía asociados a dichos centros. También se analizan los decaimientos temporales de la luminiscencia mediante excitación selectiva, para cada centro de  $\text{Yb}^{3+}$ . La segunda parte del capítulo se dedica al sistema  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF donde se observa que desaparecen dos centros presentes en el monocristal  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF y se analizan las variaciones en la estructura de centros de  $\text{Yb}^{3+}$  al incorporar los iones  $\text{Na}^+$ .
- **Capítulo 6: Inversión de dominios ferroeléctricos en BMF mediante escritura con haz de electrones (EBW).** Se presenta la geometría y propagación de los dominios ferroeléctricos en BMF y se demuestra por primera vez la posibilidad de estructurar el cristal mediante EBW.
- **Capítulo 7: Heteroestructuras luminiscentes basadas en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.** El capítulo recoge todas las etapas en la fabricación y caracterización de heteroestructuras basadas en LNB dopado y microestructurado en el que se incrustan nanopartículas de  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{CaTiO}_3$  para llevar a cabo el control espacial de la posición de distintos iones luminiscentes de  $\text{RE}^{3+}$ . Asimismo se analiza la espectroscopía y estructura de un nuevo compuesto anular que se origina en el proceso de fabricación:  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Se estudia la incorporación de iones de tierras raras al mismo y constata la existencia de transferencia de energía en dicha estructura anular.
- **Capítulo 8: Nanodominios en  $\text{MgO}$ : LNB e  $\text{Yb}^{3+}$ : LNB mediante PFM.** El capítulo está dedicado a la técnica de microscopía de fuerzas electrostáticas y a su aplicación en la nanoestructuración de distintos materiales ferroeléctricos. Se incluye el proceso de preparación de láminas delgadas para su posterior uso en microscopía de fuerzas piezoeléctricas (PFM) y un resumen de dicha técnica. Se estudian distintos parámetros y muestra la viabilidad de esta técnica en la preparación de patrones de dominios ferroeléctricos con un control nanométrico en la posición y tamaño de los dominios ferroeléctricos.
- **Capítulo 9: Conclusiones**

## Bibliografía

1. *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications.* **N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer.** 100, 2006, Journal of Applied Physics, p. 051606.
2. *Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications.* **Dongbo Li and Dawn A. Bonnell.** 38, 2008, Annual Review of Materials Research, pp. 351-368.
3. *Multifunctional solid state lasers based on ferroelectric crystals.* **M. O. Ramirez, P. Molina, L.E. Bausá.** 3, 2012, Optical Materials, Vol. 34, pp. 524-535.
4.  *$\text{Nd}^{3+}$  ion based self frequency doubling solid state lasers.* **D. Jaque, J. Capmany, J.A. Sanz García, A. Brenier, G. Boulon, J. García Solé.** 1, Optical Materials, Vol. 13, pp. 147-157.
5. *Hexagonally Poled Lithium Niobate: A Two-Dimensional Nonlinear Photonic Crystal.* **N. G. R. Broderick, G. W. Ross, H. L. Offerhaus, D. J. Richardson and D.C. Hanna.** 19, 2000, Phys. Rev. Lett., Vol. 84.
6. *Photocatalytic nanoparticle deposition on  $\text{LiNbO}_3$  nanodomain patterns via photovoltaic effect.* **Xiaoyan Liu, Kenji Kitamura, Kazuya Terabe, Hideki Hatano, and Naoki Ohashi.** 91, 2007, Applied Physics Letters, p. 044101.

## **Capítulo 2:** **Técnicas Experimentales**



## 2.1 Absorción óptica

Cuando un haz de luz se propaga a través de un material es atenuado exponencialmente conforme a la ley de Lambert-Beer  $I = I_0 e^{-\alpha x}$ , donde  $I$  es la intensidad de la luz dentro del material a la distancia  $x$  de la superficie y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material.

En un espectrómetro se miden distintos parámetros, entre ellos la transmitancia,  $T = I/I_0$ , o la absorbancia,  $A = 1 - T$ .

La densidad óptica se define como:

$$O.D.(v) = \log_{10}(I_0(v)/I(v)) \quad (1)$$

La relación entre la densidad óptica y el coeficiente de absorción viene dada por:

$$\alpha(v) = \frac{2.303(OD)}{x} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

En el caso de materiales transparentes dopados con centros activos y cuando la concentración de las mismas es muy baja se puede encontrar la sección eficaz de absorción mediante la expresión:

$$\sigma(v) = \frac{\alpha(v)}{N} \text{ cm}^2 \quad (3)$$

Donde  $N$  es el número de centros absorbentes por  $\text{cm}^3$ .

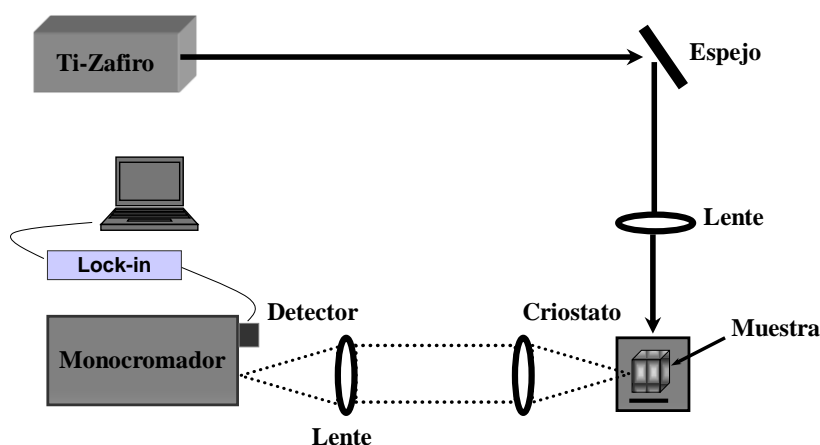
En este trabajo los espectros de absorción óptica se obtuvieron usando un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer modelo Lambda 1050. Este equipo cuenta con varios detectores dependiendo del rango espectral de medida: un fotomultiplicador R6872 para el rango UV/Visible, un detector de InGaAs para el rango 860-1800 nm y un detector de PbS para el rango 1800-3300 nm, ambos enfriados mediante el efecto Peltier.

## 2.2 Luminiscencia

Se han realizado espectros de excitación, emisión y espectroscopia de selección de sitio (TSSS) tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

Las medidas espectroscópicas de fotoluminiscencia a baja temperatura (~10 K) se obtuvieron usando un criostato de ciclo cerrado de Helio (Leybol-Hareous 1100).

La temperatura del criostato se monitorizó mediante un controlador de temperatura Leybold-Heraeus modelo Variotemp HR1, que permite variar la temperatura desde ambiente hasta 10K. Una bomba turbomolecular (Drytel 31 de Alcatel) realiza vacío en el interior del criostato a niveles del orden de  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar.



**Figura 1.**  
Esquema experimental usado en las medidas de luminiscencia.

Como fuente de excitación se utilizó un láser continuo de Ti: Zafiro sintonizable (Spectra Physics 3900) bombeado con un láser de  $\text{Ar}^+$  de 20W de potencia máxima trabajando en régimen multilínea (Spectra Physics 2040E). El láser de Ti-Zafiro puede operar en el rango espectral comprendido entre 650-1020 nm, con la máxima potencia en 800nm, haciendo uso de diferentes juegos de espejos en función de las longitudes de onda requeridas. Para sintonizar la longitud de onda del láser se hace uso de un filtro birrefringente situado en la cavidad láser unido a un tornillo micrométrico que permite el desplazamiento controlado del filtro. El ancho de banda de emisión es del orden de 40 GHz.

En la Figura 1 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado en estos experimentos. Como puede observarse, el haz de excitación se dirige sobre la muestra por medio de espejos y se focaliza sobre ella por medio de una lente de 15 cm de focal. La luz emitida por la muestra es colimada, en la dirección perpendicular al bombeo, por medio de una lente de 5 cm de focal (con diámetro de 5 cm) y posteriormente focalizada sobre la rendija de entrada del monocromador con una lente de 15 cm de focal.

La luminiscencia emitida por la muestra fue dispersada con un monocromador (500M Spex) y detectada con fotomultiplicadores enfriados de InGaAs (Hamamatsu) o un detector de Germanio (Oriel) dependiendo de las



longitudes de onda a analizar. En las medidas de la intensidad de la radiación emitida se utilizó un amplificador de tipo lock-in (EG&G 5209) conectado a un PC para la adquisición de datos.

### 2.3 Decaimientos temporales de la luminiscencia.

Para medir la vida media radiativa de una transición electrónica es necesario usar un pulso intenso de la longitud de onda apropiada que excite la banda de absorción correspondiente al nivel estudiado.

Una vez que ha sido ocupado el nivel electrónico excitado del centro óptico emisor mediante el pulso, y considerando que no existe interacción entre el centro luminiscente y otros centros, ni este está afectado por desorden en el sistema, la intensidad emitida sigue una ley de tipo exponencial:

$$I(t) = I_0(0)e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (4)$$

Donde  $I_0(0)$  es la población inducida por el pulso y  $\tau$  la vida media de la luminiscencia, es decir el tiempo en el cual la intensidad de luminiscencia la emitida decae a  $I_0(0)/e$ .

La vida media luminiscente  $\tau$  se define:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{NR} \quad (5)$$

Donde  $\tau_0$  es el tiempo de vida media radiativa y  $A_{NR}$  es la probabilidad de que ocurran procesos de decaimiento no radiativos.

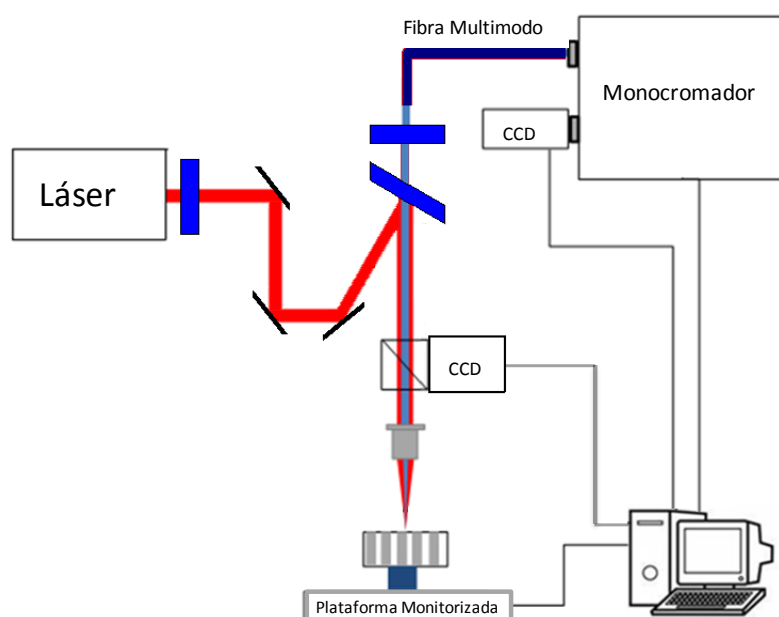
La eficiencia cuántica  $\eta$  es la fracción del número de fotones emitidos respecto del número de fotones absorbidos y se puede expresar en función de la vida media radiativa y el tiempo de decaimiento de la luminiscencia:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (6)$$

Las medidas del tiempo de decaimiento de la luminiscencia se hicieron usando un montaje semejante al descrito en la Figura 1. Como fuente de excitación se utilizó un oscilador paramétrico óptico Spectra Physics Quanta-Ray 730 o el láser de Ti: Zafiro modulado en intensidad mecánicamente mediante un Chopper modelo 196. La señal se detectó usando distintos fotomultiplicadores (Hamamatsu modelos R2658 y R5108) y se procesó mediante un osciloscopio digital Lecroy modelo Waverunner LT372 DSO.

## 2.4 Microfluorescencia y Raman

Los experimentos de micro-luminiscencia y Raman se realizaron a temperatura ambiente y fueron realizados en un microscopio láser confocal Olympus B51. Como fuente de excitación se utilizaron diversos láseres: un láser de  $\text{Ar}^+$ , diodos láser sintonizados en 808 nm y 975 nm o el Ti-Zafiro. También se usaron distintos tipos de filtros en función de las necesidades. En la Figura 2 se muestra el esquema utilizado.



**Figura 2.**

Esquema experimental usado en las medidas de microfluorescencia.

La fotoluminiscencia procedente de la muestra se recoge a través del mismo objetivo que enfoca el láser (geometría de “backscattering”) y se focaliza sobre una fibra multimodo. Los objetivos usados tienen 50 y 100 aumentos. La fibra que recoge la señal luminosa está conectada a un espectrómetro (Horiba iHR-550), la señal es detectada por un dispositivo de carga acoplada de silicio Synapse CCD de la marca Horiba Jobin Yvon refrigerado por efecto Peltier a  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La muestra se coloca sobre una plataforma de dos ejes XY motorizada, con una resolución espacial de  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ , gracias a la cual se obtiene un alto control en la posición de la muestra bajo el haz láser. El laser se focalizó en un spot con un diámetro inferior a  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

El tratamiento de datos y los mapas espaciales de luminiscencia se realizaron gracias al software Labspec 5.0.

## 2.5 Muestras utilizadas

Todos los cristales de  $\text{BaMgF}_4$ , dopados y sin dopar utilizadas en esta tesis han sido crecidos en el National Institute of Materials, NIMS, (Tsukuba, Japón), mediante la técnica de Czochralski con un generador de radiofrecuencias de 30kW, en atmósfera de  $\text{CF}_4$  a la temperatura de  $920^\circ\text{C}$ . Se usaron productos de partida de origen comercial y con una pureza del 99,99%.

Para los cristales de  $\text{BaMgF}_4$  puro se usaron como materiales de partida  $\text{BaF}_2$  y  $\text{MgF}_2$  pesados y mezclados en proporciones estequiométricas. Se pueden encontrar más detalles sobre el procedimiento de preparación en la referencia (1).

Los monocristales de BMF dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  fueron crecidos a partir de  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  y  $\text{NdF}_3$  mezclados con una composición nominal de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgF}_4$  ( $x= 0.03$ ). La concentración de  $\text{Nd}^{3+}$  en el cristal se midió mediante “Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy”, ICP-AES (Seiko Instruments Inc. SPS1700 HVR) y se obtuvo que la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$  relativa al  $\text{Ba}^{2+}$  variaba a lo largo del cristal, siendo su valor promedio de 0.03 at. %.

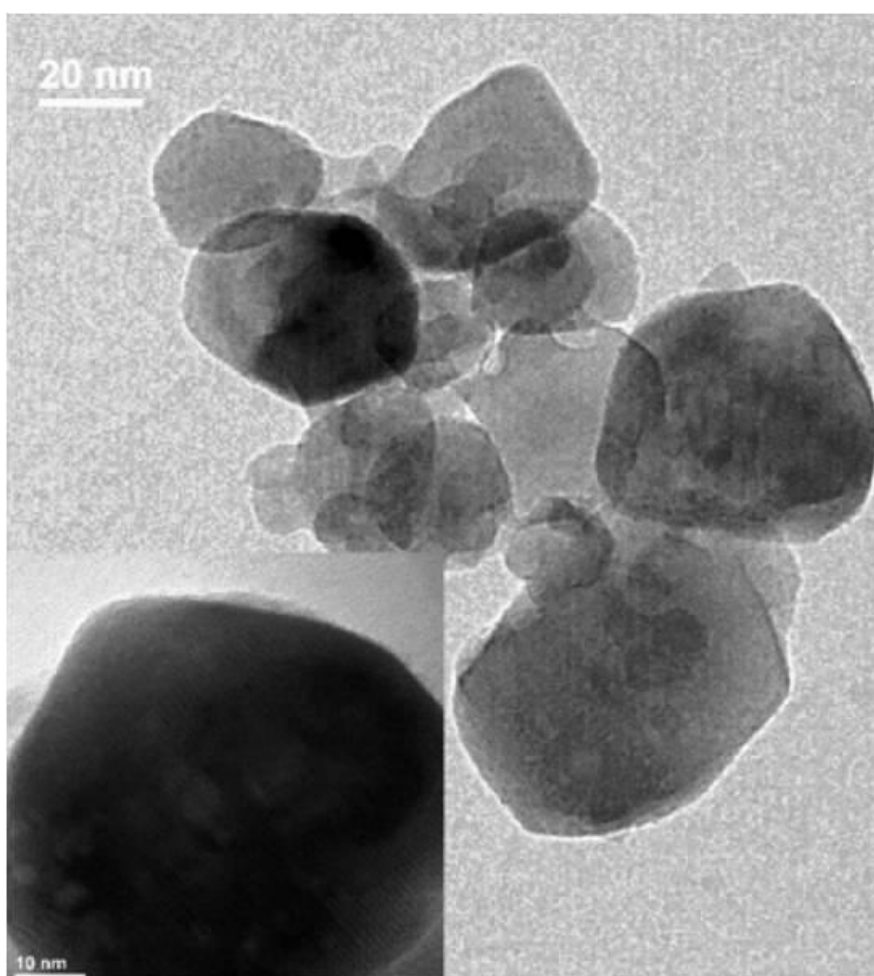
En el crecimiento de los monocristales de  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF se usó la misma composición que en el caso sin dopar pero añadiendo a la mezcla un 3% molar de  $\text{Na}^+$  en forma de NaF. El cristal obtenido mostraba una mayor calidad óptica que los cristales sin  $\text{Na}^+$ , así como una concentración de  $\text{Nd}^{3+}$  con una distribución homogénea a lo largo del cristal. Dicha concentración se midió también por ICP-AES, siendo su valor de 0,02 at. %. La concentración de  $\text{Na}^+$  en el cristal era de 0,15 at. %.

La preparación de los materiales de partida para los cristales de BMF dopados con  $\text{Yb}^{3+}$  y codopados con  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$  se realizó de manera similar al caso anterior incorporando en el fundido un 1% molar de  $\text{Yb}^{3+}$ . Los detalles de crecimiento se pueden encontrar en la referencia (2). La concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  medida mediante “Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy”, ICP-MS (Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex) era de 0,012 at. %. Los cristales de  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF se prepararon con una concentración de  $\text{Na}^+$  inicial también de un 1% molar.

Para la obtención de heteroestructuras  $\text{LiNbO}_3/\text{CaTiO}_3$  se utilizaron como punto de partida monocristales de  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{MgO}$ :  $\text{LiNbO}_3$ , con una concentración de iones  $\text{Nd}^{3+}$  de 0.2 % at. y 5% at de  $\text{MgO}$ , y monocristales de  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{LiNbO}_3$  con una concentración de iones  $\text{Yb}^{3+}$  de 0.5 % at. Los cristales fueron adquiridos a las empresas Tyanjin CrystalBlue Optoelectronic Technology, y a VY Optics Photoelectric Technology.

Los nanocristales de  $\text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$  se prepararon en el “Institute of Low Temperature and Structure Research” de la Academia de Ciencias polaca en Wroclaw. Se obtuvieron mediante el método sol-gel usando cantidades estequiométricas de  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ ,  $[\text{Er}_6\text{O}_{11}]$  como reactivos. En la referencia (3) se pueden encontrar más detalles de la preparación.

El tamaño medio de los nanocristales determinado a partir de la ecuación de Scherrer era de alrededor de 50 nm. La Figura 3 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanocristales de  $\text{CaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$  (4).



**Figura 3.**

Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanocristales de  $\text{CaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ .

## 2.6 Micro y nanoingeniería de dominios

Las técnicas usadas para crear patrones de dominios ferroeléctricos en los cristales han sido la escritura directa con haz de electrones (EBW) y microscopía de fuerzas atómicas en las versiones Kelvin Probe Microscopy (KPFM) y “microscopía de fuerzas piezoeléctricas” (PFM).

### 2.6.1 EBW

El microscopio SEM utilizado en esta tesis ha sido un Philips XL30 SFEG (Schottky Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) controlado mediante el software para nanolitografía Elphy Quantum.

Este microscopio usa como fuente de electrones un emisor tipo Schottky. Permite voltajes de aceleración desde 0.1KeV hasta 30KV. La corriente del haz puede fijarse en valores comprendidos entre 1pA y 25nA.

El haz de electrones es enfocado mediante lentes condensadoras. El haz después pasa a través de un par de bobinas que lo redirigen según los ejes X e Y, de tal forma que pueda escanear una región sobre la superficie de la muestra.

El intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra resulta en la emisión de electrones retrodispersados debida a colisiones elásticas, rayos X característicos de la muestra emitidos cuando el haz de electrones provoca transiciones electrónicas de las capas internas del átomo, emisión de electrones secundarios debida a colisiones inelásticas y emisión de radiación electromagnética. Cada una de dichas emisiones puede ser detectada mediante detectores específicos. La corriente del haz absorbida por la muestra también puede ser monitorizada y usada para crear imágenes de la distribución de corrientes en la muestra. En Figura 4 se muestra el diagrama de un microscopio electrónico de barrido.

### 2.6.2 Microscopía de Fuerzas Piezoeléctricas. PFM.

Las técnicas que usan una punta nanométrica como sonda para estudiar la superficie de los materiales reciben el nombre genérico de “Scanning Probe Microscopy” (SPM). Existe un amplio rango de técnicas disponibles y variantes, tales como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) <sup>(5)</sup>, microscopía de fuerzas electrostáticas (EFM) <sup>(6)</sup>, Kelvin Probe Microscopy (KPFM) <sup>(7)</sup>, PFM <sup>(8), (9)</sup> o Microscopía de Fuerzas Atómicas Ultrasonica (UAFM) <sup>(10)</sup>. Todos estos son algunos ejemplos del amplio abanico de variantes desarrolladas para estudiar las distintas propiedades de los materiales a escala nanométrica o nanoestructurarlos <sup>(11), (12)</sup>.

La característica común a todas las técnicas mencionadas es el uso de la interacción entre la punta nanométrica y la superficie de la muestra. Dependiendo del tipo de interacción, atractiva o repulsiva, se puede operar en dos modos: *no contacto* y *contacto*, respectivamente.

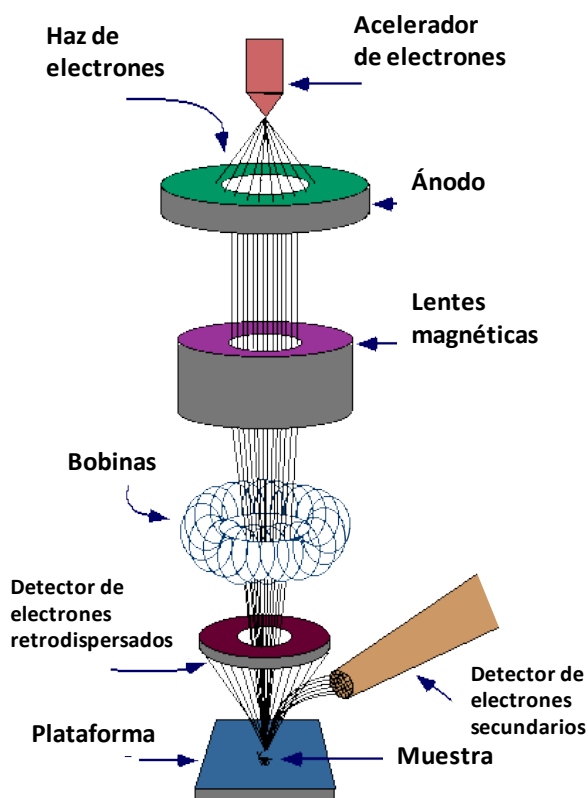


Figura 4.  
Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El régimen de *no contacto* la punta analiza la muestra a una distancia de 10nm-100nm de la superficie. La punta oscila cerca de su frecuencia de resonancia y el software ajusta la distancia entre la punta y la muestra a través de un sistema de retroalimentación (feedback loop) para mantener la amplitud de la oscilación constante. La interacción entre la punta y la superficie está dominada por las fuerzas de Van-der-Waals y en el caso de los materiales polares o con carga acumulada por la fuerza de Coulomb. A través de la amplitud y fase de la oscilación se obtiene información de la densidad de carga de la superficie.

En el modo de *contacto* la punta se mantiene en contacto con la muestra manteniendo constante la presión que ejerce la punta sobre la superficie.

En “Kelvin Probe Microscopy” se aplican simultáneamente voltajes continuo y alterno a la punta. El voltaje continuo se ajusta para que la componente alterna se anule, de esta manera se obtiene información de la distribución del potencial eléctrico en la superficie.

La microscopía de fuerzas piezoeléctricas, PFM (del inglés piezoresponse force microscopy) es posiblemente la técnica más popular en la caracterización de los materiales ferroeléctricos a escala submicrométrica. Está basada en la detección de la deformación de la superficie debida al efecto piezoeléctrico inverso inducido por el potencial alterno aplicado a la punta:

Si a un material libre de estrés, homogéneamente polarizado en la dirección Z se le aplica un voltaje de la forma:

$$V_{punta} = V_{DC} + V_{ac} \cos \omega t \quad (7)$$

Siendo  $\omega$  la frecuencia de la componente alterna del potencial. Entonces el material experimenta un desplazamiento vertical que es de la forma:

$$\Delta z = d_{33}V + \frac{Q_{333}}{t}V^2 \quad (8)$$

Donde  $d_{33}$  y  $Q_{333}$  son los coeficientes piezoeléctricos y electrostrictivos (del inglés electrostrictive) respectivamente.

El desplazamiento de la superficie consiste en una componente correspondiente a  $V_{DC}$  y las contribuciones del primer y segundo armónico correspondientes a  $\cos(\omega t)$ .

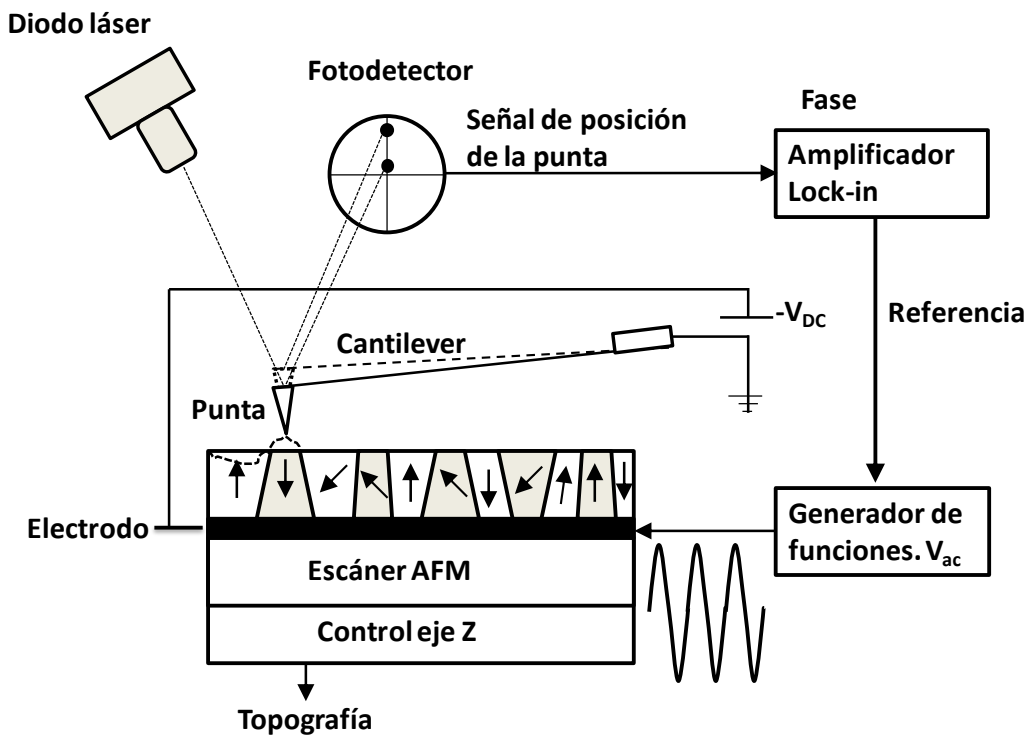
En PFM lo que se mide es el primer armónico, que es de la forma:

$$\Delta z_{\omega} = d_{33}V_{ac} + 2 \frac{Q_{333}}{t} V_{DC} V_{ac} \quad (9)$$

El signo del desplazamiento de la superficie depende de las orientaciones relativas entre la polarización de la muestra y el campo aplicado a través de la componente continua del voltaje.  $Q_{333}$  no depende de la orientación de la polarización y su contribución al desplazamiento es mucho más pequeña que la correspondiente a  $d_{33}$ .

En la Figura 5 se muestra el esquema de funcionamiento del microscopio utilizado en los experimentos. Éste permitía trabajar en varias de las versiones de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, KPFM, PFM ó HVPFM). Como puede observarse la punta está conectada a tierra y el voltaje continuo y alterno se aplica desde el generador de funciones. El fotodetector monitoriza el estado de deflexión

del cantiléver a través de la reflexión del láser, que da información de la posición de la punta, inclinación y altura de ésta sobre la muestra así como de la frecuencia de vibración y la fase de la misma. El mecanismo de “feedback” monitoriza la reflexión del spot láser sobre el fotodetector, ajustando el control sobre el eje Z y compara el voltaje alterno aplicado con la frecuencia de vibración de la muestra. Además, tanto el generador de funciones como el amplificador lock-in están conectados a un controlador y un PC que no se muestran en la figura.



**Figura 5.**  
Esquema del microscopio KPFM usado en los experimentos.  $V_{DC} > 0$ .

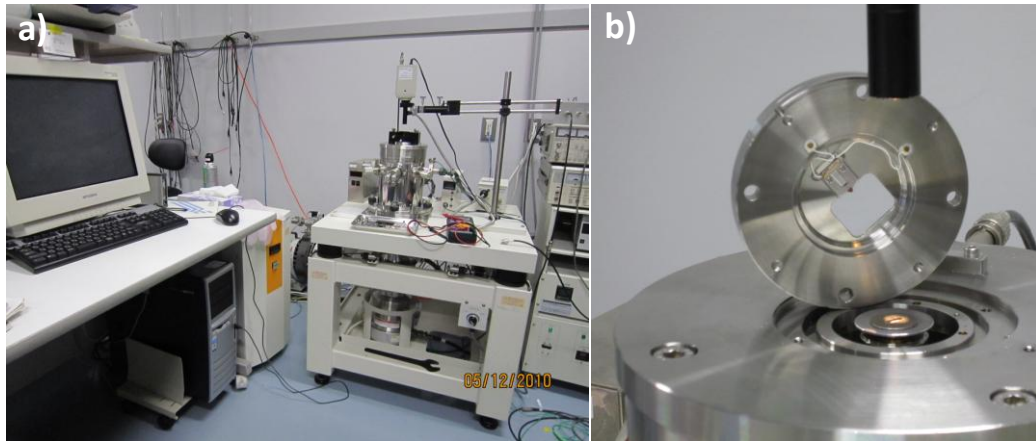
Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente usando un microscopio comercial AFM (SPA400, Seiko Inc. Japan) conectado a un controlador NanoNavi II. Las puntas AFM metalizadas eran Olympus OMCL-AC240TM-W2. Con una constante de fuerza de 2N/m y frecuencia de resonancia de 70 KHz.

En la Figura 6 se muestran dos fotografías del montaje experimental que tenían en el NIMS y que se usó para realizar los experimentos con PFM de esta tesis.

En la Figura 6(a) se muestran, de izquierda a derecha, el ordenador desde el cual se controlaba al resto de los elementos mediante el programa SPISE132, el controlador NanoNavi II, la mesa equipada con un sistema antivibraciones en la que está el microscopio con los accesorios correspondientes. La caja negra que se ve debajo de la cámara contiene el diodo láser.



En la Figura 6(b) se muestra un detalle del microscopio en el que se puede apreciar el cantiléver situado en la tapa del microscopio, y la muestra iluminada por la luz de la cámara sobre el escáner.



**Figura 6.**  
a) Montaje experimental usado en los experimentos de PFM.  
b) Detalle del microscopio KPFM.

## Bibliografía

1. "Advantageous growth characteristics and properties of  $\text{SrAlF}_5$  compared with  $\text{BaMgF}_4$  for UV/VUV nonlinear optical applications". **Kiyoshi Shimamura, Encarnación G. Víllora, Kenichi Muramatsu, Noboru Ichinose.** 2005, Journal of Crystal Growth, Vol. 275, págs. 128-134.
2. *Optical spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+}$  centers in  $\text{BaMgF}_4$  ferroelectric crystal.* **J. V. Garcia-Santizo, B. del Rosal, M. O Ramirez, L. E. Bausa, E. G. Víllora, P. Molina, V. Vasyliov and K. Shimamura.** 110, 2011, Journal of Applied Physics, pág. 063102.
3. *Synthesis and spectroscopic properties of  $\text{CaTiO}_3$  nanocrystals doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions.* **P.J. Deren, R. Pazika, W. Strek, Ph. Boutinaud, R. Mahiou.** 451, 2008, Journal of Alloys and Compounds, págs. 595–599.
4. *Spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in nano-perovskite  $\text{CaTiO}_3$ .* **K. Lemánski, A.Gagor, M.Kurnatowska, R.Pazik, P.J.Deren.** Journal of Solid State Chemistry, Vol. En proceso de publicación.

5. *Non-contact atomic force microscopy characterization of micro-cantilevers and piezo electric transducers with frequencies up to the tens of MHz.* **T.C. Parker, F. Tang, G.-C.Wang, T.-M. Lu.** 148, 2008, Sensors and Actuators A: Physical, págs. 306-310.

6. *Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications.* **Dongbo Li and Dawn A. Bonnell.** 38, 2008, Annu. Rev. Mater. Res., págs. 351–368.

7. *Electromechanical Imaging and Spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects for the Future.* **Nina Balke, Igor Bdikin, Sergei V. Kalinin, and Andrei L. Kholkin.** 8, 2009, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 92.

8. *Vector Piezoresponse Force Microscopy.* **Sergei V. Kalinin, Brian J. Rodriguez, Stephen Jesse, Junsoo Shin, Arthur P. Baddorf, Pradyumna Gupta, Himanshu Jain, David B. Williams and Alexei Gruverman.** 12, 2006, Microsc. Microanal., págs. 206-220.

9. *The Importance of Distributed Loading and Cantilever Angle in Piezo-Force Microscopy.* **Bryan D. Huey, Chandra Ramanujan, Musuvathi Bobji, Jonh Blendell.** 13, 2004, Journal of Electroceramics, págs. 287-291.

10. *Evaluation of Domain Boundary of Piezo/Ferroelectric Material by Ultrasonic Atomic Force Microscopy.* **Toshihiro Tsuji, Hisato Ogiso, Jun Akedo, Shigeru Saito, Kenji Fukuda and Kazushi Yamanaka.** 5B, 2004, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, págs. 2907–2913.

11. *Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends.* **A Gruverman and A Kholkin.** 69, 2006, Rep. Prog. Phys., págs. 2443–2474.

12. *Nanoscale insight into the statics and dynamics of polarization behavior in thin film ferroelectric capacitors.* **A. Gruverman.** 44, 2009, J Mater Sci, págs. 5182–5188.

## **Capítulo 3:**

**Fluoruro de Bario y Magnesio:  $\text{BaMgF}_4$ .**



## Fluoruro de Bario y Magnesio: BaMgF<sub>4</sub>.

### 3.1 Introducción

El BaMgF<sub>4</sub>, en adelante BMF, es un material ferroeléctrico perteneciente a la familia de los fluoruros, cristales altamente iónicos y con un gran número de aplicaciones y posibilidades tanto dentro del campo de la Fotónica, como para dispositivos táctiles, sensores y detección <sup>(1)-(3)</sup>.

El interés por los fluoruros tiene una gran tradición debido a su alta transparencia en la región ultravioleta. Además la búsqueda de materiales con un bajo índice de refracción ha sido un tópico clave en la industria de materiales antirreflectantes. A partir del descubrimiento del láser y, de forma casi inmediata, del desarrollo de dispositivos capaces de generar procesos de conversión de frecuencia, la investigación en materiales ferroeléctricos poco susceptibles de sufrir daño fotorrefractivo adquirió gran relevancia. En este sentido, el BMF se presenta como un material de gran interés pues puede soportar una alta fluencia de radiación (9 GW/cm<sup>2</sup> de radiación visible). Además se ha demostrado la posibilidad de activarlo ópticamente mediante impurezas ópticas trivalentes de tierras raras, las cuales son susceptibles de producir acción láser. Los fluoruros presentan fonones efectivos menores que los óxidos y por lo tanto se esperan eficiencias cuánticas más elevadas. Los láseres de estado sólido basados en cristales ferroeléctricos presentan gran interés como sistemas ópticos multifuncionales, en particular pueden generar efectos no lineales de gran utilidad, algunos de éstos son auto-doblado en frecuencia de la radiación láser, oscilación paramétrica, sintonizabilidad y biestabilidad óptica <sup>(4), (5)</sup>.

La posibilidad de estructuración mediante ingeniería de dominios, común a todos los materiales ferroeléctricos, su resistencia a la solarización, junto con el resto de propiedades que presentan dichos materiales, a saber, birrefringencia, piezo y piroelectricidad, entre otros, convierten a éste sistema en un material con propiedades prometedoras en el campo de la Fotónica. De hecho, el BMF tiene un lugar privilegiado en las aplicaciones de generación y detección de luz en los extremos del espectro dado su gran rango de transparencia, como se mostrará en la sección de propiedades ópticas.

### 3.2 Estructura cristalina.

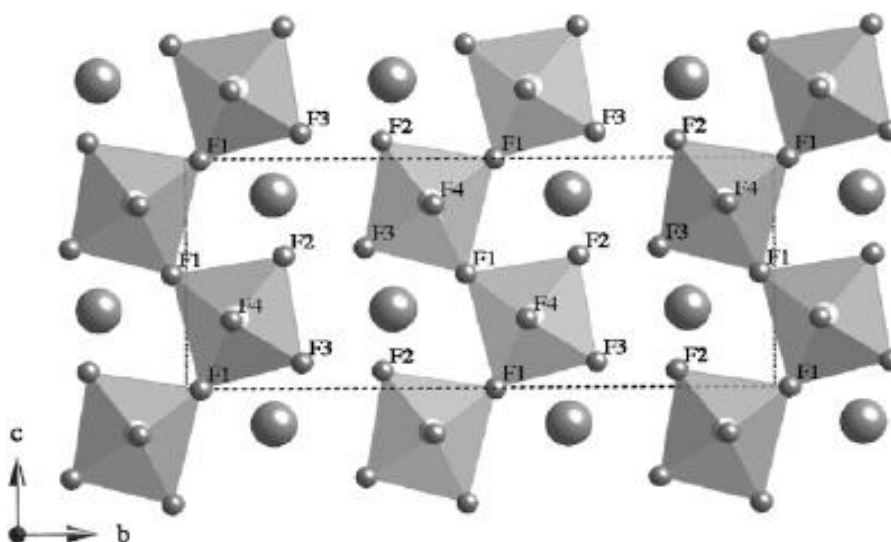
El BMF cristaliza en el sistema ortorrómbico. El grupo espacial es  $Cmc2_1$  ( $C_{2v}^{12}$ ). Las dimensiones de sus ejes cristalográficos **a**, **b** y **c** son 4.125, 14.509 y 5.81 Å respectivamente <sup>(6)</sup>.

En la Figura 1 se muestra una representación de la estructura cristalina del BMF <sup>(7)</sup>.

La estructura consiste en iones de magnesio situados dentro de octaedros distorsionados de iones flúor que comparten vértices y forman planos arrugados paralelos al plano **b** y unidos por iones  $Ba^{2+}$  <sup>(8)</sup>.

Los iones  $Ba^{2+}$  ocupan sitios ubicados en el centro de prismas trigonales, cada uno compuesto de seis iones  $F^-$ , primeros vecinos, que actúan de ligandos. Ambos iones, el  $Ba^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  se encuentran en planos paralelos al (100). Dicha estructura explica que exfolie bien por el plano **b**, debido a la menor densidad de enlaces presentes <sup>(9), (10)</sup>.

En la referencia (6) se dan las coordenadas cristalinas y cartesianas de cada ión, sus distancias interatómicas, número de coordinación y ángulo de enlace.



**Figura 1.**

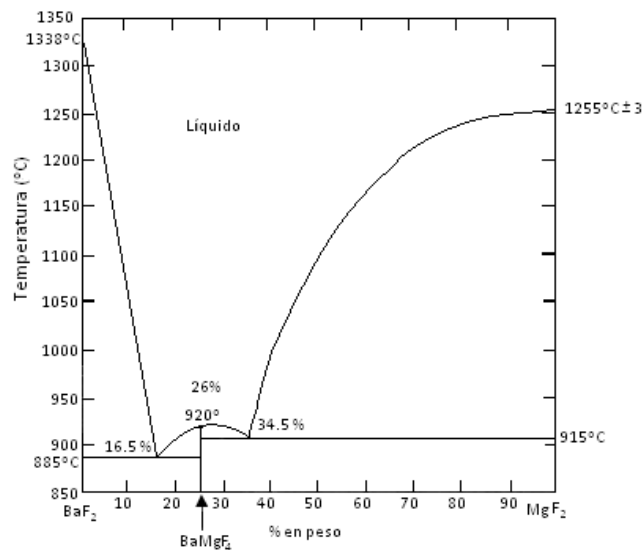
Estructura cristalina del BMF. Los iones  $Ba^{2+}$  están representados por esferas grandes. Los  $F^-$  por esferas pequeñas (F1,F2,F3,F4) y los  $Mg^{2+}$  por esferas claras, situadas en el centro de los octaedros.

### 3.3 Crecimiento

Entre los primeros trabajos publicados sobre el estudio del sistema de Fluoruro de Bario y Magnesio, se encuentra el de Rolin y Clausier. En este trabajo se da la temperatura de fusión del BMF, que es de 920°C. La densidad teórica del BMF es de 4.539 g/cm<sup>3</sup>.

En la Figura 2 se presenta una adaptación del diagrama de fases del sistema binario del BaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> publicado por Rolin y colaboradores<sup>(9)</sup>.

Se observa la existencia de dos puntos eutécticos a concentraciones del 16.5% y 34.5% en peso de Fluoruro de Bario. El BMF presenta una proporción 1:1 molar, que corresponde al “punto estequiométrico”. Dicho punto, marcado en la gráfica con la temperatura de fundido 920°C, es el punto en el que, en principio, se puede obtener un crecimiento congruente.



**Figura 2.**  
Diagrama de fases del sistema binario BaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>.

El BMF se crece en forma de monocristal en volumen mediante las técnicas de Czochralski y Bridgman en atmósfera reactiva de CF<sub>4</sub>, según el eje cristalográfico **a** (cuando la dirección de crecimiento es paralela al eje **c** aparecen tensiones que hacen que el cristal se rompa durante el enfriamiento). Los ritmos de crecimiento típicos son de 1mm/h.

Los cristales utilizados en este trabajo han sido crecidos mediante la técnica de Czochralski en el NIMS (National Institute of Materials Science), Tsukuba, Japón.

### 3.4 Propiedades eléctricas

La polarización espontánea macroscópica  $P_s$  en el BMF tiene un valor en torno a  $6.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Los dominios ferroeléctricos alternos, son antiparalelos y tienen su origen en el desplazamiento del ion  $\text{Ba}^{2+}$  a lo largo del eje  $c$  y en el giro de los octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  (3), (11).

En la Figura 3 se representa un esquema de la proyección de la estructura en el plano  $bc$  que ilustra el origen de los dominios ferroeléctricos alternos como consecuencia de la rotación de los octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  y el desplazamiento del ión  $\text{Ba}^{2+}$ . En línea continua se representa un dominio a la izquierda mientras que las líneas discontinuas representan un dominio a la derecha. Los iones  $\text{Mg}^{2+}$  ocupan las posiciones A y B marcadas con un punto lleno mientras que el ión  $\text{Ba}^{2+}$  se sitúa en las posiciones marcadas con un círculo hueco a ambos lados del plano de simetría ( $m$ ) definido por el ión  $\text{Mg}^{2+}$  situado en la posición A (12).

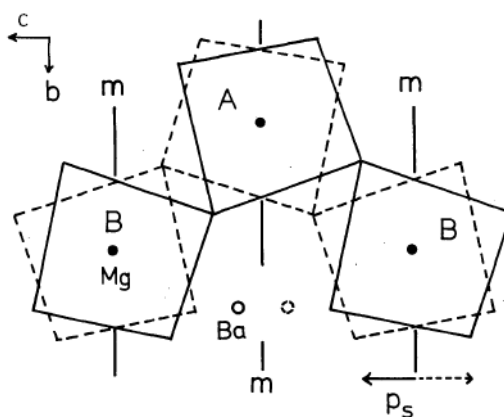


Figura 3.

Proyección de la estructura cristalina del BMF en el plano  $bc$  y disposición de los octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  respecto del ión  $\text{Ba}^{2+}$  para cada polarización. En línea continua se representa un dominio con polarización hacia la izquierda y en línea discontinua hacia la derecha, ambas a lo largo del eje  $c$ .

El BMF presenta una transición de segundo orden ferro-paraeléctrica a  $990^\circ\text{C}$  (temperatura de Curie,  $T_c$ ), por encima de la de fusión ( $920^\circ\text{C}$ ) (13).

El campo coercitivo ( $E_c$ ) se define como el campo necesario para invertir la polarización eléctrica en un ciclo de histéresis. En el BMF,  $E_c$  varía entre los  $4\text{KV}/\text{cm}^2$  y los  $24\text{KV}/\text{cm}^2$  dependiendo de la frecuencia del campo aplicado (11).

Las paredes de los dominios ferroeléctricos son perpendiculares a la cara  $c$ . La estructura cristalina del BMF provoca que los dominios ferroeléctricos suelen tener forma de prismas hexagonales, que tienden a alargarse según el eje  $b$  (dirección  $Y$ ) (3).



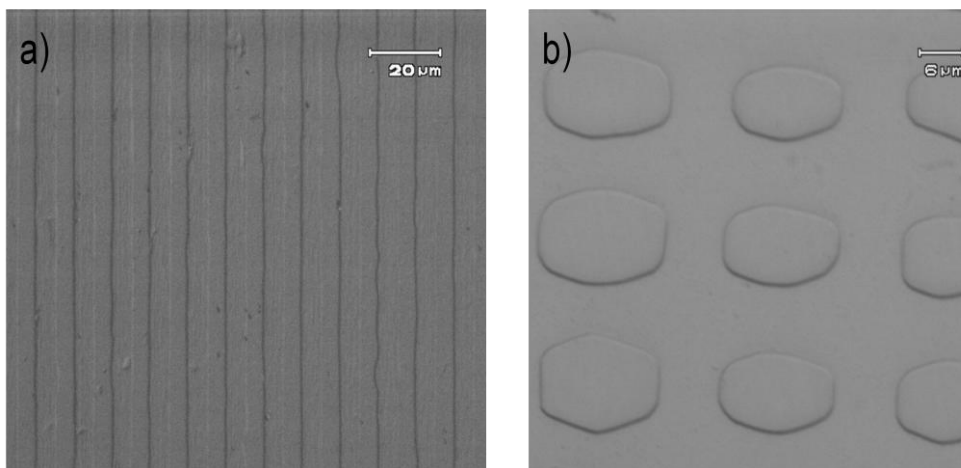
Las técnicas que se han usado con éxito para producir dominios ferroeléctricos alternos de tamaño micrométrico son:

Poling, en este proceso se aplica un voltaje externo entre unos electrodos situados en las caras  $c+$  y  $c-$ . Los electrodos de una cara (metálicos) se depositan mediante técnicas de fotolitografía con la geometría deseada. En la otra cara se usa un electrodo húmedo (electrolito).

La otra técnica usada con éxito es la aplicación del voltaje externo mediante una punta AFM metalizada y se conoce por “piezoresponse force microscopy” (PFM). Mediante esta técnica es posible obtener dominios ferroeléctricos invertidos de tamaño nanométrico ( $10^2$  nm) aunque en los microscopios PFM convencionales el área de estructuración está limitada a unos cientos de micras.

Durante éste trabajo se ha demostrado la posibilidad de invertir dominios micrométricos mediante irradiación con haz de electrones (“electron beam writing”, EBW) en BMF, como se mostrará más adelante. Esta técnica combina la posibilidad de obtener domnios ferroeléctricos invertidos de tamaño micrométrico en áreas relativamente grandes ( $2 \text{ mm}^2$ ).

La Figura 4 muestra dos ejemplos de patrones realizados en el NIMS mediante fotolitografía y poling. En la figura 4(a) se muestra un patrón de dominios extenso con un periodo de  $20 \mu\text{m}$  aproximadamente. La figura 4(b) muestra un patrón cuadrado de dominios de  $16,5 \mu\text{m}$  separados  $7,5 \mu\text{m}$  donde es posible observar la forma hexagonal impuesta por la estructura cristalina.



**Figura 4.**

Fotografías de patrones de dominios ferroeléctricos extensos en BMF en una y dos dimensiones fabricados mediante Poling. Por cortesía de los Drs. E.G. Villora y P. Molina.

### 3.5 Propiedades ópticas

La transparencia de un cristal depende de las propiedades intrínsecas del material (energía del gap,  $E_g$ ) y de la calidad del crecimiento; la existencia de defectos en el cristal hace que el rango de transparencia se vea afectado. Existen distintos factores que afectan a la calidad óptica de los cristales, como son la pureza de los reactivos, la atmósfera en la que se crecen, los ritmos de crecimiento y la presencia de centros de color o impurezas. El BMF es un cristal ultra-transparente cuando no presenta defectos, centros de color o trazas de elementos (oxígeno, impurezas etc.). En la actualidad existen grupos que son capaces de conseguir monocristales con rangos de transparencia que se extienden desde 125 nm hasta  $13\mu\text{m}$ <sup>(2)</sup>.

En la Figura 5 se presenta el espectro de transmisión del BMF. Su rango de transparencia es considerablemente mayor que el de otros ferroeléctricos y presenta una transmitancia bastante homogénea (>90%) en el rango de 300 nm a 8  $\mu\text{m}$ . En la región del ultravioleta lejano (170 nm) su transmitancia es ligeramente inferior al 80%. Como referencia el Niobato de Litio es transparente desde 300 nm hasta 5 $\mu\text{m}$ , con una transmitancia de, aproximadamente, el 80% para el infrarrojo y 70% para el visible.

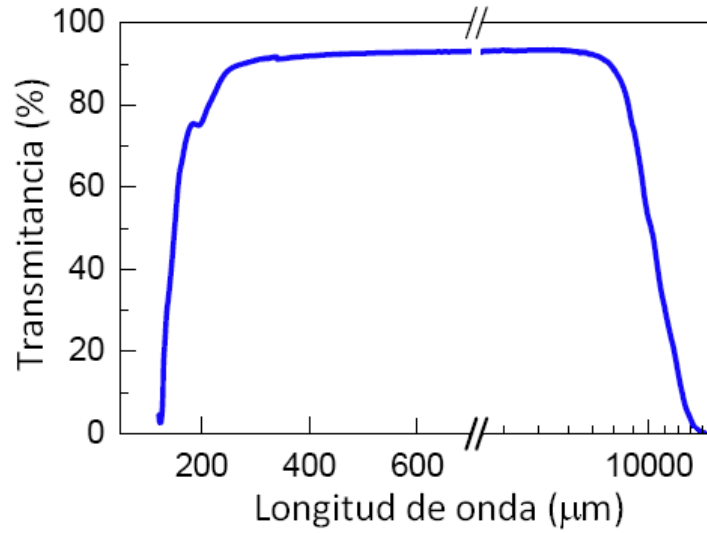
El BMF es un cristal biaxial y por tanto la constante dieléctrica tiene valores distintos en las tres direcciones de los ejes dieléctricos principales  $n_a \neq n_b \neq n_c$ . La relación de dispersión puede obtenerse mediante la ecuación de Sellmeier (1). Los parámetros han sido ajustados por G. Vállora y se dan en la Tabla 1<sup>(2)</sup>.

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E} + F\lambda^2 \quad (1)$$

	A	B	C	D	E	F
$n_a$	2.1479	0.00726962	0.00965209	8.10153	1394.25	0.00320462
$n_b$	2.07977	0.00650243	0.0100106	8.18289	1451.04	0.00321466
$n_c$	2.1285	0.00704687	0.00999784	8.56752	1413.17	0.00331969

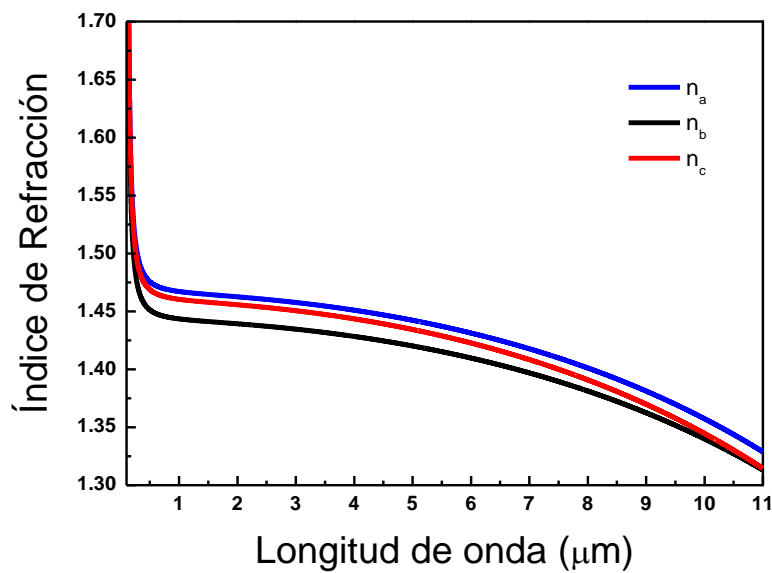
**Tabla 1.**

Coefficientes de Sellmeier de los índices de refracción correspondientes a las direcciones dieléctricas principales.



**Figura 5.**  
Espectro de transmittancia del BMF.

En la Figura 7 se ha representado la relación de dispersión de los índices de refracción principales del BMF conforme a los valores presentados en la Tabla 1.



**Figura 6.**  
Relación de dispersión para los ejes a, b y c.

Como se puede observar en la Figura 7  $n_a > n_c > n_b$ , o lo que es equivalente  $v_a < v_c < v_b$  ( $v = c/n$ ), para todo el rango de transparencia. La birrefringencia se hace muy pequeña para valores inferiores a 230 nm.

En el BMF los ejes ópticos son perpendiculares al eje polar **c** y simétricos respecto de los ejes **a** y **b**.

### 3.5.1 Propiedades ópticas no lineales

Para estudiar y utilizar las propiedades ópticas no lineales, que permiten el acoplamiento entre ondas electromagnéticas es necesario tener en cuenta la polarización no lineal de segundo orden, que para materiales anisótropos viene determinada por el tensor de segundo orden  $d_{ijk}$ .

En situaciones en las que la simetría de Kleinman es válida, es decir, cuando las frecuencias de las ondas están lejos del borde de absorción del material, el tensor de la susceptibilidad no lineal se puede expresar en forma de matriz 3x6. La forma de éste tensor y sus elementos distintos de cero dependen tanto de la simetría del material como del sistema de ejes para el campo eléctrico que se escoja. El grupo puntual del BMF es **mm2**. Para **XYZ=abc** (ejes piezoeléctricos) la matriz de los coeficientes no lineales es de la forma (14):

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Los valores no nulos de los  $d_{ij}$  para una longitud de onda de 1064 nm del BMF se dan en la Tabla 2 en pm/V.

	$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	$d_{24}$	$d_{15}$
BMF	0.021	0.039	0.015	0.021	0.021

**Tabla 2.**  
Coeficientes no lineales del BMF para una longitud de onda de 1064nm.

Los coeficientes no lineales del BMF son bastante pequeños comparados con otros materiales ferroeléctricos, desventaja que se compensa con la elevada fluencia que soporta.

La generación eficiente de segundo armónico se puede conseguir mediante ajuste de fases birrefringente, o mediante la técnica del Quasi Phase Matching, QPM)<sup>(15), (16), (2)</sup>.

En el BMF el ajuste de fases birrefringente se puede conseguir para longitudes de onda de bombeo en el rango que va desde 570 nm hasta 5635 nm aproximadamente. Este ajuste puede ser de dos tipos, dependiendo de la polarización relativa entre las ondas involucradas en el proceso no lineal. El ajuste

de fases del Tipo I es aquel en el que todas las polarizaciones involucradas son paralelas. En el ajuste de fases Tipo II las polarizaciones de los haces fundamentales son perpendiculares entre sí. Las condiciones que se tienen que cumplir son la conservación de la energía y de momento. Éstas últimas implican que para el Tipo I  $n^{2\omega}=n^\omega$  y para el Tipo II  $n^{2\omega}=(n^{\omega f}+ n^{\omega s})/2$  (donde los superíndices corresponden a la onda rápida, *fast wave*, y onda lenta *slow wave*).

La dirección de propagación de la energía no es la misma que la de propagación de la onda, salvo cuando es a lo largo de los ejes dieléctricos principales donde el campo y el desplazamiento eléctricos son paralelos. En esta situación la generación armónica se optimiza y se evita el problema del “walk-off” (diferencia en las direcciones del haz de bombeo y el generado). Mediante el ajuste de fases birrefringente de Tipo I e imponiendo que la propagación sea en la dirección de los ejes se puede generar segundo armónico en configuraciones concretas que se detallan a continuación. Cuando la propagación se produce en la dirección **a**, la radiación láser fundamental tiene que ser de 668.5 ó 4637 nm y tener polarización paralela al eje **c**. Si la propagación es en la dirección **b** se puede conseguir segundo armónico con bombeo de 1134 nm y polarización paralela al eje **a** o con bombeo de 2948 nm y polarización paralela a **c**. Cuando la propagación es en la dirección **c** se consigue generar segundo armónico con bombeo de 573 nm ó 5635 nm y polarización paralela al eje **a**.

Para el ajuste birrefringente de Tipo II se puede conseguir generación de segundo armónico sin “walk-off” en dos configuraciones. Cuando la propagación es en la dirección **a** y el bombeo láser de 949 nm ó 3347 nm con polarizaciones paralelas a los ejes **c** y **b**, se consigue generar segundo armónico de polarización paralela al eje **b**. De igual manera, si la propagación es en la dirección **c**, el haz fundamental de 795 nm ó 4084 nm con polarizaciones paralelas a los ejes **a** y **b**, se genera segundo armónico de polarización paralela al eje **b**.

El ajuste de fases birrefringente presenta inconvenientes pues los valores de los índices de refracción (y por tanto de las longitudes de onda que cumplen las condiciones de conservación de energía y momento) dependen de la temperatura y de la presión a la que esté sometido el BMF. Además y como se ha comentado con anterioridad dicho rango está limitado. Esta limitación puede superarse utilizando QPM, de esta manera el BMF puede servir como matriz no lineal para generar luz coherente en la región ultravioleta e infrarroja. La ecuación en forma matricial para la generación de segundo armónico expresada según los ejes cristalográficos queda de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} P_a(2\omega) \\ P_b(2\omega) \\ P_c(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_a^2(\omega) \\ E_b^2(\omega) \\ E_c^2(\omega) \\ 2E_b(\omega)E_c(\omega) \\ 2E_a(\omega)E_c(\omega) \\ 2E_a(\omega)E_b(\omega) \end{pmatrix} \quad (7)$$

La generación de segundo armónico mediante la técnica de QPM se consigue a través de la estructuración del material. Para conseguirlo se crea una red de dominios ferroeléctricos alternos (de la dimensionalidad necesaria) con periodo  $\Lambda$ , donde  $\Delta\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\Lambda}$  es el vector de la red necesario para que se cumpla la conservación de momento. En la referencia (2) se pueden ver ejemplos de la primera demostración de generación de luz ultravioleta ( $\lambda = 368$  nm) mediante generación de segundo armónico usando un cristal de BMF periódicamente polarizado ( $\Lambda \cong 24$   $\mu\text{m}$ ). La ventaja que presenta el BMF frente a otros materiales en este aspecto es, además de la elevada fluencia que soporta, que los periodos necesarios para generar segundo armónico son considerablemente superiores a los de otros materiales ferroeléctricos. Como ejemplo, para generar longitudes de onda inferiores a los 200 nm los periodos necesarios están entre 1 a 3,5  $\mu\text{m}$  mientras que para generar en el visible y ultravioleta cercano los periodos están en el rango de 24 y 40  $\mu\text{m}$  frente a las 5-7  $\mu\text{m}$  necesarias para obtener radiación visible con  $\text{LiNbO}_3$ .

### 3.6 Defectos y dopantes

Los defectos en la red del BMF pueden ser debidos a distintos procesos originados durante el crecimiento, dopaje con impurezas, irradiación, etc. Otro motivo por el que la matriz del BMF presenta interés es por su utilidad como material para fabricar detectores (scintillators). Presenta una gran resistencia a la irradiación con partículas altamente energéticas y permite el blanqueamiento de los centros de color creados durante la irradiación mediante tratamientos térmicos.

En este trabajo se tratan principalmente los defectos extrínsecos debidos a la incorporación de impurezas trivalentes de tierras raras a la matriz del BMF. En la parte experimental de esta tesis se han estudiado los iones  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  tanto en BMF puro como en BMF codopado con  $\text{Na}^+$ , que como se verá actúa como compensador de carga y reduce el número de centros ópticos.

Existen estudios previos sobre la incorporación de otros iones de tierras raras en BMF, algunos ejemplos son  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  o  $\text{Pr}^{3+}$ . Además se ha estudiado el efecto que producen las trazas de oxígeno en la matriz de BMF puesto que

provocan bandas de absorción en la región ultravioleta localizadas en 193, 203 y 206 nm <sup>(17)-(21), (1)</sup>.

El estudio realizado por el grupo de S. Kuck del sistema BMF en forma policristalina dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  estuvo motivado por el interés de sustituir las lámparas de descarga de mercurio por las de xenón. La idea era partir de la radiación de 172 nm del Xe y aprovechar la capacidad del  $\text{Pr}^{3+}$  de producir emisión visible mediante un proceso de emisión en cascada. En este proceso en cascada el  $\text{Pr}^{3+}$  presenta emisiones en el rango de longitudes de onda de 250 a 720nm, con una emisión azul intensa. El  $\text{Pr}^{3+}$  además presenta una eficiencia cuántica del 130% para procesos de emisión en cascada en BMF. Conviene explicar aquí que el valor de la eficiencia cuántica superior al 100% se debe al proceso de emisión en cascada, en donde el ión absorbe un fotón de 172 nm y emite varios de energía menor. Se ha propuesto que el  $\text{Pr}^{3+}$  sustituye al  $\text{Ba}^+$  en el BMF.

El  $\text{Ce}^{3+}$  en BMF ha sido estudiado debido a que la transición 5d-4f puede ser de utilidad en la región ultravioleta. El efecto del codopaje con  $\text{Na}^+$  como compensador de carga también se ha estudiado. El  $\text{Ce}^{3+}$  también sustituye al  $\text{Ba}^{2+}$  en el BMF <sup>(10)</sup>.

También se han realizado estudios del Europio en la matriz del BMF, así como estudios de transferencia de carga en la misma <sup>(22)</sup>, demostrando que es posible obtener BMF dopado con iones de tierras raras (RE) divalentes y trivalentes estables lo cual permite tener emisiones en el azul y rojo. Además se ha demostrado que tras realizar tratamientos de hidrólisis en BMF:  $\text{Eu}^{2+}$  se observa una nueva banda de emisión en 418 nm, coincidente con la del  $\text{Eu}^{3+}$  (420nm).

El Terbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) también ha sido incorporado con éxito presentando una emisión en 542.8 nm.

Evitando de forma conveniente la degradación del material, el BMF puede ser utilizado como centelleador (scintillator) en equipos de diagnóstico o detección. La incorporación de tierras raras en cristales ferroeléctricos de BMF es interesante desde el punto de vista de utilizar ésta matriz como un medio no lineal para generar acción láser en la región VUV/UV y región infrarroja media (mid-infrared).

## Bibliografía

1. *Single Crystal Growth and Optical, Elastic, and piezoelectric properties of polar Magnesium Barium Fluoride*. **K. Recker et al.** 26, 1974, Journal of Crystal Growth, págs. 97-100.
2. *Birefringent and quasi phase-matching with BaMgF<sub>4</sub> for vacuum- UV/UV and mid-IR all solid-state lasers*. **Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Keiji Sumiya and Hiroyuki Ishibashi.** 15, 2009, Optics Express, Vol. 17, pág. 12362.
3. *Ferroelectric Domain Phenomena and microdomain engineering in BaMgF<sub>4</sub> single crystal*. **H.R.Zeng, K. Shimamura, C.V.Kannan, E.A.G.Villora, S. Takekawa, K. Kitamura.** 85, 2006, Applied Physics A, págs. 173-176.
4. *Nd<sup>3+</sup> ion based self frequency doubling solid state lasers*. **D. Jaque, J. Capmany, J.A.Sanz García, A. Brenier, G. Boulon, J. García Solé.** 13, 1999, Optical Materials, págs. 147-157.
5. *Multifunctional solid state lasers based on ferroelectric crystals*. **M. O. Ramírez, P. Molina, L. E. Bausa.** 3, 2012, J. Opt. Mat., Vol. 34, págs. 524-535. D.O.I. 10.1016.
6. *BaMgF<sub>4</sub> and Ba<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: New examples for Structural Relationships between Hydrides and Fluorides*. **Gingl, F.** 623, 1997, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, págs. 705-709.
7. *Photostimulated luminescence and thermoluminescence in europium-doped barium magnesium fluoride*. **J. W. Quilty, A. Edgar, G. Schierning.** 8, 2008, Current Applied Physics, págs. 420-424.
8. *Light Scattering from soft modes in ferroelectric BaZnF<sub>4</sub> and BaMgF<sub>4</sub>*. **M. Quilichini, J.F. Ryan, J. F. Scott, H.J. Guggenheim.** 5, 1975, Solid State Communications, Vol. 16, págs. 471-475.
9. *Le système Fluorure de calcium - Fluorure de Baryum - Fluorure de magnésium*. **Rolin et Clausier.** 1967, Rev. Int. Hautes Temper. et Réfract., Vol. 4, págs. 39-47.
10. *Superlattice structure of Ce<sup>3+</sup> - doped BaMgF<sub>4</sub> fluoride crystals - X ray diffraction, electron spin resonance, and optical investigations*. **M. Yamaga, K.Hattori, N. Kodama, N. Ishizawa, M. Honda, K. Shimamura and T Fukuda.** 13, 2001, Journal of Physics Condensed Matter, págs. 10811-10824.
11. *Ferroelectric properties and poling of BaMgF<sub>4</sub> for ultraviolet all solid state lasers*. **Kiyoshi Shimamura, Encarnación García Villora, Huarong Zeng, Masaru**



**Nakamura, Shunji Takekawa, and Kenji Kitamura.** 89, 2006, Applied Physics Letters, pág. 232911.

12. *ESR and ENDOR Investigations of the Ferroelectric BaMgF<sub>4</sub>.* **Minoru Fukui, Shunichi Chikushi and Ryuji Abe.** 4, April de 1980, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 48, págs. 1196-1201.

13. *Advantageous growth characteristics and properties of SrAlF<sub>5</sub> compared with BaMgF<sub>4</sub> for UV/VUV nonlinear optical applications.* **Kiyoshi Shimamura, Encarnación G. Villora, Kenichi Muramatsu, Noboru Ichinose.** 2005, Journal of Crystal Growth, Vol. 275, págs. 128-134.

14. *Phase-Matched Second-Harmonic Generation in Biaxial Crystals.* **Hobden, M. V.** 11, 1967, Journal of Applied Physics, Vol. 38.

15. **Born and Wolf.** *Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.* s.l. : Cambridge University Press, 1999.

16. **Jose Manuel Cabrera, Fernando Agullo López, Fernando Jesús López.** *Óptica electromagnética Vol. II: Materiales y aplicaciones.* Madrid : Addison-Wesley Iberoamericana Española S.A., 2000.

17. *Different sites for divalent Europium luminescence in BaMgF<sub>4</sub>.* **E. Banks, A. M. Srivastava and A. Halperin.** 67, 1987, J. of Solid State Chemistry, págs. 104-108.

18. *Observation of photon cascade emission in Pr<sup>3+</sup> doped LuF<sub>3</sub> and BaMgF<sub>4</sub>.* **S. Kück, I. Sokólska.** 364, 2002, Chemical Physics Letters, págs. 273-278.

19. *Emission and excitation characteristics and internal quantum efficiencies of vacuum-ultraviolet excited Pr<sup>3+</sup> doped fluoride compounds.* **Stefan Kück, Irena Sokólska, Markus Henke, Thomas Scheffler, and Eugen Osiaç.** 2005, Physical Review B, Vol. 71, pág. 165112.

20. *Europium doped BaMgF<sub>4</sub>, an EPR and optical investigation.* **J.M. Rey, H. Bill, D. Lovy, H. Hagemann.** 268, 1998, págs. 60-65.

21. *Optical properties of two Ce<sup>3+</sup> site centers in BaMgF<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals.* **M. Yamaga, T. Imai, N. Kodama.** 87-89, 2000, Journal of Luminescence, págs. 992-994.

22. *Electron Transfer between Eu and Tb in complex fluorides.* **Ying Wu, Chunshan Shi.** 1995, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 224, págs. 177-180.



**Capítulo 4:**  
**Espectroscopia del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF y  $\text{Na}^+$ : BMF**



# Espectroscopia del ion $\text{Nd}^{3+}$ en BMF y $\text{Na}^+$ : BMF

Este capítulo está dedicado a la caracterización espectroscópica de los sistemas  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF y  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF. Se estudian las propiedades foto-luminiscentes del  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF monocristalino crecido mediante la técnica de Czochralski. Se investiga además la incorporación del  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF por su aplicación potencial como láser de estado sólido con capacidad de auto conversión de frecuencia. Para ello se han realizado experimentos de resolución de sitio que muestran que el  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF presenta dos centros emisores bien diferenciados. Se han identificado los subniveles Stark de los estados  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  y  $^4F_{3/2}$ , para ambos centros de  $\text{Nd}^{3+}$  y se discute su localización cristalográfica en el BMF. La vida media radiativa del estado  $^4F_{3/2}$ , nivel meta-estable ha sido obtenida para dichos centros. Se estudia el efecto del codopaje con  $\text{Na}^+$  como compensador de carga.

## 4.1 Introducción

El desarrollo de láseres de estado sólido multifuncionales constituye una importante línea de investigación en el campo de la Fotónica. En este contexto, el  $\text{Nd}^{3+}$  es probablemente el ion más ampliamente utilizado debido a su capacidad para operar como sistema láser de 4 niveles en la región del infrarrojo cercano ( $\cong 1\mu\text{m}$ ). La diferencia energética entre los niveles involucrados en la generación de acción láser es relativamente grande y el tiempo de vida media del nivel emisor es considerablemente mayor que el del nivel terminal. El bombeo óptico puede realizarse mediante láseres de diodo operando en la región del infrarrojo cercano o mediante lámparas de descarga en la región visible. El nivel láser metaestable es el  $^4F_{3/2}$  y los niveles  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  son los posibles niveles terminales de las distintas transiciones láser cuyas emisiones están centradas en torno a 880 nm, 1060 nm, y 1340 nm respectivamente.

La funcionalidad del ion  $\text{Nd}^{3+}$  se multiplica cuando se incorpora como dopante en matrices no lineales debido a la posibilidad de generar de forma simultánea, acción láser eficiente en la región del IR cercano y radiación coherente en el rango visible del espectro electromagnético mediante procesos no lineales de conversión de frecuencia. De hecho, son varios los trabajos dedicados al desarrollo de láseres de estado sólido autoconvertidores de frecuencia capaces de generar radiación coherente en las regiones verde, roja y azul del espectro <sup>(1)-(3)</sup>. En este sentido, el uso de cristales ferroeléctricos como matrices láser no lineales se presenta como una alternativa

compacta y versátil en el desarrollo de tales sistemas, ya que frecuentemente exhiben altos valores en sus coeficientes electroópticos, piezoeléctricos y no lineales. Además mediante la aplicación de campos eléctricos externos es posible diseñar a escala micrométrica estructuras de dominios ferroeléctricos en una y dos dimensiones útiles para generar procesos de conversión de frecuencia. Las aplicaciones potenciales en la generación y control de la radiación electromagnética aumentan considerablemente.

En su estado neutro el Nd posee una configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^3 5d^1 6s^2$ . Tras la cesión de tres electrones el Nd adquiere la configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^3$ . El esquema de niveles del  $\text{Nd}^{3+}$ , en la aproximación de ion libre, se muestra en la Figura 1 donde se dan los estados  $^{2S+1}L_J$ . Debido a que el ion  $\text{Nd}^{3+}$  posee un número impar de electrones en su capa más externa, el número cuántico  $J$  es semientero, de manera que los estados  $^{2S+1}L_J$  presentan una degeneración  $(2J+1)$ . Sin embargo esta degeneración sólo se puede romper completamente mediante campos magnéticos. En una red cristalina el campo cristalino rompe como máximo dicha degeneración hasta el valor  $(2J+1)/2$ , obteniendo una serie de niveles doblemente degenerados denominados dobletes Kramer. El número de subniveles Stark en que se desdobra cada estado depende de la simetría del entorno en el que se encuentre (interacción de Campo Cristalino) y puede ser determinado mediante teoría de grupos. En el BMF, la simetría local de sitios catiónicos disponibles para el  $\text{Nd}^{3+}$  es baja (simetría  $C_2$ ) por lo que la degeneración de los estados  $^{2S+1}L_J$  se rompe dando lugar a  $(2J+1)/2$  subniveles Stark.

Debido a la configuración electrónica de las tierras raras las propiedades luminiscentes del ion  $\text{Nd}^{3+}$  no se ven demasiado afectadas por el entorno cristalino debido al apantallamiento que sufren los niveles 4f por la presencia de electrones más externos en los niveles 5s, 5p y 6s. En consecuencia la posición energética de los distintos multipletes no muestra grandes variaciones de una matriz a otra <sup>(4)</sup>, mostrando en general espectros con bandas estrechas correspondientes a las transiciones entre distintos subniveles Stark. No obstante, y a pesar de dicho apantallamiento las diferencias de campo cristalino originan cambios apreciables en los desdoblamientos de dichos estados y por tanto en la localización de los subniveles Stark. Por otra parte es posible que dado un cristal determinado puedan presentarse centros ópticos no equivalentes. Dichos centros pueden afectar a las propiedades láser del sistema por lo que su caracterización espectroscópica se presenta como un paso previo necesario para su posterior utilización como elemento láser autoconversor.

El capítulo está estructurado de la siguiente manera: primero se muestra una caracterización espectroscópica básica a temperatura ambiente del sistema  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF. A continuación se analiza dicho sistema a baja temperatura observando la existencia de centros ópticos no equivalentes. Mediante experimentos de resolución de sitio se obtienen las posiciones energéticas de los subniveles Stark

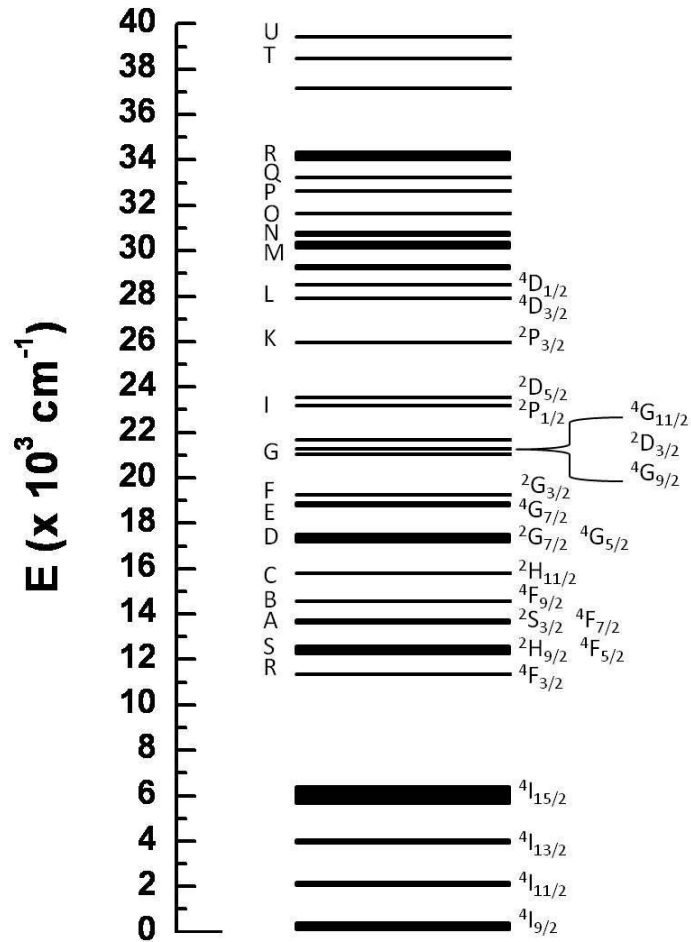


Figura 1.

Esquema de niveles del ion  $\text{Nd}^{3+}$  obtenido por Dieke en Tricloruro de Lantano. La anchura de cada nivel representa el desdoblamiento debido al campo cristalino.

correspondientes a los estados  $4I_{9/2}$ ,  $4I_{11/2}$  y  $4F_{3/2}$  para cada uno de los centros emisores, así como la vida media del nivel  $4F_{3/2}$ . Posteriormente se procede al estudio de la matriz  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ :BMF en donde se realiza en mismo estudio y se discuten los distintos mecanismos de compensación de carga. Por último mediante comparación entre las medidas realizadas en las dos matrices se obtienen los subniveles Stark asociados al nivel  $4I_{13/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$ .

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Muestras utilizadas

Los cristales usados en este trabajo han sido crecidos en el NIMS mediante la técnica de Czochralski, calentando el fundido con un generador de radiofrecuencia de 30 kW. La mezcla para el fundido fue preparada con  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  y  $\text{NdF}_3$ . Los compuestos de partida tenían una pureza de 99.99%. Éstos fueron pesados y mezclados con una composición nominal  $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgF}_4$  donde  $x=0.03$ . El crecimiento se llevó a cabo en presencia de  $\text{CF}_4$ . La mezcla se calentó a una temperatura próxima a la temperatura de fusión del BMF ( $920^\circ\text{C}$ ). El resto de los detalles del crecimiento son los mismos que los explicados en el Capítulo 3. Mediante medidas de *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES, se obtuvo que la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$  relativa al  $\text{Ba}^{2+}$  variaba a lo largo del cristal siendo el valor promedio de 0.03 at. % <sup>(5)</sup>.

En la Figura 2 se muestra una fotografía del cristal, crecido en el NIMS, dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ . Donde se observa la buena calidad óptica del mismo.



**Figura 2.**  
Fotografía del cristal  $\text{Nd}^{3+}$ :BMF crecido en el NIMS.



## 4.2.2 Caracterización Óptica

La caracterización espectroscópica de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  se ha realizado mediante medidas de absorción, fotoluminiscencia y fluorescencia resuelta en tiempo, medidas de la vida media tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura (15K). Para ello se utilizaron distintas fuentes de excitación: un láser de Argón en el que se ha seleccionado la línea de 488nm, un láser continuo sintonizable Ti: Zafiro (Spectra Physics 3900) bombeado con un láser de Argón de 20W (Spectra Physics 2040), un diodo láser sintonizado en 808 nm, y un oscilador óptico paramétrico sintonizable (Spectra Physics Quanta-Ray 730 MOPO). Para detectar la fotoluminiscencia se usó bien una cámara CCD (Synapse Horiba Jobin-Yvon) enfriada por Peltier o un detector de Ge o un tubo fotomultiplicador. Las medidas a baja temperatura se realizaron usando un criostato de ciclo cerrado Leybold-Heraeus. Las medidas de las vidas medias de fluorescencia se obtuvieron con un osciloscopio digital Lecroy modelo *Waverunner DSO*.

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Propiedades del ion $\text{Nd}^{3+}$ en BMF

#### 4.3.1.1 Caracterización espectroscópica a temperatura ambiente.

En la Figura 3 se muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF en el rango comprendido entre 300 y 850 nm. Como puede observarse, en dicho rango el espectro está compuesto por distintas bandas de absorción correspondientes a las transiciones entre el nivel fundamental  $^4I_{9/2}$  y los distintos estados excitados del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en esta matriz. Las transiciones se han etiquetado en la Figura 3 de acuerdo al diagrama de Dieke del ion  $\text{Nd}^{3+}$  (ver Figura 1). Cada una de las distintas transiciones muestra a su vez cierta estructura correspondiente a las transiciones entre los distintos subniveles Stark involucrados.

Las principales emisiones del sistema  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF registradas a temperatura ambiente en la región de infrarrojo cercano del espectro electromagnético se muestran en la Figura 4. Dichas emisiones están centradas en torno a 880 nm (Figura 4a), 1050 nm (Figura 4b), y 1330 nm (Figura 4c) y se han asociado con las transiciones  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  y  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , respectivamente.

Como fuente de excitación se utilizó un diodo láser sintonizado en torno a 808 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}; ^2H_{9/2}$ ). Se obtuvieron resultados idénticos mediante excitación con radiación a 488 nm.

El espectro de excitación a temperatura ambiente asociado a la transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  se muestra en la Figura 5. Dicho espectro fue registrado en banda ancha, es decir, con una apertura en las rendijas del monocromador lo suficientemente ancha como para detectar las emisiones de los posibles centros no equivalentes.

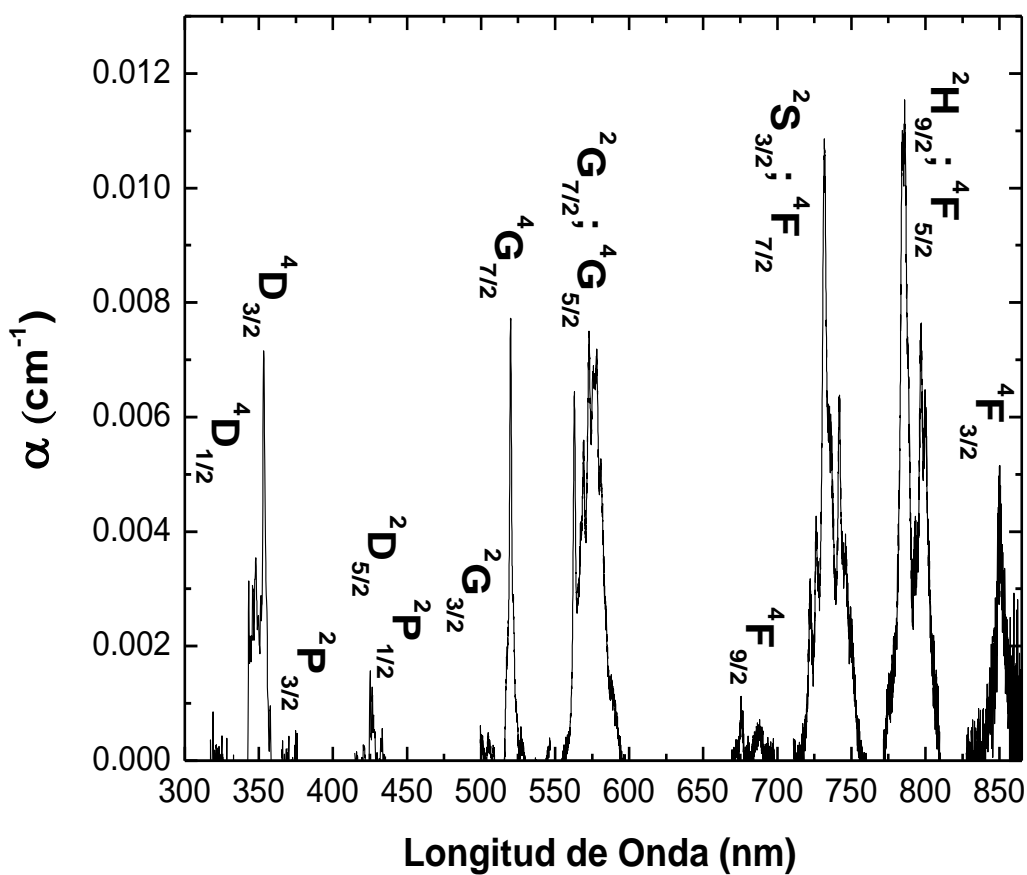


Figura 3. Absorción a temperatura ambiente correspondiente a la muestra de  $\text{Nd}^{3+}$ :BMF.

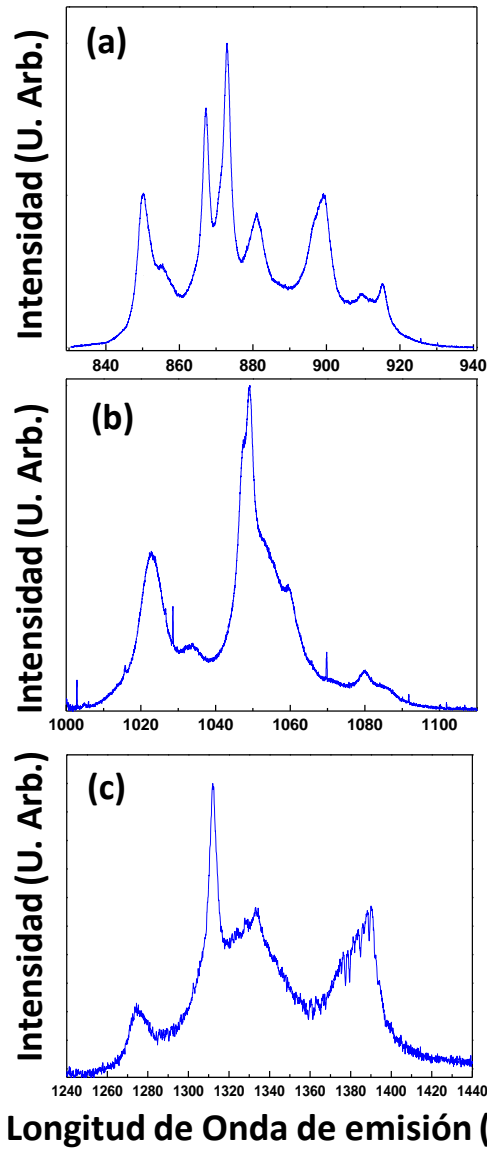


Figura 4.  
Espectros de emisión a temperatura ambiente del  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF correspondientes a las transiciones  
(a)  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ; (b)  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ; (c)  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ .

Este espectro es, por tanto, equivalente al espectro de absorción en la región centrada en 880 nm con la alta resolución del láser de Ti: Zafiro continuo. Como se observa, al igual que en el caso de la emisión, el espectro está compuesto por picos bien definidos que corresponden a las transiciones entre los distintos subniveles Stark involucrados.

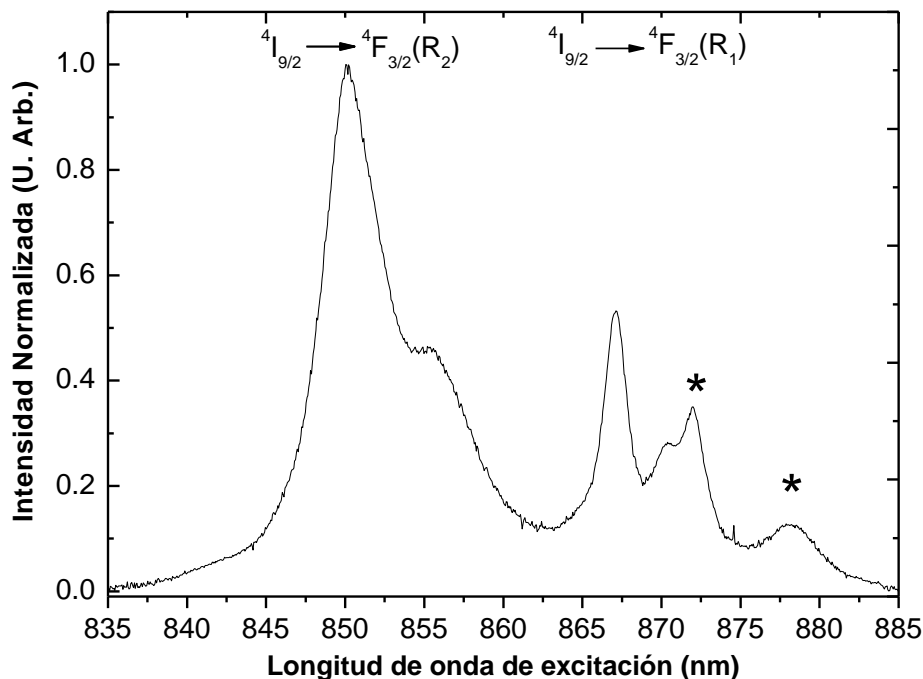


Figura 5.

Espectro de excitación a temperatura ambiente (línea continua) correspondiente a la transición óptica  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{BaMgF}_4$ . Las estrellas corresponden a las transiciones desde los niveles Stark excitados al nivel R1. La emisión monitorizada está centrada en  $\lambda_{em}=1046$  nm.

#### 4.3.1.2 Caracterización espectroscópica a baja temperatura.

Una vez confirmada la incorporación de  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF y con el objeto de profundizar en sus propiedades espectroscópicas, se realizaron experimentos a baja temperatura (15 K). De esta manera se eliminan las termalizaciones que ocurren a temperatura ambiente y, como es sabido, la anchura de las líneas de emisión se reduce permitiendo así la detección de los posibles multicentros en el  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF y la determinación precisa de las posiciones de los subniveles Stark.

El ion  $\text{Nd}^{3+}$  presenta una valencia diferente de la de los cationes de red  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por lo que su incorporación en la red cristalina del BMF requiere de mecanismos de compensación de carga. Dichos mecanismos (vacantes de  $\text{Ba}^{2+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  en posiciones intersticiales...etc.) pueden modificar el entorno local del ión dopante dando lugar a distintos centros ópticos no equivalentes.

Con el fin de obtener información de la estructura de centros en la matriz  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF se realizaron experimentos de resolución de sitio a baja temperatura y se registró el espectro de excitación en banda ancha asociado a la transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ .

Dicha transición se escogió por su alta sensibilidad al campo cristalino y el bajo valor del momento angular total  $J$  ( $J=3/2$ ) del estado  ${}^4F_{3/2}$  que se desdobra en un máximo de dos subniveles Stark denominados  $R_1$  y  $R_2$ . Dado que para temperaturas del orden de 10 K la ocupación térmica de los subniveles excitados Stark del estado fundamental  ${}^4I_{9/2}$  es despreciable, para cada centro se esperan dos bandas de excitación, una más estrecha correspondiente a la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$  y otra más ancha debida a la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_2)$ . En la mayoría de los compuestos dopados con  $\text{Nd}^{3+}$  la forma espectral de la línea correspondiente a la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_2)$ , incluso a baja temperatura, se muestra considerablemente más complicada y ancha que la asociada a  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$  como resultado de procesos rápidos de decaimiento no radiativo <sup>(6)</sup>.

En la Figura 6 se muestran los espectros de excitación en banda ancha a baja temperatura (15 K) y temperatura ambiente de la región espectral asociada a la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF. La longitud de onda monitorizada fue 1046 nm. Como se aprecia en el espectro de excitación a baja temperatura existen 2 líneas estrechas y 2 bandas más anchas, por lo que se puede proponer que hay dos centros no equivalentes mayoritarios en el BMF, que de aquí en adelante se llamarán centro A y centro B. El centro A presenta excitación en 849 y 867 nm, mientras que el centro B absorbe en 856 y 871 nm. De la comparación entre el espectro a baja temperatura y el espectro de excitación registrado a temperatura ambiente se aprecia un claro ensanchamiento de las bandas de excitación a 300K con la temperatura para las transiciones  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$  así como la presencia de dos bandas adicionales a menores energías (872 nm y 878 nm), marcadas en el gráfico con asteriscos. Estas corresponden a transiciones desde niveles Stark excitados del  ${}^4I_{9/2}$  al estado  ${}^4F_{3/2}$  su identificación se lleva a cabo a continuación.

Para obtener los niveles de los dos centros en el sistema  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF, se realizaron medidas de espectroscopia de selección de sitio para cada uno de los centros.

En la Figura 7 se muestran los espectros de emisión selectiva correspondientes a la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  asociados a cada uno de los centros del  $\text{Nd}^{3+}$  en BMF. El sistema se enfrió a 15K y como longitudes de onda de excitación se seleccionaron las transiciones centradas en 849 y 856 nm. De esta manera, la excitación se produce al nivel  $R_2$  el cual mediante mecanismos de desexcitación no radiativa puebla el nivel  $R_1$  y permite observar las distintas transiciones  ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(n)$  ( $n=1...5$ ). Como se observa la contribución de cada centro al espectro de emisión está bien diferenciada. En particular, los espectros están formados por 5 líneas bien resueltas, en buen acuerdo con el desdoblamiento esperado de los niveles  ${}^{2S+1}L_J$  en los correspondientes  $(2J+1)/2$  niveles Stark del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{BaMgF}_4$ . Es de destacar la estrechez de las líneas que involucran al nivel  $R_1$ , tanto en emisión como en excitación, con anchuras del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual está en acuerdo con resultados previos de iones de tierras

raras en distintos fluoruros <sup>(7)</sup> cuyas anchuras son menores a las correspondientes a óxidos.

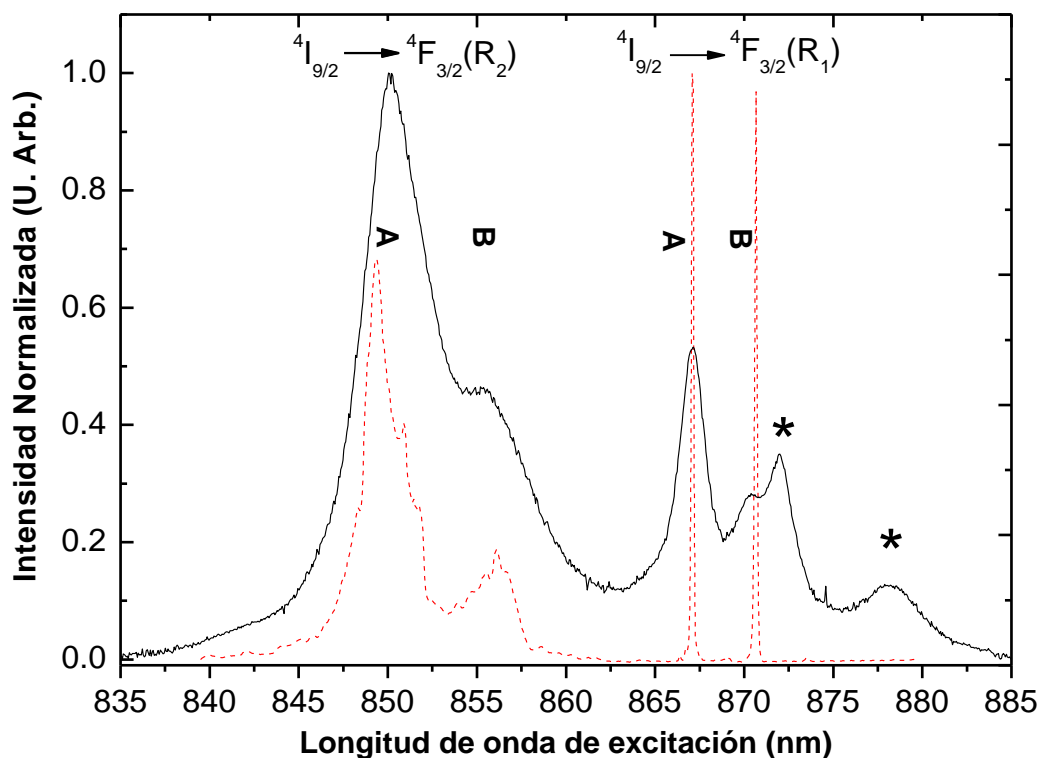
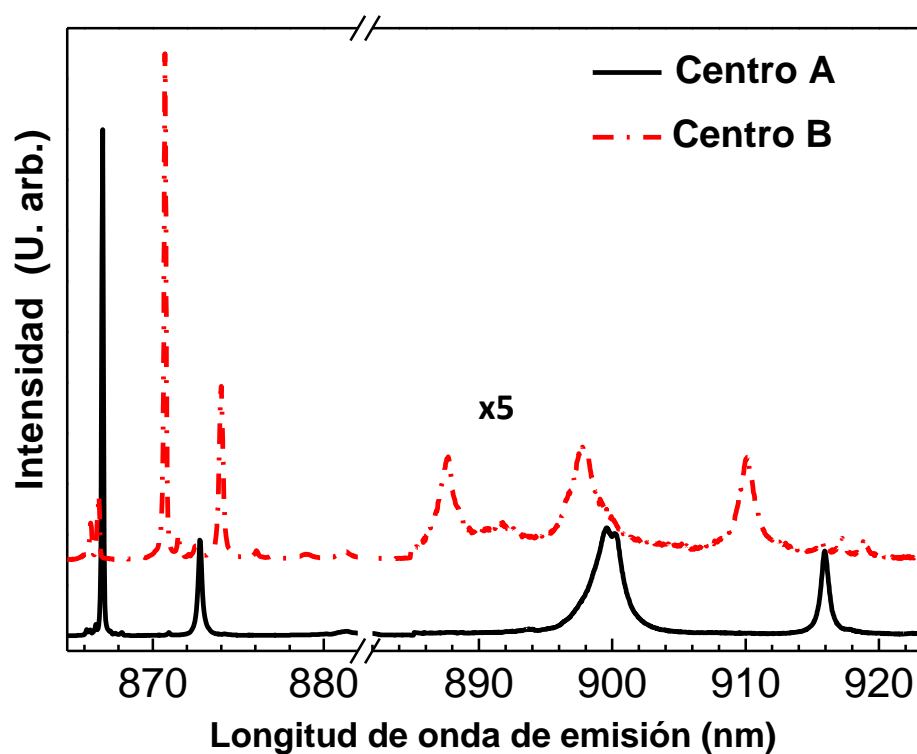


Figura 6.

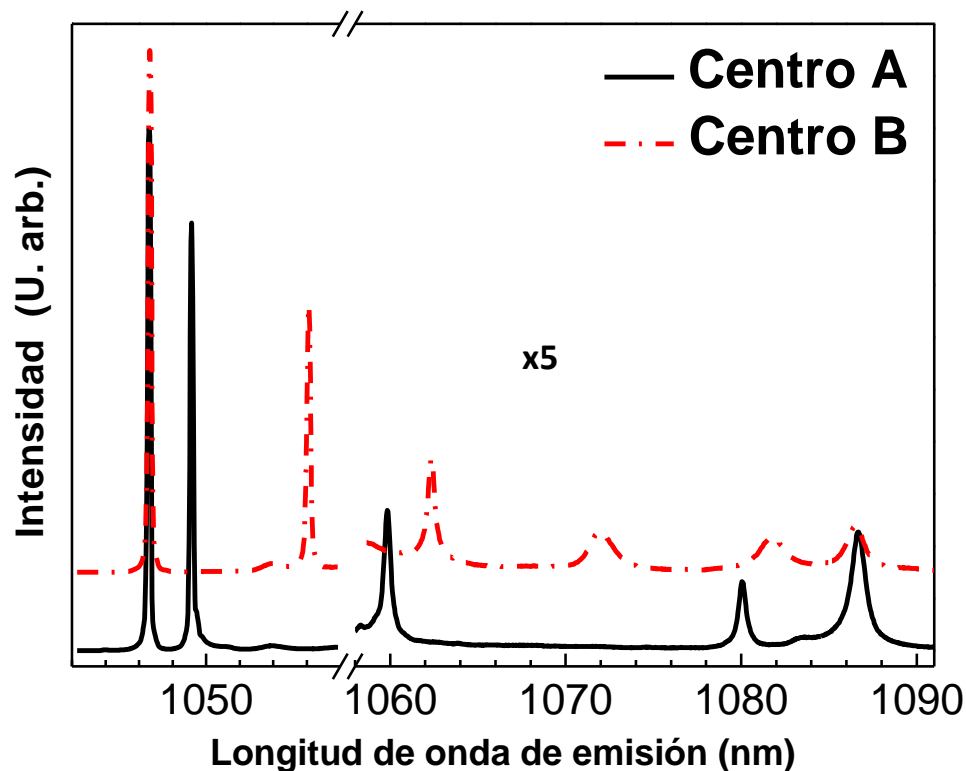
Espectros de excitación en banda ancha a 10 K (línea punteada) y temperatura ambiente (línea continua) correspondiente a la transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{BaMgF}_4$ . Las estrellas corresponden a las transiciones desde los niveles Stark excitados al nivel  $R_1$ . La emisión monitorizada está centrada en  $\lambda_{em}=1046$  nm. A y B se refieren a dos centros de  $\text{Nd}^{3+}$  distintos.

El espectro de emisión a baja temperatura (15K) correspondiente a la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  de cada centro se ha realizado excitando en 849 y 856 nm, de esta manera se ocupa el nivel  $R_2$  y se obtienen las líneas de emisión desde el nivel  $R_1$  al nivel fundamental. Así se han obtenido las posiciones de los subniveles Stark del estado fundamental para cada centro, que se muestran en la Tabla 1.



**Figura 7.**  
Espectros de emisión selectiva a baja temperatura del  $\text{Nd}^{3+}$ :BMF para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .  
Las longitudes de onda de excitación fueron  $\lambda_A=849$  nm y  $\lambda_B=856$  nm para los centros A y B respectivamente.

Las emisiones selectivas correspondientes al nivel  ${}^4I_{11/2}$  se muestran en la Figura 8. Los resultados son idénticos excitando indistintamente el nivel  $R_1$  (A en 867 nm y B en 871 nm) o el  $R_2$  (A en 849 nm y B en 856 nm). Se observa de nuevo que la emisión de ambos centros está bien diferenciada mostrando 6 líneas de acuerdo al desdoblamiento del campo cristalino esperado para el nivel  ${}^4I_{11/2}$ .



**Figura 8.** Espectros de emisión selectiva a baja temperatura del  $\text{Nd}^{3+}$ :BMF para la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . Las longitudes de onda de excitación selectiva fueron  $\lambda_A=867$  nm y  $\lambda_B=871$  nm para el centro A y B respectivamente.

El espectro de excitación selectiva para cada centro se muestra en la Figura 9. Los espectros fueron registrados monitorizando la emisión correspondiente a la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de cada centro, A y B, en  $\lambda=1049$  nm y  $\lambda=1056$  nm respectivamente. La excitación selectiva muestra un máximo de dos bandas para cada centro en buen acuerdo con el desdoblamiento de los subniveles Stark de estado  ${}^4F_{3/2}$ ,  $R_1$  y  $R_2$ . Las posiciones energéticas obtenidas para cada centro coinciden con las obtenidas mediante excitación en banda ancha (ver Figura 6). De nuevo se aprecia claramente la diferencia de anchuras entre las líneas  $R_1$  y  $R_2$  siendo ésta última sustancialmente más ancha debido a su acoplamiento con las vibraciones de red, tal y como se ha puesto de manifiesto previamente en otros sistemas.



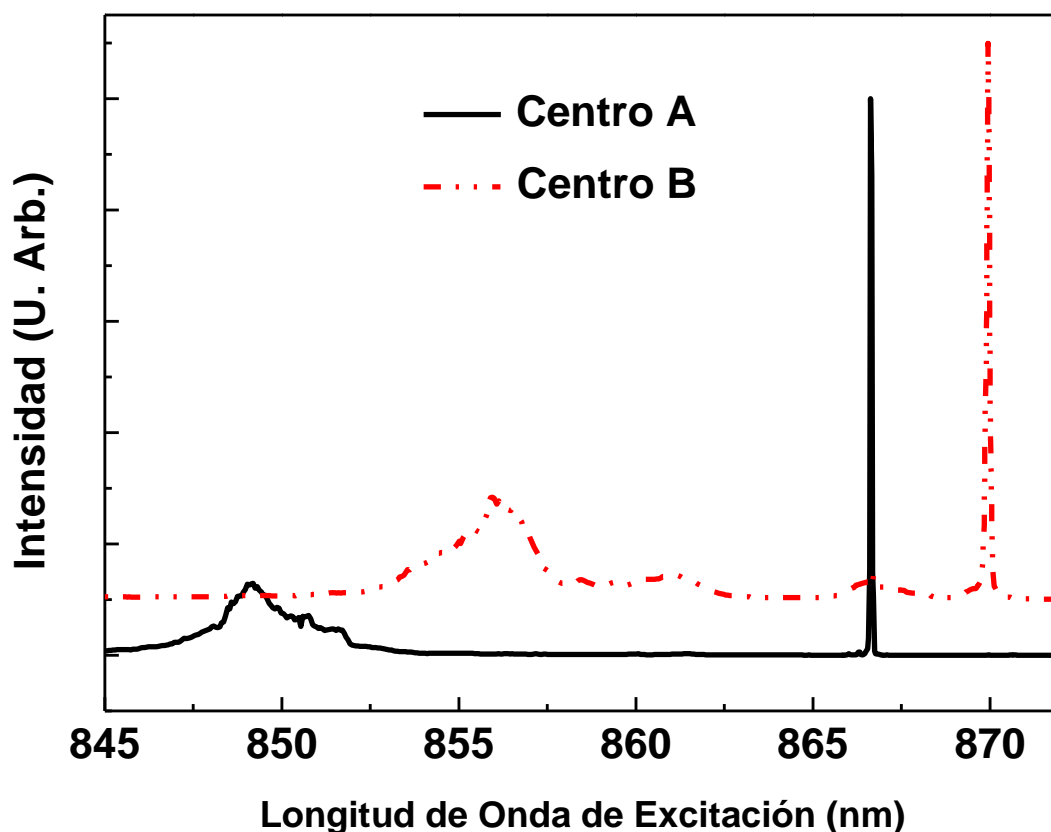


Figura 9.

Excitación selectiva a 10 K de cada centro A y B obtenida monitorizando la emisión correspondiente a la transición  ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}$  en  $\lambda_A = 1049$  nm y  $\lambda_B = 1056$  nm.

Combinando toda la información anterior es posible encontrar la posición energética para los distintos subniveles Stark de los multipletes  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$  correspondientes a los centros A y B. El conjunto de niveles se da en la Tabla 1. En dicha tabla, se han incluido, por completitud, los niveles Stark correspondientes al multiplete  ${}^4I_{13/2}$ . Como se verá más adelante, éstos últimos se han obtenido mediante la comparación de las emisiones de dos matrices,  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF y  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 1 se puede deducir el desdoblamiento de los niveles  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{9/2}$  siendo éste de  $237\text{cm}^{-1}$ ,  $353\text{cm}^{-1}$  y  $615\text{cm}^{-1}$  para el centro A y de  $190\text{cm}^{-1}$ ,  $351\text{cm}^{-1}$  y  $497\text{cm}^{-1}$  para el centro B. Conviene observar que el desdoblamiento de campo cristalino es mayor para el centro A que para el centro B.

Niveles de Energía		Centro A (cm <sup>-1</sup> )	Centro B (cm <sup>-1</sup> )
<b><sup>4</sup>F<sub>3/2</sub></b>	R <sub>2</sub>	11770	11675
	R <sub>1</sub>	11533	11485
<b><sup>4</sup>I<sub>13/2</sub></b>	7	4342	4221
	6	4294	4153
	5	4270	4117
	4	4226	4059
	3	4032	3949
	2	3917	3926
	1	3906	3895
<b><sup>4</sup>I<sub>11/2</sub></b>	6	2331	2281
	5	2303	2241
	4	2274	2156
	3	2097	2072
	2	2001	2016
	1	1978	1930
<b><sup>4</sup>I<sub>9/2</sub></b>	5	615	497
	4	425	347
	3	417	220
	2	75	43
	1	0	0

**Tabla 2**  
Posiciones energéticas de los subniveles Stark del Nd<sup>3+</sup> en BMF para los centros A y B.

### 4.3.1.3 Decaimientos temporales de la luminiscencia

Los tiempos de decaimiento desde el estado metaestable <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> se midieron a baja temperatura y se muestran en la Figura 10 para los centros A y B. Ambos muestran decaimientos exponenciales simples con valores de 1430 μs para el centro A y 800 μs para el centro B. Estos valores son un orden de magnitud mayor que los típicos obtenidos para los óxidos dopados con Nd<sup>3+</sup>, pero concuerdan con los valores observados para el Nd<sup>3+</sup> en otros fluoruros <sup>(7)(8)</sup>. Estos sistemas tienen un fonón efectivo de energía sensiblemente menores que los óxidos, dificultando procesos no radiativos, obteniendo vidas medias más largas y líneas más estrechas. En el caso del BMF dicho fonón efectivo se localiza en 550 cm<sup>-1</sup> (ver espectro Raman en el Capítulo

5) mientras que en el caso de los óxidos se pueden obtener valores en torno a los  $900 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(10)</sup>.

A temperatura ambiente el centro A domina el espectro su decaimiento temporal a esta temperatura también se puede ajustar a una exponencial simple con una vida media de  $1240 \mu\text{s}$ . Por lo tanto se puede determinar la eficiencia cuántica luminiscente del nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$  para el centro A mediante la expresión  $\eta = \tau_{\text{RT}} / \tau_{\text{LT}}$ . Se obtiene que es del 87%, éste valor es comparable al valor más alto reportado para el  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ , también 87% <sup>(10)</sup>.

La emisión del centro B a temperatura ambiente es demasiado débil como para poder determinar con precisión el valor del decaimiento temporal.

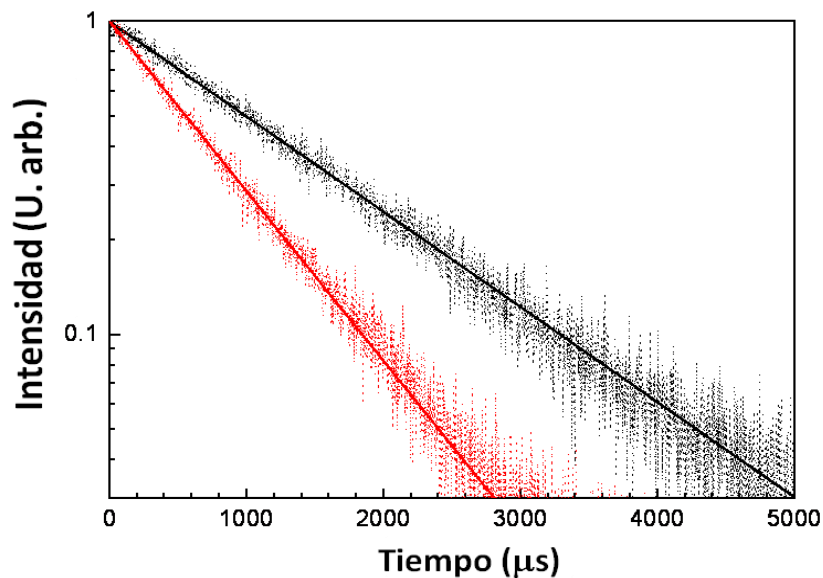


Figura 10.  
Decaimientos temporales del nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$  para los centros A (negro) y B (rojo) a baja temperatura (10K).

#### 4.3.1.4 Posición cristalográfica del $\text{Nd}^{3+}$ en BMF.

Como se ha comentado en el capítulo anterior, previamente se ha propuesto para algunos iones de tierras raras la posición catiónica de  $\text{Ba}^{2+}$  en BMF. Esto estaría justificado en nuestro caso dada la diferencia de radios iónicos ( $\text{Nd}^{3+}$   $142.9 \text{ pm}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$   $156 \text{ pm}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $86 \text{ pm}$ ).

Por otra parte estudios previos han demostrado la existencia de dos centros ópticos no equivalentes tanto en el caso del  $\text{Ce}^{3+}$  como del Europio ( $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ), si bien existe cierta controversia a la hora de asignar su posición cristalográfica en la red. En particular, para el caso del  $\text{Ce}^{3+}$  se ha propuesto que dicho ion ocupa dos sitios de  $\text{Ba}^{2+}$  no equivalentes en la red que existen debido a la presencia de una

superestructura en la red del BMF <sup>(11)</sup>. Por otra parte la naturaleza de los centros en el caso del Europio depende del proceso de crecimiento utilizado <sup>(12)</sup>.

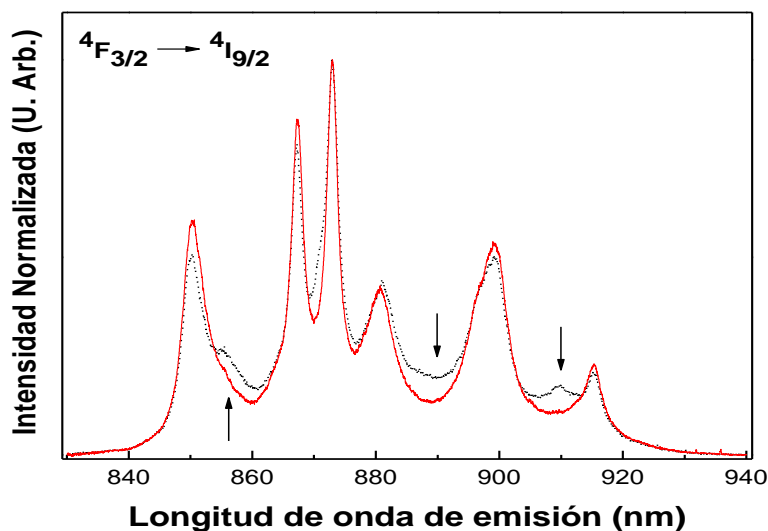
En el caso que nos ocupa los experimentos de difracción de RX han descartado la presencia de superestructura en la red cristalina, y por tanto de dos sitios de  $\text{Ba}^{2+}$ , en contra de lo observado por otros autores.

En nuestro caso, para poder obtener más información sobre la estructura de centros en  $\text{Nd}^{3+}$ :BMF se introdujo el ion  $\text{Na}^+$  como co-dopante con el objetivo de que actuara como compensador de carga y minimizara las distorsiones debidas a los defectos originados por las diferencias en las valencias entre el  $\text{Ba}^{2+}$  y el  $\text{Nd}^{3+}$ . La modificación observada en la estructura de centros del sistema nos llevará a proponer que el centro mayoritario A está asociado a un sitio de  $\text{Ba}^{2+}$  regular en la red mientras que el sitio B estaría asociado a un sitio de  $\text{Ba}^{2+}$  distorsionado mediante algún mecanismo de compensación de carga.

### 4.3.2 Propiedades del ion $\text{Nd}^{3+}$ en $\text{Na}^+$ : BMF.

En el crecimiento de la matriz codopada  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF se usó la misma composición que en el caso sin dopar pero añadiendo a la mezcla un 3% molar de  $\text{Na}^+$  en forma de NaF. La concentración de  $\text{Nd}^{3+}$ , medida también por ICP-AES, incorporado al cristal fue de 0,02 at. % <sup>(11)</sup> sin embargo esta concentración se mantenía a lo largo de todo el cristal. Este resultado muestra que la incorporación de  $\text{Na}^+$  al cristal modifica ligeramente la incorporación de  $\text{Nd}^{3+}$  presente en la matriz de BMF pero se obtienen cristales de más calidad y más homogéneos.

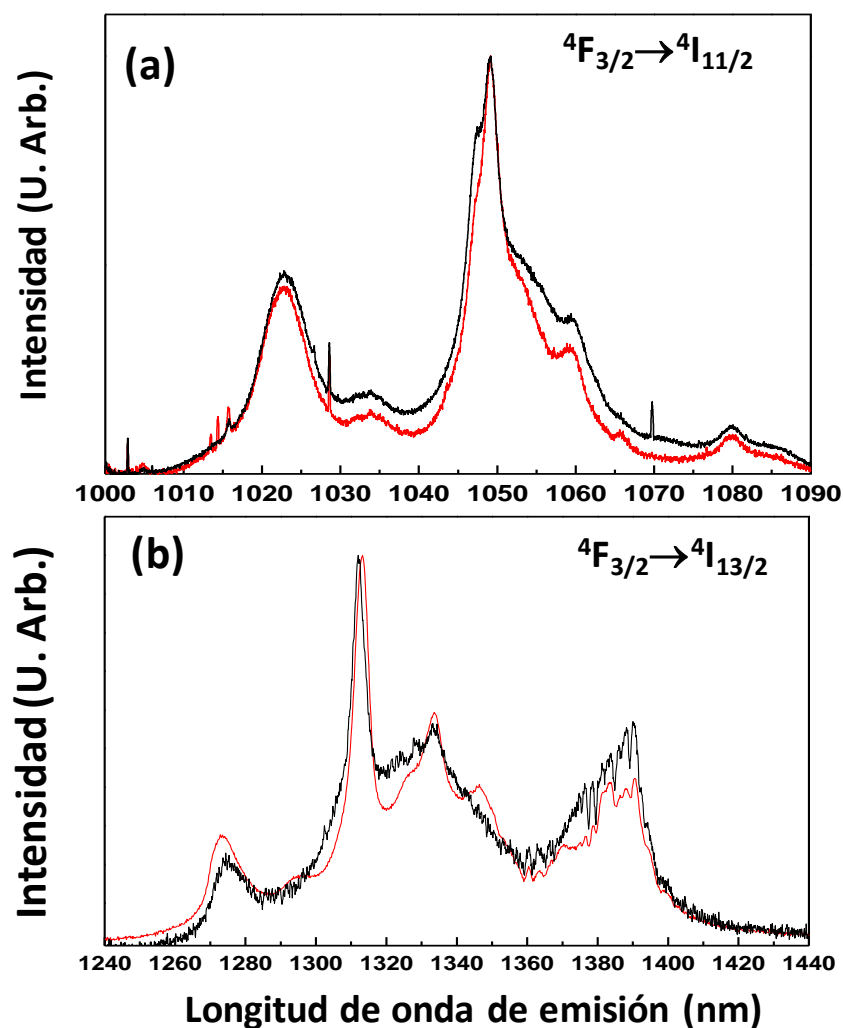
La Figura 11 muestra los espectros de emisión a temperatura ambiente del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{Na}^+$ : BMF, correspondientes a la transición  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , en donde se ha incluido la emisión correspondiente al cristal sin codopar. Ambos espectros fueron registrados en las mismas condiciones experimentales y se han normalizado al máximo de intensidad para facilitar su comparación. Como puede observarse la emisión del  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz codopada presenta menos estructura. En particular, las bandas centradas en 857, 885 y 910 nm, marcadas con flechas, en la figura desaparecen cuando se introduce  $\text{Na}^+$  en el cristal.



**Figura 11.** Espectro de emisión a temperatura ambiente del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{Na}^+$ : BMF (línea roja) y en BMF (línea discontinua negra) correspondiente a la transición  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . La longitud de onda de excitación fue  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ .

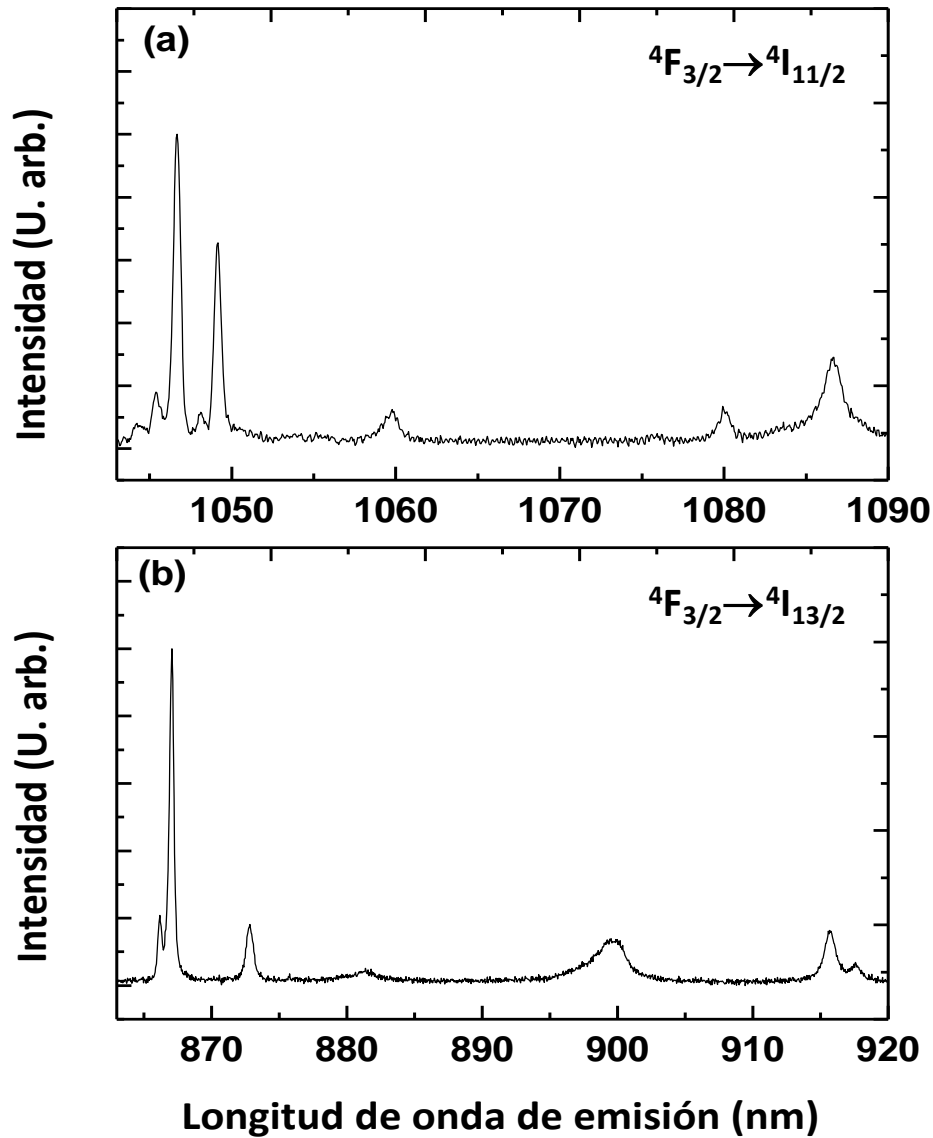
Los espectros de emisión a temperatura ambiente del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{Na}^+$ : BMF, correspondientes a las transiciones  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , y  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  se muestran en la Figura 12. Al igual que en el caso anterior se ha incluido la medida correspondiente al cristal sin dopar. De la comparación entre ambos espectros es claro que la incorporación de  $\text{Na}^+$  modifica la emisión dando como resultado una menor anchura

espectral y una reducción en la estructura de picos. Dicho comportamiento parece indicar que la estructura de centros en  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF difiere de la obtenida en el sistema sin codopar.



**Figura 12.**  
Espectro de emisión a temperatura ambiente del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{Na}^+$ : BMF (línea roja) y en BMF (línea negra) correspondiente a la transición (a)  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y (b)  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ .

Para constatar que la estructura de centros ópticos de  $\text{Nd}^{3+}$  se modifica al incorporar  $\text{Na}^+$  se realizaron experimentos a baja temperatura utilizando como fuente de bombeo un láser de diodo de banda ancha. La utilización de dicha fuente permite excitar de forma simultánea a todos los centros no equivalentes en el cristal, de manera que a partir de un único espectro de emisión es posible obtener información sobre el número de centros emisores presentes en la red cristalográfica.



**Figura 13.**  
Emisiones a 10K del  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz codopada  $\text{Na}^+$ : BMF.

La Figura 13 muestra los espectros de emisión asociados a las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  obtenidos bajo bombeo con diodo. El número de líneas observado es de 5 y 6 respectivamente, indicando por tanto la presencia de un único centro emisor. Para completar el estudio se realizó un espectro de excitación en banda ancha a baja temperatura (10K) de la muestra codopada con sodio ( $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF), con las mismas condiciones experimentales y en la misma región espectral, asociada a la transición  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  que las de la muestra sin codopar. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 14. Como se puede observar, para la muestra codopada, en el espectro de excitación aparecen solamente dos transiciones

centradas en 867 nm y 849 nm, las cuales coinciden con las transiciones  $R_1$  y  $R_2$  del centro A (ver Figuras 5 y 9).

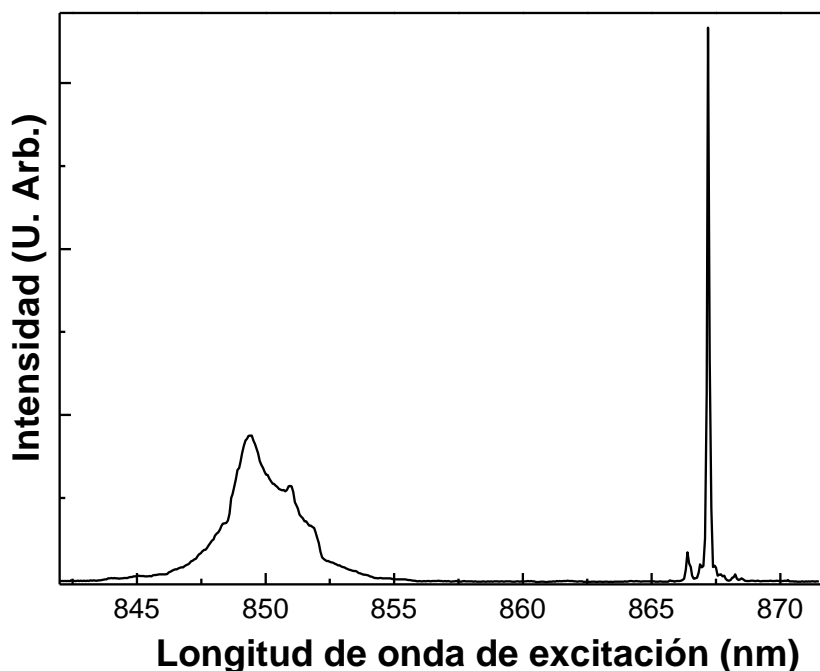


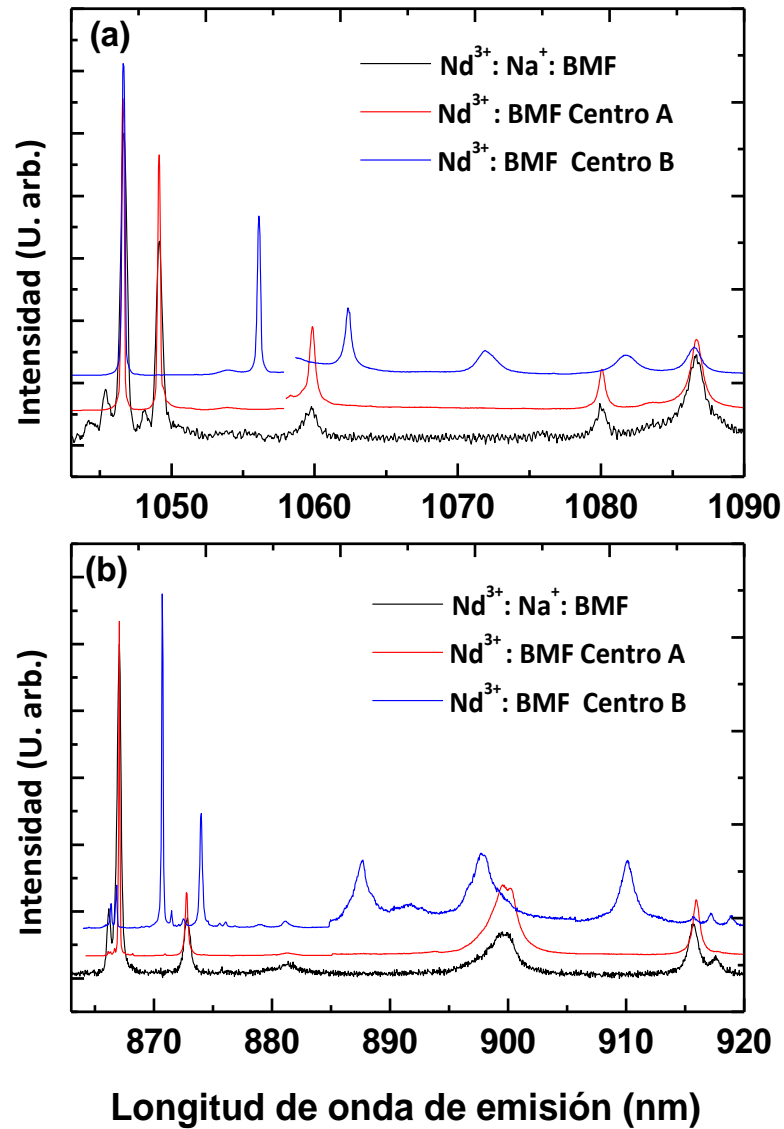
Figura 14.

Espectro de excitación en banda ancha a 10 K correspondiente a la transición óptica  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  de los iones  $\text{Nd}^{3+}$  en el cristal  $\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+:\text{BMF}$ .

En conclusión, la incorporación de  $\text{Na}^+$  modifica la estructura de centros de  $\text{Nd}^{3+}$  eliminando la contribución del centro B a los espectros.

En la Figura 15 se muestra a modo de comparación los espectros de emisión a baja temperatura correspondientes a las transiciones  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , y  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  obtenidos en  $\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+:\text{BMF}$  y los espectros de emisión selectiva para los centros A y B registrados en  $\text{Nd}^{3+}:\text{BMF}$ . Como se puede observar, en la muestra codopada los espectros de emisión muestran únicamente el centro A, no siendo detectable la presencia del centro B. Es importante señalar que los niveles de energía del centro A en la matriz  $\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+:\text{BMF}$  se mantienen en las mismas posiciones energéticas que en el cristal sin  $\text{Na}^+$ . El efecto de este catión monovalente es pues la eliminación del centro B sin modificación del campo cristalino que afecta al centro A.



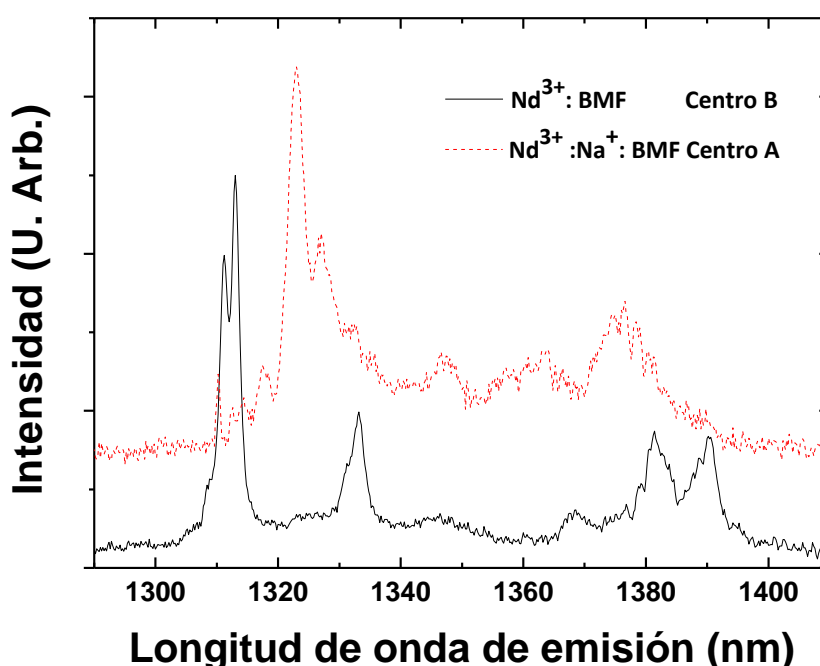


**Figura 15.**  
Emisiones a 10K del  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz codopada  $\text{Na}^+:\text{BMF}$ .  
(a) transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ; (b) transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

### 4.3.3 Nivel ${}^4I_{13/2}$

Con objeto de obtener el esquema de niveles del estado  ${}^4I_{13/2}$ , y aprovechando el hecho de que en la muestra codopada sólo existe un centro se realizaron espectros de emisión a baja temperatura en la región de  $1.3 \mu\text{m}$ . En la Figura 16 se muestran los espectros de emisión a baja temperatura de la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  de los centros A (línea discontinua) y B (línea continua) excitados selectivamente en los cristales de

$\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF y  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF, respectivamente. Las emisiones de ambos centros muestran 7 picos correspondientes a la transición  $^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow ^4I_{13/2}$ . El espectro de emisión del centro B se obtiene en la muestra sin codopar es bastante más ruidoso que el del centro A y se pueden apreciar emisiones correspondientes éste último. A partir de estos espectros se han podido discriminar las transiciones de los centros A y B en la región de  $1.3 \mu\text{m}$ . Los subniveles Stark para el estado  $^4I_{13/2}$  se han incluido en la Tabla 1. El desdoblamiento energético es de nuevo mayor en el centro A que en el centro B.



**Figura 16.**

Espectro de emisión correspondiente a la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  del centro B en el cristal  $\text{Nd}^{3+}$ : BMF (línea negra continua). Espectro de emisión correspondiente a la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  del centro A en el cristal  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF (línea roja discontinua).

La desaparición del centro B en la muestra codopada, apoya la propuesta de que dicho centro ocupa un sitio de  $\text{Ba}^{2+}$  distorsionado por efecto de compensadores de carga locales. Dichos compensadores locales para el centro B desaparecen al incorporar  $\text{Na}^+$  que suministra el mecanismo de compensación de carga necesario. Por otro lado, el hecho de que las posiciones energéticas del centro A no se modifiquen con la incorporación del  $\text{Na}^+$  indicaría que la compensación de carga para este centro A es no local. De acuerdo con lo sugerido para otros iones de tierra rara en esta matriz y teniendo en cuenta los radios iónicos se puede proponer que el  $\text{Nd}^{3+}$  se sitúa en el sitio catiónico del  $\text{Ba}^{2+}$ .

## 4.4 Conclusiones

Se ha demostrado la posibilidad de dopar al BMF con  $\text{Nd}^{3+}$ , su incorporación a la red cristalina, y estudiado los centros emisores espectroscópicamente no equivalentes presentes en la matriz (A y B).

Se ha determinado el diagrama de subniveles Stark correspondiente a los estados  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  y el  $^4F_{3/2}$  mediante técnicas espectroscópicas para cada uno de los dos centros observados. Se han determinado los valores de los decaimientos temporales radiativos para cada uno de los centros y la eficiencia cuántica luminiscente para el centro A, obteniendo un valor del 87%.

Se han estudiado asimismo cristales de BMF en los que se ha incorporado el ion  $\text{Na}^+$  con objeto de que actúe como compensador de carga. La incorporación del  $\text{Na}^+$  modifica la distribución de los centros de  $\text{Nd}^{3+}$  en el cristal.

La incorporación de  $\text{Na}^+$  a la matriz del BMF proporciona la compensación de carga necesaria para que los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  en sitio B desaparezca. Por otra parte los niveles de energía del centro A no se vean afectados por la incorporación del  $\text{Na}^+$  indicando que la compensación de carga para este centro es no local.

Se propone que el centro A está asociado a un sitio regular de  $\text{Ba}^{2+}$  mientras que el centro B se puede asociar a un sitio de  $\text{Ba}^{2+}$  distorsionado por compensadores de carga tales como vacantes de  $\text{Ba}^{2+}$  y/o  $\text{Mg}^{2+}$  o defectos intersticiales de iones  $\text{F}^-$ .

La determinación inequívoca de los sitios de red requiere técnicas adicionales tipo resonancia paramagnética electrónica a baja temperatura o Rutherford backscattering en configuración de canalización.

## Bibliografía

1.  $\text{Nd}^{3+}$  ion based self frequency doubling solid state lasers. **D. Jaque, J. Capmany, J.A.Sanz García, A. Brenier, G. Boulong, J.García Solé.** 13, Optical Materials., págs. 147-157.
2. *Bi-Functional laser and non-linear optical crystals.* **A. Brenier, D. Jaque, A. Majchrowski.** 2006, Optical Materials, Vol. 28, págs. 310-323.
3. *Multifunctional solid state lasers based on ferroelectric crystals.* **M.O.Ramírez, P. Molina, L.E. Bausá.** 3, 2012, Vol. 34, págs. 524-535.
4. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals.* **Dieke, G. H. .** New York : Interscience, 1968.
5. *Neodymium doping in UV-IR transparent ferroelectric BaMgF4.* **E. G. Villora, K. Shimamura, P. Molina, S. Álvarez, J. V. García-Santizo, M. O. Ramirez and L.E. Bausá.** *Journal of Applied Physics.* 2010. Vol. 107, pág. 033016.
6. *Site location and crystal field of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in congruent strontium barium niobate.* **P. Molina, H. Loro, S. Álvarez García, L.E. Bausá, E. Martín Rodríguez, O. Guillot-Noël, Ph. Goldner, M. Bettinelli, P. Ghingna, J. García-Solé.** *Physical Review B.* 2009. 80, pág. 054111.
7. *Fluorescence linewidths and energy transfer in  $\text{LaF}_3$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ).* **D.S.Hamilton, P.M. Selzer, D.L.Huber and M.W.Yen.** *Physical Review B.* 1976. 14, pág. 2183.
8. *Spectroscopy and gain measurements of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{SrF}_2$  and other fluorite-structure hosts.* **Stephen A.Payne, John A. Caird, L.L.Chase, L.K.Smith, N.D.Nielsen, Willian F. Krupke.** *Journal of the Optical Society of América A.* 1991. Vol. 8, 4, págs. 726-740.
9. *Rare earth doped fluoride waveguides fabricated using molecular beam epitaxy.* **Ross A. McFarlane, Mark Lui, and Daniel Yap.** *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics.* 1995. Vol. 1, 1, págs. 82-91.
10. *Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations.* **Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust.** 1999, J. Phys. Chem. Sol., Vol. 60, págs. 819-825.
11.  *$\text{Nd}^{3+}$ :YAG Quantum Efficiency and Related Radiative Properties.* **D.P.Devor, L.G.Deshazer, R.C.Pastor.** 8, 1989, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 25.

12. *Supperlattice structure of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{BaMgF}_4$* . **M Yamaka, K Hattori, N Kodama, N Ishizawa, M Honda, K Shimamura and T. Fukuda.** 13, 2001, J. Phys. Condens. Matter, págs. 10811-10824.

13. *Photostimulated luminiscence and thermoluminiscence in europium-doped barium magnesium fluoride*. **J. W. Quilty, A. Edgar, G. Shierning.** 8, 2008, Current Applied Physics , págs. 420-424.



**Capítulo 5:**  
**Espectroscopia del ion  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF y  $\text{Na}^+$ : BMF.**





# Espectroscopia del ion $\text{Yb}^{3+}$ en BMF y $\text{Na}^+$ :BMF.

## 5.1 Introducción

El estudio de la incorporación del  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF es importante debido a la capacidad de este ión de generar acción láser sintonizable en la región infrarroja del espectro mediante bombeo con diodo. La posibilidad de combinar dicha acción láser con la estructuración del BMF para la generación de procesos no lineales de conversión de frecuencias, en particular segundo armónico, mediante QPM permite vislumbrar fuentes láser compactas sintonizables mediante auto doblado.

De forma similar al capítulo anterior, aquí estudiaremos los sistemas BMF y  $\text{Na}^+$ : BMF dopados con  $\text{Yb}^{3+}$ , en ambos casos el BMF se estudia en forma de monocristal en volumen. Los experimentos de absorción realizados a baja temperatura muestran que el  $\text{Yb}^{3+}$  se incorpora en la matriz en cuatro sitios mayoritarios bien diferenciados. Además se han realizado experimentos de espectroscopia de resolución de sitio cuyos resultados se han usado para determinar los niveles de energía asociados con los sitios mayoritarios del sistema  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF. También se analizan los decaimientos temporales de la luminiscencia mediante excitación selectiva, para cada centro de  $\text{Yb}^{3+}$ . Se observa que en la matriz  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF desaparecen dos centros presentes en el monocristal  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF. Dicho efecto se asocia con mecanismos de compensación de carga.

La configuración electrónica del  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) origina un esquema de niveles sencillo, presentando dos estados:  $^2F_{7/2}$  (fundamental) y  $^2F_{5/2}$  (excitado), cuya diferencia energética es aproximadamente de  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ . Estos estados  $^{2S+1}L_J$  en presencia del campo cristalino creado por la matriz del BMF se desdoblan en  $(J + 1/2)$  subniveles Stark, estando cada subnivel doblemente degenerado. En cambio, en el estudio espectroscópico, la asignación de niveles se complica debido a que el ion  $\text{Yb}^{3+}$  presenta una importante interacción con la red. De hecho, es común encontrar bandas de emisión vibrónicas debidas al acoplo entre las transiciones electrónicas y los fonones de la red cristalina. Además, el desdoblamiento de los niveles Stark puede ser de una energía similar a la de las vibraciones del cristal, lo que dificulta el análisis. Este acoplo hace que haya que tener en cuenta los fonones de la red, accesibles mediante Espectroscopia Raman.

## 5.2 Experimental

El proceso de crecimiento del cristal es similar al descrito en el capítulo anterior. En este caso el  $\text{Yb}^{3+}$  se incorporó en forma de  $\text{YbF}_3$  en el fundido con una composición molar nominal del 1%. La concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  en el cristal sin codopar se midió mediante dos técnicas diferentes, ICP-MS (Espectroscopia de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) así como por Fluorescencia de RX. En ambos casos se obtuvo un valor del 0.005 % en peso, equivalente a un 0.012 at % relativo al  $\text{Ba}^{2+}$ . Para el cristal codopado con  $\text{Na}^+$  se añadió además un 1% molar de sodio en forma de NaF. Mediante espectroscopia de absorción se han comparado las concentraciones del cristal  $\text{BMF}:\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{BMF}:\text{Na}:\text{Yb}^{3+}$ , y se ha observado que la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  en el cristal codopado es aproximadamente igual a la de  $\text{BMF}:\text{Yb}^{3+}$ . Se han usado fotodetectores y una cámara CCD enfriada por Peltier para detectar la luminiscencia.

## 5.3 Resultados y discusión

Estudios previos han propuesto que los iones de tierras raras trivalentes ( $\text{RE}^{3+}$ ) en BMF se sitúan preferentemente en sitios catiónicos de  $\text{Ba}^{2+}$ . Los estados  $^2\text{F}_{7/2}$  y  $^2\text{F}_{5/2}$  se desdoblarán en  $(2J+1)/2$  subniveles Stark, como se muestra en la Figura 1. Considerando a priori que el  $\text{Yb}^{3+}$  se sitúa en la red de BMF en posiciones con baja simetría,  $C_s$ , el estado fundamental  $^2\text{F}_{7/2}$  se desdobla en 4 subniveles Stark y el excitado  $^2\text{F}_{5/2}$  en tres.

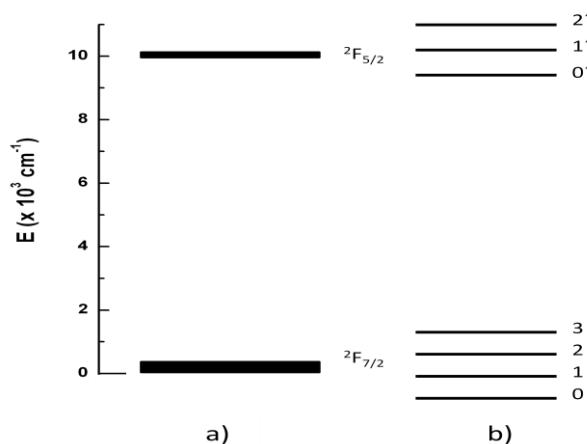


Figura 1.

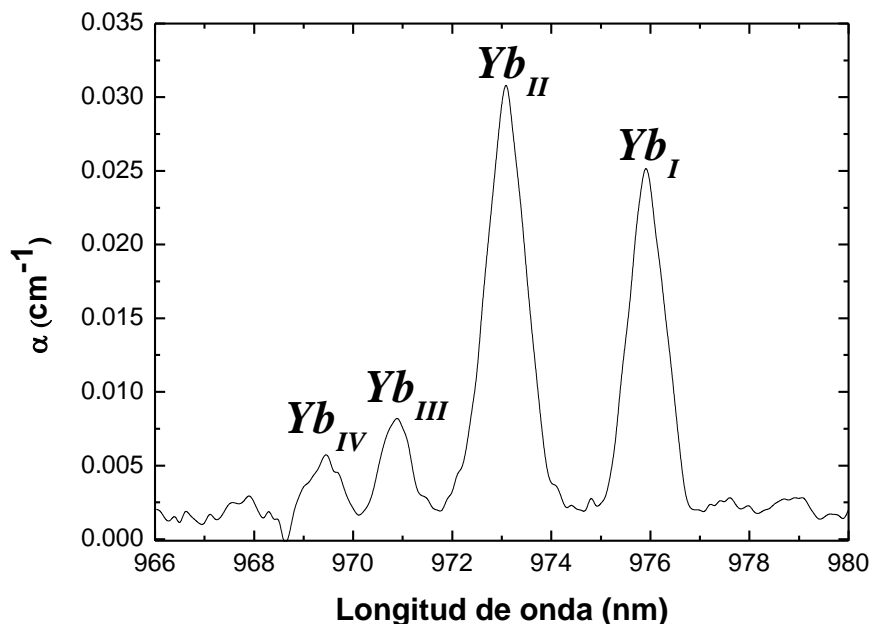
- a) Esquema de niveles del  $\text{Yb}^{3+}$  en la aproximación de ión libre.  
 b) Subniveles Stark en presencia del Campo Cristalino (caso genérico).

### 5.3.1 Propiedades del ion $\text{Yb}^{3+}$ en BMF

#### 5.3.1.1 Absorción óptica

La Figura 2 muestra el espectro de absorción a baja temperatura del cristal  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF en la región correspondiente a la transición electrónica  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$ . Generalmente dicha transición se comporta a baja temperatura como una línea de fonón cero y muestra un ancho de banda estrecho. Esto la hace adecuada para resolver el número de centros espectroscópicamente no equivalentes. En el espectro de absorción se observan cuatro líneas bien diferenciadas, que, en principio corresponden a cuatro entornos distintos para los iones  $\text{Yb}^{3+}$ . En lo que sigue denotaremos a dichos centros mediante el símbolo del ión acompañado del subíndice que etiqueta al centro en números romanos:  $\text{Yb}_I$ ,  $\text{Yb}_{II}$ ,  $\text{Yb}_{III}$ ,  $\text{Yb}_{IV}$ . Las longitudes de onda asociadas a la transición  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$  para cada centro, así como sus posiciones energéticas son: 975,9 nm ( $10247 \text{ cm}^{-1}$ ) para el  $\text{Yb}_I$ , 973,1 nm ( $10276 \text{ cm}^{-1}$ ) para el  $\text{Yb}_{II}$ , 970,9 nm ( $10300 \text{ cm}^{-1}$ ) para el  $\text{Yb}_{III}$  y 969,5 nm ( $10315 \text{ cm}^{-1}$ ) para el  $\text{Yb}_{IV}$ .

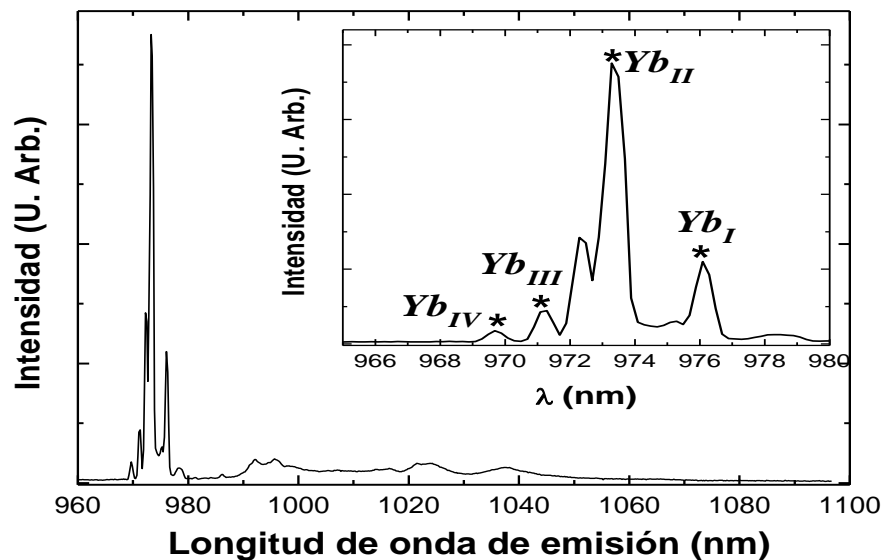
La absorción de los centros  $\text{Yb}_I$  e  $\text{Yb}_{II}$  domina el espectro. El resto de transiciones a los niveles  $0 \rightarrow 1'$ ,  $0 \rightarrow 2'$  no pudieron ser observadas mediante absorción óptica dada su baja intensidad.



**Figura 2.** Espectro de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF a baja temperatura (10K) correspondiente a la transición  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$ .

### 5.3.1.2 Luminiscencia a baja temperatura

En la Figura 3 se muestra el espectro de emisión a baja temperatura obtenido mediante excitación con radiación láser de 920 nm. Dicho espectro está registrado en la región de las emisiones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0, 1, 2, 3)$ . Como se puede observar, las emisiones correspondientes a la transición  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$  dominan el espectro. En el detalle de la figura se muestra la zona correspondiente a dicha transición que permite constatar de nuevo la existencia de, al menos, cuatro centros mayoritarios bien diferenciados. Las posiciones de los picos observados coinciden con las medidas en absorción y se asocian, por tanto, a los mismos centros de  $\text{Yb}^{3+}$ . La mayor sensibilidad de la espectroscopia de fluorescencia y la mejor resolución espectral permite resolver la estructura alrededor centro  $\text{Yb}_{II}$  (el más intenso). Se puede observar que dicha estructura está formada por dos picos situados en 972.2 nm y 973.2 nm. Dada la baja concentración de iones  $\text{Yb}^{3+}$  no es esperable que la estructura esté relacionada con procesos de autoabsorción.



**Figura 3.**  
Espectro de luminiscencia a baja temperatura (10K) mediante excitación con radiación láser de 920nm.

En el espectro de emisión de la Figura 3 se observan también las transiciones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1, 2, 3)$  que aparecen en la región 980-1100 nm. Estas emisiones se observan con mucha menor intensidad que las de la transición  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$  y serán analizadas más adelante.

Con el objetivo de analizar los niveles de energía de los diferentes centros de  $\text{Yb}^{3+}$  se realizaron experimentos de Espectroscopia de Resolución de Sitio a baja temperatura. En la Figura 4 se muestra la emisión obtenida mediante excitación selectiva de los centros  $\text{Yb}_I$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 910 \text{ nm}$ ) e  $\text{Yb}_{II}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 920 \text{ nm}$ ). La diferencia más importante corresponde a las líneas  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ . En la región de ésta transición los espectros han sido normalizados a la intensidad de la emisión correspondiente a las transiciones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ .

Para poder apreciar las emisiones correspondientes al resto de las transiciones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1, 2, 3)$ , la región 980-1100 nm ha sido multiplicada por un factor 100. En esta región se observan bandas anchas de emisión debidas al acoplo de dichas transiciones con los fonones de la red. Las diferencias existentes entre los dos espectros alrededor de 1010, 1040 y 1065 nm permiten asignar valores energéticos a cada una de las transiciones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1,2,3)$ , como se verá más adelante, gracias a la comparación con el espectro Raman del sistema  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF.

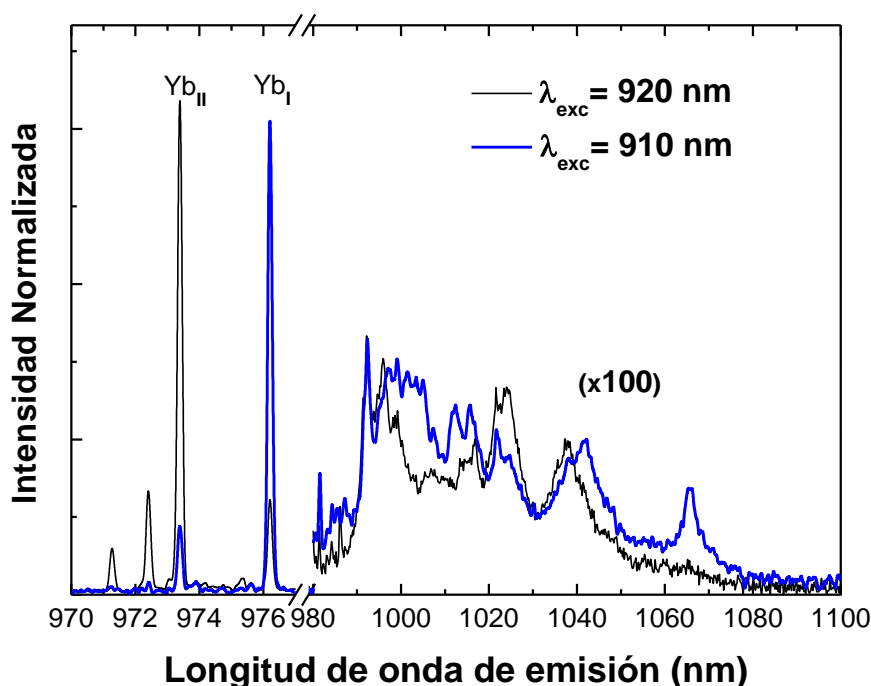


Figura 4.  
Espectros de emisión selectiva en BMF a baja temperatura (10K)  
de los centros  $\text{Yb}_I$  (azul) e  $\text{Yb}_{II}$  (negro).

Los espectros de excitación selectiva a 10K de los centros  $\text{Yb}_I$  e  $\text{Yb}_{II}$  se muestran en la Figura 5. Para realizarlos se fijó la detección en las emisiones correspondientes a la transición  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$  de cada uno de los centros, en 975.9 nm para el centro  $\text{Yb}_I$  (Fig. 5(a)) y en 973.1 nm para el  $\text{Yb}_{II}$  (Fig. 5(b)). El espectro muestra la presencia de bandas anchas que pueden relacionarse con transiciones

fuertemente acopladas a los modos de la red. A pesar de este acoplo se pueden separar las contribuciones de cada centro. Para el centro  $\text{Yb}_I$  se observan dos transiciones que se han marcado mediante flechas:  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(2')$  en 910 nm y  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1')$  en 935 nm. Para el centro  $\text{Yb}_{II}$  las mismas transiciones se observan en 923 nm y 959 nm.

Para poder resolver el resto de subniveles Stark correspondientes al desdoblamiento del niveles  ${}^2F_{5/2}$  y  ${}^2F_{7/2}$  se hizo uso de la comparación entre los espectros de fotoluminiscencia y el espectro Raman con objeto de identificar las transiciones electrónicas, pues la presencia de multi-centros junto con el fuerte acoplo que presenta el  $\text{Yb}^{3+}$  con los fonones Raman dificulta el análisis. Esta comparación muestra que la mayoría de los fonones del BMF se acoplan de manera efectiva con las transiciones electrónicas de los diferentes centros de  $\text{Yb}^{3+}$  en el cristal.

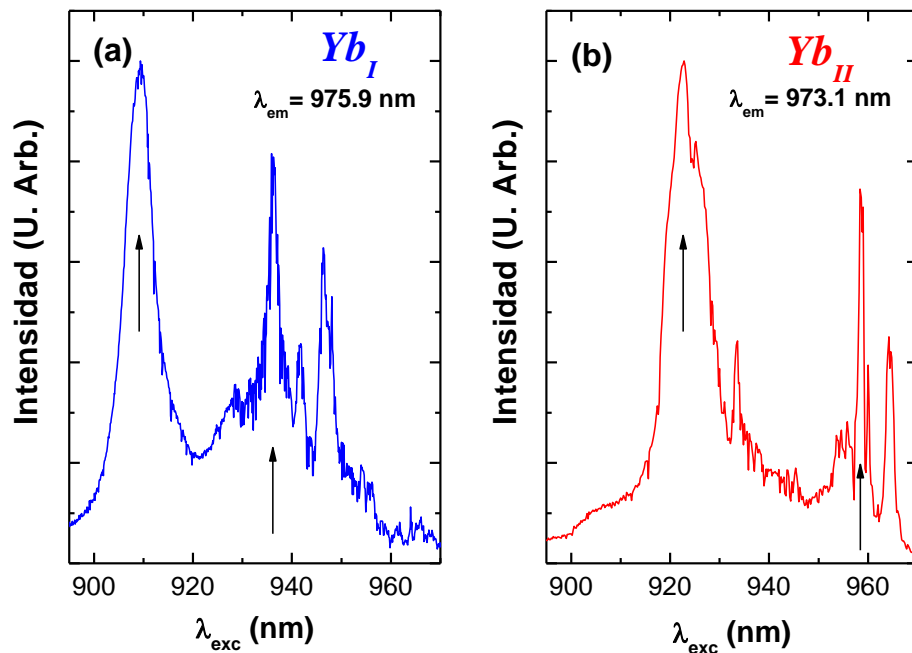


Figura 5. Espectros de excitación selectiva a baja temperatura (10K) de los centros  $\text{Yb}_I$  (a) e  $\text{Yb}_{II}$  (b) en BMF.

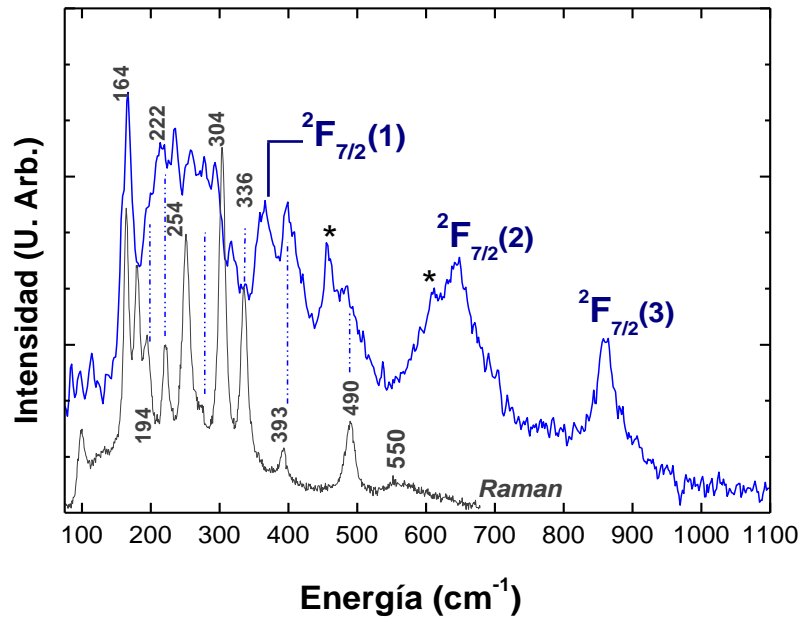


Figura 6. Comparación entre el Espectro Raman del BMF y la emisión selectiva (línea azul) del centro  $\text{Yb}_1$  en BMF.

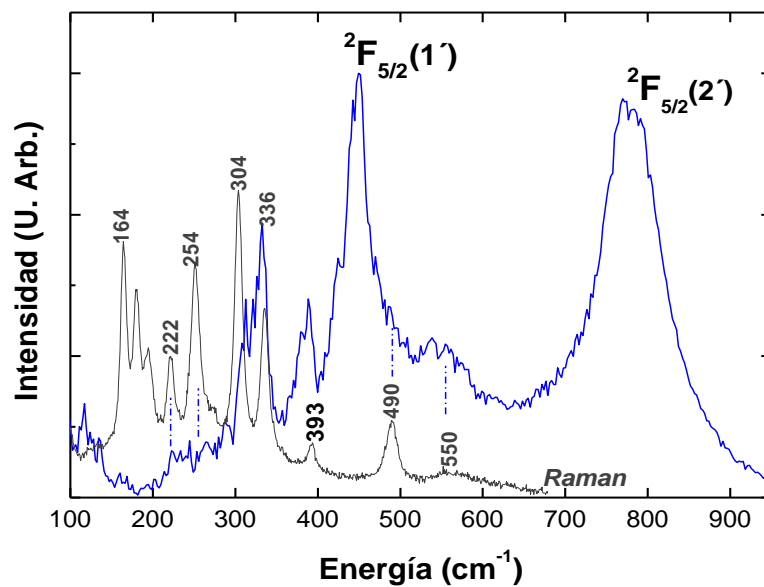


Figura 7. Comparación entre el espectro Raman del BMF y la excitación selectiva (línea azul) del centro  $\text{Yb}_1$  en BMF.

La Figura 6 muestra el espectro Raman, sin polarizar, medido en reflexión sobre la cara c del BMF, junto con la emisión selectiva a baja temperatura del centro  $\text{Yb}_I$ . En el eje de las abscisas de dicho espectro se ha representado la diferencia en energía entre la línea del fonón cero (transición  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ ) y los fotones emitidos. Los modos Raman activos se observan en el rango de energías de 100 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Como se puede observar en la región del espectro de emisión entre 100 y 400  $\text{cm}^{-1}$  un buen número de líneas coincide con modos Raman del BMF, excepto el pico localizado en 365  $\text{cm}^{-1}$  por lo que éste se podría asociar a la transición electrónica  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$ . Los otros dos subniveles Stark,  ${}^2F_{7/2}(2)$  y  ${}^2F_{7/2}(3)$ , identificados se han situado en 645  $\text{cm}^{-1}$  y 875  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, ya que no solapan con las vibraciones del cristal. Los picos señalados con asteriscos corresponden a líneas asociadas con el centro  $\text{Yb}_{II}$  que aparecen en este espectro debido al solape espectral entre los centros  $\text{Yb}_I$  e  $\text{Yb}_{II}$ .

La comparación análoga entre la excitación selectiva del centro  $\text{Yb}_I$  y el espectro Raman se muestra en la Figura 7.

En este caso el eje de las abscisas del espectro de excitación se ha representado la diferencia energética entre la transición  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$  y los fotones absorbidos correspondientes a las transiciones  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1', 2')$ . Discriminando los modos Raman a partir de la Figura 7 se pueden situar los subniveles  ${}^2F_{5/2}(1')$  y  ${}^2F_{5/2}(2')$  en 450  $\text{cm}^{-1}$  y 785  $\text{cm}^{-1}$  por encima del nivel  ${}^2F_{5/2}(0')$ , respectivamente.

De la misma manera se han comparado los espectros de emisión y excitación selectiva del centro  $\text{Yb}_{II}$  con el espectro de resonancia Raman.

En la Figura 8 se muestra la comparación entre el espectro de emisión selectiva del centro  $\text{Yb}_{II}$  y el espectro Raman. Al igual que en la Figura 6 en el eje de las abscisas se ha representado la diferencia energética entre la transición  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$  del  $\text{Yb}_{II}$ , que tiene lugar en 973.1 nm (10276  $\text{cm}^{-1}$ ) y los fotones emitidos en las transiciones  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1, 2, 3)$ , de esta manera se han podido situar los niveles  ${}^2F_{7/2}(1)$ ,  ${}^2F_{7/2}(2)$  y  ${}^2F_{7/2}(3)$  en 355  $\text{cm}^{-1}$ , 430  $\text{cm}^{-1}$  y 730  $\text{cm}^{-1}$ .



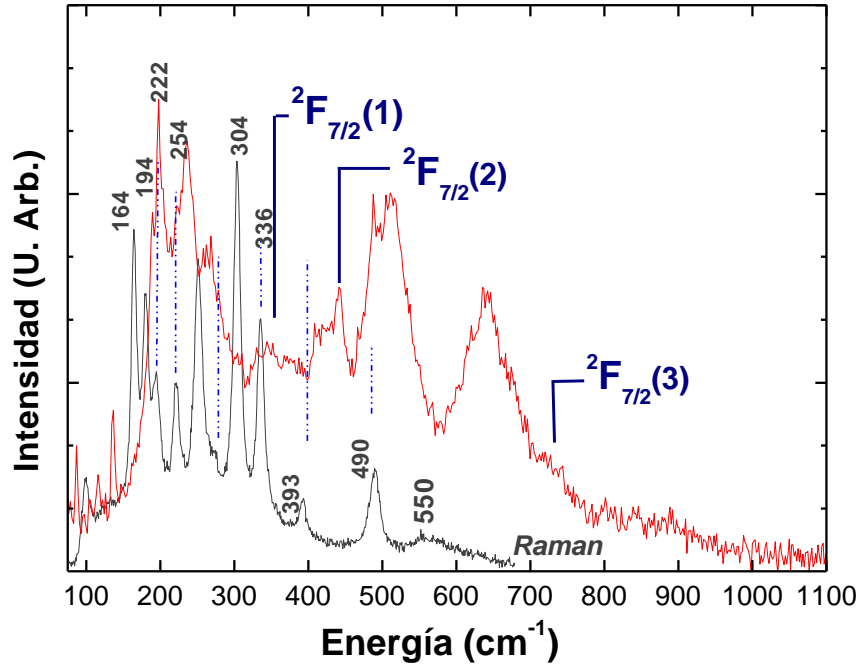


Figura 8.  
Comparación entre la emisión selectiva del centro  $\text{Yb}_{\text{II}}$  (línea azul) con el espectro Raman del BMF.

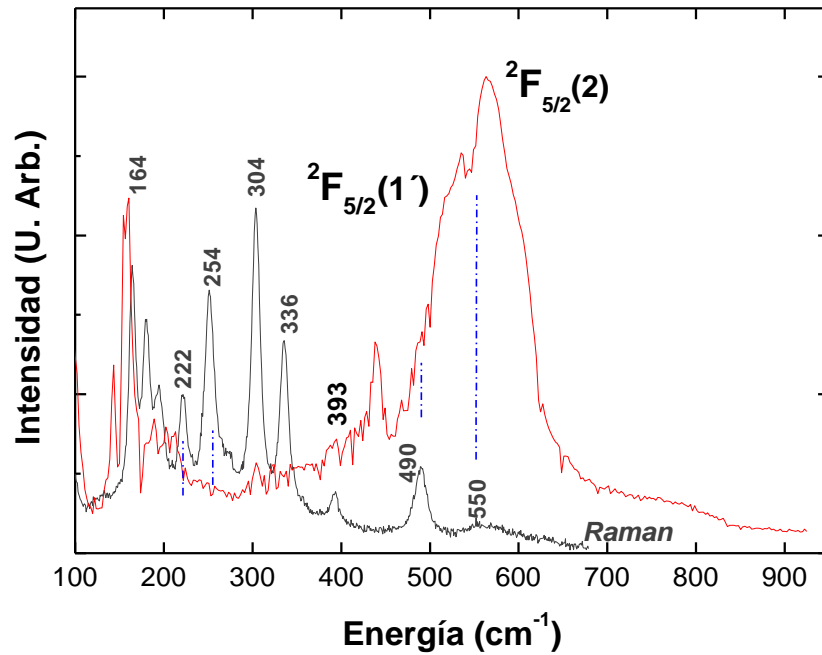


Figura 9.  
Comparación entre la excitación selectiva del centro  $\text{Yb}_{\text{II}}$  (línea azul) con el espectro Raman del BMF.

En la Figura 9 se muestra la comparación del espectro de excitación del centro  $\text{Yb}_{\text{II}}$  con el espectro Raman. De la misma manera que en las figuras anteriores, tras discriminar los modos Raman, se han situado los subniveles Stark  ${}^2F_{5/2}(1')$  y  ${}^2F_{5/2}(2')$  en  $451 \text{ cm}^{-1}$  y  $584 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los resultados de las medidas anteriores se muestran en la Figura 10 en la que se han representado los subniveles Stark de los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$ ,  $\text{Yb}_{\text{II}}$ . Los subniveles que se han asignado con cierta indeterminación se han representado mediante líneas discontinuas. La razón de la incertidumbre recae en el hecho de que en las mencionadas regiones energéticas existen numerosos modos Raman que dificultan la asignación definitiva.

Como se observa los desdoblamientos de campo cristalino obtenidos para los dos centros difieren notablemente: el desdoblamiento del nivel fundamental  ${}^2F_{7/2}$  para el centro  $\text{Yb}_{\text{I}}$  es de  $857 \text{ cm}^{-1}$  mientras que para el  $\text{Yb}_{\text{II}}$  es de  $730 \text{ cm}^{-1}$ .

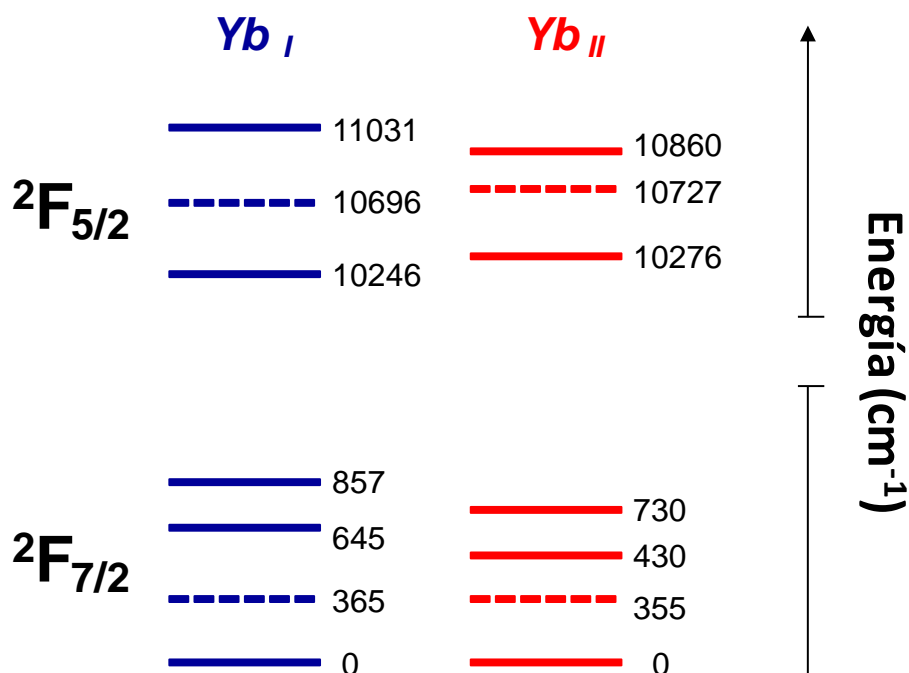


Figura 10. Esquema de niveles de los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$  e  $\text{Yb}_{\text{II}}$  en BMF.

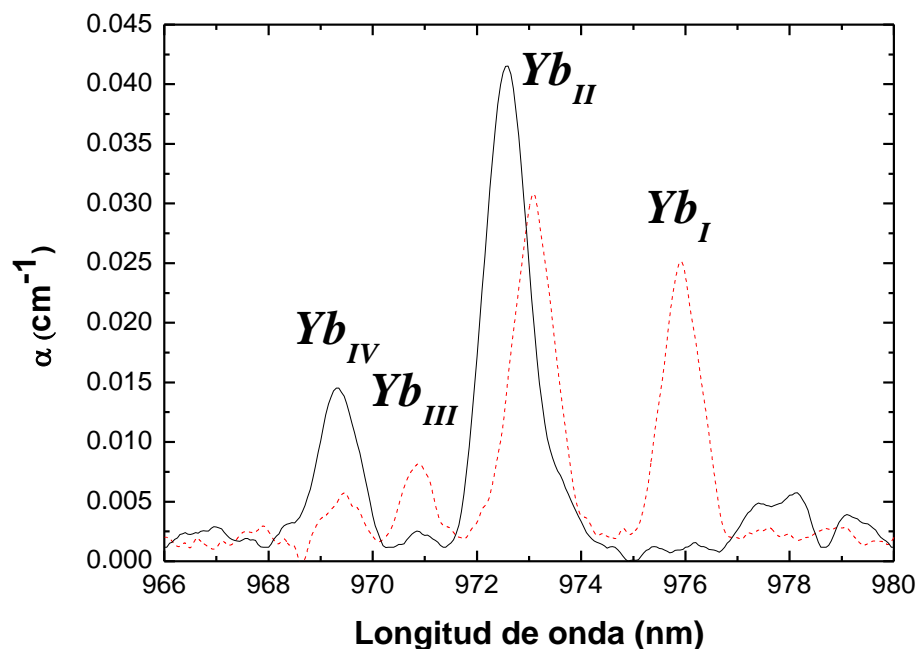
## 5.3.2 Propiedades del ion $\text{Yb}^{3+}$ en $\text{Na}^+$ : BMF

### 5.3.2.1 Absorción óptica

El codopaje del  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF con iones  $\text{Na}^+$  proporciona más información del comportamiento espectroscópico del sistema pues el  $\text{Na}^+$  actúa como compensador de carga cuando el  $\text{Yb}^{3+}$  sustituye a un catión divalente.

En la Figura 11 se representa el espectro de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF, obtenido en las mismas condiciones experimentales que las usadas para la muestra sin codopar. Se muestra la región correspondiente a la transición  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$ . Para facilitar la comparación con el caso de la matriz sin codopar se ha incluido también el espectro de la absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF en línea discontinua. Como se explica a continuación se observan varios efectos debidos a la incorporación del  $\text{Na}^+$ .

En primer lugar es conveniente destacar aquí que la incorporación de  $\text{Na}^+$  al cristal de BMF no afecta sustancialmente a la cantidad total de iones  $\text{Yb}^{3+}$  incorporados en dicha matriz, ya que el área total bajo el espectro de absorción permanece prácticamente constante. Este resultado contrasta con el obtenido en el caso de las muestras dopadas con  $\text{Nd}^{3+}$  en las que la incorporación de iones  $\text{Na}^+$  conlleva una reducción de la cantidad de iones  $\text{Nd}^{3+}$  en el cristal.



**Figura 11.**

Espectro de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  en  $\text{BMF}:\text{Na}^+$  a baja temperatura (10K) en la región correspondiente a la transición  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0')$  (línea continua). En línea discontinua se muestra el espectro de absorción del Yb en BMF a 10 K.

En segundo lugar, se produce una modificación de la distribución de centros. Como se observa en el espectro de absorción el codopaje con  $\text{Na}^+$  favorece la ocupación de los centros  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  en detrimento de los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$  e  $\text{Yb}_{\text{III}}$ . En particular llama la atención la completa desaparición de la línea asociada al centro  $\text{Yb}_{\text{I}}$ , el cual era mayoritario en el cristal sin codopar.

Por otra parte, las posiciones de las líneas no se modifican substancialmente aunque se observa un desplazamiento hacia energías menores del centro  $\text{Yb}_{\text{II}}$  (aproximadamente  $5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Esto es fundamentalmente debido a que el espectro del  $\text{Yb}_{\text{II}}$  es el resultado de la presencia de varios centros ópticos no equivalentes situados en entornos cristalinos muy similares, como se vio en la Figura 3.

De acuerdo con trabajos previos<sup>(1)</sup> el ion  $\text{Na}^+$  ocupa sitios de  $\text{Ba}^{2+}$  produciendo no sólo el efecto de compensador de carga esperable sino que también compite por los sitios disponibles en el cristal para el  $\text{Yb}^{3+}$ . Por otro lado la presencia del  $\text{Na}^+$  no afecta de forma substancial a los niveles de los centros  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$ , lo cual sugiere que el mecanismo de compensación de carga para esos centros es no local.

### 5.3.2.2 Luminiscencia a baja temperatura

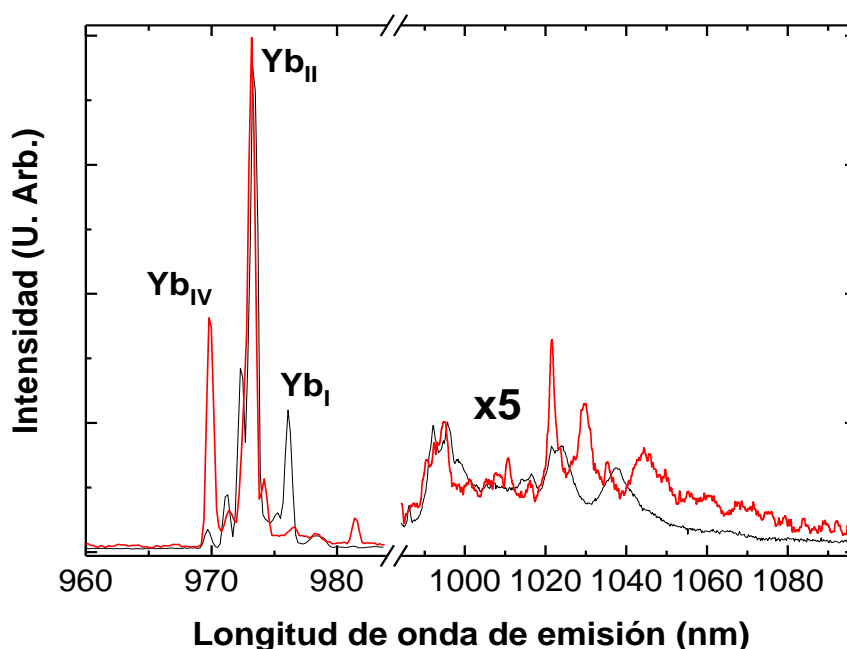


Figura 12. Espectro de emisión a baja temperatura (15K) de los sistemas  $\text{BMF}:\text{Yb}^{3+}$  (línea negra) y  $\text{BMF}:\text{Yb}^{3+}:\text{Na}^+$  (línea roja) excitados a 920 nm.

Los espectros de emisión de los dos sistemas  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF e  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF también se han comparado. Dicha comparación entre los espectros normalizados de emisión del  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF y el  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Na}^+$ : BMF se muestra en la Figura 12. La intensidad de la zona correspondiente a las transiciones  ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(1, 2, 3)$  se ha multiplicado por un factor 5. Los espectros fueron tomados en idénticas condiciones para los dos cristales bajo excitación en 920 nm. Las diferencias entre ambos son fácilmente observables en la transición  ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0')$  y concuerdan con lo observado en los espectros de absorción de la Figura 11. Es destacable la desaparición de la línea de emisión asociada al centro  $\text{Yb}_I$  en 976 nm para el cristal codopado con  $\text{Na}^+$ .

Las Figuras 13 (a), (b) y (c) muestran detalles de los experimentos de selección de sitio en la región de la emisión correspondiente a  ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ . Los experimentos se realizaron bajo excitación en las tres longitudes de onda resonantes con la transición  ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(2')$  de los centros  $\text{Yb}_I$ ,  $\text{Yb}_{II}$  e  $\text{Yb}_{IV}$  situadas en 910 nm, 915 nm y 920 nm respectivamente. En las tres figuras se observa que el centro  $\text{Yb}_I$  no contribuye al espectro de emisión. En la Figura 13 (c) se puede apreciar que el centro  $\text{Yb}_{III}$ , minoritario en el  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF ha reducido aún más su presencia en la matriz codopada.

El efecto del codopaje sobre el centro  $\text{Yb}_{II}$ , que incluye varios centros con comportamientos y energías similares, consiste en el desplazamiento hacia energías superiores antes mencionado.

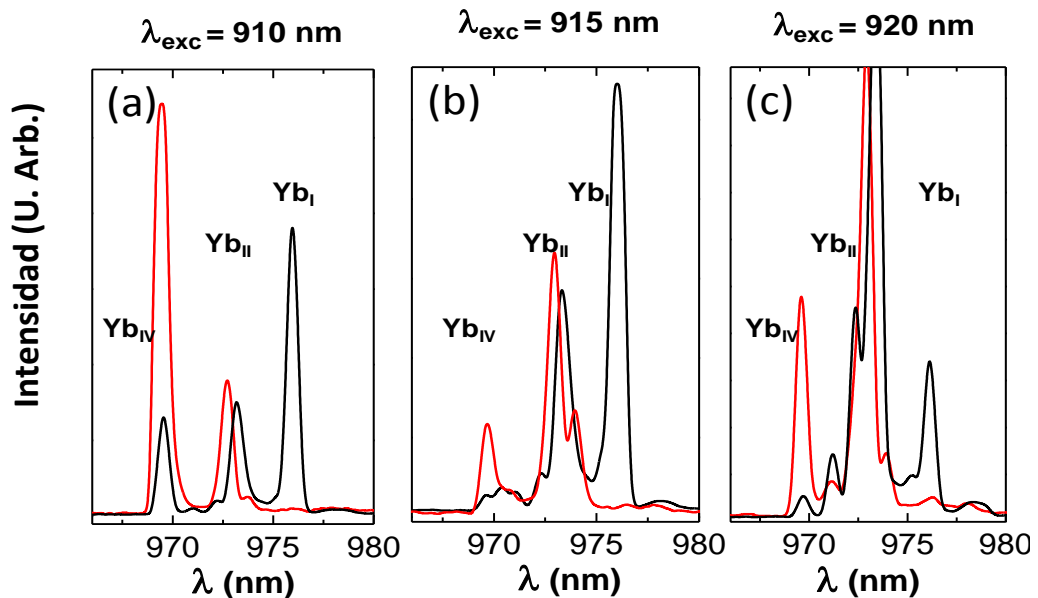


Figura 13. Espectros de emisión de los sistemas  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF (línea negra) y  $\text{Na}^+$ :  $\text{Yb}^{3+}$ : BMF (línea roja) obtenidos mediante excitación selectiva a 15 K, en el rango espectral correspondiente a la transición  ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0')$ .

A diferencia de lo que sucedía en el cristal sin codopar, el centro  $\text{Yb}_{IV}$  aparece ahora

como uno de los dos dominantes en el cristal  $\text{Yb}^{3+}:\text{Na}^+:\text{BMF}$ . Esto posibilita la determinación de su esquema de niveles del  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  que no fue posible en el caso de la muestra  $\text{BMF}:\text{Yb}^{3+}$ . La Figura 14 (a) muestra el espectro de excitación selectiva obtenido monitorizando la transición óptica  ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$  situada en 969.5 nm correspondiente al centro  $\text{Yb}_{\text{IV}}$ , permitiendo obtener las posiciones de los subniveles Stark  ${}^2\text{F}_{5/2}(1')$  y  ${}^2\text{F}_{5/2}(2')$  situados en 10834 y 11125  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. De la misma manera para obtener las posiciones de los subniveles  ${}^2\text{F}_{7/2}(1)$ ,  ${}^2\text{F}_{7/2}(2)$  y  ${}^2\text{F}_{7/2}(3)$  se realizó un espectro de emisión selectiva excitando en 969.5 nm, de esta manera se pueden obtener las posiciones de dichos subniveles situados en 520, 740 y 960  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

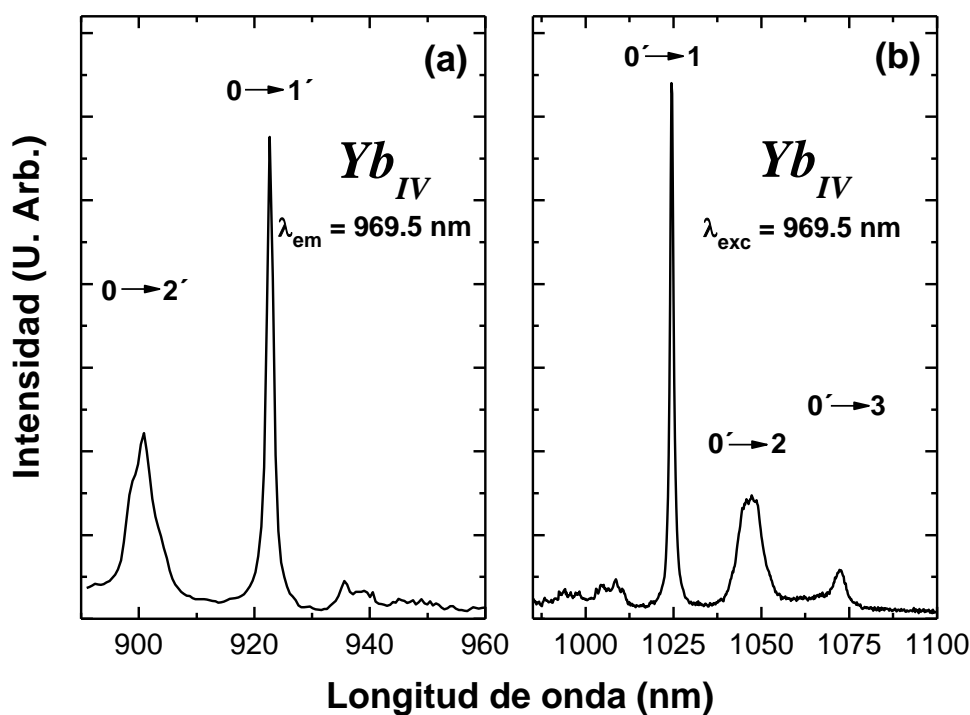


Figura 14.

Espectros a baja temperatura (15K) correspondientes al centro  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  del sistema  $\text{Na}^+:\text{Yb}^{3+}:\text{BMF}$ .

(a) Espectro de excitación selectiva. (b) Espectro de emisión selectiva.

Teniendo en cuenta los resultados de la absorción óptica, la espectroscopia de selección de sitio y su comportamiento con el espectro Raman, se ha obtenido el diagrama de energías correspondiente al centro  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  en BMF. Dicho diagrama se muestra en la Figura 15, donde se compara con los otros centros mayoritario  $\text{Yb}_{\text{I}}$  e  $\text{Yb}_{\text{II}}$ . El centro  $\text{Yb}_{\text{III}}$  es minoritario en ambos tipos de muestra por lo que no ha sido posible la determinación de su esquema de niveles. En la Figura 15 aparecen líneas discontinuas que señalan las posiciones energéticas cuya asignación no es definitiva debido al fuerte acoplamiento con los fonones.

Se puede observar que el desdoblamiento del estado fundamental difiere

bastante de centro a centro. El desdoblamiento total del estado fundamental  $^2F_{7/2}$  varía desde  $730 \text{ cm}^{-1}$  para el centro  $\text{Yb}_{\text{II}}$  hasta  $960 \text{ cm}^{-1}$  para el centro  $\text{Yb}_{\text{IV}}$ . Estos valores son bastante mayores que aquellos obtenidos para otros fluoruros dopados con  $\text{Yb}^{3+}$  que se sitúan entre los  $400$  y  $600 \text{ cm}^{-1(2)}$  aproximadamente.

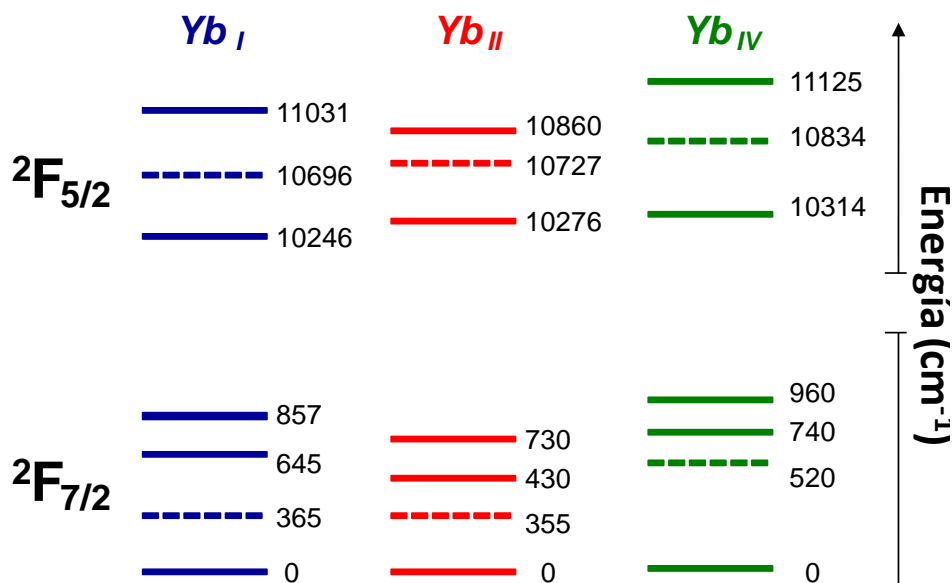


Figura 15.

Esquema de niveles de los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$ ,  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$

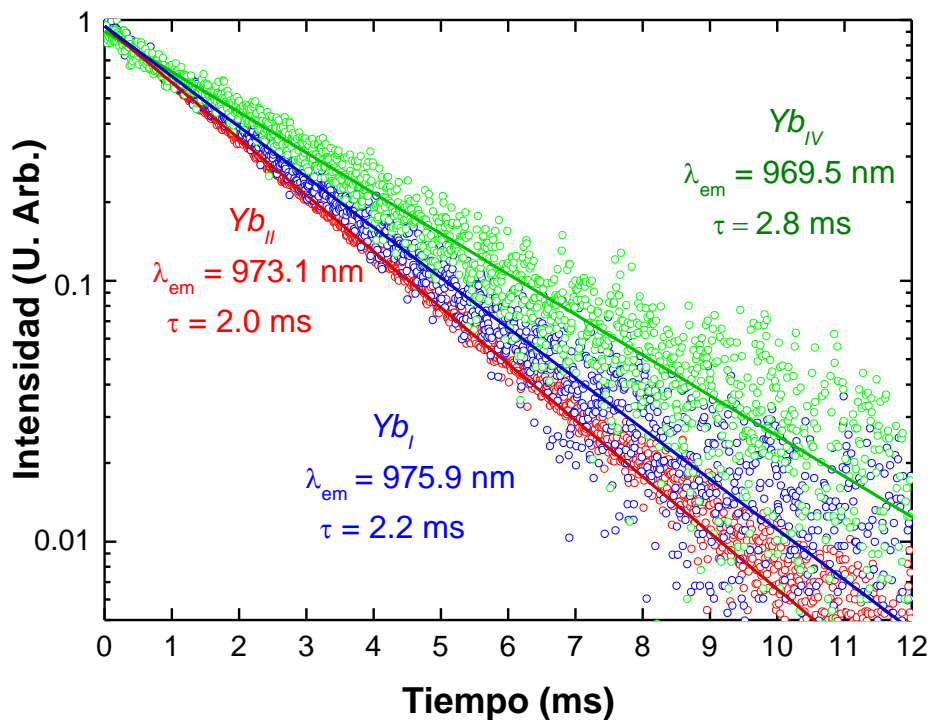
### 5.3.3 Decaimientos temporales de la luminiscencia

Con el fin de obtener una caracterización más completa se han estudiado las vidas medias del nivel  $^2F_{5/2}$  a baja temperatura para los tres centros mayoritarios:  $\text{Yb}_{\text{I}}$  (en el cristal sin codopar,  $\text{Yb}^{3+}$ :BMF) y los centros  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  (en ambos cristales,  $\text{Yb}^{3+}$ :BMF e  $\text{Yb}^{3+}$ : $\text{Na}^+$ :BMF). La vida media del centro  $\text{Yb}_{\text{III}}$  no se pudo obtener dada su baja intensidad de emisión. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 16. Para los tres centros se obtienen decaimientos temporales exponenciales, siendo sus respectivas vidas medias 2.2 ms, 2.0 ms y 2.8 ms para  $\text{Yb}_{\text{I}}$ ,  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$ . Aunque las vidas medias difieren entre los centros, todos ellos muestran valores comparables, como es de esperar para centros situados en entornos similares correspondientes al mismo sitio de red. Teniendo en cuenta que la relajación multifonónica es despreciable a bajas temperaturas y que la extremadamente pequeña concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  hace que no existan fenómenos de reabsorción de la radiación emitida ni de interacción entre iones, los valores obtenidos pueden ser considerados una buena aproximación al valor intrínseco de la vida media radiativa del nivel  $^4F_{5/2}$  para los distintos centros  $\text{Yb}^{3+}$ .

Con objeto de determinar las eficiencias cuánticas se obtuvieron los

decaimientos temporales a temperatura ambiente de los centros  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$ . Los ajustes a exponenciales simples dan como resultado valores de 1.7 y 2.6 ms respectivamente. La eficiencia cuántica obtenida para los dos centros  $\text{Yb}_{\text{II}}$  e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  es 0.88 y 0.93, indicando la escasa participación de canales no radiativos para el estado  $^2F_{5/2}$ , como corresponde a un fluoruro con un fonón efectivo de baja energía de  $550 \text{ cm}^{-1}$  para BMF. Los valores correspondientes a los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$  e  $\text{Yb}_{\text{III}}$  no pudieron ser obtenidos debido a que la emisión a temperatura ambiente es muy débil.

Los valores obtenidos de los decaimientos radiativos están en concordancia, para concentraciones similares, con otros reportados para el  $\text{Yb}^{3+}$  en diferentes monocristales de fluoruros, tales como el  $\text{CaF}_2$  o el  $\text{YLiF}_4$  <sup>(3)</sup>.



**Figura 16.** Decaimientos temporales medidos a baja temperatura (15K) de los centros  $\text{Yb}_{\text{I}}$  (línea azul),  $\text{Yb}_{\text{II}}$  (línea roja) e  $\text{Yb}_{\text{IV}}$  (línea verde) mediante excitación selectiva en  $\text{Yb}^{3+}$ :BMF (centro  $\text{Yb}_{\text{I}}$ ) y en la muestra codopada  $\text{Yb}^{3+}$ : $\text{Na}^+$ :BMF.



### 5.3.4 Comparación entre los sistemas $\text{Nd}^{3+}$ : BMF e $\text{Yb}^{3+}$ :BMF

Entre todas las tierras raras el  $\text{Yb}^{3+}$  ofrece un interés especial debido a su simple esquema de niveles. El gran desdoblamiento que presentan sus estados permite utilizarlo como ión láser. Además es posible acoplar de manera efectiva la luz de bombeo en el medio de ganancia mediante diodos láser de InGaAs pudiendo así obtener sistemas láser de alta potencia gracias a la proximidad energética entre la emisión láser del diodo y la separación de los niveles del  $\text{Yb}^{3+}$ . De hecho el  $\text{Yb}^{3+}$  es el ion que presenta la mayor eficiencia cuántica conocida hasta el momento. Otra ventaja adicional es la ausencia de niveles superiores al  $^2F_{5/2}$  a diferencia de lo que sucede en otras tierras raras, evitando procesos de up-conversion y absorción por estados excitados.

A pesar de lo dicho anteriormente dado el alto número de electrones 4f en  $\text{Yb}^{3+}$ , este ion se acopla de manera muy efectiva con la red cristalina en la que esté situado. Debido a este acoplo con los fonones de la red, como se ha visto en los apartados anteriores, es difícil determinar de manera unívoca la posiciones energéticas de los subniveles Stark.

Auzel <sup>(4)</sup> mostró que mediante la teoría de Campo Cristalino es posible encontrar una relación lineal entre el número de electrones en la capa f y el desdoblamiento del nivel fundamental para distintos iones en la misma matriz cristalina.

La relación encontrada por Auzel es especialmente útil en el caso del Yterbio, puesto que, por un lado en entornos de baja simetría no es posible determinar de manera precisa los parámetros experimentales de Campo Cristalino  $B_q^k$ , y por otro el bajo número de niveles de energía del ion  $\text{Yb}^{3+}$  imposibilita la obtención del ajuste adecuado para obtener dichos parámetros.

En particular se puede demostrar que el desdoblamiento total del nivel fundamental del  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J=7/2$ ) en una matriz dada es proporcional al desdoblamiento del nivel fundamental del  $\text{Nd}^{3+}$  ( $J=9/2$ ), en esa misma matriz.

Dada la complejidad del tópico aquí solo se reproducen las expresiones más importantes para poder entender dicha proporcionalidad:

El desdoblamiento máximo  $\Delta E(J)$ , para una tierra rara en una matriz cristalina, independientemente de la simetría del sitio que ocupe viene dada por

$$\Delta E(J) = K^{1/2} [\prod_{k=2,4,6} |\langle J|C^k|J\rangle|]^{1/3} N_v \quad (1)$$

Donde  $K$  depende de la ruptura de la degeneración efectiva debida al entorno cristalino y  $\prod_{k=2,4,6} | \langle J | C^k | J \rangle |$  son los elementos de matriz previamente calculados por Carnall<sup>(5)</sup>.  $N_v$  es el parámetro escalar de campo cristalino definido por:

$$N_v = \left[ \sum_{k,q} (B_q^k) \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) \right]^{1/2} \quad (2)$$

Donde  $B_q^k$  son los parámetros de campo cristalino, conocidos para varios iones en diversas matrices.

La determinación del parámetro escalar de campo cristalino para el ion  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $N_v(4f^{13})$ , no es posible dadas las dificultades arriba mencionadas para obtener los parámetros  $B_q^k$  para este ion. Sin embargo es posible derivar este valor a partir de la expresión lineal que relaciona el parámetro escalar para la configuración general  $4f^N, N_v(4f^N)$ , con  $N_v(4f^3)$ <sup>(4)</sup>:

$$N_v(4f^N) = N_v(4f^3) - 0.034(N - 3)N_v(4f^3) \quad (3)$$

Para el caso concreto del ion  $\text{Yb}^{3+}$  y usando los parámetros  $B_q^k$  dados en la literatura por Morrison<sup>(6)</sup> y Becker<sup>(7)</sup> obtenemos:

$$N_v(4f^{13}) = 0.66N_v(4f^3) \quad (4)$$

Por otra parte utilizando los parámetros  $B_q^k$  dados por Carnall<sup>(5)</sup> y Hufner<sup>(8)</sup>, la pendiente en la expresión (3) para  $N_v(4f^N)$  se puede ajustar también al valor:

$$N_v(4f^{13}) = 0.88N_v(4f^3) \quad (5)$$

A partir de las expresiones anteriores es posible obtener finalmente la relación lineal entre  $\Delta E(7/2)$  y  $\Delta E(9/2)$  como:

$$\Delta E(7/2) = 1.1\Delta E(9/2) \quad (6)$$

$$\Delta E(7/2) = 1.46\Delta E(9/2) \quad (7)$$

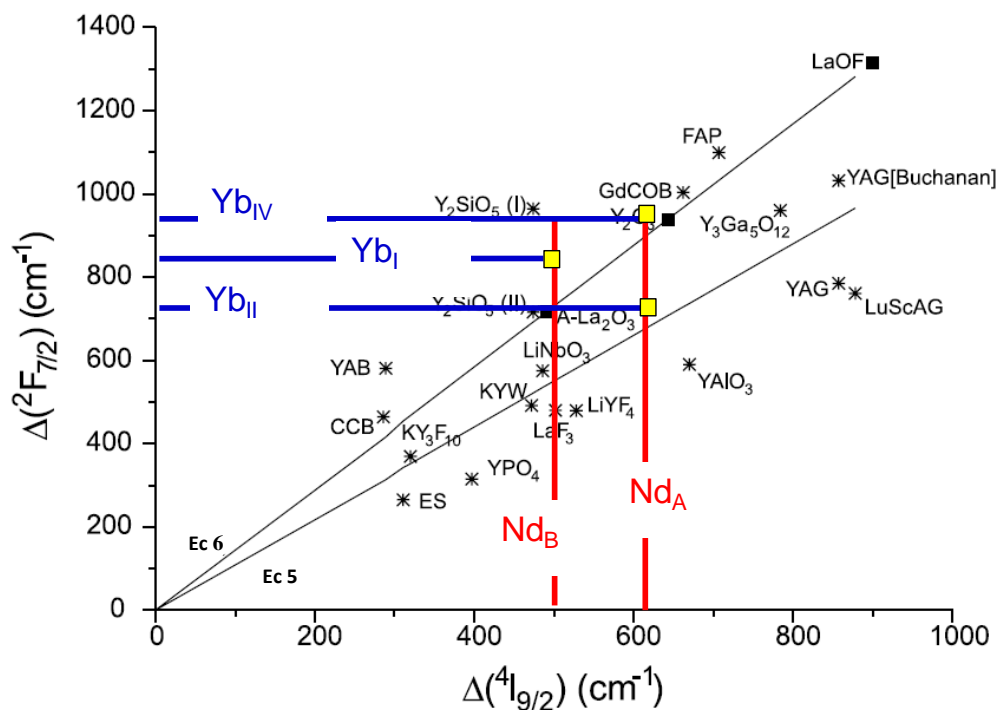
Donde la expresión (6) se ha obtenido a partir del ajuste (4) mientras que para (7) se ha usado el ajuste (5).

En la Figura 16 se presenta una gráfica en la que se ha situado para diferentes cristales el desdoblamiento del estado fundamental  $^2F_{7/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  como función del desdoblamiento del estado fundamental  $^4I_{9/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$  en la misma matriz cristalina.

Así mismo se han representado las regresiones lineales correspondientes a las expresiones (4) y (5). En dicha gráfica se representan tanto datos experimentales procedentes de la literatura (asteriscos) como datos teóricos (cuadrados negros).

En esta tesis se han determinado los desdoblamientos del estado  ${}^2F_{7/2}$  del ion  $\text{Yb}^{3+}$  para los diferentes centros observados en BMF, así como los correspondientes al estado  ${}^4F_{9/2}$  de los dos centros del  $\text{Nd}^{3+}$  en este cristal. Dichos datos se han representado sobre la Figura 16 mediante cuadrados claros. Se propone por tanto una correlación entre los distintos centros mayoritarios de  $\text{Yb}^{3+}$  (I, II y IV) y los centros de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}_A$  y  $\text{Nd}_B$ .

Como puede observarse los valores obtenidos, ajustan bastante bien a la predicción hecha por Auzel lo que indica que los campos cristalinos de ambos iones pueden estar relacionados con sitios de la red cristalina similares. En particular, los centros de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_{II}$  o  $\text{Yb}_{IV}$  se pueden relacionar con entornos similares al que ocupa el centro  $\text{Nd}_A$ . Tanto los centros  $\text{Yb}_{II}$  e  $\text{Yb}_{IV}$  como el centro  $\text{Nd}_A$  son centros mayoritarios que además permanecen tras la incorporación del compensador de carga  $\text{Na}^+$  en la red.



**Figura 1**  
Desdoblamiento máximo del nivel  ${}^2F_{7/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  en distintas matrices versus el desdoblamiento máximo del nivel  ${}^4I_{9/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$  en las mismas matrices.

Por otra parte el  $\text{Nd}_B$  y el  $\text{Yb}_I$  podrían correlacionarse con el mismo sitio de red. Además su comportamiento es similar puesto que tras el codopaje, los sitios reducen su ocupación como resultado de la compensación de carga. Tanto el  $\text{Nd}_B$  como el  $\text{Yb}_I$  se han asociado con sitios de Bario distorsionados por compensadores de carga intrínsecos que desaparecen tras la incorporación de iones  $\text{Na}^+$ .

Dado que los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  se sitúan en sitios catiónicos de  $\text{Ba}^{2+}$  se propone, a la vista de los resultados anteriores, una ocupación en entorno similar para los iones  $\text{Yb}^{3+}$ , es decir también un sitio de  $\text{Ba}^{2+}$ . Esto viene apoyado, no solamente por la correlación anterior, sino también por las diferencias en los radios cristalinos. Parece poco probable que el  $\text{Yb}^{3+}$  se sitúe dentro de los octaedros de magnesio, puesto que su radio cristalino es 100.8 pm <sup>(6)</sup>, mientras que el del  $\text{Mg}^{2+}$  es 86 pm. Los cuatro centros encontrados para el  $\text{Yb}^{3+}$  podrían relacionarse con las cuatro distancias  $\text{Ba}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  <sup>(10)</sup> que presenta la estructura cristalina del BMF, las cuales podrían dar lugar a direcciones distintas a lo largo de las cuales se sitúen los diferentes compensadores de carga. La realización de experimentos adicionales, tales como resonancia paramagnética electrónica a baja temperatura podrían confirmar y establecer un modelo definitivo para la estructura de multicentros del  $\text{Yb}^{3+}$  en BMF.

## Conclusiones

Se ha estudiado y caracterizado la incorporación de iones activos  $\text{Yb}^{3+}$  en el BMF mediante experimentos de espectroscopia de resolución de sitio, absorción y excitación, a 10 K y a temperatura ambiente. Dichas medidas han revelado la existencia de 4 sitios mayoritarios de  $\text{Yb}^{3+}$  para la matriz sin codopar. La estructura vibrónica de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  se ha analizado y se han hallado las posiciones energéticas de los subniveles Stark. El efecto del codopaje con  $\text{Na}^+$  también se ha analizado resultando en la desaparición de dos centros. Además se ha medido la eficiencia cuántica para dos centros obteniendo valores próximos a 90%.

## Bibliografía

1. *Optical and structural studies on  $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}^{3+}$  crystals.* **N. Kodama, T. Hoshino, M. Yamaga, N. Ishizawa, K. Shimamura, T. Fukuda.** Journal of Crystal Growth. 2001. 229, págs. 492-496.
2. *Evaluation of absorption and emission properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped crystals for laser applications.* **Laura D. DeLoach, Stephupkeen A. Payne, L. L. Chase, Larry K. Smith, Wayne L. Knaw and William F. Krupke.** 4, 1993, IEEE Journal of Quantum Electronics , Vol. 29.
3. *Spectroscopic properties and quenching processes of  $\text{Yb}^{3+}$  in Fluoride single crystals for laser applications.* **A. Bensalah, M. Ito, Y. Guyot, C. Goutaudier, A. Jouini, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon.** Journal of Luminiscence. 2007. 122-123, págs. 444-446.
4. *A relationship for crystal field strength along the lanthanide series; application to the prediction of the ( ${}^2F_{7/2}$ )  $\text{Yb}^{3+}$  maximum splitting.* **F. Auzel.** 2002, Vol. 19, págs. 89-94.
5. *Energy level structure and transition probabilities of trivalent Lanthanide in  $\text{LaF}_3$ .* **W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite.** [ed.] Argonne National Lab. Argonne IL 4493, USA : s.n., 1977.
6. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth.* s.l. **C.A. Morrison, R.P. Leavitt.**: North Holland, Amsterdam, 1982. pág. 461. Vol. 5.
7. *Crystal field analysis of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{YPO}_4$  and  $\text{LuPO}_4$ .* **P.C. Becker, T. Hayhurst, G. Shalimoff, J.G. Conway, N. Edelstein.** 81, 1984, J. Chem Phys., págs. 2872-2878.
8. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds.* **Hüfner, S.** s.l.: Academic Press, New York, 1978. pág. 64.
9. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.* **R.D.Shannon.** 1976, Acta Cryst. , Vol. A32, págs. 751-768.
10.  *$\text{BaMgF}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ : New examples for Structural Relationships between Hydrides and Fluorides.* **Gingl, F.** 623, 1997, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, págs. 705-709.



**Capítulo 6:**  
**Estructuración de BaMgF<sub>4</sub> mediante Electron Beam**  
**Writing**





# Estructuración de BaMgF<sub>4</sub> mediante Electron Beam Writing.

En este capítulo se muestra la posibilidad de estructuración del BaMgF<sub>4</sub> (BMF) mediante escritura directa con haz de electrones, EBW.

## 6.1 Introducción

Los monocristales ferroeléctricos transparentes presentan gran importancia tanto en Fotónica como en microelectrónica debido a sus propiedades electroópticas, piezoeléctricas y no lineales, en general, útiles para la fabricación de dispositivos láseres, filtros, moduladores electroópticos, acusto ópticos o dispositivos de generación y conversión de frecuencias entre otros <sup>(1)</sup>. El LiNbO<sub>3</sub> y LiTaO<sub>3</sub> se han usado tradicionalmente para el desarrollo de este tipo de dispositivos. Debido a que dejan de ser transparentes en 330nm y 280nm respectivamente, es necesario estudiar otro tipo de materiales que presenten rangos de transparencia mayores para la generación de luz coherente en el rango ultravioleta <sup>(2)</sup>.

La inversión de dominios mediante EBW es una técnica que permite la estructuración de materiales a escala micro y submicrométrica. Se ha aplicado en varios materiales, pero en el momento de la realización de éste trabajo nunca antes se había aplicado al sistema BMF. La obtención de materiales estructurados mediante ingeniería de dominios ferroeléctricos para la generación de luz coherente mediante fenómenos no lineales de conversión de frecuencia presenta gran interés en el campo de la Fotónica, pues permite la realización de dispositivos compactos multifrecuencia y multidireccionales. El BMF, a pesar de poseer un valor reducido de la polarización espontánea ( $\sim 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ofrecería como material conversor una posible alternativa a los actuales láseres de ArF (193nm) y KrF (248 nm) debido a la alta fluencia que soporta y a que es transparente a partir de los 125nm <sup>(1)</sup>.

## 6.2 Microingeniería de dominios

Existen varias técnicas que se aplican con éxito para crear estructuras de dominios alternos en materiales ferroeléctricos <sup>(3)</sup>. Aquí se ha usado EBW debido a la posibilidad de obtener patrones bidimensionales con figuras de tamaño micrométrico sin necesidad de usar máscara.

La inversión de dominios mediante la técnica de EBW aprovecha la capacidad del microscopio electrónico de barrido de enviar electrones focalizados sobre un punto creando una región de carga atrapada en la superficie de la muestra ferroeléctrica. Este versátil instrumento es capaz de focalizar el haz con un tamaño mínimo de 25-40 nm de diámetro. Esta carga puede generar un campo eléctrico lo suficientemente intenso como para provocar la inversión de la polarización espontánea en la región que se encuentra bajo la influencia de dicha carga.

Cuando el haz primario interactúa con la muestra, los electrones pierden energía mediante choques aleatorios dentro de un volumen de la muestra con forma de lágrima conocido como el volumen de interacción, el cual se extiende desde 100 nm hasta 5  $\mu$ m dentro de la muestra. El tamaño del volumen de interacción depende de la energía con la que el electrón llega a la superficie, el número atómico la densidad de la muestra y las propiedades del material.

Los parámetros relevantes a la hora de producir patrones de dominios ferroeléctricos son el potencial de aceleración de los electrones, la dosis electrónica depositada y el tamaño del dominio a invertir.

Es importante que las muestras a estructurar estén pulidas y presenten caras plano paralelas puesto que desniveles en la superficie afectan a la focalización del haz. Además si la muestra presenta irregularidades pueden aparecer canales de drenaje de carga que afecten al diseño del patrón.

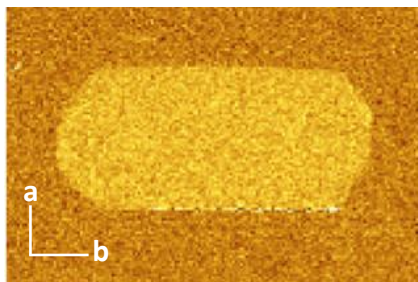
Otro parámetro importante es la dosis electrónica y el ritmo al cual se deposita la carga (que depende de la corriente del haz). Hay que encontrar un compromiso para evitar que los dominios se propaguen más allá de las zonas irradiadas, el flujo de carga ha de ser lo suficientemente rápido como para evitar propagación del dominio o re-inversión de la polarización ("backswitching") <sup>(3)</sup>.

## Dominios ferroeléctricos en BaMgF<sub>4</sub>

La formación y cinética de los dominios ferroeléctricos está gobernada por la estructura atómica del material, su interacción con las paredes de dominio e imperfecciones del material. Durante el proceso de inversión, la polarización espontánea cambia de  $P_s$  a  $-P_s$ . Como consecuencia, se produce la nucleación de una semilla de dominio invertido que crece hacia la superficie opuesta.

En el caso del BMF, estudios previos <sup>(4)</sup> han demostrado que los dominios ferroeléctricos observados sobre la superficie C del cristal tienen forma hexagonal, con dos lados de los hexágonos paralelos al eje **b**. En el plano **ab** los dominios tienden a alargarse a lo largo de **b**.

En la Figura 1 se muestra la imagen PFM de un dominio revelado mediante ataque químico, que se observó en un cristal después del proceso de crecimiento. Estos dominios han aparecido de forma espontánea en el cristal durante el proceso de crecimiento. Como se observa el hexágono tiene dos lados paralelos al eje Y (eje **b**).



**Figura 1.**  
*Dominio ferroeléctrico hexagonal en BMF alargado a lo largo del eje **b**.*  
*Figura tomada de la referencia 4.*

La relación de crecimiento de los dominios en las direcciones cristalográficas es consistente con la relación entre las dimensiones de los ejes cristalográficos.

### 6.3 Experimental

Los cristales de BMF usados para las pruebas de inversión ferroeléctrica mediante EBW fueron crecidos en el NIMS, sin ningún tipo de dopaje. El grosor de las muestras preparadas era de 1mm. La cara c+ se metalizó con una capa de aluminio de 200nm de grosor. Los patrones se irradiaron en regiones con un área de 500 $\mu\text{m}^2$ . El potencial de aceleración utilizado fue de 10KV y las dosis empleadas variaron entre 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y 175  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Las muestras se irradiaron sobre la superficie c- con un

microscopio SEM, Philips XL30 SFEQ, controlado mediante el software ELPHY QUANTUM<sup>(6)</sup>.

Tras el proceso de irradiación se realizó un primer ataque químico con HCl a temperatura ambiente con objeto de revelar los dominios invertidos.

### 6.3.1 Estabilidad y coalescencia de los dominios ferroeléctricos en BMF

A continuación se muestra una selección de los resultados obtenidos tras irradiar regiones en las que se ha variado la dosis electrónica depositada. El potencial de aceleración usado en todos los casos fue de 10KV. Las imágenes tras el revelado mediante ataque químico se tomaron con un microscopio Olympus BX51P con un dispositivo DIC Nomarski acoplado.

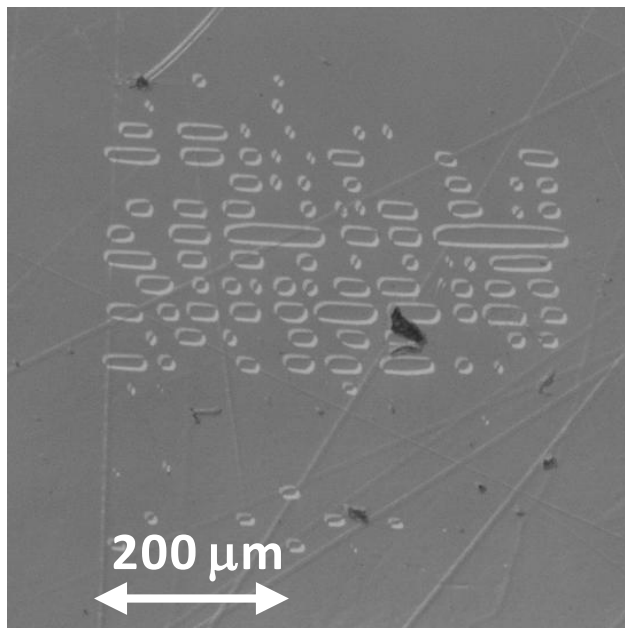
Los patrones mostrados estaban formados por arreglos bidimensionales de motivos rectangulares de dimensiones 5.2x13.6  $\mu\text{m}^2$  y periodos  $\Lambda_{a,b}$  de 27 y 10.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Las micrografías fueron tomadas 30 días después de la irradiación de la muestra. El cristal se sometió a un proceso mecánico de pulido con discos de lija y mediante una disolución coloidal de sílice sobre un disco de paño. El revelado de los dominios se realizó mediante ataque químico selectivo usando HCl a alta temperatura.

En la Figura 2 se muestra la micrografía óptica de un patrón realizado usando una dosis electrónica de 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

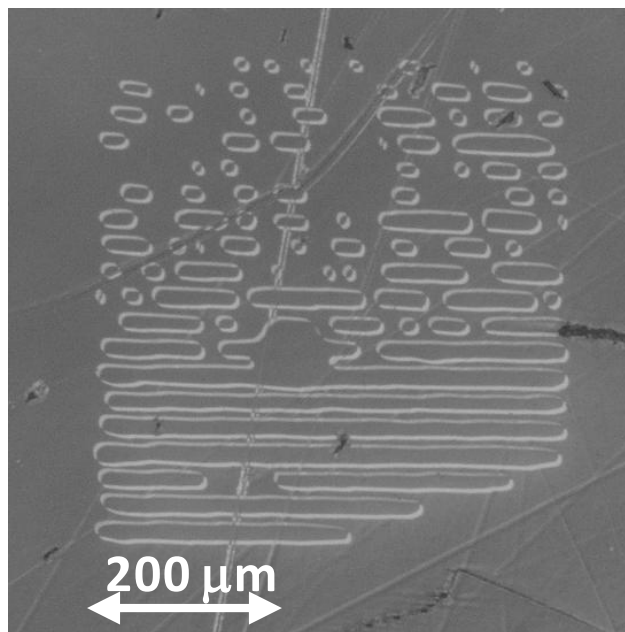
Como se puede apreciar en la Figura 2 la regularidad obtenida en las regiones irradiadas es siempre superior en la dirección del eje **a** mientras que en la dirección del eje **b** se produce coalescencia entre los motivos debido a la mayor velocidad de crecimiento de dominios en dicha dirección.

El efecto producido al aumentar la dosis electrónica se puede observar en la Figura 3 en la se ha usado una dosis mayor que en el caso anterior, de 125  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . El efecto principal del aumento de la dosis electrónica es el aumento de la coalescencia en la dirección **b**, mientras que en la dirección **a** sólo se observa un ligero aumento en la longitud de los motivos producidos.

## Capítulo 6: Estructuración de BaMgF<sub>4</sub> mediante EBW



**Figura 2.**  
Imagen óptica de un patrón de dominios realizado en BMF con una dosis de 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



**Figura 3.**  
Patrón de dominios realizados en BMF usando una dosis electrónica de 125  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

La Figura 4 muestra la posibilidad de fabricar dispositivos periódicamente polarizados en BMF aprovechando la coalescencia de las regiones invertidas en la

dirección **b**. El área irradiada fue de 500  $\mu\text{m}^2$  y se usó una dosis de 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . El patrón resultante consta de regiones invertidas con valores promedio de 20  $\mu\text{m}$  de ancho separadas 6  $\mu\text{m}$  con una longitud de 500  $\mu\text{m}$ . El periodo medio de la estructura es de 26  $\mu\text{m}$ , apropiado para obtener radiación coherente en la región visible e infrarroja del espectro. Los motivos más pequeños observados en el transcurso de este trabajo se sitúan entre las 4  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ , aunque de momento no se ha logrado un arreglo ordenado de dominios ferroeléctricos de esas dimensiones mediante esta técnica. Estas dimensiones son próximas a las mínimas conseguidas mediante fotolitografía con máscara y posterior Poling ( $\sim 3\text{-}5$   $\mu\text{m}$ ). La técnica de EBW promete tras la optimización del proceso de inversión a través del ajuste de varios parámetros experimentales como por ejemplo la dosis electrónica o el voltaje de aceleración mejorar los límites actuales de la fotolitografía.

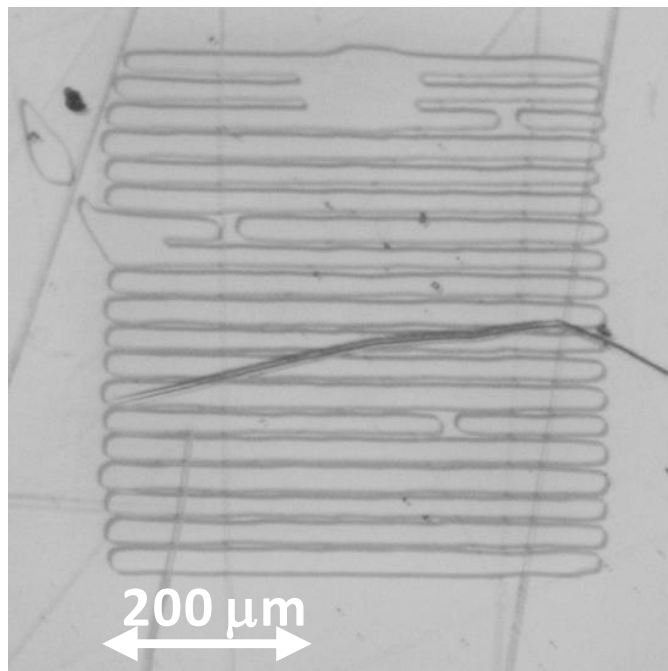
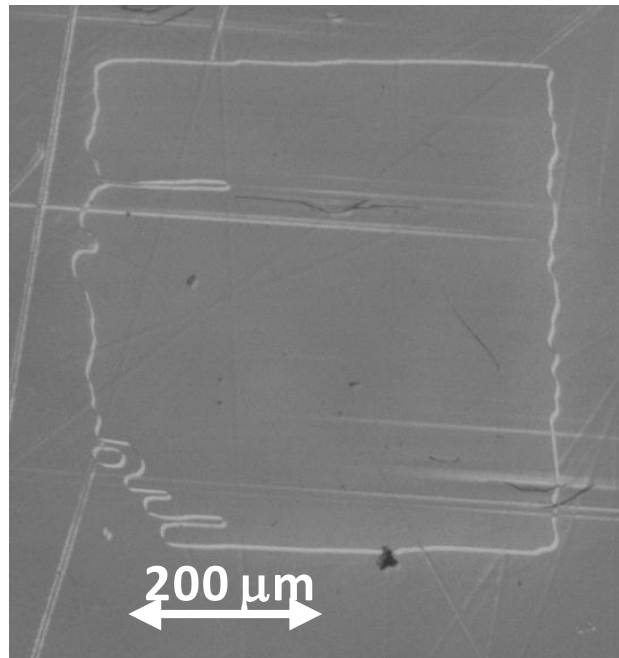


Figura 4.

Patrón de dominios realizados en BMF usando una dosis electrónica de 125  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

El patrón realizado usando 175  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  se muestra en la Figura 5. En este caso se ha producido una inversión casi completa de la región irradiada.



**Figura 5.**  
Imagen óptica de la cara c+ del BMF donde se muestra la inversión completa de la región irradiada.

## Conclusiones

Se ha demostrado que es posible estructurar el BMF mediante EBW para crear arreglos de dominios ferroeléctricos en una y dos dimensiones. Las regiones invertidas se extienden preferentemente a lo largo del eje **b**, mostrando una dependencia considerablemente inferior con la dosis electrónica en la dirección **a**. La posibilidad de estructurar el BMF mediante escritura con haz de electrones permite vislumbrar la creación de patrones de dominios ferroeléctricos de dimensiones inferiores a las que se consiguen mediante otras técnicas (Poling) en áreas grandes (2mm<sup>2</sup>).

## Bibliografía

1. *Birefringent and quasi phase-matching with BaMgF<sub>4</sub> for vacuum- UV/UV and mid-IR all solid-state lasers.* **Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Keiji Sumiya and Hiroyuki Ishibashi.** 15, 2009, Optics Express, Vol. 17, pág. 12362.

2. *Isolated Domain Structure and Its Polar–Surface Asymmetry of Ferroelectric BaMgF<sub>4</sub> Single Crystals.* **Huarong Zeng, Kiyoshi Shimamura, Chinna Venkadasamy Kannan, Encarnación G. Villora, Shunji Takekawa and Kenji Kitamura.** 9A, 2006, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, págs. 6996-7001.

3. *Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications.* **Dongbo Li and Dawn A. Bonnell.** 38, 2008, Annual Review of Materials Research, págs. 351-368.

4. *Ferroelectric domain phenomena and growth kinetics of BaMgF<sub>4</sub> single crystal by piezoresponse force microscopy.* **Huarong Zeng, Kiyoshi Shimamura, Encarnación G. Villora, Shunji Takekawa and Kenji Kitamura.** T129, 2007, Physica Scripta, págs. 108-111.

5. ELPHY QUANTUM. 2000. Raith GmbH, Hauert 18.



## **Capítulo 7:**

**Heteroestructuras luminiscentes basadas en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.**



## Heteroestructuras luminiscentes basadas en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

En este capítulo usaremos la ingeniería de dominios ferroeléctricos a escala micrométrica mediante la “escritura con haz de electrones” (electron beam writing, EBW) <sup>(1)-(4)</sup> con objeto de fabricar dispositivos multicolor que se caracterizan por el control espacial de iones trivalentes de tierras raras ( $RE^{3+}$ ). En particular se muestra cómo a partir de un arreglo bidimensional de dominios ferroeléctricos es posible controlar espectral y espacialmente la emisión de las  $RE^{3+}$ . Los iones luminiscentes escogidos han sido el  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y el  $Er^{3+}$  debido a sus excelentes propiedades como iones láser. Además el  $Yb^{3+}$  presenta alta eficiencia en procesos de transferencia de energía con el  $Er^{3+}$  <sup>(5),(6)</sup> lo cual podría incrementar la multifuncionalidad del sistema.

El dispositivo consiste en un patrón bidimensional de cavidades huecas micrométricas realizado en  $Nd^{3+}$ : MgO: LiNbO<sub>3</sub> o en  $Yb^{3+}$ : LiNbO<sub>3</sub> en el que se han incorporados nanocristales de  $Er^{3+}$ : CaTiO<sub>3</sub>. El sistema se ha caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X en incidencia rasante y ópticamente mediante espectroscopia de fluorescencia y Raman confocal. Los resultados obtenidos muestran la viabilidad de fabricar arreglos luminiscentes ordenados a escala micrométrica con capacidad para emitir en diferentes regiones del espectro, visible e infrarrojo. Por último tras realizar un tratamiento térmico, necesario para consolidar las nanopartículas en las microcavidades, se muestra la posibilidad de fabricar heteroestructuras micrométricas con simetría anular debido a la aparición de un nuevo compuesto, identificado como CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> que se origina en la interfase CaTiO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> a altas temperaturas.

### 7.1 Introducción

El desarrollo de sistemas compactos capaces de controlar la emisión de luz mediante estructuras ordenadas en varias dimensiones es uno de los retos de mayor importancia en el campo de la Fotónica.

Las aplicaciones de este tipo de dispositivos cubren un amplio y dispar rango en multitud de campos que van desde las fibras fotónicas nanoestructuradas hasta la realización de emisores que amplifican la luz mediante el acoplo con plasmones superficiales <sup>(7)</sup>.

En particular, se han utilizado sustratos ferroeléctricos activados con iones láser ( $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ) a los que, tras un proceso de microestructuración, se han

incorporado nanopartículas fluorescentes de alto índice de refracción activadas con iones  $\text{Er}^{3+}$ . Tras evaluar las heteroestructuras fabricadas como sistemas emisores de luz en un amplio rango espectral se demuestra la posibilidad de fabricar dispositivos de emisión multicolor ordenados en arreglos bidimensionales con diseños y geometrías innovadoras.

Como sustrato se ha escogido el  $\text{LiNbO}_3$  (LNB) activado con iones  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  debido a las excelentes propiedades que presenta como matriz láser, a sus altos coeficientes acusto-ópticos, electro-ópticos y piezoeléctricos <sup>(8)</sup>, a la demostrada capacidad de generar procesos no lineales de conversión de frecuencias, y a su extendido uso en dispositivos fotónicos tales como guías de onda bidimensionales etc.

El material escogido para rellenar las microcavidades fue el  $\text{CaTiO}_3$ . El titanato de calcio es una perovskita que cristaliza en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Pbnm}$  a temperatura ambiente <sup>(9)</sup>. Es una matriz que permite la incorporación de tierras raras ( $\text{RE}^{3+}$ ) <sup>(10)</sup>. Los iones de tierras raras dentro de esta matriz sustituyen al ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Su alto índice de refracción ( $n \cong 2.4$  a 500 nm) lo convierten en un candidato excelente para posibles fenómenos de confinamiento óptico. En este trabajo hemos utilizado nanocristales de  $\text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$  con un tamaño promedio de 50 nm preparados por el método SOL-GEL <sup>(11)</sup>. La concentración de  $\text{Er}^{3+}$  es del 3%.

El ion  $\text{Er}^{3+}$  presenta transiciones radiativas en las zonas infrarroja y visible del espectro. La emisión de 1.5  $\mu\text{m}$ ,  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , es útil en el campo de las comunicaciones por fibra óptica, posee una elevada vida media, alta eficiencia cuántica y posibilidad de bombeo mediante diodos láser. La emisión en la región 2.8  $\mu\text{m}$ - 3  $\mu\text{m}$  correspondiente a la transición  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  es importante en el campo de la medicina. Además destacan las transiciones de 980 nm ( $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ), y 800 nm ( $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ) por su importancia en procesos de up-conversion aunque su sección eficaz de absorción es muy baja. La baja absorción en 980 nm del  $\text{Er}^{3+}$  se suele compensar introduciendo como codopante sensibilizador al  $\text{Yb}^{3+}$  debido a la eficiente transferencia de energía resonante entre ambos iones. Las emisiones desde los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2}$  al nivel fundamental son importantes por hallarse en la región visible del espectro y por su utilidad como sensores térmicos <sup>(12)</sup> entre otras.

El Yterbio posee una elevada eficiencia cuántica en torno a 980nm. Ha sido utilizado como sensibilizador de otras tierras raras. En el caso del  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  la transición láser  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , es excitada mediante transferencia de energía desde el  $\text{Yb}^{3+}$ . El  $\text{Yb}^{3+}$  posee una intensa banda de absorción en la zona infrarroja accesible mediante láseres de diodo. La anchura de esta banda permite sintonizabilidad en un amplio rango del espectro (900 nm – 990 nm). No presenta fenómenos de estado excitado, aunque sí puede presentar fenómenos de emisión cooperativa <sup>(13)</sup>.

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

---

El capítulo está estructurado como sigue: inicialmente se describen las etapas seguidas durante el proceso de fabricación de las heteroestructuras (microestructuración, activación óptica y consolidación). A continuación mediante técnicas de espectroscopía confocal, se evalúa la respuesta espectral de las heteroestructuras fabricadas en distintos rangos espectrales. Mediante el uso de técnicas ópticas, se analiza el grado de homogeneidad de llenado de las microcavidades así como la posibilidad de fabricar dispositivos de emisión multicolor ordenados en arreglos bidimensionales.

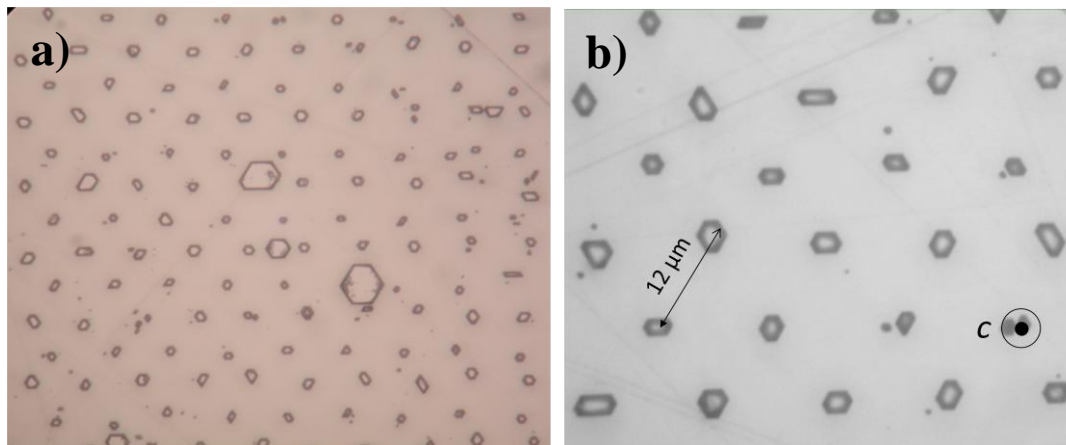
Posteriormente se muestra la posibilidad de obtener de manera controlada microestructuras anulares de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  activadas ópticamente con iones láser. Esto es posible gracias a la reacción de estado sólido que se puede provocar mediante un tratamiento térmico prolongado a alta temperatura y que da lugar a la formación de un nuevo compuesto, identificado como  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .

## 7.2 Preparación de las heteroestructuras

El proceso de fabricación puede dividirse en tres etapas; la fabricación del patrón de microcavidades mediante ingeniería de dominios ferroeléctricos y posterior ataque químico selectivo, la activación óptica y finalmente la consolidación de las heteroestructuras.

Para microestructurar el sustrato se ha utilizado la técnica del EBW sobre cristales monodominio de LNB. En particular se han utilizado dos sustratos distintos,  $\text{MgO:LiNbO}_3$  activado con  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3$  activado con  $\text{Yb}^{3+}$ , con el eje Z perpendicular a la superficie. El espesor de los sustratos era de 1mm y 0.5mm respectivamente. En todos los casos las muestras usadas fueron pulidas hasta calidad láser. Previamente a la irradiación con el haz de electrones se metalizó la cara Z+ del cristal con una capa de 200 nm de espesor de aluminio como electrodo de tierra. Durante el proceso de irradiación no se utilizó ninguna máscara. Las dosis óptimas para la microestructuración dependen del grosor de la muestra, la composición estequiométrica y el dopaje de las mismas. En este trabajo las dosis utilizadas variaron entre  $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $1500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Una vez realizado el proceso de irradiación se sometió a la muestra a un ataque químico selectivo. Como es sabido, los dominios de distinta polarización presentan ritmos de ataque distintos, lo que permite revelar los dominios ferroeléctricos alternos y obtener un arreglo bidimensional de microcavidades. El ataque se realizó en una solución de HF:  $\text{HNO}_3$  (1:2) a temperatura ambiente. El ritmo de ataque para dicha solución a temperatura ambiente es de aproximadamente  $0,7 \mu\text{m}/\text{h}$  <sup>(14)</sup>.



**Figura 1.**

**a)** Patrón de dominios ferroeléctricos realizado sobre LNB mediante EBW.

**b)** Zoom óptico de una región del patrón mostrando el periodo de red.

Tomado de P.Molina, Tesis Doctoral UAM 2009

La Figura 1 muestra una fotografía óptica de un patrón de dominios ferroeléctricos triangular obtenido en  $\text{Nd}^{3+}$ : LNB tras el mencionado ataque químico selectivo. Como se puede observar la forma de los dominios invertidos viene determinada por la estructura cristalina, dando lugar a motivos geométricos hexagonales que reflejan la simetría  $C_3$  del cristal donde los ejes **a** y **b** son equivalentes.

Además se observa que las microcavidades obtenidas presentan gran planitud tanto en las paredes como en el fondo.

Una vez obtenidos los arreglos bidimensionales de microcavidades mostrados en la Figura 1 se procedió a su activación óptica mediante la incorporación de nanopartículas fluorescentes de  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{CaTiO}_3$ . Las nanopartículas se incorporaron sobre dos tipos de sustratos funcionales,  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{MgO}$ : LNB e  $\text{Yb}^{3+}$ : LNB, mediante un método manual que consiste en cubrir la superficie estructurada con los nanocristales y arrastrarlos usando una espátula. Finalmente con objeto de consolidar los nanocristales a las micro-cavidades se realizaron tratamientos térmicos a  $900^\circ\text{C}$ .

La Figura 2 presenta una serie de imágenes donde se resumen las diferentes etapas del proceso. La Figura 2(a) muestra el esquema seguido en el proceso de estructuración, donde se ha representado la inversión de dominios mediante EBW y el posterior ataque químico selectivo. La Figura 2(b) muestra un motivo hexagonal resultado de la irradiación y el ataque químico. La forma de la microcavidad refleja claramente la simetría hexagonal del  $\text{LiNbO}_3$ . Es importante destacar la alta planitud tanto en las paredes de dominio como en el fondo la microcavidad por ser de utilidad a la hora utilizar estos huecos como resonadores ópticas. En la Figura 2(c) se muestra

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

una imagen SEM de una heteroestructura hexagonal compuesta de  $\text{Nd}^{3+}$ :LNB/ $\text{Er}^{3+}$ : $\text{CaTiO}_3$  tras el proceso de consolidación. Las Figuras 2(d) y 2(e) muestran un detalle de la interfase entre ambos compuestos cuando el tratamiento térmico a  $900^\circ$  se realizó durante 1 y dos horas respectivamente. Ambos tratamientos térmicos son suficientes para consolidar las nanopartículas fluorescentes en las microcavidades. No obstante, para tratamientos térmicos largos se observa la formación de microestructuras anulares bordeando las microcavidades (ver Figura 2(e)), cuya extensión puede variar entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $3\ \mu\text{m}$ . Dicho compuesto se ha observado tanto en sustratos de  $\text{MgO}$ :  $\text{Nd}^{3+}$ : LNB como de  $\text{Yb}^{3+}$ : LNB y será analizado en detalle más adelante. La simetría  $C_3$  explica que la disposición espacial del nuevo compuesto no tenga ninguna dirección preferente en el plano  $c$ , dependiendo su formación únicamente del correcto llenado de las microcavidades y las condiciones del tratamiento térmico.

La fotografía de la Figura 2(f) muestra una porción del patrón obtenido como resultado del proceso descrito anteriormente, en dicha figura se aprecia la periodicidad obtenida.

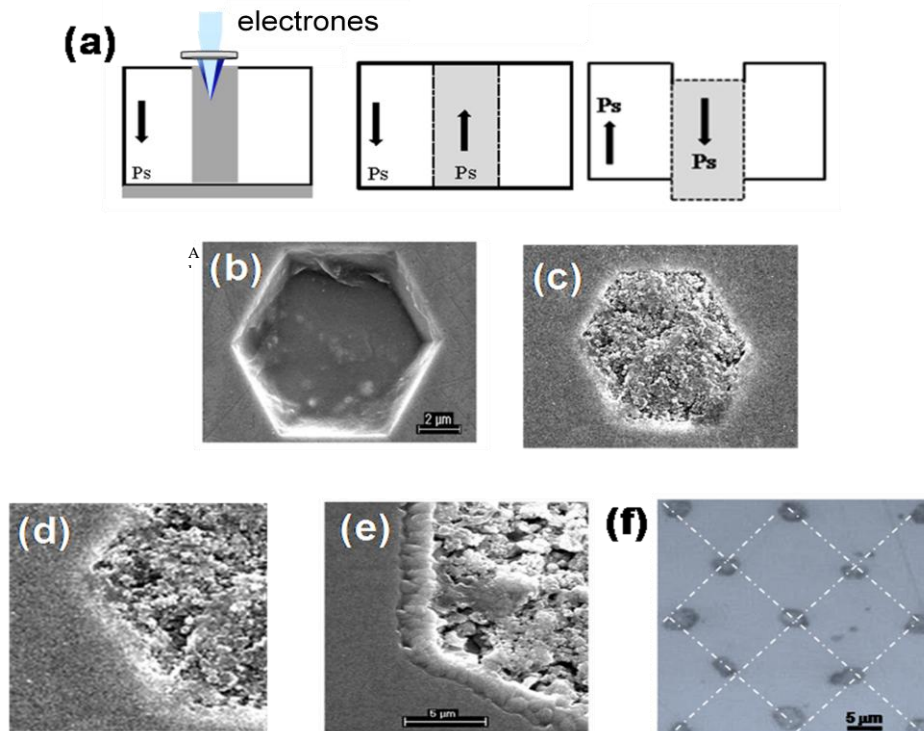
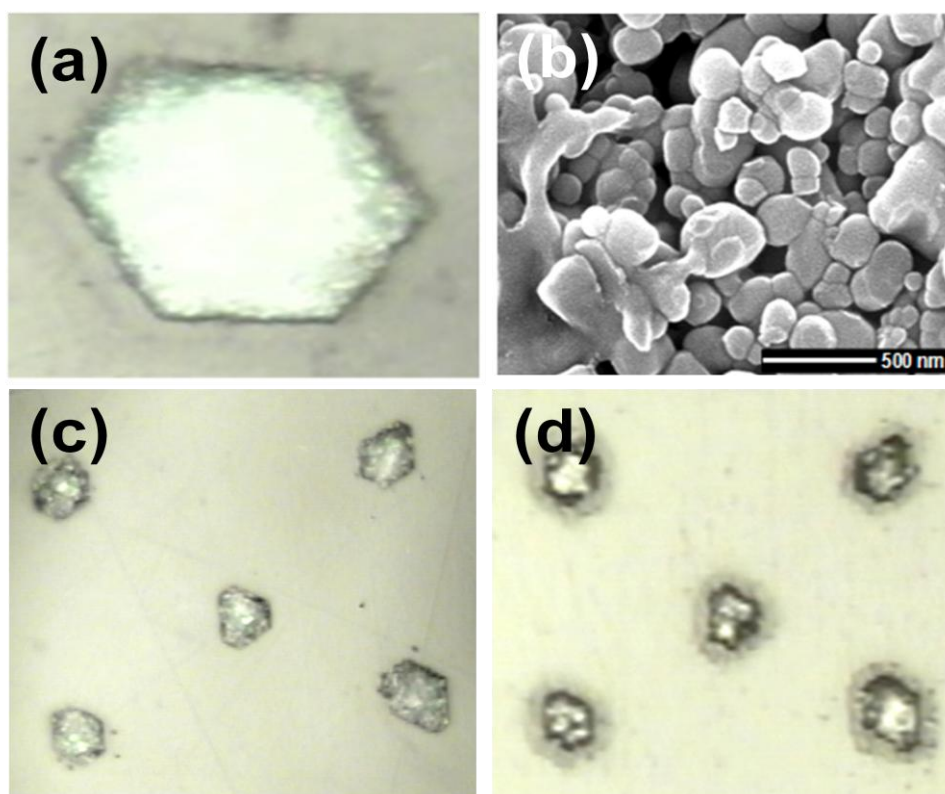


Figura 2.

a) Dibujo esquemático del proceso de obtención de las microcavidades; b) Imagen SEM de una microcavidad hexagonal obtenida tras el ataque químico selectivo; c) Imagen SEM de una microcavidad rellena con  $\text{CaTiO}_3$  después de someterla a un tratamiento térmico de  $900^\circ\text{C}$  previo; d) Detalle del mismo motivo; e) Detalle de un motivo después de someter a la muestra a  $900^\circ\text{C}$  durante una hora en la que se aprecia la aparición del nuevo compuesto; f) Imagen óptica de un patrón bidimensional con las microcavidades rellenas.

La Figura 3 muestra distintas fases del proceso de consolidación. En la Figura 3(a) se presenta el detalle de una microcavidad rellena con nanopartículas luminiscentes de  $\text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$ . Se aprecia un brillo intenso tras iluminar la zona correspondiente a las nanopartículas. La Figura 3(b) muestra una imagen SEM de las nanopartículas después del tratamiento térmico donde se observa cómo se han agrupado formando racimos (clusters). Las Figuras 3(c) y 3(d) muestran imágenes ópticas de un patrón de microcavidades relleno antes y después del tratamiento térmico, en la Figura 3(d) se aprecia la formación del nuevo compuesto resultado de la reacción de estado sólido que tiene lugar entre el LNB y el  $\text{CaTiO}_3$ .



**Figura 3.**

**a)** Micrografía óptica tomada después de rellenar la cavidad con nanocristales de  $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ ; **b)** Imagen SEM de los nanocristales después de un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas; **c)** Imagen óptica de un patrón de microcavidades relleno antes del tratamiento térmico; **d)** Imagen óptica del mismo patrón tras el tratamiento térmico.

---



### 7.3 Caracterización óptica

La caracterización óptica se llevó a cabo mediante espectroscopía de fluorescencia y Raman confocal mediante un microscopio Olympus B51 (objetivo de x100 y A.N. 0.9). Como fuente de excitación se utilizó un láser de Ar<sup>+</sup> a 488 nm o diodos láser sintonizados en 800 y 975 nm además se usó un láser de Titanio-Zafiro sintonizable. La muestra se colocó en una plataforma XY monitorizada con una resolución espacial de 0.1  $\mu\text{m}$ . El láser se focalizó sobre la superficie de la muestra, con un spot inferior a 1  $\mu\text{m}$ . La luminiscencia se recogió en configuración de retrodispersión con el mismo objetivo y fue focalizada en una fibra multimodo. La emisión se detectó en un monocromador Horiva-Jobin-Ivon con una CCD enfriada por Peltier. Se usaron filtros y un divisor de haz para atenuar la línea láser.

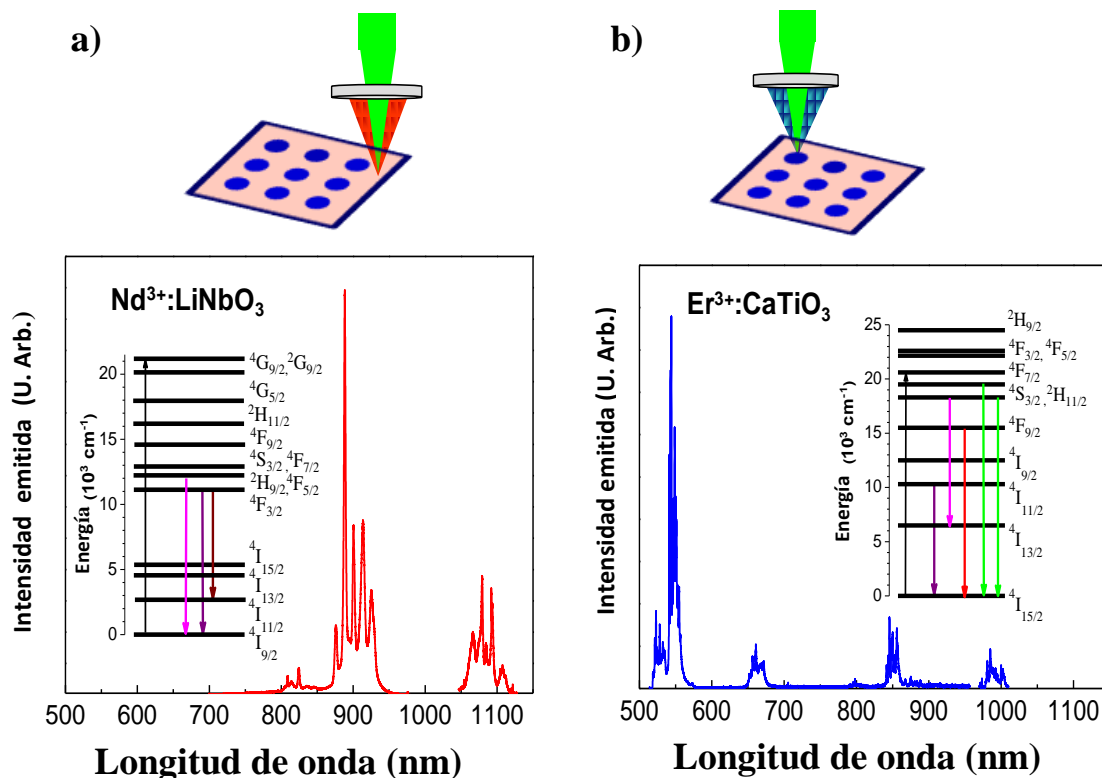
La Figura 4 muestra el espectro de luminiscencia bajo excitación a 488nm desde 515 nm hasta 1100 nm obtenido situando el spot láser fuera (Figura 4a) y dentro (Figura 4b) de las micro-cavidades ópticamente activas. Como se observa las emisiones en ambos casos están bien diferenciadas de acuerdo con la disposición espacial de los distintos iones de RE<sup>3+</sup>.

El espectro de emisión obtenido fuera de las micro-cavidades se centra en la región infrarroja y muestra las emisiones del Nd<sup>3+</sup> en LNB (Figura 4a). De manera más específica se observan las transiciones desde el nivel metaestable <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> a los distintos sub-niveles Stark de los estados <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, con picos centrados en 880 nm y 1080 nm (transición láser). De forma más débil también se observa la transición desde los estados <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> al nivel fundamental <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, centrada en torno a 815 nm.

En la Figura 4(b) se muestra el espectro de emisión obtenido cuando la intensidad emitida se analiza dentro de la microcavidad rellena con Er<sup>3+</sup>: CaTiO<sub>3</sub>, (Figura 4 derecha) se observan cinco grupos de líneas de emisión centradas en torno a 529 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), 550nm (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), 665nm (<sup>2</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), 850nm (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) y 980nm (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). En este punto es importante destacar que los espectros son idénticos a los obtenidos previamente en estos materiales, indicando que el proceso de fabricación y consolidación mantiene inalteradas las propiedades luminiscentes de ambos compuestos <sup>(11), (15)</sup>.

Una vez estudiadas las características espectrales de las heteroestructuras se procedió a analizar el grado de homogeneidad en el llenado de las microcavidades mediante espectroscopia confocal. Para ello, y con el fin de evitar las posibles limitaciones espaciales se escogió un motivo de aproximadamente 20x20  $\mu\text{m}^2$ . La Figura 5(a) muestra el espectro de emisión en la región 510-560 nm, correspondiente a la transición <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> del Er<sup>3+</sup> en CaTiO<sub>3</sub>. La Figura 5(b) muestra la

luminiscencia integrada en dicha región a lo largo del motivo de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Como se observa la intensidad emitida permanece casi constante a lo largo de todo el motivo mostrando la distribución homogénea del  $\text{Er}^{3+}$  en la microcavidad. Estos resultados confirman por tanto la viabilidad de la técnica de fabricación.

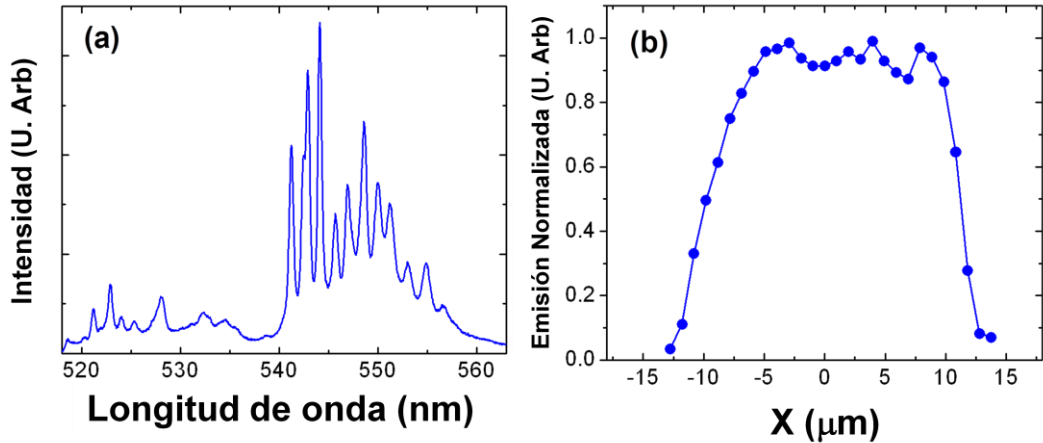


**Figura 4.**

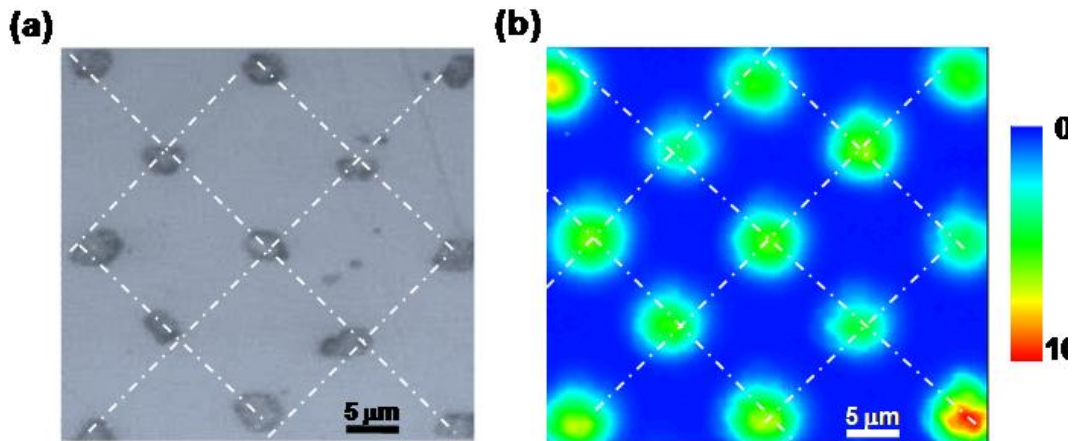
Espectros de luminiscencia obtenidos bajo excitación a 488nm, focalizados fuera de las microcavidades (izquierda) y dentro de las microcavidades (derecha). Se observan las transiciones correspondientes al ion  $\text{Nd}^{3+}$  (espectro rojo) y al ion  $\text{Er}^{3+}$  (espectro azul).

Finalmente, para demostrar el control espacial y espectral de la emisión de los iones de tierras raras a escala micrométrica y además la posibilidad de ordenarlos en arreglos bidimensionales se realizó un mapa de luminiscencia de una región de aproximadamente  $40 \mu\text{m}^2$ . La Figura 6 muestra una imagen óptica del patrón obtenido y un mapa de luminiscencia en el que se muestra la luminiscencia verde integrada del  $\text{Er}^{3+}$  en la región espectral que comprende desde 520 nm hasta 550 nm.

**Capítulo 7:**  
**Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.**



**Figura 5.**  
**(a)** Luminiscencia asociada a las transiciones  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$  en nanopartículas de  $CaTiO_3$  consolidadas en  $Nd^{3+}: MgO$ : LNB;  
**(b)** Integral de la emisión anterior a lo largo de la microcavidad rellena.



**Figura 6.**  
**a)** Imagen óptica de un patrón de microcavidades rellenas. **b)** Mapa de luminiscencia en el que se ha seleccionado la emisión correspondiente a la región verde del espectro del  $Er^{3+}$  (transición  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ).

Como se observa, para el rango espectral seleccionado, sólo las microcavidades activadas con  $Er^{3+}$  presentan luminiscencia mostrando en todos los casos una excelente correlación con la imagen óptica. De la misma manera seleccionando la banda de emisión del  $Nd^{3+}$  desde su nivel metaestable, se detecta la

emisión procedente del sustrato (centrada en 880 nm) y se obtiene la misma imagen pero con los colores invertidos.

Los resultados presentados en la Figura 6 son idénticos a los obtenidos tras realizar el mapa mediante excitación con diodos láser sintonizados en 800 nm debido al proceso de up-conversion del  $\text{Er}^{3+}$  que presentan los nanocristales de  $\text{CaTiO}_3$ .

Además estas estructuras emiten en un amplio rango espectral que permite tener dispositivos multicolor tal y como se muestra en la Figura 7 donde se ha seleccionado la luminiscencia verde, roja e infrarroja (color figurado) del  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{CaTiO}_3$ . De igual forma es posible seleccionar en la región del IR cercano la emisión procedente del sustrato.

La Figura 7 muestra la imagen óptica de una microcavidad rellena y el mapa de luminiscencia realizado en el que se han seleccionado la región verde (520-564nm), roja (650-680nm) e infrarroja cercana (840-860nm). Cada pixel en la imagen de fluorescencia corresponde a la emisión integrada de la región espectral mostrada debajo. Las intensidades relativas obtenidas integrando el espectro son 67, 11.5 y 21.5 para las regiones verde, roja e infrarroja, respectivamente. Las intensidades emitidas presentan un comportamiento lineal frente a la potencia de excitación.

Las Figuras 6 y 7 demuestran la viabilidad de controlar espacial y espectralmente la distribución de los iones emisores trivalentes de tierras raras en el rango micrométrico, mediante la introducción de nanocristales activados con tierras raras en un patrón previamente estructurado.

## **7.4 Identificación, caracterización óptica y estructural del nuevo compuesto anular**

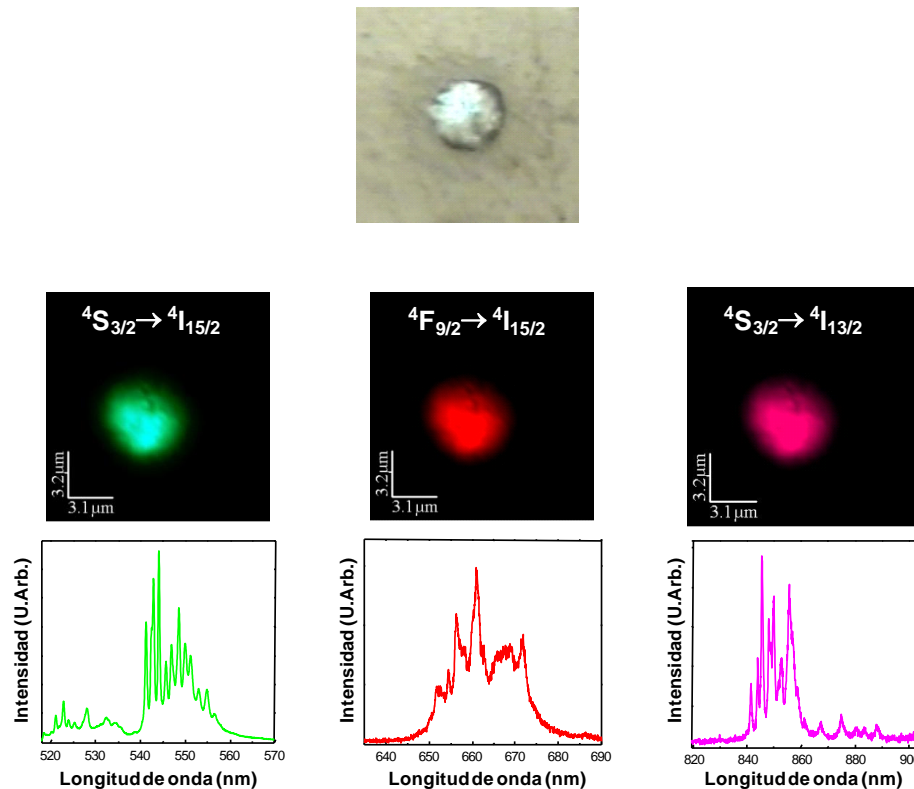
Una vez analizadas las principales propiedades ópticas de las heteroestructuras y dada la posible repercusión de la presencia de un nuevo compuesto que bordea las cavidades en la fabricación dispositivos se procedió a analizar estructural y ópticamente dicha corona (compuesto anular). Para ello se realizaron experimentos de difracción de RX en incidencia rasante y microscopía Raman confocal.

### **7.4.1 Caracterización estructural**

#### **7.4.1.1 Difracción de rayos x en incidencia rasante.**

Ésta técnica es útil para identificar compuestos policristalinos sobre un sustrato monocristalino. Se ha escogido debido principalmente al pequeño espesor

**Capítulo 7:**  
**Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.**

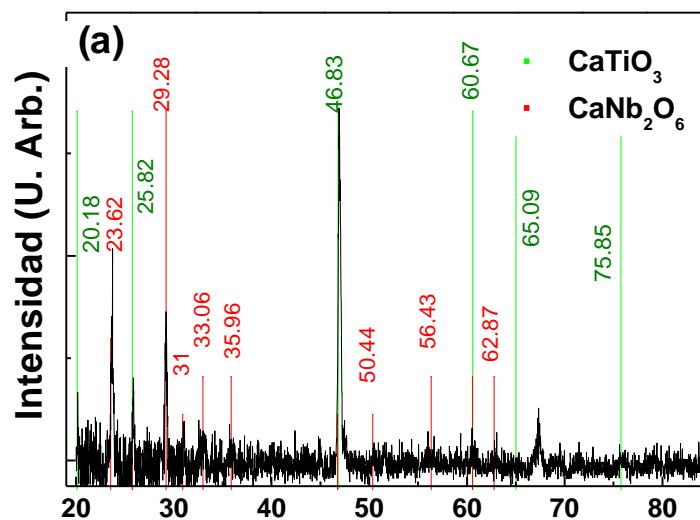


**Figura 7.**

Mapas de fluorescencia obtenidos para una única microcavidad integrando las emisiones asociadas a las transiciones  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  del  $Er^{3+}$  en  $CaTiO_3$ . Los espectros de emisión se muestran también en la figura así como la imagen óptica de un único motivo.

del compuesto anular y a que de esta manera se minimiza la contribución del substrato debido a su carácter monocristalino.

En la Figura 8 se puede ver el patrón de difracción de rayos X realizado en incidencia rasante en un arreglo bidimensional de heteroestructuras fluorescentes con una extensión de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Se distinguen varios picos de difracción, la mayoría de ellos localizados en los mismos valores que los esperados para el  $CaNb_2O_6$ . En esta configuración el espectro confirma la presencia de  $CaNb_2O_6$  policristalino. De hecho todos los picos de difracción, salvo los situados en  $46,83^\circ$  y  $46,91^\circ$ , que corresponden al  $CaTiO_3$ , se pueden asociar al niobato de calcio. Este compuesto aparece como producto de la reacción en fase sólida que ha tenido lugar al reaccionar el  $LiNbO_3$  con el  $CaTiO_3$  a alta temperatura durante el proceso de consolidación. En el patrón de difracción de la Figura 8 se han representado los picos de difracción característicos del  $CaTiO_3$  en rojo. En verde se presentan los picos de difracción del  $CaNb_2O_6$ . Como se observa, existen contribuciones de los dos compuestos pues son los presentes en estado policristalino en el sistema.



**Figura 8.**

Espectro de difracción de rayos X realizado en incidencia rasante. Los picos de difracción correspondientes al  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  se presentan en rojo. El resto de los máximos de difracción, en verde, pertenecen al  $\text{CaTiO}_3$  presente en las cavidades.

El  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , perteneciente a la familia de las columbitas (grupo espacial  $\text{Pbcn}$ , No.60), aparece debido a la reacción de estado sólido que tiene lugar entre el LNB monocristalino y las nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$ . A altas temperaturas. El  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  monocristalino es un material incoloro, tiene una densidad de  $4,8 \text{ g/cm}^3$ , una dureza de 5,5 en la escala de Mohs. Su índice de refracción varía desde 2,07 a 2,2. Tiene un carácter óptico positivo. Su rango de transparencia está entre  $0,3 \mu\text{m}$  y  $5,5 \mu\text{m}$ . Además se ha demostrado su capacidad para actuar como matriz láser <sup>(15)</sup>.

#### **7.4.1.2 Espectroscopia Raman.**

Como herramienta adicional a la difracción de rayos X se realizó un estudio de espectroscopia Raman confocal a escala micrométrica. La Figura 9 muestra dos espectros Raman, que han sido obtenidos mediante focalización y recolección de la luz en la zona del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y en la zona del  $\text{LiNbO}_3$ . Debido al pequeño espesor del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ( $< 1 \mu\text{m}$ ) no fue posible eliminar por completo la contribución del sustrato del compuesto formado. Por ello, y con el fin de comparar la respuesta Raman, primero se registró el espectro del sustrato y luego el del compuesto anular. Los dos espectros se tomaron en condiciones similares y se han representado juntos para poder compararlos. Aunque la espectroscopia confocal permite discriminar las emisiones procedentes del plano focal, el pequeño grosor del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  impide la eliminación completa de la contribución del sustrato.

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

El espectro Raman del  $\text{LiNbO}_3$  se ha representado en negro y el correspondiente a la zona del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  en rojo. Como se observa en el espectro del compuesto anular aparecen hasta 7 modos fácilmente identificables adicionales a la respuesta del substrato situados en 196, 290, 383, 494, 641, 628 y 904  $\text{cm}^{-1}$ . Estas posiciones coinciden con las publicadas previamente en la literatura para el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ <sup>(16)</sup> de manera que es posible confirmar la identificación previa realizada mediante los resultados de difracción de RX y concluir que el compuesto resultante del tratamiento térmico es policristalino.

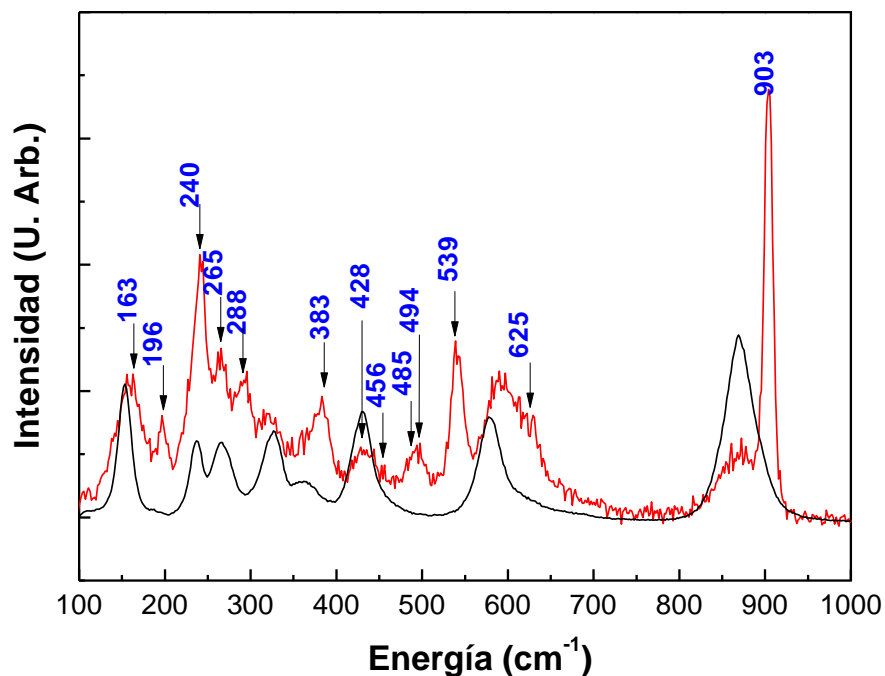


Figura 9.

Espectro Raman obtenido en la región espacial del compuesto anular (rojo). Se representa también el espectro Raman correspondiente al  $\text{LiNbO}_3$  (negro).

#### Caracterización espectroscópica.

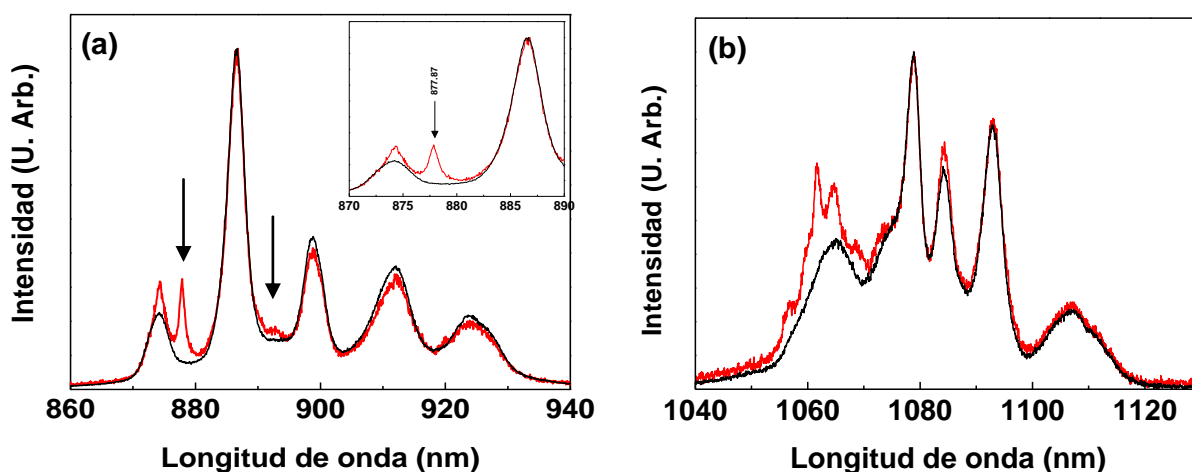
Debido a las excelentes propiedades del niobato de calcio como matriz láser, se procedió a su estudio espectroscópico, con objeto de estudiar la posible incorporación de iones de tierras raras ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Yb}^{3+}$ ) en dicho material. El estudio se realizó en dos tipos de substratos  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{MgO}$ : LNB y  $\text{Yb}^{3+}$ : LNB + mediante microluminiscencia confocal.

### 7.5 Heteroestructuras en $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LNB} / \text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$

La Figura 10 muestra los espectros de emisión obtenidos mediante excitación en 488nm en dos regiones espaciales diferentes, enfocando el láser en el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y en el sustrato  $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LNB}$ .

El espectro de emisión en la región 860-940 nm, asociado a la transición electrónica  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  se muestra en la Figura 10(a) donde se han incluido los espectros obtenidos en el sustrato (negro) y en el niobato de calcio (rojo). Cuando el láser de bombeo se focaliza en el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  se observa la presencia de bandas adicionales marcadas con flechas que indican la incorporación del  $\text{Nd}^{3+}$  al  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Como se observa, los espectros consisten en varias líneas correspondientes a las distintas transiciones entre los subniveles Stark del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  y  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ <sup>(17)</sup>. En el detalle se muestra una ampliación de espectro correspondiente a un subnivel Stark fácilmente identificable del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  situado en 877,9 nm.

En la Figura 10(b) se muestra el espectro de luminiscencia en la región 1020-1140 nm correspondiente a la transición láser  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  del neodimio en las matrices antes mencionadas. Se observan picos característicos del  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  situados en 1056.5, 1061.7, 1064.5 y 1068.9 nm. Estos resultados confirman la incorporación de iones activos  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .



**Figura 10.**  
**a)** Espectro correspondiente a la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  (negro) y  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  (rojo).  
**b)** Espectro correspondiente a la transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  (negro) y  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  (rojo).

Estos resultados son interesantes puesto que el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  fue la séptima matriz cristalina en la que se demostró capacidad para generar radiación láser mediante el dopaje con iones de tierras raras<sup>(15)</sup>. Además dicha acción laser también ha sido

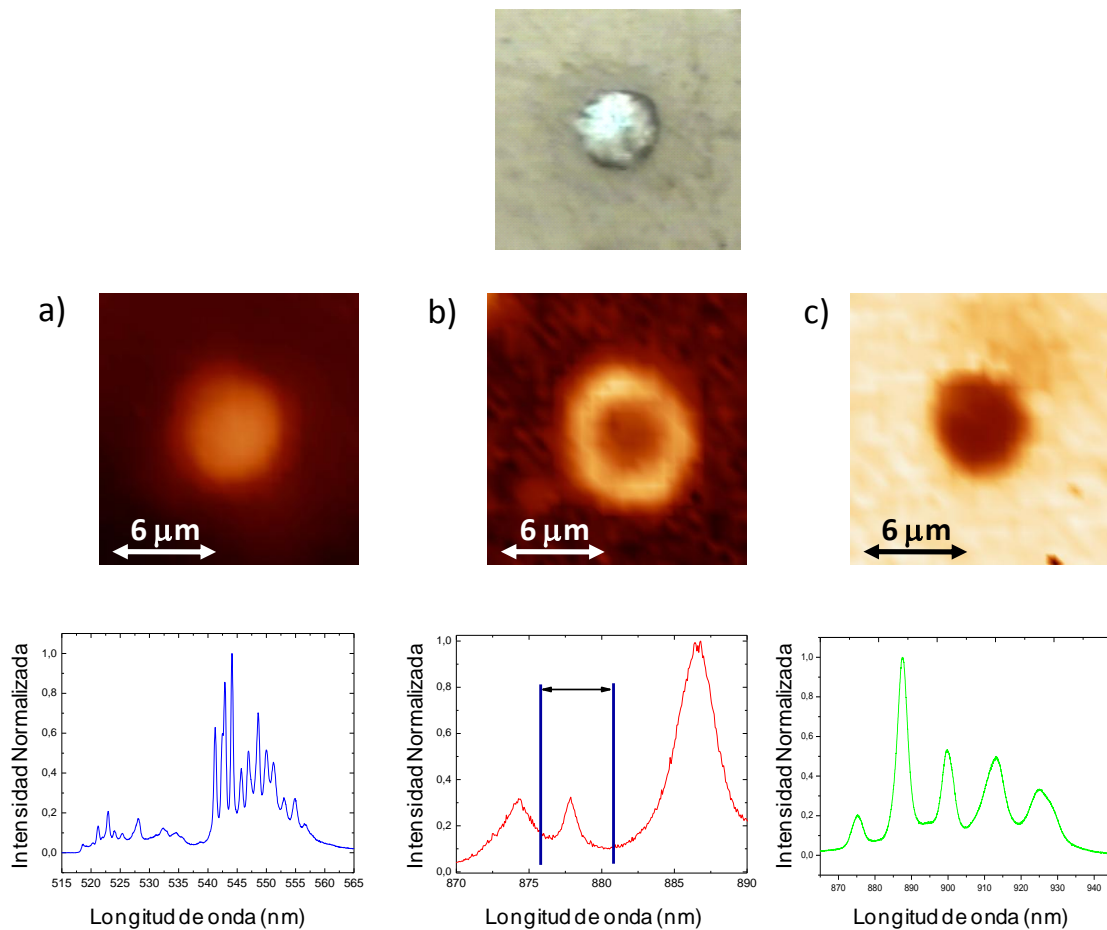


## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

demostrada en el rango micrométrico mediante fibras monocristalinas por Camargo y colaboradores <sup>(18)</sup>.

La Figura 11 muestra tres mapas espaciales de luminiscencia obtenidos al seleccionar las regiones espectrales asociados a los diferentes compuestos que forman las heteroestructuras:  $\text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Nd}^{3+}:\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . La imagen óptica se muestra en la parte superior de la figura.



**Figura 11.**

Mapas espaciales de microluminiscencia donde se han seleccionado las emisiones características de cada uno de los materiales que forman el patrón heteroestructurado: **a)** Mapa de emisión integrada del  $\text{Er}^{3+}$  en la región verde del espectro ( ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ); **b)** Mapa de emisión de la transición  $\text{R}_1$  del  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ; **c)** Mapa de emisión integrada de la transición del  $\text{Nd}^{3+}$  desde el  ${}^4\text{F}_{3/2}$  al  ${}^4\text{I}_{9/2}$  (fundamental). Las regiones espectrales seleccionadas se muestran en el panel inferior.

El mapa de fluorescencia de la Figura 11 (a) muestra la distribución de iones  $\text{Er}^{3+}$  en las heteroestructuras fabricadas. El mapa de fluorescencia correspondiente a la emisión del sustrato ( $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ ) se muestra en la Figura 11 (c). Esta imagen corresponde al negativo de la imagen 11 (a), con lo que se demuestra la posibilidad

de conmutación cromática a escala micrométrica. En la Figura 11 (b) se muestra el mapa de luminiscencia obtenido al seleccionar la emisión del ión  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , donde se observa la geometría anular del compuesto junto con la distribución homogénea de iones  $\text{Nd}^{3+}$  tras el proceso de fabricación. Los espectros de emisión analizados en cada caso se muestran en la parte inferior de los mapas de fluorescencia.

Como puede observarse, el sistema es capaz de generar las emisiones provenientes del ion  $\text{Nd}^{3+}$  o las correspondientes al  $\text{Er}^{3+}$  (desde el UV al IR) con el consiguiente control espacial y espectral de la radiación electromagnética. Estos resultados muestran por tanto la posibilidad de obtener micro-estructuras fluorescentes con geometrías y dimensiones innovadoras en la generación y control de luz que podrían ser útiles en el desarrollo de nuevos dispositivos fotónicos basados en heteroestructuras micrométricas activadas con iones de tierras raras.

### **7.6 Heteroestructuras en $\text{Yb}^{3+}:\text{LNB} / \text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$**

Con el objetivo de estudiar la incorporación de distintos iones luminiscentes de tierras raras en las micro-estructuras anulares de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y por tanto modificar la respuesta espectral de las heteroestructuras fabricadas, el proceso de fabricación descrito anteriormente se repitió para un sustrato de  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ . La Figura 12 muestra a modo de ejemplo una imagen óptica de un único motivo compuesto por un anillo micrométrico de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  sobre un sustrato de  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  en el que se han embebido nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$  activados con  $\text{Er}^{3+}$ . En las Figuras 12(b), (c) y (d) se muestran tres regiones espectrales características de los diferentes compuestos que forman las heteroestructuras:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  y  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . El espectro de emisión mostrado en la Figura 12 (b) corresponde a la emisión del ión  $\text{Yb}^{3+}$  en  $\text{LiNbO}_3$  mientras que los espectros mostrados en las figuras (c y d) pueden asociarse con las transición  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  del ion  $\text{Er}^{3+}$  en diferentes matrices cristalinas. Es decir, el sistema es capaz de generar las emisiones provenientes del ion  $\text{Er}^{3+}$  tanto en los anillos micrométricos de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  como en las microcavidades de  $\text{CaTiO}_3$ .

Estos resultados indican que bajo las mismas condiciones de preparación, la incorporación de iones luminiscentes en el compuesto anular depende del ión activo en el sustrato ferroeléctrico, dando como resultado anillos micrométricos de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  activados con  $\text{Nd}^{3+}$  en el caso de heteroestructuras  $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3/\text{Er}^{3+}:\text{CaTiO}_3$  o anillos activados con  $\text{Er}^{3+}$  cuando se utiliza  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  como sustrato.

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

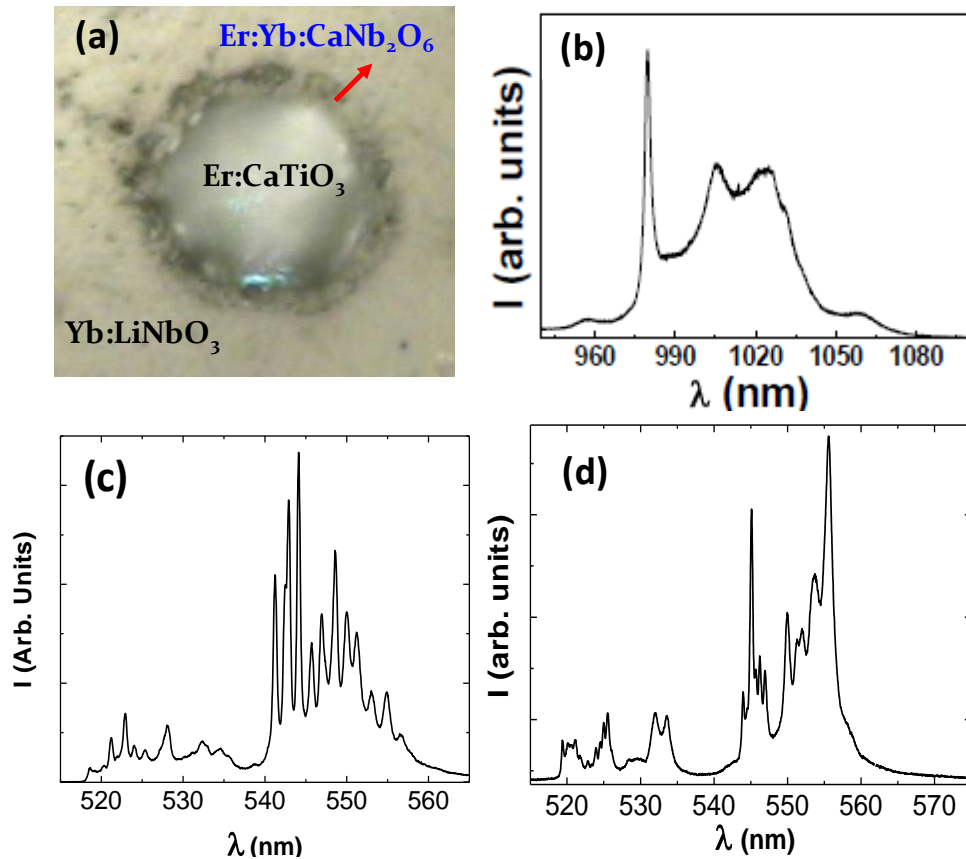
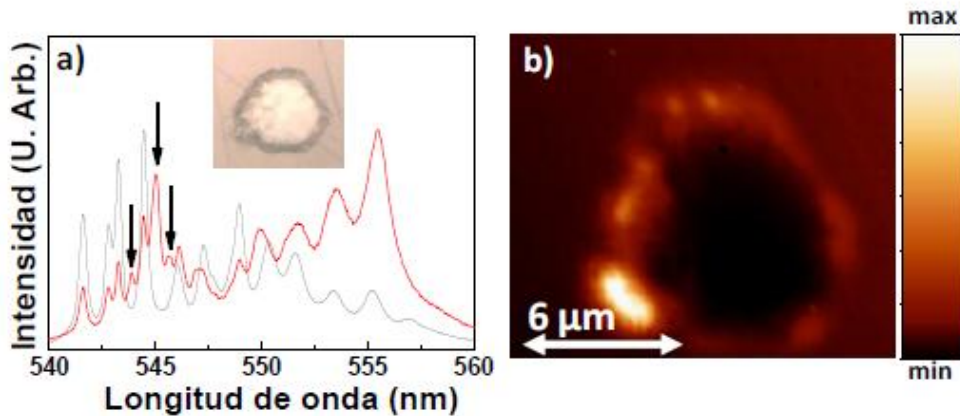


Figura 12.

(a) Imagen óptica de un motivo de Er<sup>3+</sup>: CaTiO<sub>3</sub> en un sustrato de Yb<sup>3+</sup>: LiNbO<sub>3</sub>; (b) Espectro de emisión del sustrato (transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del ion Yb<sup>3+</sup>) (c) Espectro de emisión asociado a las transiciones  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del ion Er<sup>3+</sup> en CaTiO<sub>3</sub> y (d) en CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Es conveniente destacar aquí que se buscaron diferencias en la emisión del Yb<sup>3+</sup> dentro y fuera de la corona sin resultados concluyentes puesto que la anchura de las bandas de dicho ion imposibilita diferenciar las dos matrices cristalinas.

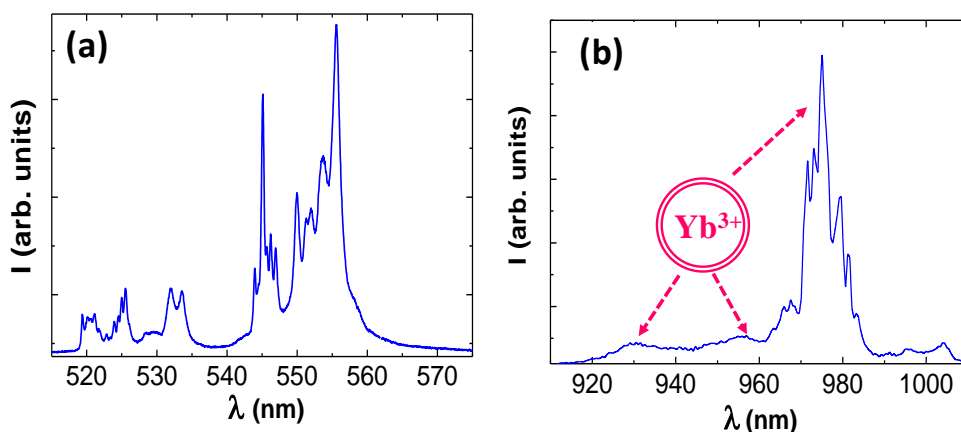
El estudio de la emisión del Er<sup>3+</sup>: CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> se completó mediante un mapa de microluminiscencia con el objeto de comprobar la distribución del Er<sup>3+</sup> en el compuesto anular. La Figura 13(a) muestra el espectro de emisión del Er<sup>3+</sup> centrado en 550 nm en el CaTiO<sub>3</sub> (negro) y en el CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (rojo). Además se presenta una fotografía óptica del motivo usado para realizar el mapa de microluminiscencia. Los picos marcados con flechas corresponden a emisiones características del Er<sup>3+</sup> en CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y son los que se han usado para seleccionar espectralmente el mapa de luminiscencia mostrado en la Figura 13(b) en donde se observa que el Er<sup>3+</sup> se ha incorporado en el compuesto CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.



**Figura 13.**

(a) Espectros de emisión del  $\text{Er}^{3+}$  correspondientes a la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en CTO (negro) y  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  (rojo). Se muestra una fotografía óptica de una microcavidad rellena realizada en  $\text{LNB}:\text{Yb}^{3+}$  con la anillo formado; (b) Mapa de luminiscencia del motivo mostrado en el que se ha seleccionado la emisión del  $\text{Er}^{3+}$  característica del  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .

Una vez confirmada la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y puesto que no se consiguió corroborar la presencia de  $\text{Yb}^{3+}$  se monitorizó la emisión verde correspondiente al up-conversion del  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  mientras se variaba la excitación en la región de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  (900-1000 nm). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.



**Figura 14**

a) Emisión de up-conversion del  $\text{Er}^{3+}$  obtenida en geometría confocal excitando y colectando la emisión en el compuesto anular  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ; b) Espectro de excitación de la emisión mostrada en (a). Se han marcado las transiciones asociadas con la absorción del  $\text{Yb}^{3+}$ .

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

---

Como puede observarse el espectro de excitación muestra una banda intensa centrada  $\sim 980$  nm y dos bandas más anchas de menor intensidad centradas en 950 nm y 930 nm, características del ión  $\text{Yb}^{3+}$  en  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  <sup>(19)</sup>. Estos resultados no sólo permiten concluir la incorporación conjunta de iones  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  en las microestructuras anulares de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  sino que demuestran por primera vez, la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre iones láser confinados espacialmente en anillos micrométricos.

## 7.7 Conclusiones

Se ha mostrado una técnica de fabricación de heteroestructuras basadas en  $\text{LiNbO}_3/\text{CaNb}_2\text{O}_6/\text{CaTiO}_3$  ópticamente activadas con  $\text{RE}^{3+}$ .

Se ha demostrado que es posible la preparación de sistemas en los que se puede controlar espacial y espectralmente (de forma simultánea y en un rango óptico amplio) la emisión proveniente de una estructura compuesta, bidimensional activada por iones luminiscentes de tierras raras, con utilidad como dispositivo de emisión multicolor (multicolor display).

Dichas microestructuras fluorescentes se han obtenido con geometrías y dimensiones innovadoras, demostrándose la posibilidad de obtener anillos micrométricos luminiscentes.

Se han obtenido procesos de conversión de energía infrarroja-visible (*“up-conversion”*) bajo bombeo con diodos láser (800 nm y 980 nm) tanto en las microcavidades de  $\text{CaTiO}_3$  como en los anillos micrométricos de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y se ha demostrado por primera vez, la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre iones láser confinados espacialmente en anillos micrométricos.

La demostración de la fabricación de estas estructuras es el paso previo para la obtención de dispositivos más sofisticados en los que sean posibles procesos de amplificación de luz (random laser) o procesos de confinamiento óptico (modos ópticos confinados). Asimismo se pueden vislumbrar dispositivos similares en el rango nanométrico, lo que podría dar lugar a sistemas con posibilidad de fenómenos cooperativos entre unidades emisoras.

## Bibliografía

1. *Ferroelectric domain inverted gratings by electron beam on LiNbO<sub>3</sub>*. **C. Restoin, C. Darraud-Taupiac, J.L. Decossas, J.C.Vareille, J. Hauden**. 3, 2000, *Materials Science in Semiconductor Processing*, págs. 405-407.
2. *Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications*. **Dongbo Li and Dawn A. Bonnell**. 38, 2008, *Annual Review of Materials Research*, págs. 351-368.
3. *Effect of electron beam writing parameters for ferroelectric domain structuring LiNbO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>*. **P. Molina, M.O.Ramírez, J. García-Sole, L.E.Bausá**. 31 *Optical Materials*, págs. 1777-1780.
4. *Electron-beam-induced domain poling in LiNbO<sub>3</sub> for two-dimensional nonlinear frequency conversion*. **Yinnon Glickman, Emil Winebrand, Ady Arie and Gil Rosenman**. 88, 2006, *Applied Physics Letters*, pág. 011103.
5. *Laser Materials*. **Fuxi Gan**. s.l. : World Scientific Publishing Co, Pte, Ltd, 1995. ISBN 981-02-1580-0.
6. *Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> energy transfer in LiNbO<sub>3</sub>*. **E. Cantelar, J.A.Munoz, J A Sanz Garcia and F Cusso**. 10, 1998, *J. Phys.:Condens. Matter*, págs. 8893-8903.
7. *Desing of fluorescent materials for chemical sensing*. **L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoutdt, M. Crego-Calama**. 36, 2007, *Chem. Soc. Rev*, pág. 993.
8. *Physics and chemistry of crystalline Lithium Niobate*. **A. M. Prokhorov and Yu S Kuz'minov**. s.l.: IOP Publishing Ltd, 1990.
9. *Defect chemistry and dielectric properties of Yb<sup>3+</sup>:CaTiO<sub>3</sub> perovskite*. **M. Bassoli, M. T. Buscaglia, C. Bottino, and V. Buscaglia, M. Molinari, F. Maglia, G. PArravicini, M. Dapiaggi**. 103, 2008, *Journal of Applied Physics*, pág. 012104.
10. *Phase equilibria of CaTiO<sub>3</sub> doped with Ce, Nd and U*. **Yutaka Hanajiri, Hiroto Yokoi, Tsuneo Matsui, Yuji Arita, Takanori NAGasaki, Hirotake Shigematsu**. 247, 1997, *Journal of nuclear materials*, págs. 285-288.
11. *Upconversion emission in CaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> nanocrystals*. **P.J. Deren, R. Mahiou, R.Pazik, K.Lemanski, W.Strek, Ph. Boutinaud**. 128, 2008, *Journal of Luminiscence*, págs. 797-799.

## Capítulo 7:

### Heteroestructuras luminiscentes basados en el control espacial de emisores trivalentes de tierras raras.

---

12. *Temperature sensing with up-converting submicro-sized LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> particles.* **Marta Quintanilla, Eugenio Cantelar, Fernando Cussó, Marina Villegas y Amador C. Caballero.** 2011, Applied Physics Express , Vol. 4, pág. 022601.

13. *El ion Yb<sup>3+</sup> en niobato de litio: propiedades ópticas y acción láser.* **Eladio Montoya Redondo.** Tesis doctoral. 2000.

14. *Fabrication of piezoelectric micro-cantilevers in domain-engineered LiNbO<sub>3</sub> single crystals.* **Collin Sones, Sakellaris Mailis, Vasilis Apostolopoulos, Ian E. Barry, Corin Gawith, Peter G R Smith and Robert W Eason.** 12, 2002, Journal of Micromechanics and microengineering, págs. 53-57.

15. *Calcium Niobate Ca(NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- A New Laser Host Crystal.* **A. A. Ballman, S. P. S. Porto, and A. Yariv.** 11, 1963, Journal of Applied Physics , Vol. 34.

16. *Growth and characterization of columbite CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> high quality single crystal fiber.* **R. de Almeida Silva, A.S.S. de Camargo, C. Cusatis, L.A.O. Nunes, J.P. Andreetta.** 262, 2004, Journal of Crystal Growth, págs. 246-250.

17. *Physical Processes and Operating Schemes of Crystalline Lasers.* **Kaminskii, Alexander A.** s.l. : CRC Press, 1996.

18. *Stimulated emission and excited state absorption in Neodimium doped CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> single crystal fibers grown by the LHPG technique.* **A.S.S. de Camargo, R. Almeida Silva, J.P. Andreetta, L.A.O. Nunes.** 80, 2005, Appl. Phys. B, págs. 497-502.

19. *Spectroscopic, Thermal, and Laser Properties of Yb:CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Crystal.* **Yan Cheng, Xiaodong Xu, Jun Xu, Chengchun Zhao, Xinbo Yang, Xiaoyan Liang, and Shengming Zhou.** 12, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 45, pág. 1571.





**Capítulo 8:**  
**Nanodominios en MgO: LNB y Yb<sup>3+</sup>: LNB**



# Nanodominios en LNB:MgO y LNB:Yb<sup>3+</sup>

Este capítulo está dedicado al estudio de la inversión de dominios de tamaño nanométrico mediante Kelvin Probe Microscopy (KPM), en modo Piezo Response Force Microscopy <sup>(1), (2)</sup> (PFM). El objetivo de este trabajo ha sido la creación de patrones de dominios nanométricos. Para ello se estudia el efecto del voltaje y del tiempo de aplicación de mismo en el tamaño de los dominios. Los materiales estudiados han sido MgO: LiNbO<sub>3</sub> y Yb<sup>3+</sup>: LiNbO<sub>3</sub>.

## 8.1 Introducción

Existen varias técnicas que se aplican con éxito para crear estructuras de dominios alternos en materiales ferroeléctricos <sup>(3)</sup>. Cada una de ellas difiere en cómo se crea el campo eléctrico necesario para provocar la inversión de dominios o las dimensiones de los mismos. De todas las técnicas de inversión disponibles para la creación de patrones de dominios en materiales ferroeléctricos, la inversión de dominios mediante PFM <sup>(4)</sup> es especialmente atractiva debido a que permite un control muy preciso tanto en el tamaño de los dominios como en la posición de los mismos. Esto es posible gracias a que el potencial se aplica mediante una punta de AFM metalizada que en su zona final presenta dimensiones nanométricas (15nm). Debido a las dimensiones de la punta, el potencial eléctrico está muy confinado y puede invertir la polarización del LNB de manera local dando lugar a la formación de dominios de tamaño nanométrico <sup>(5), (6)</sup>.

Esta técnica presenta además la ventaja adicional de poder comprobar in situ y de manera no destructiva, sin necesidad de realizar ningún tipo de ataque químico, la estructura de dominios en la muestra. Desde el punto de vista de las limitaciones cabe mencionar el reducido tamaño de las superficies de barrido accesible a la punta, generalmente del orden de 150-200 μm<sup>2</sup>, por lo que el tamaño de las zonas estructuradas es sensiblemente inferior a las que pueden ser obtenidas por otras técnicas de inversión de la polarización.

## 8.2 Dominos ferroeléctricos en LiNbO<sub>3</sub>

En la Figura 1 se muestra la estructura del cristal LiNbO<sub>3</sub> en la que se aprecia la sucesión de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar. Tanto el Litio como el Niobio ocupan posiciones octaédricas. El apilamiento es Li<sup>+</sup>-Nb<sup>5+</sup>-vacante-Li<sup>+</sup>... <sup>(7)</sup>. Los cationes Li<sup>+</sup> se encuentran desplazados respecto del centro del octaedro de oxígenos, definiendo este desplazamiento el sentido positivo del eje polar **c**.

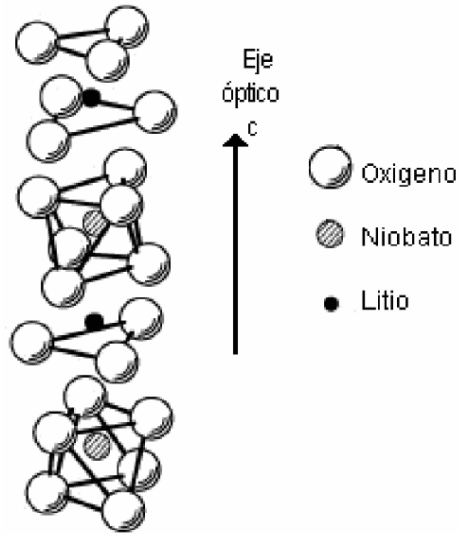


Figura 1.  
Estructura del cristal LiNbO<sub>3</sub>

Durante la utilización de técnicas de microscopía de fuerzas electrostáticas el potencial eléctrico aplicado por la punta en la superficie perpendicular al eje polar genera un campo eléctrico a lo largo del cristal. Si el campo eléctrico es mayor que el campo coercitivo del cristal y está dirigido en sentido contrario a la polarización espontánea, actúa como campo local de inversión.

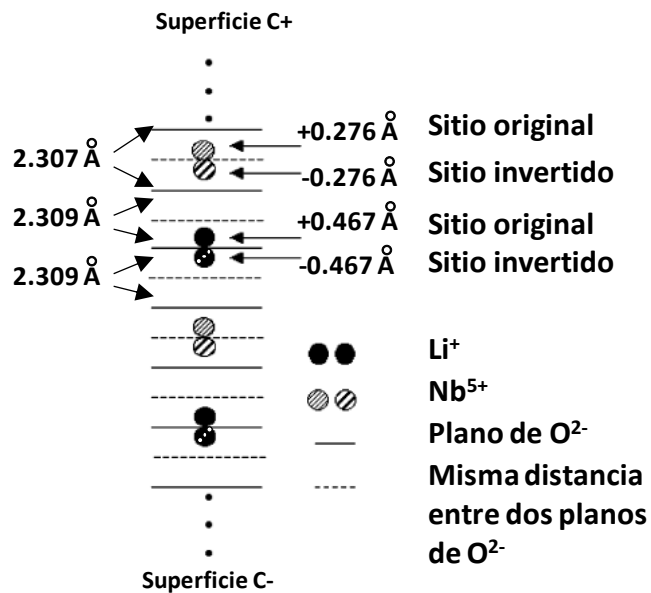


Figura 2.

Posición relativa de los iones constituyentes en LNB a temperatura ambiente representando los cambios sufridos en la matriz cristalina tras en proceso de inversión (Switch). A la izquierda se representan la distancia entre dos planos adyacentes de O<sup>2-</sup>. A la derecha se representan las distancias a los planos equidistantes de oxígenos en el dominio original y dominio invertido.

En el caso del niobato de litio, la inversión de dominios conlleva el movimiento de los iones Li<sup>+</sup> a lo largo de la dirección positiva del eje **c**, atravesando los planos triangulares de oxígenos e induciéndose un pequeño desplazamiento de los iones Nb<sup>(8)</sup>. Como consecuencia, se produce la nucleación de una semilla de dominio invertido que crece hacia la superficie opuesta.

La Figura 2 ilustra el proceso de inversión que ocurre en el niobato de litio <sup>(9)</sup>.

### 8.3 Experimental

Los cristales de LNB utilizados en éste trabajo tienen un dopaje del 5 % at. de MgO para el sistema MgO: LNB y del 0.5 % at. de Yb<sup>3+</sup> para el sistema Yb<sup>3+</sup>: LNB.

Todos los experimentos aquí mostrados se realizaron en el National Institute of Materials Science (Tsukuba, Japón) en el equipo descrito en el capítulo de técnicas experimentales.

La preparación de las láminas delgadas es un proceso previo de especial importancia en la preparación de estructuras ferroeléctricas mediante PFM. Las muestras utilizadas tenían originalmente un grosor de 1mm. Se metalizaron mediante sputtering con Ti y Al por la cara C con objeto de obtener un buen contacto eléctrico. Después se adhirieron a una superficie metálica mediante una pasta conductora con partículas de plata (DOTITE, Jujikura Kasei CO. LTD, Type D-550) y se desbastaron en una pulidora con discos de lija, reduciendo el tamaño de grano progresivamente, la velocidad de rotación fue lenta para minimizar las fracturas y poder controlar de forma periódica el grosor de las muestras.

El grosor de las muestras se estimó con un microscopio Nomarski, marca Olympus. Para ello, aprovechando la metalización de la muestra y la graduación micrométrica de la plataforma del microscopio se buscaba un defecto de la superficie y su imagen especular, siendo el grosor la mitad del recorrido de la rueda graduada del microscopio. Este método proporciona una incertidumbre en el grosor de la muestra de 0.5µm aproximadamente. Una vez alcanzado un grosor inferior a las 20µm se utilizó un disco de paño y una disolución coloidal de sílice (Logitech, Polishing Suspension, Soft Polishing). La solución coloidal desbasta el cristal mediante un proceso químico-mecánico. Finalmente se usó pasta de diamante sobre terciopelo para eliminar cualquier residuo producto de la reacción química provocada por la solución. En la preparación de los cristales se tuvo especial cuidado en mantener la planitud de las muestras ya que esta influye en la distancia entre la punta y la zona sobre la que se aplica el potencial.

Todos los experimentos de PFM y KPM fueron realizados a temperatura ambiente usando un microscopio comercial AFM (SPA400, Seiko Inc. Japan) conectado a un controlador NanoNavi II. Las puntas AFM metalizadas eran Olympus

OMCL-AC240TM-W2. Con una constante de fuerza de 2N/m y frecuencia de resonancia de 70 KHz.

En la Figura 3 se la imagen óptica de la superficie c- de una muestra de MgO: LNB que fue devastada y pulida hasta obtener un espesor de 5µm. En la imagen se aprecia la planitud obtenida tras el proceso de desbastado y pulido descrito más arriba. Se puede apreciar un hexágono en el que la polarización del cristal es inversa a la del resto de la superficie.

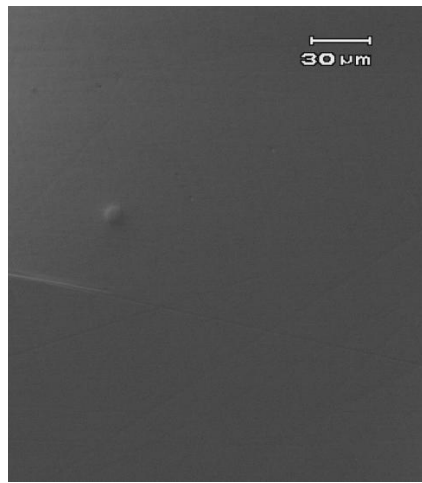


Figura 3.

Imagen óptica de la cara c- de una muestra de MgO: LNB tras el proceso de desbastado y pulido.

### 8.3.1 Micro/nano ingeniería de dominios mediante PFM

#### 8.3.1.1 Nanodominios en LNB:MgO

Puesto que el objetivo era obtener dominios de tamaño nanométrico, con un alto control en la posición de los mismos, tras realizar pruebas con distintos modos de operación se optó por realizar medidas en modo de voltaje continuo. De esta manera la punta no vibra y se puede acercar directamente a la superficie aplicando el voltaje deseado de manera puntual. El voltaje se aplicó en rampa, desde el valor superior en módulo,  $V_i$  hasta voltajes inferiores  $V_f$ . De esta manera se puede encontrar el voltaje correspondiente al campo coercitivo (o de activación), que es de la forma  $V_c = E_c(d)d$ , donde  $d$  es el grosor de la muestra.

En la Figura 4 se muestran dos imágenes de PFM que muestran las regiones invertidas tras la aplicación de rampas de voltaje. En la Figura 4(a) se muestran las regiones invertidas tras la aplicación de distintos valores del voltaje inicial ( $V_i$ ),

marcados en la figura, y valores de voltajes finales de 0 y -20 V. Para valores de  $V_i$  de -60 V se obtienen dominios de pequeño diámetro con control de tamaño. Sin embargo, a partir de  $V_i=-100V$  los dominios crecen de manera incontrolada en el plano XY, llegándose a producir coalescencia entre ellos. En el último dominio, realizado aplicando un  $V_i$  de -120 V se aprecia la característica forma hexagonal de los dominios realizados en LNB sobre la cara C<sup>(9)</sup>. Por otra parte, la Figura 4(b) muestra una imagen PFM donde se observa la inversión realizada en dos regiones para las que  $V_i=-60V$  y  $V_f=-20V$  (derecha) ó  $V_f=0V$  (izquierda). El tamaño de la región invertida correspondiente a la aplicación del voltaje -60→0V produce dominios más pequeños con buen control de tamaño.

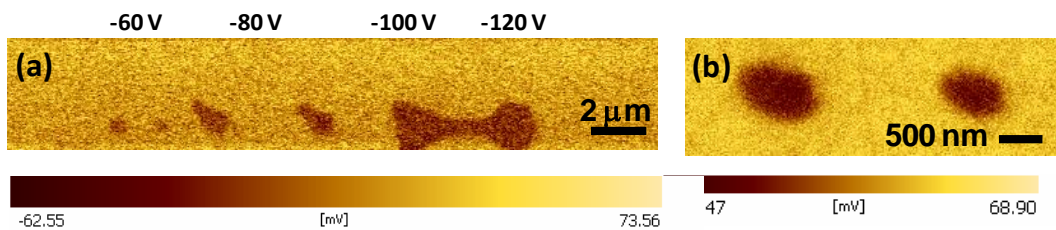


Figura 4.

Imágenes de PFM de regiones invertidas mediante la aplicación de voltaje sobre la superficie c- en LNB:MgO. a) Imagen de dominios obtenidos mediante diferentes valores del voltaje inicial aplicado en rampa; b) Imagen de dos regiones invertidas usando voltajes iniciales de -60 V y voltajes finales de 20V(derecha) y 0V (izquierda)

Como se observa en la Figura 5(b) para el grosor de la muestra -60V→0V produce dominios de tamaño inferior a la micra. Además se comprobó que estas regiones invertidas son estables. El diámetro promedio mínimo de dominio obtenido en MgO: LNB para  $V_i=-60V$  fue de 300nm, obteniéndose de forma marginal dominios de tamaño aun inferior con voltajes  $V_i$  de -58 V, aunque éstos últimos no ofrecen la reproducibilidad necesaria.

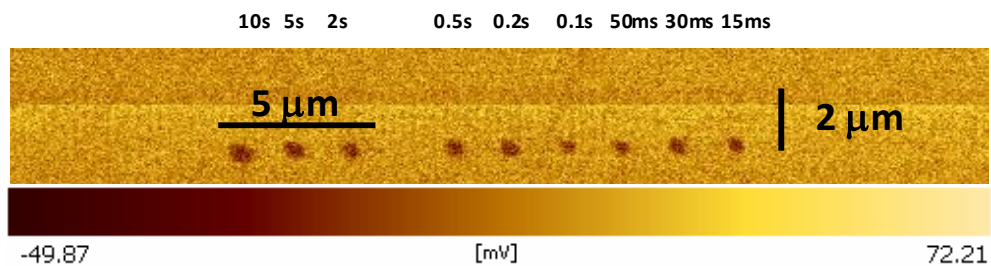


Figura 5.

Imagen de PFM de dominios submicrométricos invertidos en LNB:MgO mediante la aplicación de un voltaje  $V(t) = -60V + (60/t_f)t$  con  $10s > t_f > 15ms$ .

Una vez encontrado el valor próximo al voltaje de activación para la zona de la muestra que se estaba estructurando, y tras comprobar que mediante la aplicación de voltaje en la forma  $V_i \rightarrow V_f$  con  $V_{i,f} \leq 0$  no se produce la reversión de dominios (backswitch), se procedió a estudiar la dependencia del tiempo en la formación de dominios.

La forma de la curva de voltaje aplicado se puede expresar como  $V(t)=V_i-(V_i/t_f)t$ , con  $V_i<0$  y  $t_f$  el tiempo de aplicación de la rampa de voltaje.

La Figura 5 muestra una imagen PFM en la que, manteniendo el voltaje  $V_i$  constante en -60 V se ha variado el valor de  $t_f$  desde 10s hasta 15ms, aplicando la rampa de voltaje una sola vez.

Las Figuras 4 y 5 muestran que el tamaño de los dominios depende, en primera instancia del voltaje aplicado. Además, para los voltajes mínimos asociados al campo de activación no se observa una dependencia significativa con el tiempo  $t_f$  de aplicación, en el rango de valores usados.

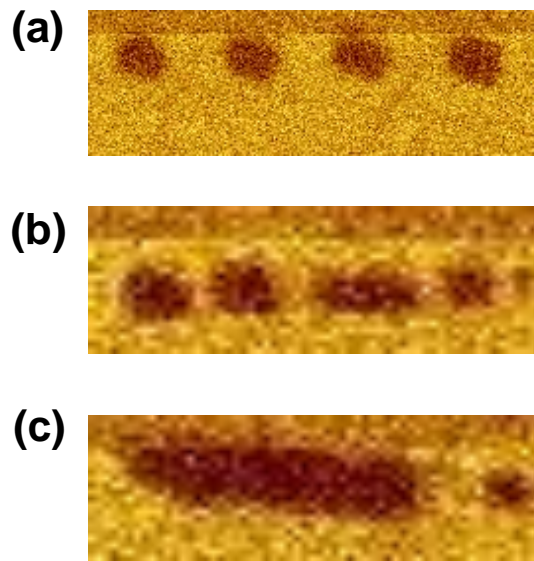
Conocida la dependencia del tamaño de dominio con el voltaje y tiempo, se realizaron experimentos variando la distancia entre dominios para encontrar la separación mínima en la que no se observa coalescencia.

La Figura 6(a) muestra una imagen de PFM de los dominios obtenidos tras la aplicación de un valor de  $V_i=-60V$  aplicado en modo Scan con un área de  $24\text{ nm}^2$ . Corresponde a una fila de dominios de 500 nm, con una separación entre sus centros de  $1\text{ }\mu\text{m}$  en donde se aprecia bien el contraste entre las zonas invertidas y la superficie original.

Las Figuras 6(b) y 6(c) muestran dos filas de dominios realizados con  $V_i=-58V$ , aplicado de forma puntual entre los cuales las distancias entre los centros se han ido reduciendo de forma progresiva. Como se observa, para distancias superiores o iguales a 700 nm (Figura 6b) los dominios aun siguen separados. La Figura 6(c) muestra el resultado de escribir dominios con una separación entre sus centros de 600 nm e inferiores, como se observa se ha producido coalescencia entre ellos.

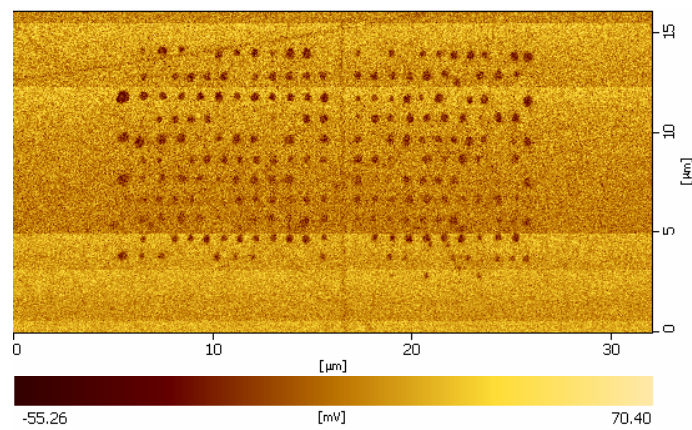
Una vez optimizados los parámetros para la inversión de dominios nanométricos se paso a la realización de un patrón hexagonal de dominios con diámetro promedio de 300nm, con una separación de  $1\text{ }\mu\text{m}$  entre sus centros, sobre un área de  $20\times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ . Para ello se utilizó una facilidad que presenta el software del microscopio de fuerzas electrostáticas que permite la programación de rutinas. La rutina programada consistía en acercar la punta a la muestra, aplicar el voltaje y posteriormente levantar la punta. El voltaje se aplicó en forma de pulsos de -66 V de amplitud.





**Figura 6.**

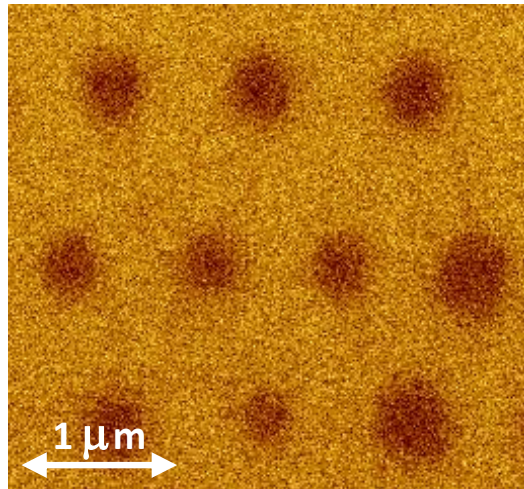
Imágenes de PFM de dominios submicrométricos realizados en LNB:MgO con diferentes separaciones entre ellos. El ancho de las imágenes de las Figuras 6(a) y 6(b) corresponde a una distancia de 4  $\mu\text{m}$  mientras que la Figura 6(c) corresponde a 3.5  $\mu\text{m}$ . **a)** Imagen PFM de dominios de 500 nm separados 1  $\mu\text{m}$ ; **b)** Imagen PFM de dominios escritos con distancias de 900 nm, 800nm y 700nm **c)** Imagen PFM de dominios escritos con distancias inferiores a 700 nm.



**Figura 7.**  
Patrón de nanodominios en LNB:MgO.

La Figura 7 muestra la región completa de la imagen PFM de la estructura de dominios obtenida.

La Figura 8 muestra un detalle del patrón obtenido. Como se observa los patrones muestran dominios invertidos con gran regularidad en posición y tamaño distribuidos en un arreglo hexagonal centrado.



**Figura 8.**  
Detalle de un patrón hexagonal mostrando dominios con diámetro promedio de 400 nm.

### 8.3.1.2 Nanodominios en Yb<sup>3+</sup>: LNB.

La incorporación de iones de Tierras Raras trivalentes (RE<sup>3+</sup>) como impurezas dopantes en LNB hace que la naturaleza de los defectos cristalinos sea distinta que la correspondiente al caso de los cristales de MgO: LNB. Dado el interés de obtener materiales ópticamente activos con estructuración submicrométrica, en este trabajo se ha estudiado la posibilidad de inversión de dominios submicrométricos en cristales de LNB activados con iones Yb<sup>3+</sup>. Puesto que este ion es el que presenta el menor radio iónico de la serie de los lantánidos trivalentes es de esperar que sea el que menos afecte a los parámetros necesarios para la inversión ferroeléctrica. Hasta la fecha no se ha llevado a cabo ningún trabajo en estructuración nanométrica con iones RE<sup>3+</sup> y en esta tesis se demuestra la posibilidad de invertir dominios submicrométricos en cristales de Yb<sup>3+</sup>: LNB.

La muestra de Yb<sup>3+</sup>: LNB se preparó según el procedimiento explicado más arriba hasta alcanzar un grosor promedio de 18 μm. Tras metalizar la cara C- se adhirió a un substrato conductor mediante la pasta conductora y se posicionó en la plataforma del microscopio KPM.

Estudios previos <sup>(9)</sup> realizados sobre LNB demuestran que la escritura sobre la cara C+ produce dominios más pequeños y reduce el voltaje necesario para invertir la polarización del cristal. Los dominios invertidos de esta manera presentan geometrías irregulares y superficies inferiores a los realizados sobre la cara C-.

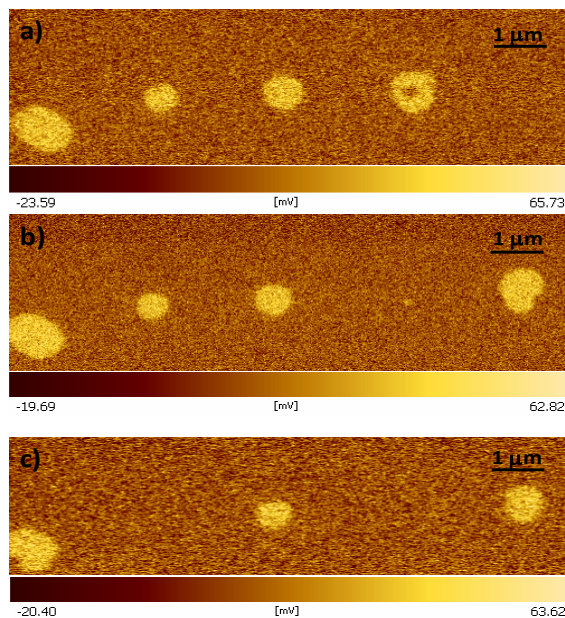
Los experimentos previos realizados sobre esta muestra mostraron que, debido al grosor de la muestra, en modo continuo, con los voltajes DC máximos

permitidos por el microscopio AFM ( $\pm 180V$ ), los dominios producidos no son estables y van reduciendo su área hasta desaparecer por completo.

La Figura 9 muestra 3 imágenes PFM tomadas en periodos de 40 min. Como se puede apreciar los dominios producidos de esta forma se disipan. En la Figura se pueden observar los distintos estadios por los que van pasando las regiones invertidas en el proceso de relajación.

La Figura 9(a) muestra cuatro dominios invertidos mediante la aplicación de voltaje en la misma forma que la explicada en el apartado anterior en las que se han variado  $V_f$  y  $t$ . Se observa que el dominio de la derecha ha comenzado el proceso de “backswitching”.

La Figura 9(b) muestra la misma región tras aplicar voltaje con objeto de obtener un dominio más. El dominio que comenzó el proceso de “backswitching” ha desaparecido casi completamente. La Figura 9(c) muestra la misma zona, en esta ocasión no se realizó ningún experimento con objeto de discernir si los dominios se revertían como consecuencia de la aplicación de voltaje por la punta metalizada o como consecuencia de su inestabilidad.



**Figura 9.**

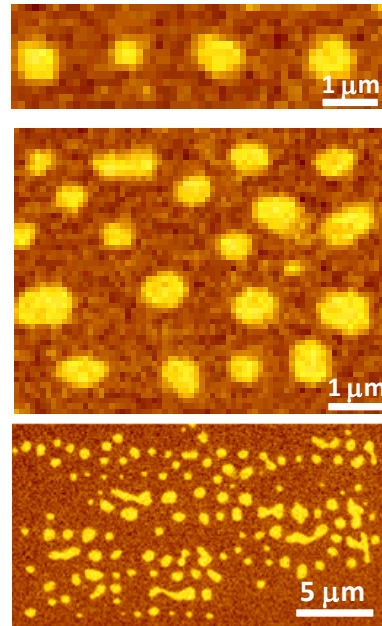
- Imágenes PFM realizadas cada 40 min en la misma región de la superficie de la muestra.
- a)** Imagen PFM de 4 nanodominios realizados mediante la aplicación de un voltaje en rampa.
  - b)** Imagen PFM de la misma superficie tomada 40 min después en la que se ha escrito un dominio más.
  - c)** Imagen PFM de la misma superficie tomada 40 min después de la 9(b).

En la Figura 9(c) se puede apreciar cómo el primer dominio de la izquierda ha reducido su tamaño, y el segundo y cuarto han desaparecido completamente. De igual manera el dominio creado en la Figura 9(b) también ha reducido su tamaño. Las Figuras 9(a), (b) y (c) muestran que los dominios escritos mediante la aplicación del voltaje en rampa con valor  $V_i = 180$  V en una muestra de 18  $\mu\text{m}$  de grosor de Yb<sup>3+</sup>: LNB no son estables, y se van revertiendo de manera espontánea.

Por último, se han ensayado otras configuraciones de trabajo del sistema de microscopía de fuerzas electrostáticas. En este trabajo se procedió a realizar experimentos de inversión de dominios ferroeléctricos en la lámina de Yb<sup>3+</sup>: LNB mediante la aplicación de voltajes alternos de distintas frecuencias. Debido a la vibración de la punta AFM metalizada respecto de la superficie de la muestra, el control en la posición de las regiones invertidas es inferior al obtenido en la muestra MgO: LNB.

En la Figura 10, se muestra una región del cristal en la que se ha realizado un patrón aplicando un voltaje alterno con una frecuencia de 20 KHz, mientras se dirigía la punta mediante una rutina similar a la usada en el patrón de las Figuras 7 y 8. La imagen mostrada se tomó 7 días después de aplicar la rutina, quedando así demostrada la posibilidad de invertir la polarización de manera estable mediante KPM en Yb<sup>3+</sup>: LNB.

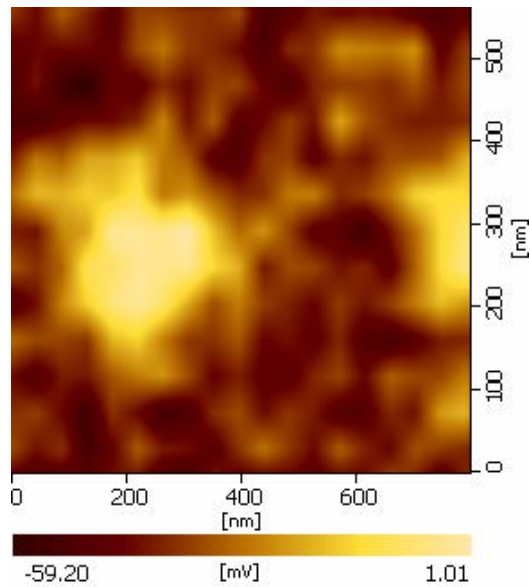
Como se observa la posición de los dominios no es tan regular como en el caso del MgO: LNB debido a que la componente alterna provoca la oscilación de la punta AFM metalizada respecto de la superficie de la muestra. Con objeto de mejorar los patrones realizados por este procedimiento se escribieron dominios ferroeléctricos con distintas geometrías, variando la distancia entre la posición inicial de la punta y la superficie de la muestra sin obtener mejoras significativas. La distancia punta-superficie depende de varios factores. Su posición inicial, la planitud de la superficie o la homogeneidad en el grosor de la lámina son ejemplos de factores que están relacionados con la preparación de la muestra y que afectan a dicha distancia. Además, al tratarse de un proceso dinámico, las corrientes producidas en el proceso de inversión, la consecuente variación en la densidad superficial de la carga de la muestra y el desplazamiento producido como consecuencia del efecto piezoeléctrico inverso son algunos ejemplos de factores que provocan variaciones en la distancia entre la muestra y la punta metalizada así como en la dirección de la fuerza de coulomb entre ellas.



**Figura 10.**

Imagen PFM de estructuras de dominios realizados mediante la aplicación de un voltaje alterno mediante microscopía de fuerza electrostática en un cristal de Yb<sup>3+</sup>:LNB. Los diferentes paneles corresponden a diferentes escalas.

En la Figura 11 se muestra la imagen PFM de un dominio nanométrico obtenido mediante el procedimiento anterior, las dimensiones son aproximadamente de 300x150nm<sup>2</sup>, siendo éstas de tamaño similar a las obtenidas en la lámina de MgO: LNB.



**Figura 13.**

Imagen PFM de un nanodominio realizado en LNB:Yb<sup>3+</sup>

## 8.4 Conclusiones

De los resultados mostrados en este capítulo es posible inferir varias conclusiones significativas.

Se ha demostrado la posibilidad de inversión de dominios submicrométricos mediante microscopía de fuerzas electrostáticas en cristales de LNB no puros. En particular se demuestra la inversión en los sistemas MgO: LNB y Yb<sup>3+</sup>: LNB.

En el caso del MgO: LNB la distancia mínima entre dominios estables es del orden de 700nm, distancias inferiores producen la coalescencia de los dominios adyacentes. Asimismo el diámetro mínimo promedio de los dominios es del orden de 300nm.

En el caso del LNB:Yb<sup>3+</sup>, la fabricación de dominios nanométricos en la lámina con grosor de 18 micras se ha demostrado, bien mediante la aplicación de un campo continuo, bien mediante aplicación de campo alterno. El diámetro mínimo promedio de los dominios estables realizados mediante PFM es de 250 nm, similar al caso anterior.

## Bibliografía

1. *Electromechanical Imaging and Spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects for the Future*. **Nina Balke, Igor Bdikin, Sergei V. Kalinin, Andrei L. Kholkin**. 8, 2009, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 92, págs. 1629-1647.
2. *Vector Piezoresponse Force Microscopy*. **Sergei V. Kalinin, Brian J. Rodriguez, Stephen Jesse, Junsoo Shin, Arthur P. Baddorf, Pradyumna Gupta, Himanshu Jain, David B. Williams, and Alexei Gruverman**. 12, 2006, págs. 206-220.
3. *Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications*. **Dongbo Li and Dawn A. Bonnell**. 38, 2008, Annual Review of Materials Research , págs. 351-368.
4. *Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystal*. **Kazuya Terabe, Masaru Nakamura, Shunji Takekawa, Kenji Kitamura, Shinji Higuchi, Yoshihiko Gotoh and Yasuo Cho**. 3, 2003, Applied Physics Letters, Vol. 82, págs. 433, 435.
5. *Nanoscale insight into the statics and dynamics of polarization behavior in thin film ferroelectric capacitors*. **Gruverman, A**. 44, 2009, J. Mater Sci., pág. 5183.
6. *Evaluation of Domain Boundary of Piezo/Ferroelectric Material by Ultrasonic Atomic Force Microscopy*. **Toshihiro Tsuji, Hisato Ogiso, Jun Akedo, Shigeru Saito, Kenji Fukuda and Kazushi Yamanaka**. 5B, 2004, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, págs. 2907-2913.
7. *El ion Yb<sup>3+</sup> en niobato de litio: propiedades ópticas y acción láser*. **Eladio Montoya Redondo**. Tesis doctoral. 2000.
8. *Ferroelectric domain inverted gratings by electron beam on LiNbO<sub>3</sub>*. **C. Restoin, C. Darraud-Taupiac, J.L. Decossas, J.C.Vareille, J. Hauden**. 3, 2000, Materials Science in Semiconductor Processing , págs. 405-407.
9. *Nanoscale domain switching at crystals surfaces of lithium niobate*. **Dongfeng Xue, Sixin Wu, Yingchun Zhu, Kazuya Terabe, Kenji Kitamura, Jiyang Wang**. 377, 2003, Chemical Physics Letters, págs. 475-480.

## **Capítulo 9: Conclusiones**





---

## Conclusiones

Las principales conclusiones y resultados de este trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos.

En lo referente a los materiales:

### **BaMgF<sub>4</sub>**

- Se ha activado por primera vez este material con Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.
- Se ha estudiado espectroscópicamente el sistema Nd<sup>3+</sup>: BMF mostrando que el efecto del dopado resulta en la aparición de dos centros ópticos no equivalentes (A y B).
- De igual manera se ha mostrado que el codopado con Na<sup>+</sup> como compensador de carga tiene como consecuencia la desaparición de un centro óptico y una homogeneización en la distribución de los iones Nd<sup>3+</sup> a lo largo del cristal.
- Se han encontrado las posiciones energéticas de los subniveles Stark correspondientes a los estados <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> y <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, para ambos centros de Nd<sup>3+</sup>. Se han determinado los valores de los decaimientos temporales radiativos para cada uno de los centros y la eficiencia cuántica luminiscente para el centro A, obteniendo un valor del 87%.
- Todos los resultados previos demuestran la posibilidad de dopar al BMF con Nd<sup>3+</sup> y su posible uso como láser de estado sólido.
- Se ha demostrado la posibilidad de dopar al BMF con Yb<sup>3+</sup> y se ha estudiado la incorporación de los iones Yb<sup>3+</sup> al cristal mostrando que aparecen cuatro centros ópticos mayoritarios (I, II, III y IV).
- Además se ha estudiado el efecto de incorporar Na<sup>+</sup> como compensador de carga al BMF mostrando que desaparecen dos centros ópticos pero no afecta a la concentración total de iones Yb<sup>3+</sup> incorporados.
- Se han encontrado los subniveles Stark correspondientes a los estados <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> y <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> y se han determinado los decaimientos radiativos. Los valores obtenidos para los centros dominantes de la eficiencia cuántica luminiscente son del 88% y 93%.

- Todos estos resultados demuestran la posibilidad de dopar al BMF con  $\text{Yb}^{3+}$  y su posible uso como láser de estado sólido.

### **$\text{LiNbO}_3$**

- Se ha mostrado la posibilidad de obtener arreglos ordenados de iones luminiscentes en LNB dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  mediante la creación de un patrón de dominios ferroeléctricos y la posterior incorporación de nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}$ .
- Además se muestra que las propiedades espectroscópicas de los materiales de partida permanecen inalteradas tras el proceso de fabricación.
- Se ha demostrado que es posible la preparación de sistemas en los que se puede controlar espacial y espectralmente (de forma simultánea y en un amplio rango óptico) la emisión proveniente de una estructura compuesta, bidimensional activada por iones luminiscentes de tierras raras, con utilidad como dispositivo de emisión multicolor (multicolor display).
- También se ha caracterizado estructural y espectroscópicamente el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , material que aparece como consecuencia del tratamiento térmico de consolidación de las nanopartículas y se ha demostrado que es posible obtener geometrías novedosas luminiscentes, concretamente geometrías anulares.
- Se han obtenido procesos de conversión de energía infrarroja-visible (“*up-conversion*”) bajo bombeo con diodos láser (800 nm y 980 nm) tanto en las microcavidades de  $\text{CaTiO}_3$  como en los anillos micrométricos de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  y se ha demostrado por primera vez, la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre iones láser confinados espacialmente en anillos micrométricos.
- Por último se ha mostrado que en el  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  se produce transferencia de energía entre el  $\text{Yb}^{3+}$  incorporado desde el LNB y el  $\text{Er}^{3+}$  procedente de las nanopartículas.

En lo referente al procesado de materiales.

- Se ha mostrado la posibilidad de estructurar el BMF mediante EBW sin el uso de máscaras, mostrando que las regiones invertidas se extienden preferentemente a lo largo del eje **b**.
- Se ha mostrado la posibilidad de crear patrones de dominios ferroeléctricos en  $\text{MgO}$ : LNB y en  $\text{Yb}^{3+}$ : LNB mediante microscopía de fuerzas piezoeléctricas, en sus versiones PFM y KPM. Además se muestra que el

tamaño mínimo de los dominios ferroeléctricos producidos mediante esta técnica está en el rango de 250-300 nm.