

# Crecimiento cristalino, fotoluminiscencia y altas presiones en materiales luminiscentes

Marco A. Sánchez Alejo

Marzo 16, 2017

El crecimiento cristalino es una técnica vigente en varios laboratorios de investigación. Debido al interés de estudiar las propiedades físicas o químicas de varios materiales cristalinos, es necesario crecerlos en su forma monocristalinas o bien policristalina. En esta plática se hablará del método de Czochralski, en particular de algunos cristales crecidos en el Laboratorio de Crecimiento Cristalino del Grupo de Propiedades ópticas del IFUNAM, como es el  $\text{LiNbO}_3$  dopado con impurezas luminiscentes y su estudio espectroscópico, además de someterlo a condiciones extremas como es la alta presión, 250,000 atmósferas, observando propiedades de interés óptico.

# Crecimiento cristalino, fotoluminiscencia y altas presiones en materiales luminiscentes

- 1 Antecedentes
- 2 Crecimiento Cristalino
  - Crecimiento por el método de Czochralski
  - Preparación de las muestras cristalinas
  - Estructura cristalina
- 3 Teoría de Campo Cristalino
  - Teoría de Campo Cristalino
  - Diagrama de Tanabe-Sugano
- 4 Altas presiones
- 5 Resultados y discusión
  - Absorción óptica
  - Emisión a altas presiones
  - Variación de los centros ópticos con la presión
  - Variación de los parámetros de Racah con la presión
  - Ecuación de estado de Murnaghan
- 6 Conclusiones

## Antecedentes

El primer crecimiento de un cristal óxido ( $\text{CaWO}_4$ ) fué utilizando la técnica de Czochralski en 1960. Desde ese tiempo esta técnica ha sido de las favoritas para crecer y producir muchos materiales óxidos, utilizados como componentes en la industria electrónica y óptica, por ejemplo en láseres, substratos, dispositivos ópticos no lineales, etc.



## Antecedentes

Bien conocido es el cristal de silicio, que se crece en grandes dimensiones monocristalinas (hasta 45 cm de diámetro), este material es de gran importancia en aplicaciones electrónicas, dada sus propiedades semiconductoras.



## Antecedentes

Cada material tiene sus diferentes particularidades de crecimiento, como:

- Temperaturas de fusión
- Diagramas de fase
- Las impurezas a añadir al material cristalino
- Si se desea un material estequiométrico
- etc

Es por ello que existen diferentes métodos de crecimiento cristalino, como son el método de Czochralski, el de Bridgman entre otros.

# Crecimiento por el método de Czochralski

Son varias las ventajas de utilizar el método Czochralski:

- Crecer grandes monocristales (algunos centímetros)
- Crecer en una orientación predeterminada dada la orientación de la semilla
- El cristal no está presionado por algún recipiente y crece con menores tensiones que por otros métodos

Estas son algunas ventajas que lo hace un método favorito en el crecimiento de monocristales de semiconductores, halogenuros alcalinos y de óxidos de interés tecnológico.

# Crecimiento por el método de Czochralski

La técnica consiste en tirar una semilla cristalina del mismo material a crecer, sujeta a un porta-semilla (platino), está se encuentra rotando (10 a 15 rev/min). La semilla se pone en contacto con en el material fundido (fundente) dentro de un horno. Al tirar verticalmente la semilla, se va formando el monocristal, (1-2 mm/hr).

## Cristalización, método de Czochralsky



# Crecimiento por el método de Czochralski

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

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

# Crecimiento por el método de Czochralski

Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.



- Horno de crecimiento
- Sistema de refrigeración (circulación de agua)
- Balanza
- Termopar

# Crecimiento por el método de Czochralski

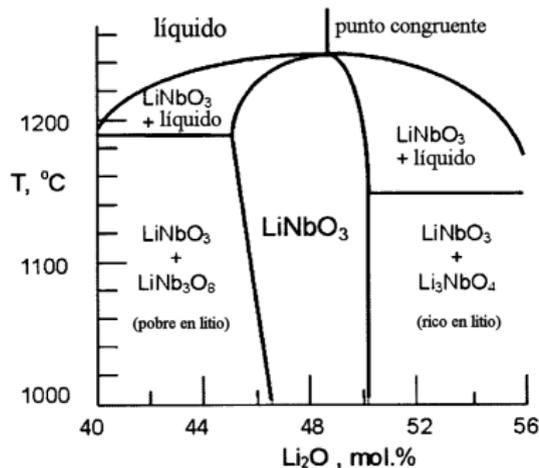
Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM.



- Control de rotación (10 a 15 rev/min)
- Control de tiro (1-2 mm/hr)
- Control de temperatura (Eurotherm). Encendido, apagado, rampas de calentamiento y de enfriamiento. La temperatura se controla con una precisión de decimas de grado.

# Crecimiento por el método de Czochralski

La experiencia en el grupo, es el crecimiento de Niobato de Litio dopado con impurezas luminiscentes. El  $\text{LiNbO}_3$  crece con una composición congruente ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.945$ ).



Antecedentes

Crecimiento Cristalino

Teoría de Campo Cristalino

Altas presiones

Resultados y discusión

Conclusiones

Crecimiento por el método de Czochralski

Preparación de las muestras cristalinas

Estructura cristalina

# Crecimiento por el método de Czochralski



Antecedentes

Crecimiento Cristalino

Teoría de Campo Cristalino

Altas presiones

Resultados y discusión

Conclusiones

Crecimiento por el método de Czochralski

Preparación de las muestras cristalinas

Estructura cristalina

# Crecimiento por el método de Czochralski



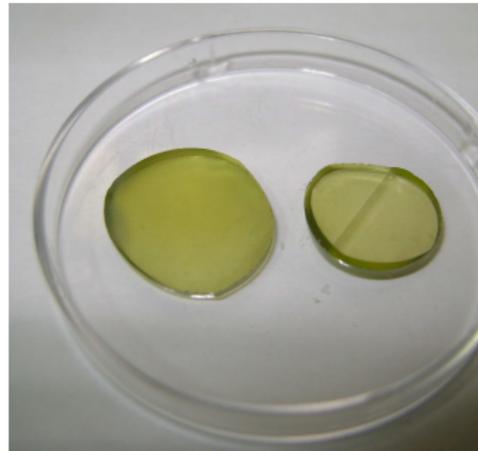
# Crecimiento por el método de Czochralski

Algunos cristales crecidos en el Laboratorio:

- cristales de  $LiNbO_3$  (puros)
- cristales de  $LiNbO_3 : W$
- cristales de  $LiNbO_3 : Cr : W$  (diferentes concentraciones)
- cristales de  $LiNbO_3 : Nd : W$  (diferentes concentraciones)
- cristales de  $LiNbO_3 : Ru$

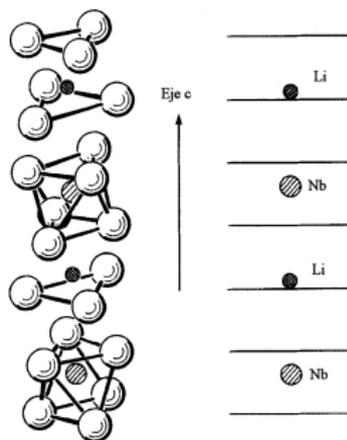
# Preparación de las muestras cristalinas

Proceso de cortado y pulido de los cristales para su estudio óptico



# Estructura cristalina

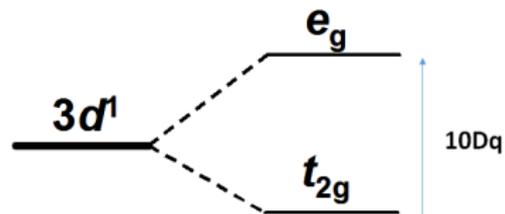
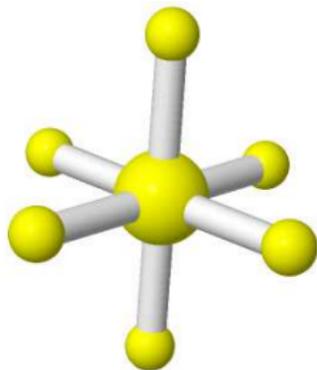
La estructura del  $LiNbO_3$  a TA pertenece al grupo espacial trigonal (romboédrico)  $R3c$  ( $C_{3v}^6$ ), grupo puntual  $3m$ .



Los radios iónicos efectivos en óxidos,  $W^{4+}$  y  $Cr^{3+}$  son:  $0.65 \text{ \AA}$  y  $0.62 \text{ \AA}$  [shannon]. Son tractivos para ingresar en sitio de  $Li^+$  ( $0.59 \text{ \AA}$ ) de la red  $LiNbO_3$ .

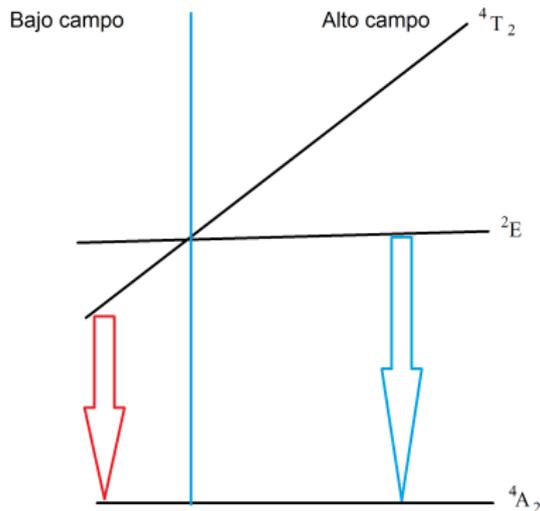
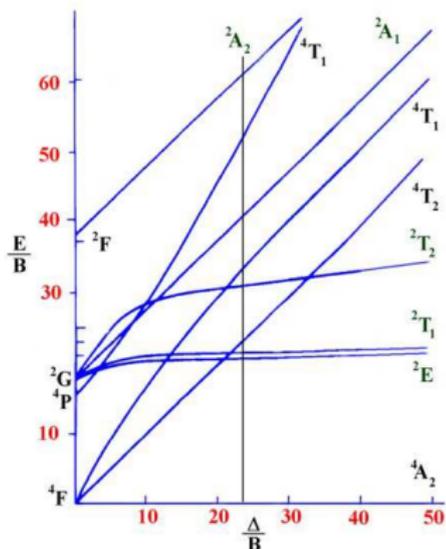
# Teoría de Campo Cristalino

- La teoría de campo cristalino asume que la interacción entre el ion central y los iones ligando, es una interacción electrostática.



# Diagrama de Tanabe-Sugano

Son muy útiles en la interpretación de los espectros de iones de metales de transición ( $Cr^{3+}$ ).  $\Delta = 10 Dq$ .

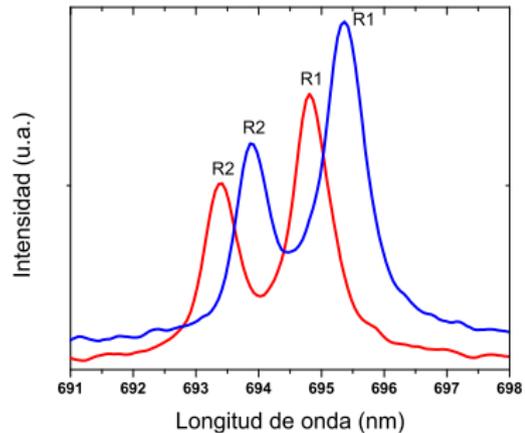
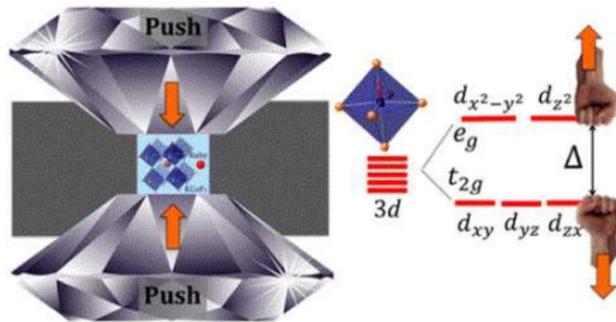


Centros ópticos conocidos del  $Cr^{3+}$  en niobato de litio, son los siguientes:

Centro	Sitio	Campo cristalino
$\alpha$	$Cr^{3+}$ sustituye al $Li^+$ [ $Cr_{Li}$ ]	Alto campo
$\beta$	$Cr^{3+}$ sustituye al $Li^+$ [ $Cr_{Li}$ ]	Campo intermedio
$\gamma$	$Cr^{3+}$ sustituye al $Li^+$ [ $Cr_{Li}$ ]	Bajo campo
$\delta$	$Cr^{3+}$ sustituye al $Nb^{5+}$ [ $Cr_{Nb}$ ]	Bajo campo
$\epsilon$	$Cr^{3+}$ sustituye al $Nb^{5+}$ [ $Cr_{Nb}$ ]	Bajo campo

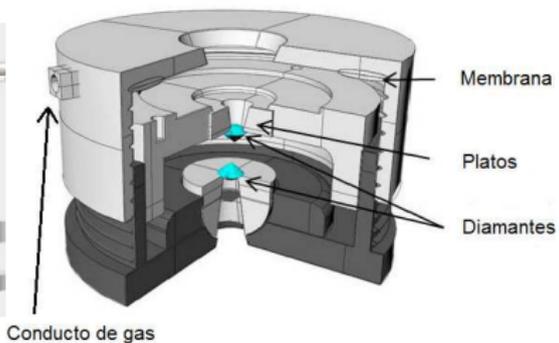
# Altas presiones

$$P(\text{GPa}) = \frac{A}{B} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right]$$
 $\lambda_0$  es la posición inicial de las líneas  $R_1$  y  $R_2$  a PA,  
 $\Delta\lambda$  es el desplazamiento con respecto a  $\lambda_0$ ,  $A = 1904 \text{ GPa}$  y  $B = 7.665$ .



# Altas presiones

## Celdas de yunque diamantes (DAC)



# Absorción óptica

El parámetro de Racah  $B$  se obtiene de la relación:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\xi^2 - 10\xi}{15(\xi - 8)} \quad (1)$$

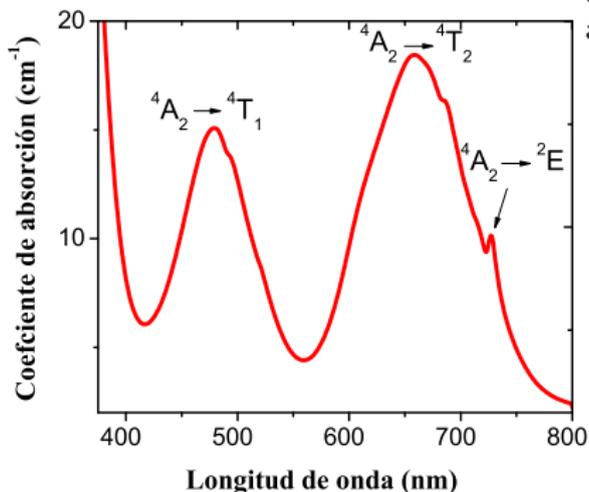
con  $\xi$  como:

$$\xi = \frac{E(^4T_1) - E(^4T_2)}{Dq} \quad (2)$$

$E(^4T_1)$  y  $E(^4T_2)$  son las energías de los máximos de las bandas anchas de baja y alta energía del espectro de absorción.

$$E(^2E) = 3.05C + 7.90B - \frac{1.8B^2}{Dq} \quad (3)$$

# Absorción óptica



$E({}^4T_2) = 10Dq$ .  $Dq$  y los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  son calculados del espectro de absorción del centro  $\gamma$  a PA:

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

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

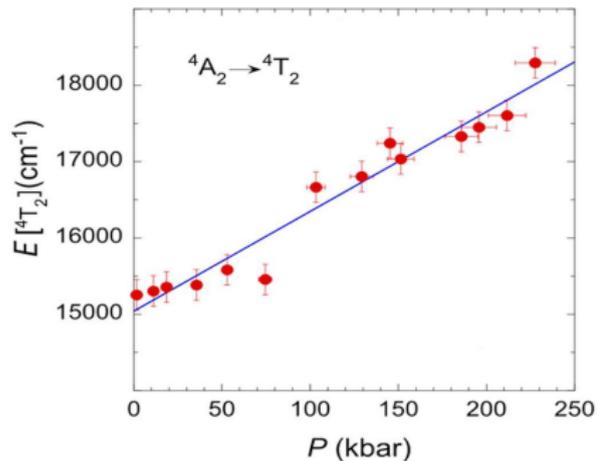
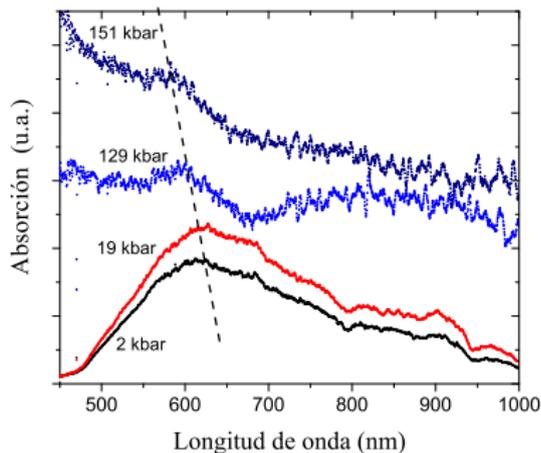
$$B = 564 \text{ cm}^{-1}$$

$$C/B = 5.7$$

$$Dq/B = 2.7$$

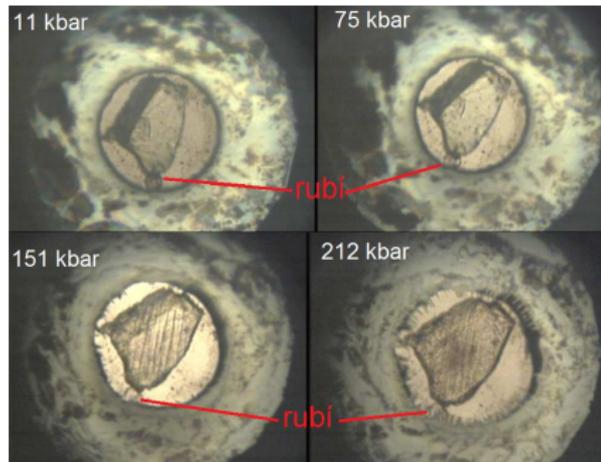
# Absorción a altas presiones

El ajuste lineal es de  $+13.0 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ .



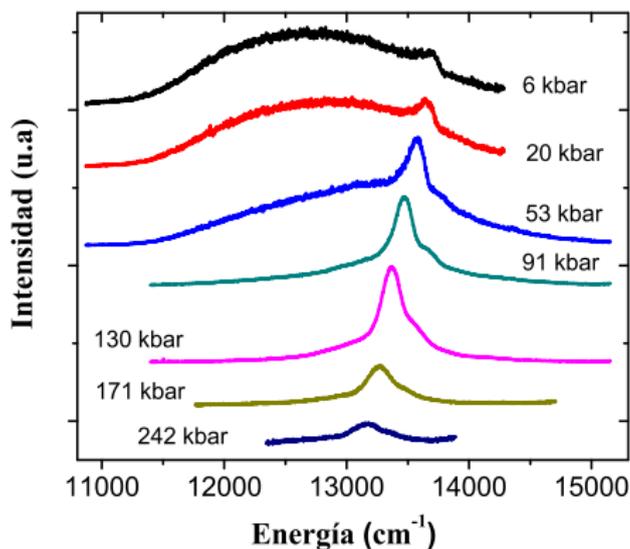
## Absorción a altas presiones

La muestra del  $LiNbO_3$  es menor a  $80 \mu\text{m}$ , con un espesor  $\approx 30 \mu\text{m}$  y la esfera de rubí  $\approx 10 \mu\text{m}$ .

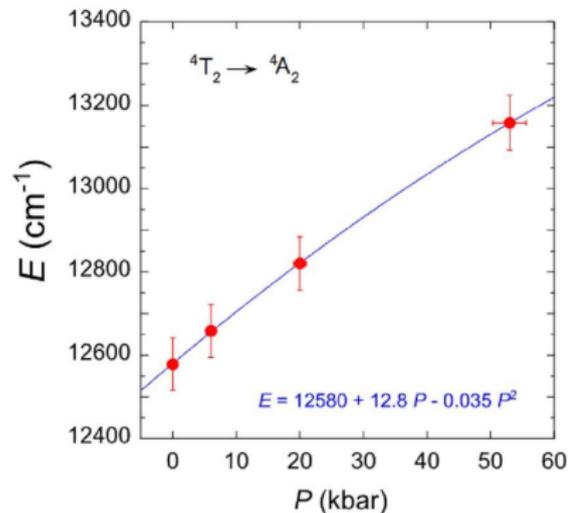
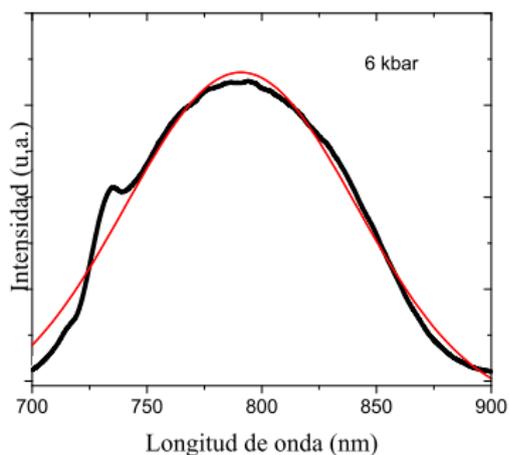


## Emisión a altas presiones

Espectroscopia de emisión a temperatura ambiente en función de la presión.

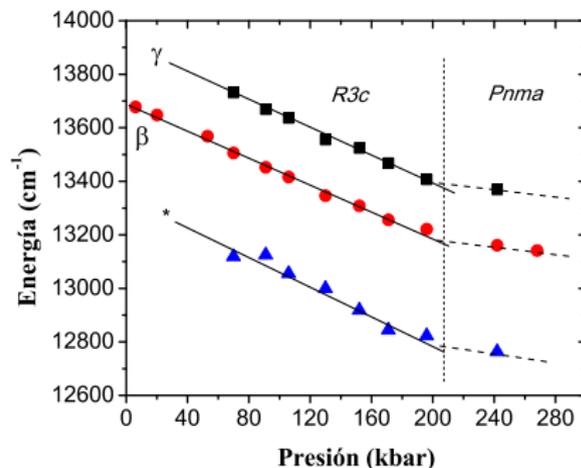
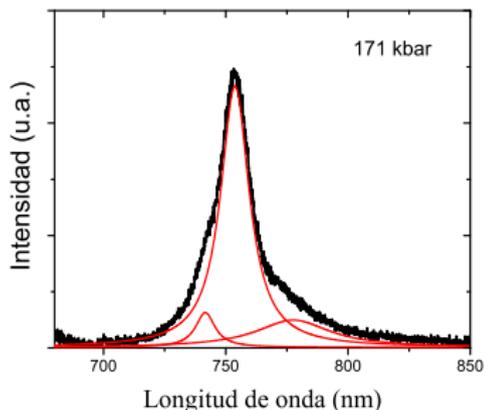


## Emisión a altas presiones



# Emisión a altas presiones

Desplazamiento lineal hasta 210 kbar, existe un cambio en la pendiente debido a una transición de fase estructural en la muestra cristalina, de una trigonal (hexagonal)  $R3c$  a una ortorrómbica  $Pnma$  (tipo- $NaIO_3$ ) [Mukaide, Nakamura y Dan-Dan].



Ajustes lineales hasta una presión de 210 kbar:

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

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

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

$\beta$  tiene una razón de cambio de  $-2.50 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ , 3.5 veces mayor a la del rubí de  $-0.757 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  ( $0.0365 \text{ nm}/\text{kbar}$ ) [Yen]. Puede ser candidato como sensor óptico de presión hasta 200 kbar.

## Variación de los centros ópticos con la presión

La separación entre  ${}^2E$  y  ${}^4T_2$  a una  $P$  es:

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

$\Delta E_0 = E_0({}^4T_2) - E_0({}^2E) = -230 \text{ cm}^{-1}$  es la separación a PA del centro  $\gamma$  [Basun].  
Además:

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

con  $\Delta({}^4T_2) = 13.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$  y  $\Delta({}^2E) = -2.55 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ . La ecuación (4) es:

$$\Delta E_{P\gamma} = -230 + 15.55P \quad (5)$$

El cruzamiento se da a 15 *kbar*.

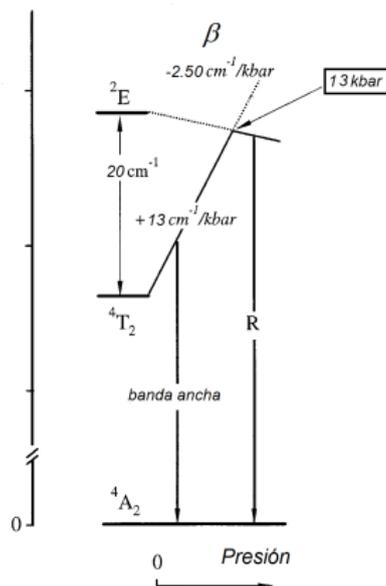
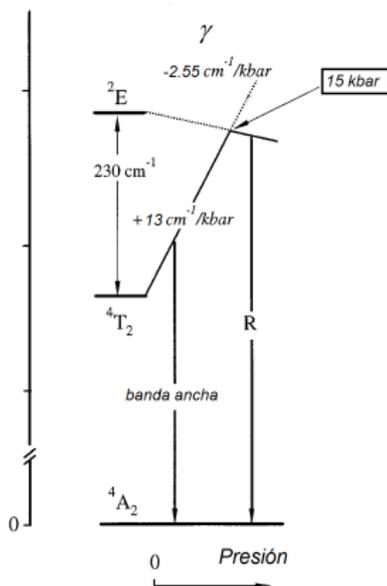
## Variación de los centros ópticos con la presión

De acuerdo a Kaminska, la brecha de energía entre los estados  ${}^2E$  y  ${}^4T_2$  para el centro  $\beta$  a PA es de  $\Delta E_0 = -20 \text{ cm}^{-1}$ . La ecuación (4) para este centro es:

$$\Delta E_{P\beta} = -20 + 15.50P. \quad (6)$$

El cruce de los estados excitados se llevó a cabo en  $\beta$  a menor presión (1.3 kbar) que para el centro  $\gamma$ .

## Variación de los centros ópticos con la presión



## Variación de los parámetros de Racah con la presión

Del espectro de absorción a PA, obtuvimos los valores de  $Dq$ ,  $B$ , y  $C/B$ . Utilizando los resultados de alta presión y asumiendo  $C/B = 5.7 = \text{cte}$  [Yang], la ecuación (3) es reescrita como:

$$E_P(^2E) = 25.30B_P - 1.8B_P^2/Dq_P \quad (7)$$

Así, la energía de las transiciones  $^2E \rightarrow ^4A_2$  (emisión) y  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  (absorción) como función de la presión nos permiten estimar los parámetros de Racah en el intervalo de presiones de 0-200 kbar.

El parámetro de campo cristalino a una presión de  $P$  es:

$$Dq_P = Dq + \Delta Dq \quad (8)$$

con  $\Delta Dq = 1.3\Delta P$ .

$$Dq_{200\text{kbar}} = 1517 + 260 = 1777 \text{ cm}^{-1}$$

## Variación de los parámetros de Racah con la presión

Así, los parámetros de Racah para los centros  $\gamma$  son:

$$B_{\gamma 200\text{kbar}} = 541 \text{ cm}^{-1} \text{ y } C_{\gamma 200\text{kbar}} = 3074 \text{ cm}^{-1}$$

Tomando  $C_P/B_P = 5.7$  y  $Dq_0 = 1517 \text{ cm}^{-1}$  y el valor  $E_0(^2E) = 13904 \text{ cm}^{-1}$ , se obtiene para el centro  $\beta$  a presión ambiente,  $B_0 = 556 \text{ cm}^{-1}$  y  $Dq_{\beta 0}/B_{\beta 0} = 2.7$ . y a una presión de 200 kbar, usando  $E_{\beta 200\text{kbar}}(^2E) = 13189 \text{ cm}^{-1}$  y  $Dq_{\beta 200\text{kbar}} = 1777 \text{ cm}^{-1}$ .

$$B_{\beta 200\text{kbar}} = 533 \text{ cm}^{-1} \text{ y } C_{\beta 200\text{kbar}} = 3027 \text{ cm}^{-1}$$

## Ecuación de estado de Murnaghan

La ecuación general de Murnaghan es:

$$L = L_0 \left( 1 + P \frac{K'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (9)$$

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

La ecuación local es:

$$R = R_0 \left( 1 + P \frac{kK'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (10)$$

$$\frac{dDq}{dP} = Dq \frac{nk}{3K_0} \quad (11)$$

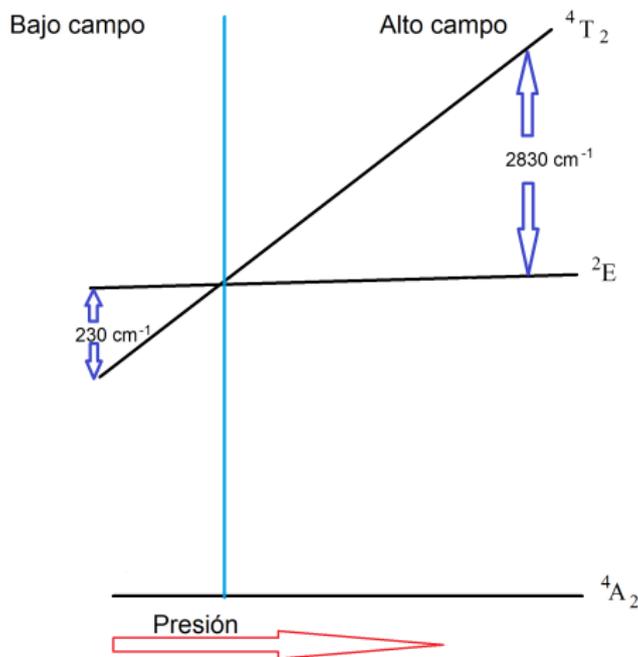
A partir del ajuste lineal de la absorción a alta presión  $\frac{dDq}{dP} = 1.30 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$  y conociendo que  $Dq = 1517 \text{ cm}^{-1}$  a PA y  $K_0 = 1340$  determinamos que  $nk = 3.44$ , similar a [Grinberg].

- Tomando en cuenta que  $10Dq \approx R^{-5}$ , se obtiene que  $k = 3.44/(n = 5) = 0.69$ . Con este valor tenemos que a 200 kbar  $R/R_0 = 0.97$  y  $L/L_0 = 0.96$ .
- Esto implica que el octaedro  $CrO_6$  sufre menos compresión que la red de  $LiNbO_3$ .
- Así, el módulo de bulk del niobato de litio y el modulo de bulk local de  $CrO_6$ , son 1340 y 1942 kbar, respectivamente.

## Resumen

Parámetros	Presión ambiente	200 kbar	cambio (%)
$R/R_0$	1	0.97	-3.0
$L/L_0$	1	0.96	- 4.0
$10 Dq$	$15170 \text{ cm}^{-1}$	$17770 \text{ cm}^{-1}$	17
$B_\gamma$	$564 \text{ cm}^{-1}$	$541 \text{ cm}^{-1}$	-4.1
$C_\gamma$	$3206 \text{ cm}^{-1}$	$3074 \text{ cm}^{-1}$	-4.1
$B_\beta$	$556 \text{ cm}^{-1}$	$533 \text{ cm}^{-1}$	-4.1
$C_\beta$	$3156 \text{ cm}^{-1}$	$3027 \text{ cm}^{-1}$	-4.1
$Dq/B_\beta$	2.70	3.30	22
$\Delta E_P(\gamma)$	$-230 \text{ cm}^{-1}$	$2830 \text{ cm}^{-1}$	1300

# Resumen



## Conclusiones

- Se realizó la espectroscopia de absorción a altas presiones por primera vez para este cristal codopado con  $Cr^{3+}$  y  $W^{4+}$ , se alcanzaron presiones cercanas a los 250 kbar. Se logró el seguimiento de la banda ancha de menor energía  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  y se calculó el parámetro de campo cristalino  $10 Dq$  en función de la presión.
- Se dió seguimiento a la banda ancha de emisión en función de la presión. Se obtuvo un valor de  $+12.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ , muy similar al encontrado en las experiencias de absorción ( $+13.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ ). Este valor está en acorde a lo encontrado en otros trabajos como el de Kaminska que reporta  $+13.5 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$  para niobato de litio dopado con  $Cr$  y  $+11.0 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$  codopado con  $MgO$ .
- En los espectros de emisión se reconocieron tres centros ópticos: centros  $\beta$ ,  $\gamma$  y un centro no identificado.

## Conclusiones

- Se establece una correlación entre los parámetros de campo cristalino derivados del espectro de absorción y los datos estructurales a través de la ecuación de estado del  $LiNbO_3$ . Estas correlaciones nos permiten demostrar que:
  - a) La aplicación de presión hidrostática desde presión ambiente hasta 200 kbar sobre el  $LiNbO_3$ :  $Cr^{3+}$  codopados con  $W^{4+}$ , reduce, casi de forma lineal a una pequeña fracción, la distancia  $Cr-O$ ,  $\Delta_R \approx 0.97 R_0$ , lo cual significa el 3 % de reducción, menor que  $L/L_0 = 0.96$ , la distancia interatómica de la red.
  - b) Se muestra que la presión incrementa progresivamente la separación en energía de los estados  ${}^2E$  y  ${}^4T_2$  produciendo cambios drásticos sobre los espectros de emisión, desde el cual podemos conocer que centros de  $Cr^{3+}$  emiten todavía a altas presiones. En particular se muestra que al rededor de 70 kbar la fotoluminiscencia cambia desde una banda ancha de emisión originada desde el estado excitado  ${}^4T_2$  a una línea estrecha de emisión desde el estado excitado  ${}^2E$ .

## Conclusiones

- Se calcularon los valores de los parámetros de Racah para los centros  $\beta$  y  $\gamma$  en función de la presión, particularmente a 200 kbar.
- Este cristal tiene una resolución 3.5 veces mayor al rubí, por lo que puede ser candidato como sensor óptico de presión a presiones menores a 200 kbar.
- Finalmente, se ha deducido la compresibilidad local del octaedro  $CrO_6$  de  $K_0$  (local) =  $K_0/k = 1942$  kbar, que es un valor mucho más alto que el módulo de bulk ( $K_0 = 1340$  kbar). Estos resultados nos han permitido conocer la variación del parámetro de campo cristalino  $Dq$ , los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  con la presión y la distancia  $Cr-O$  que es importante para el estudio del efecto nefelauxético.

¡Muchas gracias!



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

$$10Dq = \alpha R^{-n} \quad (12)$$

con  $\alpha$ , una constante de proporcionalidad.

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

$$K(V) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (13)$$

y su derivada con la presión como:

$$K'(V) = \left( \frac{\partial K}{\partial P} \right) = -\frac{V}{K} \left( \frac{\partial K}{\partial V} \right) \quad (14)$$

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

La presión causa un incremento en la intensidad de campo cristalino a razón de la siguiente relación [grinberg]:

$$\frac{dDq}{dP} = -nDq \frac{1}{R} \frac{dR}{dP} = Dq \frac{nk}{3K_0} \quad (15)$$

$K_0$  es el módulo de compresibilidad (módulo de bulk) a presión ambiente del material huésped, y  $nk \approx 3-5$  es un parámetro efectivo que escala la variación con la presión de  $R$  a la distancia interatómica.

- La ecuación general de Murnagahn es:

$$L = L_0 \left( 1 + P \frac{K'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (16)$$

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

- La ecuación local es:

$$R = R_0 \left( 1 + P \frac{kK'}{K_0} \right)^{-1/3K'} \quad (17)$$