



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

✓ División de Ciencias Básicas e Ingeniería

✓ CARACTERIZACION DE SOLUCIONES SOLIDAS DE
NIOBATO Y TANTALATO DE LITIO CONTAMINADAS
CON IONES DE Eu^{3+} Y Mn^{2+}

T E S I S

QUE PRESENTA LA M. EN C.

✓ MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTREJON

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

✓ DOCTOR EN CIENCIAS

✓ ASESOR: JULIO RUBIO OCA

SEPTIEMBRE, 1991

CARACTERIZACION DE SOLUCIONES SOLIDAS
DE NIOBATO Y TANTALATO DE LITIO
CONTAMINADAS CON IONES DE EU^{3+} Y MN^{2+}

TESIS QUE PRESENTA LA M. en C.

MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTREJON

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

SEPTIEMBRE 1991

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DIRECTOR DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL:

DR. JULIO RUBIO OCA

RECTOR DE LA U. A. M. IZTAPALAPA

Agradezco al Dr. Julio Rubio Oca por permitirme trabajar en su grupo, por transmitirme sus conocimientos y entusiasmo por la investigación científica y por la gran calidad humana que siempre demostró cuando necesité de su ayuda.

Agradezco a los doctores Anthony R. West, Octavio Cano, Ariel Valladares, José Manuel Hernández y Eduardo Carrillo sus correcciones, comentarios y ayuda recibida para la realización de este trabajo.

A la memoria de un padre maravilloso

Gracias mamá por tu cariño y apoyo

A Javier, mi esposo y a Mariana,

nuestra hija con todo mi amor.

Javier, gracias por tu paciencia,
comprensión y ayuda sin la cual no
habría sido posible alcanzar esta
meta.

INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO I

I.1 SOLUCIONES SOLIDAS.	10
a. Soluciones Sólidas Susbtitucionales.	
b. Soluciones Sólidas Intersticiales.	
c. Soluciones Sólidas con Vacancias de Cationes.	
d. Soluciones Sólidas con Aniones Intersticiales.	
e. Soluciones Sólidas con Vacancias de Aniones.	
f. Soluciones Sólidas con Cationes Intersticiales.	
g. Condiciones para Obtener Series de Soluciones Sólidas.	
I.2 DIAGRAMAS DE FASES EN ESTADO SOLIDO.	16
a. Sistemas de una Componente y Sistemas Binarios.	
b. Sistemas Condensados de Tres Componentes.	
I.3 METODO DE ANALISIS PARA LA CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS Y PARA LA DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASES EN ESTADO SOLIDO: DIFRACCION DE RAYOS-X.	
a. Naturaleza de los Rayos-X.	34
b. Ley de Bragg.	
c. Método de Polvos.	

CAPITULO II

II.1 SOLUCIONES SOLIDAS DE LiNbO_3 y LiTaO_3 CON

42

DIFERENTES CATIONES.

- a. Cationes Monovalentes: Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Ni^+ .
- b. Cationes Divalentes: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} .
- c. Cationes Trivalentes: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Eu^{3+} .
- d. Cationes Tetravalentes: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} .
- e. Cationes Pentavalentes: Nb^{5+} , Ta^{5+} .
- f. Cationes Hexavalentes: Mo^{6+} , W^{6+} .
- g. Substitución por dos Cationes Diferentes.

CAPITULO III

III.1 EL FENOMENO LUMINISCENTE.

70

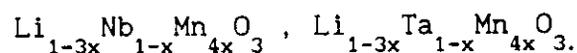
- a. Clasificación de los Sistemas Luminiscentes.
- b. Espectros de Emisión Bajo una Excitación Continua.
- c. Tiempos de Vida Media de los Estados Excitados.
- d. Niveles de Energía.
- e. Espectro Fluorescente de Eu^{3+} .
- f. La Luminiscencia del Octaedro de Niobato $\text{Nb}^{5+}(\text{O}^{-2})_6$.

CAPITULO IV

IV. TECNICA EXPERIMENTAL

99

IV.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS



- a. Síntesis.
- b. Caracterización de las Soluciones Sólidas.
 - i) Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos.
 - ii) Patrones de Polvos de las Soluciones Sólidas.
 - iii) Medidas de Densidad.

IV.2 MEDICION DE LAS PROPIEDADES OPTICAS.

111

- a. Espectros de Emisión y Excitación.
- b. Determinación de las Vidas Medias de los Estados Excitados.

CAPITULO V

V RESULTADOS

115

V.1 ANALISIS CRISTALOQUIMICO.

- a. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu_2O_3 .
- b. Soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con MnO .

V.2 DATOS OPTICOS.

- a. LiNbO_3 y LiTaO_3 .
- b. Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$.
- c. Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$.
- d. Vidas Medias de los Estados Excitados.

CAPITULO VI

VI. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

163

VI.1 SOLUCIONES SOLIDAS DE LiNbO_3 Y LiTaO_3 .

- a. Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 formadas con diferentes cationes.
- b. Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+}
- c. Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Mn^{2+}

VI.2 PROPIEDADES OPTICAS.

170

- a. LiNbO_3 y LiTaO_3 .
- b. Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} .

BIBLIOGRAFIA

180

INTRODUCCION

Los compuestos cerámicos de LiNbO_3 y LiTaO_3 han sido estudiados considerablemente en los últimos años, debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas (piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad) que presentan. Por estas razones, estos materiales se consideran excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas, ya que además de ser buenos compuestos ferroeléctricos, tienen buenas propiedades ópticas y pueden utilizarse como guías de onda, en aplicaciones de electroóptica, acustoóptica y óptica no lineal; además pueden ser usados en dispositivos ópticos de conversión de luz no-visible en visible cuando se encuentran contaminados con cierto tipo de impurezas; siendo actualmente esta propiedad de gran interés.

La estructura del LiNbO_3 fue descrita por primera vez por Zachariasen¹ en 1928. En 1949 Mathias et al.², establecieron las propiedades ferroeléctricas de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Sin embargo, los estudios más intensos comenzaron cuando se lograron crecer monocristales de LiNbO_3 usando el Método Czochralski³. Usando estos materiales se llevaron a cabo, entre 1965 y 1967, experimentos de propagación de onda acústica, de generación de segundo armónico, y el diseño de moduladores de luz utilizando sus propiedades electro ópticas y de oscilación paramétrica⁴. Posteriormente (1967-1970), la mayor parte del trabajo se dirigió a mejorar la calidad del material y a partir de la fusión congruente se logró el crecimiento de un monocristal homogéneo.

La década de los setentas se caracterizó por el estudio y caracterización de películas empleadas en holografía, usando el efecto fotorrefractivo. Así como, por la evolución de estructuras de guías de luz y por el rápido desarrollo de dispositivos de ondas acústicas de superficie.

En los ochentas, el enfoque principal en los estudios realizados en estos compuestos se centró en los efectos producidos por la introducción de diversos cationes en solución sólida en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 . La influencia de esta sustitución de cationes se refleja no sólo en la variación de los parámetros de la celda, sino en las propiedades ferroeléctricas, en el cambio en la temperatura de Curie, y en las propiedades ópticas, como por ejemplo en el daño óptico.

Actualmente, el punto de interés se encuentra en establecer una correlación sistemática entre los defectos provocados en estas redes al introducir diferentes cationes y los cambios en las propiedades antes mencionadas. Por esta razón se han utilizado variadas técnicas espectroscópicas con el objeto de determinar los sitios que ocupan los cationes huéspedes en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 .

En principio, la determinación del sitio que ocupan los cationes intencionalmente adicionados en las redes de estos materiales no es un problema sencillo, debido a la estructura pseudo-ilmenita que presentan. Esta estructura, descrita en detalle por Abrahams et al.⁵, puede considerarse como una superestructura del corundum ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), reemplazando 2Al^{3+} por un Li^+ y un Ta^{5+} , y está formada por cadenas de octaedros que comparten las caras a lo largo del eje polar C.

Los cationes de la red ocupan dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un arreglo compacto hexagonal, de acuerdo a la siguiente secuencia: Li-Ta (Nb,) sitio vacante, Li - Ta (Nb),- sitio vacante (Figura 1a). La vista correspondiente a lo largo del eje polar se muestra en la Figura 1b, en la cual los átomos de Nb o Ta y Li están localizados dentro de la celda unitaria, distribuidas con las siguientes coordenadas $+\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ con respecto a 0, 0, Z. El arreglo de los oxígenos está idealizado por simplicidad. Realmente estos se encuentran ligeramente distorsionados y no forman columnas paralelas al eje trigonal como en el arreglo compacto hexagonal ideal.

Después de esta descripción de la estructura, se puede concluir que existen tres tipos de sitios en estas redes: el del Li, Nb o Ta y una vacancia estructural, todas caracterizadas por el mismo grupo puntual de simetría (C_3); de ahí la dificultad de obtener con precisión el sitio que pueden ocupar las impurezas mediante diversas técnicas espectroscópicas.

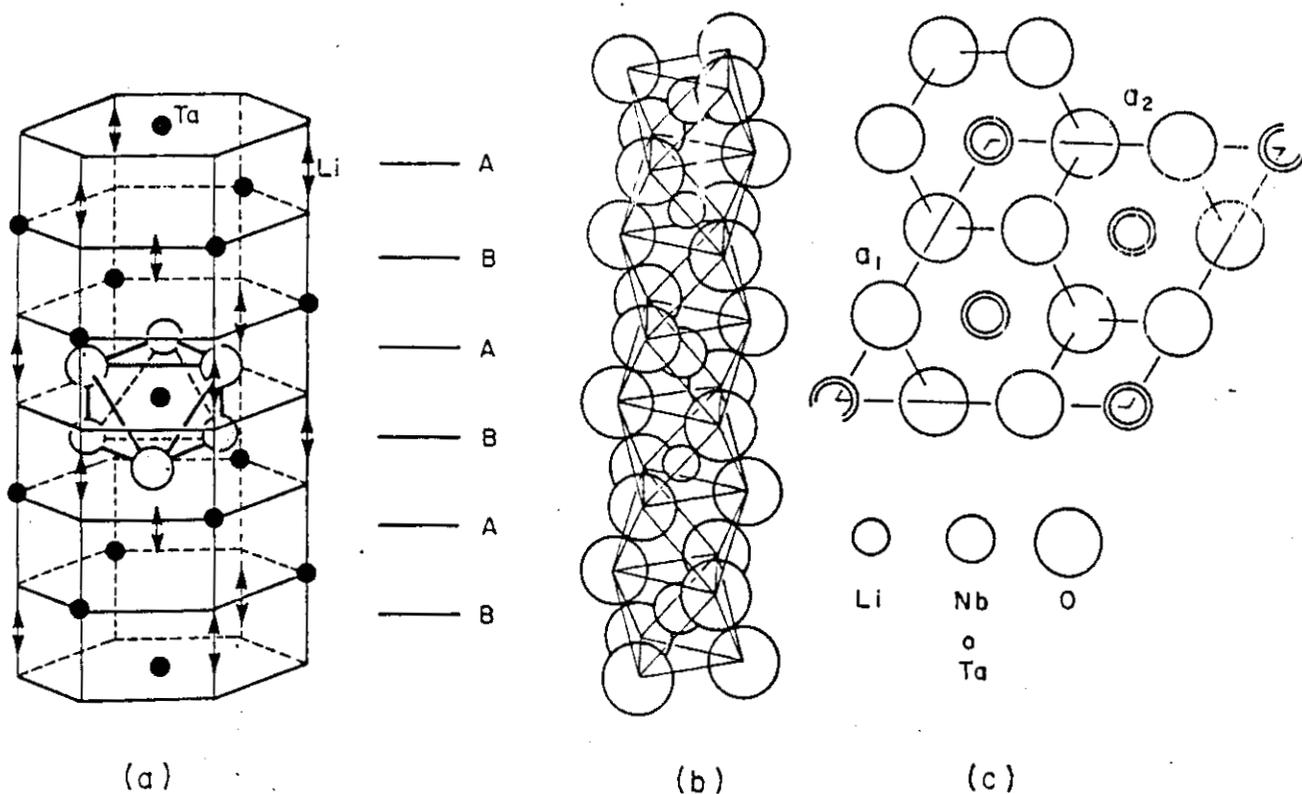


FIG.1. Estructura de LiNbO_3 y LiTaO_3 .

- a) Capas de Aniones en Estructura Compacta Hexagonal.
 b) Secuencia de Octaedros Distorsionados a lo Largo del Eje Polar C.
 c) Contenido Idealizado de una Celda Unitaria, Visto Desde el Eje C.

Existen varios factores que influyen y complican el problema de la ocupación de los sitios. En el diagrama de fases binario del sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Fig. 2), se puede detectar una región estrecha de solución sólida de la fase LiNbO_3 ⁶⁻⁹, entre 44 a 50 mol% de Li_2O . En la Figura 3, se aprecia una parte amplificada del diagrama⁴, en la zona de esta solución sólida que, dependiendo de la temperatura, comprende el intervalo de 44.1-50.1 mol% de Li_2O . Así mismo, se reporta la composición de la fusión congruente: $(\text{Li}_2\text{O})_{48.6} (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{51.4}$, que es la composición que adquiere un monocristal al crecerlo.

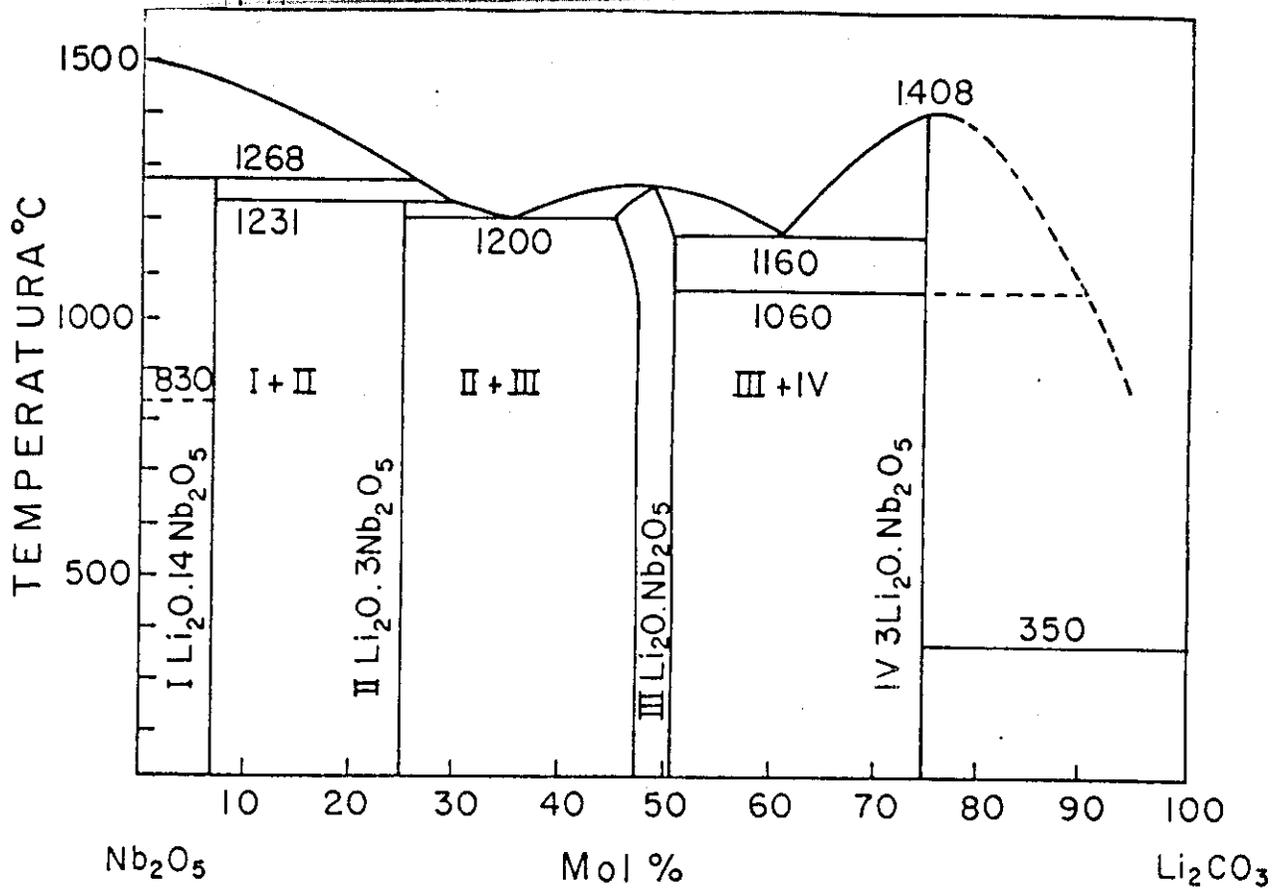


FIG.2 Diagrama Binario del Sistema

Nb_2O_5 - Li_2CO_3 (Ref 4)

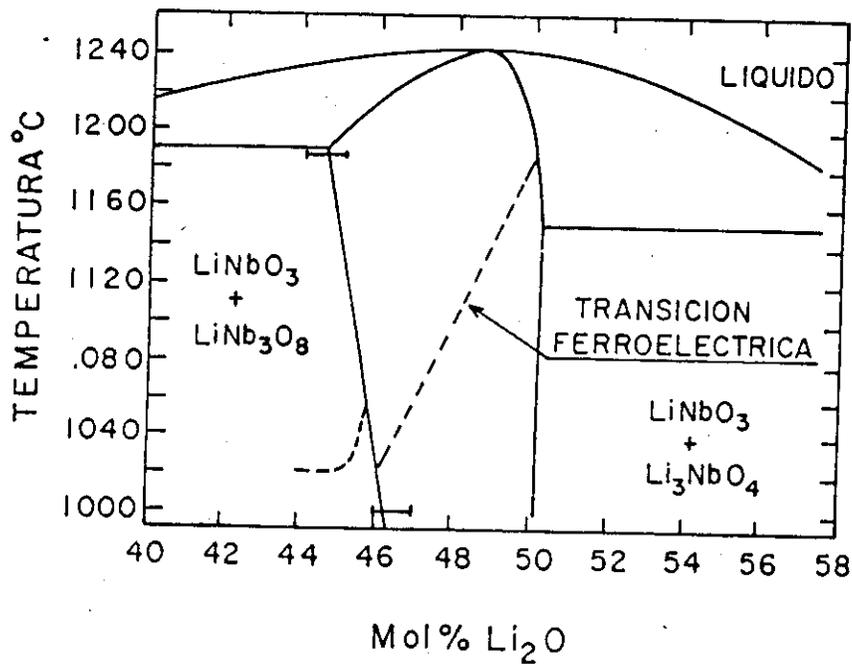


FIG.3 Sección Simplificada del Diagrama

Binario Nb_2O_5 - Li_2CO_3 (Ref 4)

En el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$, también existe una región de solución sólida de la fase LiTaO_3 (Figura 4)^{10,11} en el intervalo de 46 a 50.4% de Li_2O . Así como una composición de fusión congruente: $(\text{Li}_2\text{O})_{48} (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{52}$ para monocristales de LiTaO_3 . El hecho de que ambas fases existan en solución sólida significa que la relación Li/Nb y Li/Ta puede variar, dentro de un intervalo límite, conservándose la misma estructura.

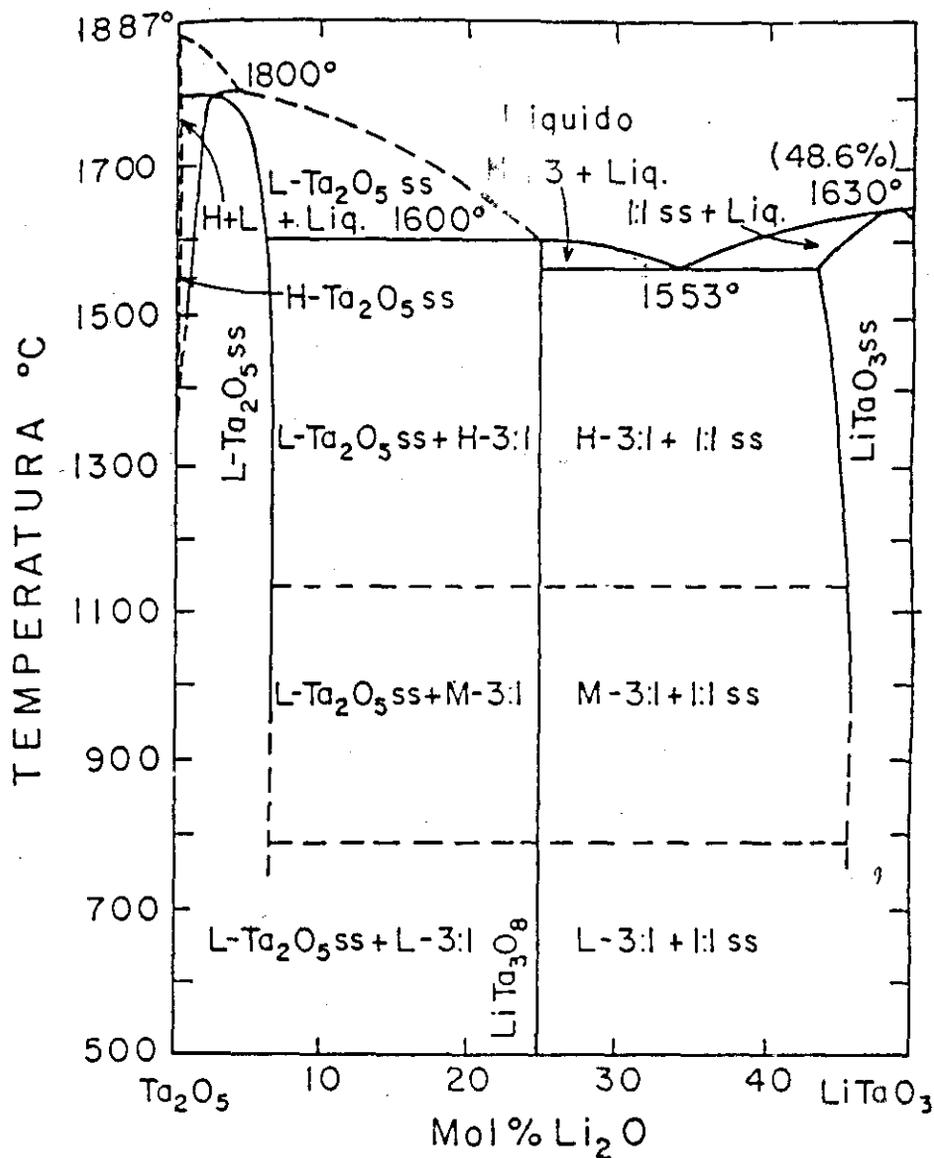


FIG. 4 Diagrama Binario del Sistema

$\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{LiTaO}_3$. (Ref 14).

El exceso o deficiencia de Li implica la creación de defectos en las redes, los cuales estructuralmente no han sido determinados. Al formar monocristales de LiNbO_3 o LiTaO_3 estos crecen con una composición no estequiométrica, deficiente en Li, correspondiente a la composición de la fusión congruente. Además, dependiendo del control llevado a cabo durante el crecimiento del cristal, el contenido de litio puede variar de sección en sección produciendo materiales con diferentes relaciones de Li/Nb y por lo tanto diferentes tipos de defectos asociados. Varios autores han estudiado la influencia de la relación Li/Nb en las propiedades físicas de LiNbO_3 ¹²⁻²⁰. Sin embargo, existe muy poca información disponible sobre la influencia de la relación Li/Ta en las propiedades físicas de LiTaO_3 . Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar los efectos de la variación en la relación Li/Ta en las propiedades luminiscentes de LiTaO_3 .

Por las características de la estructura mencionadas con anterioridad ha sido muy difícil determinar con exactitud los sitios que ocupan los cationes que se introducen en estas redes para formar soluciones sólidas y esto ha sido motivo de controversia durante los últimos años. Además en la información que se ha reportado en la literatura pueden extraerse algunas contradicciones al respecto²¹⁻²⁵.

En especial, existe un gran número de estudios en donde se ha intentado determinar los sitios que ocupan los cationes trivalentes en estas redes. Entre estos cationes el más estudiado ha sido el Fe^{3+} . Para ello se han utilizado técnicas espectroscópicas tales como EPR²⁶⁻²⁹, absorción óptica³⁰, efecto fotorrefractivo³¹, daño óptico inducido³² etc..Y aunque se han realizado estudios de solubilidad relacionados con la temperatura de Curie, no se han correlacionado los límites de solubilidad de estas soluciones sólidas, con las propiedades físicas que ayuden a determinar los sitios que ocupa el Fe^{3+} en la red. Las diferencias en los resultados reportados se pueden atribuir a la ausencia de estudios sistemáticos que relacionen las propiedades cristal químicas con las propiedades físicas para poder determinar el sitio que ocupan los cationes dópanes en estas redes.

El objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio sistemático de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con una impureza incorporada en ellos, que permita establecer una correlación entre las propiedades cristaloquímicas y las propiedades físicas, como las ópticas, para determinar con los sitios que ocupan los cationes dopantes en estas redes. Se eligieron dos tipos de iones: el ión Eu^{3+} , del grupo de las tierras raras, porque es una excelente sonda óptica, cuyo espectro de emisión es extremadamente sensible al sitio de simetría que ocupa el ión en la red; y al ión Mn^{2+} , del grupo de los metales de transición porque a su vez es una magnífica sonda paramagnética. Cabe destacar que la elección de Eu^{3+} y Mn^{2+} se basó además en el interés creciente en los cristales activados con Eu^{3+} por su posible uso en las pantallas de televisión a color, lámparas fluorescentes y dispositivos de conversión óptica. Por otro lado, el ión Mn^{2+} ha sido estudiado en redes de haluros alcalinos y alcalinotérreos^{17,35-44} como elemento activador con diferentes iones sensores como Ce^{2+} , Eu^{2+} , Cu^{2+} , etc, con el objeto de inducir procesos de transferencia de energía altamente eficientes que pueden utilizarse en dispositivos ópticos de conversión de luz no visible en visible. A diferencia con el ión Eu^{3+} , los espectros luminiscentes producidos por el ión Mn^{2+} están caracterizados por bandas anchas. Por otra parte, el Mn^{2+} es un activador importante con una vida media larga (ms) para un estado excitado emisor.

Aunque existen trabajos previos^{33,34} en monocristales de LiNbO_3 con Eu^{3+} , en estos reportes no se determinó el límite de solubilidad ni se realizó un estudio formal de las soluciones sólidas obtenidas, además no existen estudios ópticos de las soluciones sólidas formadas con LiTaO_3 y Eu^{3+} . Debido a que el objetivo principal de este trabajo es la caracterización y análisis de las propiedades ópticas de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 , fué necesario analizar primero las propiedades ópticas de estos compuestos en forma pura, pues ambos presentan una luminiscencia intrínsea. Además, debido a que LiNbO_3 y LiTaO_3 existen en solución sólida, la relación Li/Nb y Li/Ta puede variar. Esta variación provoca defectos adicionales en ambas redes

y por lo tanto cambios en la ocupación de los cationes en los sitios de éstas. La luminiscencia intrínseca de LiNbO_3 ha sido reportada previamente¹³. No obstante, no se han realizado estudios sobre la luminiscencia intrínseca de LiTaO_3 , por lo que en este trabajo se efectúa un estudio comparativo entre ambas, tomando en cuenta la variación de la relación Li/Nb y Li/Ta .

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que es especialmente importante llevar a cabo estudios en paralelo de los cambios estructurales y aquellos relacionados con las propiedades físicas para obtener una caracterización razonable y más confiable de los sitios ocupados por las impurezas en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Así mismo podrá tenerse una mejor comprensión de las relaciones específicas entre las propiedades y la estructura.

Debido a la gran influencia de la composición química en las propiedades físicas, en este trabajo se pone de relieve la importancia que tiene el que los problemas físicos y químicos se traten juntos y el LiNbO_3 y LiTaO_3 son un excelente ejemplo de la interrelación entre las propiedades estructurales químicas y físicas.

En resumen los objetivos de este trabajo son:

- I. Determinar los intervalos de solubilidad de Eu^{3+} en LiNbO_3 , y LiTaO_3 y de Mn^{2+} en LiNbO_3 y LiTaO_3 .
- II. Proponer un mecanismo de reacción para la formación de estas series de soluciones sólidas.
- III. Analizar las propiedades ópticas en compuestos estequiométricos y no estequiométricos de LiNbO_3 , y LiTaO_3 con Eu^{3+} incorporado en las redes.
- IV. Aportar paralelamente datos experimentales cristalocósmicos y ópticos que contribuyan a determinar el sitio que ocupan los iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} en estas redes.
- V. Estudiar las propiedades luminiscentes de LiTaO_3 en función de la relación Li/Ta .
- VI. Inducir procesos de transferencia de energía en estas redes, utilizando el Mn^{2+} como activador.

Ya que este estudio se realizó en soluciones sólidas en el Capítulo I, se explica el concepto, la formación y clasificación de las soluciones sólidas, así como las condiciones generales para obtenerlas. Las soluciones sólidas se enmarcaron en diagramas de fases ternarios en estado sólido. Por lo que en el mismo capítulo, se describen estos diagramas, partiendo de sistemas de una componente, sistemas binarios y por último sistemas de tres componentes. El método de análisis utilizado básicamente para caracterizar compuestos cristalinos, es el de la difracción de Rayos-X, por lo que en la tercera sección del Capítulo I, se explican los principios básicos de ésta.

En el Capítulo II, se lleva a cabo una revisión bibliográfica de los estudios realizados en soluciones sólidas de LiNbO_3 , y LiTaO_3 con diferentes cationes. Esta revisión, sin pretender ser exhaustiva, resume los principales resultados reportados y obtenidos experimentalmente, tanto de las propiedades estructurales, como de diversas propiedades físicas que presentan estas soluciones sólidas. Así mismo se detallan las conclusiones obtenidas de este estudio comparativo.

En el Capítulo III se describen los principios del fenómeno luminescente así como algunos antecedentes de los niveles de energía y de los espectros de emisión y excitación del ión Eu^{3+} .

Una vez establecidos los antecedentes teóricos necesarios, en el capítulo IV se detalla el procedimiento experimental, la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas, la medición de sus propiedades ópticas: la descripción de los espectros de emisión y de excitación.

En el capítulo V, se exponen los resultados del análisis cristalinoquímico de las series de soluciones sólidas formadas con Eu^{3+} y Mn^{2+} . La luminescencia intrínseca de LiNbO_3 y LiTaO_3 en función de la variación Li/Nb y Li/Ta . Los análisis de los espectros de emisión y de excitación de las soluciones sólidas formadas con Eu^{3+} . Para finalizar, en la última parte se presentan las conclusiones más importantes obtenidas en este estudio.

CAPITULO I

I.1. SOLUCIONES SOLIDAS.

Las soluciones sólidas son muy comunes en los materiales cristalinos. Se pueden definir como una serie de compuestos que se forman al introducir en una red cristalina uno o varios iones, conservando básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro. En la serie, la composición y, generalmente, los parámetros de la red cambian progresivamente con la concentración de los componentes huéspedes. Se puede decir también, que las soluciones sólidas son una serie de fases cristalinas con composición variable.

Se pueden clasificar⁴⁵ en soluciones sólidas sustitucionales, intersticiales o las que generan vacancias ya sea de aniones o de cationes y que algunos autores las llaman de omisión.

I.1.a Soluciones Sólidas Substitucionales.

En las soluciones sólidas sustitucionales, el átomo o ión que se introduce, reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga y en una posición idéntica a éste en la estructura original.

Para que este tipo de soluciones sólidas se formen, es necesario que los iones que se introducen en la red tengan la misma carga que los iones sustituidos, de otra forma, se crearían defectos en la red, como vacancias, o cambiaría el factor de ocupación de los sitios intersticiales.

El tamaño es un factor importante para la formación de estas

soluciones sólidas. Se estima que una diferencia de 15% en el radio de los iones atómicos es apropiada para formar un intervalo sustancial de soluciones sólidas. Sin embargo, algunas veces los iones de Li^+ y Na^+ con valores de radios iónicos, según Shannon y Prewitt^{46,47} de 0.74 y 1.02 respectivamente, se reemplazan mutuamente en un intervalo limitado, y el Na^+ es aproximadamente 38% mas grande que el Li^+ .

Hay sistemas que muestran intervalos completos de soluciones sólidas. Para que esto ocurra, es esencial, aparte de las condiciones de equilibrio de cargas y de semejanza en los radios iónicos, que las dos fases sean isoestructurales. Por ejemplo, el LiNbO_3 y el LiTaO_3 , ambos con estructura pseudo-ilmenita, forman una serie continua de soluciones sólidas⁴⁸. Sin embargo, dos fases isoestructurales no necesariamente forman una solución sólida. Por ejemplo, LiF y CaO ambos con estructura de sal de roca son inmiscibles entre sí.

Existen también procesos en los que simultáneamente se lleva a cabo una doble substitución, como en el caso de las olivinas sintéticas, en estos sistemas el Fe^{2+} reemplaza al Mg^{2+} y el Ge^{4+} al Si^{4+} . Otro ejemplo⁴⁹ es la substitución de LiNbO_3 y LiTaO_3 por $\text{M}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) y $\text{M}^{4+} = \text{Ti}, \text{Zr}$. Este caso se discutirá posteriormente en el Capítulo II.

I.1.b Soluciones Sólidas Intersticiales.

Cuando el tamaño de los átomos o iones de los componentes es muy diferente, los más pequeños se colocan en los intersticios de la red del componente mas grande. Muchos metales forman este tipo de soluciones sólidas con átomos pequeños, como hidrógeno, carbono, boro, nitrógeno, etc. Con excepción de los hidruros, la mayoría de los compuestos intersticiales son duros y refractarios.

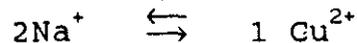
Tecnológicamente la más importante de las soluciones sólidas intersticiales es la de $\gamma\text{-Fe}$ centrado en las caras con carbono, ya que esta es la materia prima para la manufactura del acero.

Pero no sólo el tamaño es un factor importante para la formación de soluciones sólidas que generan defectos en la red, ya sea vacancias o intersticiales. La diferencia de cargas favorece estos defectos y genera mecanismos más complejos para la formación de las soluciones sólidas.

I.1.c Soluciones Sólidas que Generan Vacancias de Cationes.

Si la substitución de un catión es por otro de valencia mayor se pueden generar vacancias de cationes, o aniones intersticiales.

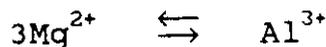
Si el catión huésped tiene una carga mayor que el catión que va a substituir se requiere, para preservar la neutralidad eléctrica, algunos cambios estructurales, como por ejemplo: la creación de vacancias. Así, NaCl disuelve una pequeña cantidad de CuCl_2 siguiendo el mecanismo:



en la fórmula V representa una vacante de un sitio de cationes.

Como otros ejemplos tenemos:

La espinela MgAl_2O_4 que forma un extensa serie de soluciones sólidas con Al_2O_3 :



I.1.e Vacancias de Aniones.

Si ahora el catión que va a entrar en la red tiene menor carga que el que va a substituir, este balance de cargas puede mantenerse creando ya sea vacancias de aniones o cationes intersticiales.

Por ejemplo, la zirconia cúbica ZrO_2 substituido por Ca^{2+} :
 $Ca^{2+}: \left(Zr_{1-x} Ca_x \right) O_{2-x} \quad 0.1 \leq x \leq 0.2.$

Ese material con estructura de fluorita, tiene importancia como refractario y el ión oxígeno como conductor en electrolitos sólidos.

I.1.f Cationes Intersticiales.

En el diagrama binario formado por SiO_2 y $LiAl_2O_3$, se forman fases de aluminosilicatos, en los cuales el Si^{4+} se reemplaza parcialmente por Al^{3+} y al mismo tiempo los cationes alcalinos entran normalmente a los sitios intersticiales vacios de la red de óxido de silicio.

La solución sólida tiene la fórmula:



Dos fases importantes en este sistema son la eucryptita: $LiAlSiO_4$ ($x = .5$) y el espodumeno: $LiAlSi_2O_6$ ($x = .33$), que por su propiedad poco usual de tener un coeficiente de expansión térmica negativa, se utiliza en materiales cerámicos resistentes a cambios de temperatura.

I.1.g Condiciones para Obtener Series de Soluciones Sólidas.

Los factores que determinan la formación de las soluciones

sólidas, aún no se determinan con precisión. Lo es posible para un sistema específico predecir si se formará o no una serie de soluciones sólidas, y esto actualmente sólo se determina experimentalmente.

Hablando de equilibrio termodinámico representando un sistema en el diagrama de fases apropiado, las soluciones sólidas se forman sólo cuando éstas tienen menor energía libre que otra fase de la misma composición. Sin embargo, es posible también preparar soluciones sólidas basadas en relaciones de no equilibrio: utilizando un método diferente al convencional, como, por ejemplo, el de "Chimie de état" (Química de estado). Un ejemplo de esto son las β -alúminas, NaAl_2F_6 , las soluciones Na^+ de ellas, pueden substituirse por diversas especies monovalentes como: Li^+ , K^+ , Ag y Cs^+ aunque la mayoría de estas soluciones sólidas no son termodinámicamente estables.

Aunque hay que considerar las limitaciones que marcan los tamaños relativos de las cationes huéspedes, la condición primordial para la formación de las soluciones sólidas es que exista un camino de sustitución y ausencia de la substitución. Sin embargo esto balanceado puede provocar defectos como vacancias o cambios en el carácter de ocupación de los sitios intersticiales. Estos mecanismos serán comunes y son los propuestos para la formación de las diferentes soluciones sólidas mencionadas posteriormente en este capítulo.

Finalmente se debe decir, que la importancia de las soluciones sólidas radica en el cambio que sufren algunas de sus propiedades al variar su composición respecto a las propiedades del compuesto puro. Por ejemplo, la temperatura de Curie que marca la transición ferromagnética-parafernética. Otro ejemplo sería la adición de carbono al hierro en una proporción de 0.2% en peso produce una baja que aproximadamente 100°C en la temperatura de la transición α/γ .

En el Capítulo 10 se discutirán más ampliamente estos efectos.

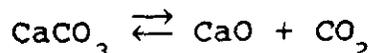
I.2. DIAGRAMAS DE FASE.

Podemos definir los diagramas de fases como gráficas que representan los intervalos de temperatura y composición en los cuales existen una fase o una mezcla de fases bajo condiciones de equilibrio termodinámico⁴⁵.

Usualmente se puede deducir, a partir del diagrama apropiado, las reacciones que se pueden o no llevar a cabo entre sólidos y la temperatura adecuada para ellas. Por lo que su uso e interpretación son de primordial importancia para entender las reacciones en estado sólido.

Los diagramas de fases están basados en la regla de las fases formulada por W.J. Gibbs^{45,52,53} en 1876. Esta regla relaciona el número de grados de libertad (F), de componentes (C) y de fases (P) presentes en un sistema, en el cual el problema es determinar el número total de variables independientes o de grados de libertad ya que C y P son conocidos.

El número de componentes de un sistema se define como el menor número de especies químicamente independientes que son necesarias para describir la composición de cada fase del sistema. Hay que tener cuidado en no confundir este término con el de "número de sustancias de un sistema". Por ejemplo: en el sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ hay tres especies o sustancias químicas presentes; sin embargo, debido a que se establece el equilibrio

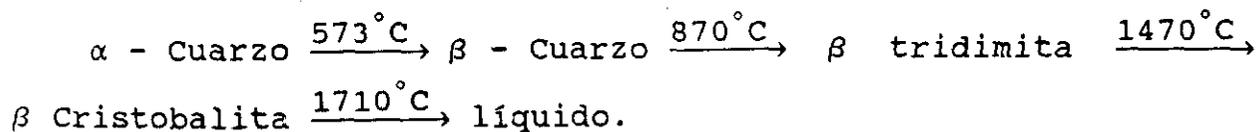


hay solo dos componentes, pues sólo dos de ellas son químicamente independientes. Estos se escogen a partir de las dos estructuras más elementales CaO y CO_2 .

La composición química de todas las sustancias de un sistema se puede obtener a partir de la composición de los componentes. Por ejemplo en el sistema binario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, existen varias sustancias^{6,7,8,54} LiNbO_3 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$), Li_3NbO_4 ($3 \text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$); LiNb_3O_8 ($\text{Li}_2\text{O} + 3 \text{Nb}_2\text{O}_5$); $\text{Li}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ ($\text{Li}_2\text{O} + 14 \text{Nb}_2\text{O}_5$); $\text{Li}_{16}\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ ($8\text{Li}_2\text{O} + 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$); Li_7NbO_6 ($7 \text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$), y las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ y $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-x/5}\text{O}_3$, sin embargo solo se consideran dos componentes: Li_2O y Nb_2O_5 .

El número de fases es el número de porciones físicamente distintas, homogéneas y en principio mecánicamente separables de un sistema. En un sistema de fases sólidas a simple vista las fases son difíciles de distinguir debido a la mezcla íntima formada por los pequeños cristalitas de los componentes. Sin embargo un examen microscópico de esta mezcla, revelaría las fronteras definidas que existen entre los cristales individuales de cada componente.

Generalmente las fases cristalinas sintetizadas de los mismos componentes tienen composición estructura y propiedades características. Sin embargo en sólidos, es posible encontrar fases diferentes con la misma composición química. Esto se conoce como polimorfismo. Como por ejemplo, el SiO_2 , presenta varias formas polimórficas:



Una solución sólida como se definió en el capítulo anterior, es una fase cristalina que puede variar su composición, en este caso los componentes de la solución sólida reaccionan para formar una sola fase, cuya composición puede cambiar sin alterar su homogeneidad. No obstante en la mayoría de los componentes sólidos el número de fases se puede determinar fácilmente.

El número de grados de libertad de un sistema es el número de variables independientes como la temperatura, presión y composición de las fases. Para que el sistema esté definido, estas variables deben especificarse.

La ecuación de la regla de las fases, una vez definidos los términos, es la siguiente:

$$F + P = C + 2$$

Se puede deducir⁵² de la siguiente forma: Termodinámicamente el equilibrio entre las diversas fases de un sistema es posible sólo si la energía libre molal parcial de cada constituyente de una fase es igual a la del mismo constituyente en cada una de las restantes. Como la energía libre molal parcial de un constituyente de una fase es una función de la presión y de la temperatura y hay (C-1) variables de concentración, entonces la condición de equilibrio permite escribir una ecuación entre las variables de cada constituyente distribuido entre dos fases cualesquiera. Si hay P fases se disponen de P-1 ecuaciones para cada constituyente y para C constituyentes habrá C (P-1) ecuaciones.

Para definir la composición de cada fase es necesario especificar la concentración de (C-1) constituyentes puesto que el restante queda determinado por la diferencia. Como hay P fases, el número total de variables de concentración será P (C-1), que junto con la temperatura y presión constituyen un total de [P(C-1) + 2].

El número de variables excede al de ecuaciones en F, donde:

$$\begin{aligned} F &= \text{número de variables} - \text{número de ecuaciones.} \\ &= [P(C-1) + 2] - [C(P-1)] \\ &= C - P + 2. \end{aligned}$$

En sistemas cerámicos con altas temperaturas de fusión, la presión de vapor de las fases sólidas es despreciable en comparación con la presión atmosférica. Estos sistemas, en los que prácticamente no existe la fase vapor, son llamados "sistemas

condensados" y la regla de las fases se modifica para enunciar la "regla de las fases condensada":

$$P + F = C + 1$$

I.2.a Sistemas de una Componente y Sistemas Binarios.

Aunque para la mayoría de los sistemas en estado sólido esta regla es aplicable, para sistemas de una componente, como por ejemplo el diagrama del SiO_2 (Fig.I.1), se reduciría a una línea mostrando los cambios polimórficos que sufre al variar la temperatura, y ésta sería el único grado de libertad del sistema. En este caso, la presión se toma en cuenta, ya que los cambios polimórficos son también función de la presión.

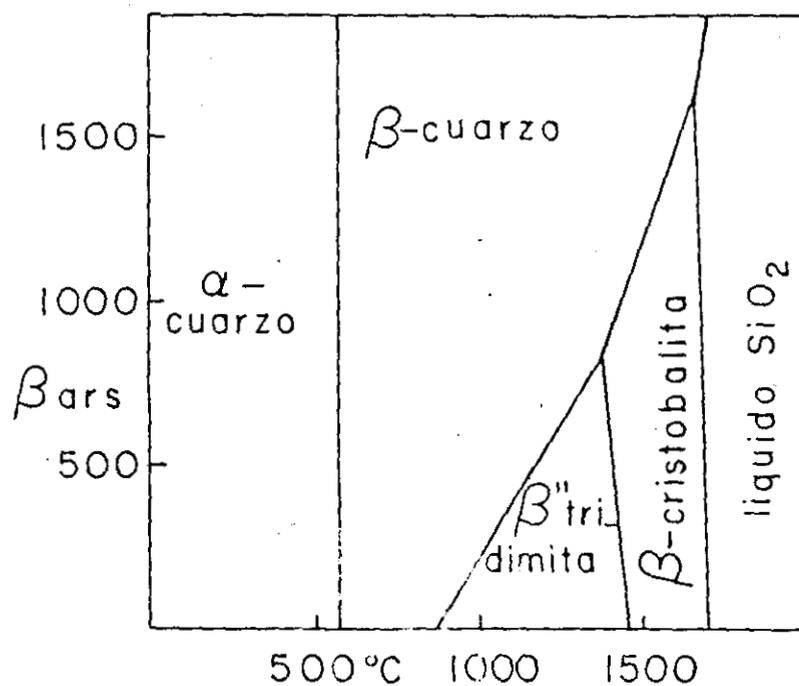


FIG. I.1 Sistema SiO_2 . (Ref.45).

En los sistemas de dos componentes o sistemas binarios, convencionalmente la temperatura se representa en el eje vertical y la composición de las componentes en el horizontal.

De estos sistemas el más simple es el que presenta un eutéctico (Fig.I.2). No se forman compuestos intermedios ni soluciones sólidas, solo mezclas de las dos componentes. Las áreas del diagrama están limitadas por curvas o líneas. El área "liquid" a alta temperatura es de una sola fase y bivariante.

La curva "liquidus", X y Z, indica la temperatura más alta en la cual los cristales pueden existir en cualquier composición, se le llama también curva de saturación de solubilidad.

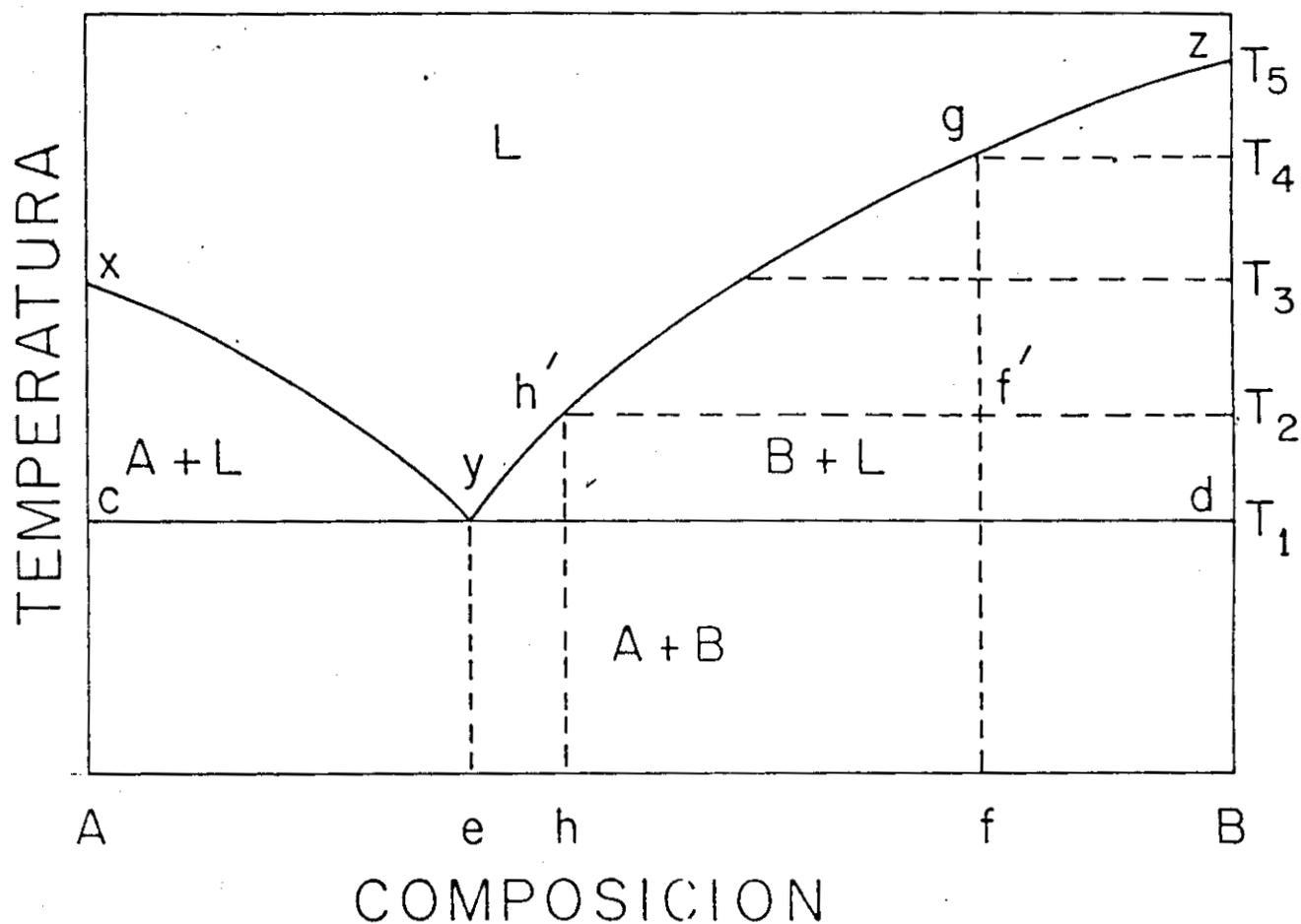


FIG. I.2. Sistema Binario Eutéctico Simple (Ref. 45).

La línea cd se le llama "solidus" e indica la más baja temperatura en la cual la fase líquida puede existir en equilibrio. El punto eutéctico, es invariante, en éste las tres fases coexisten A, B y líquido y establece la temperatura mínima en la cual una composición puede estar en fase líquida.

Otros ejemplos de sistemas binarios se muestran en la Figura I.3 y son aquellos en los que los componentes A y B forman no solo mezclas, sino compuestos, o fases. En la Figura I.3a, el compuesto AB funde congruentemente porque cambia directamente de sólido AB a líquido en la misma composición. Así mismo este diagrama puede dividirse en dos partes, siendo cada uno un sistema eutéctico, simple como el de la Figura I.2.

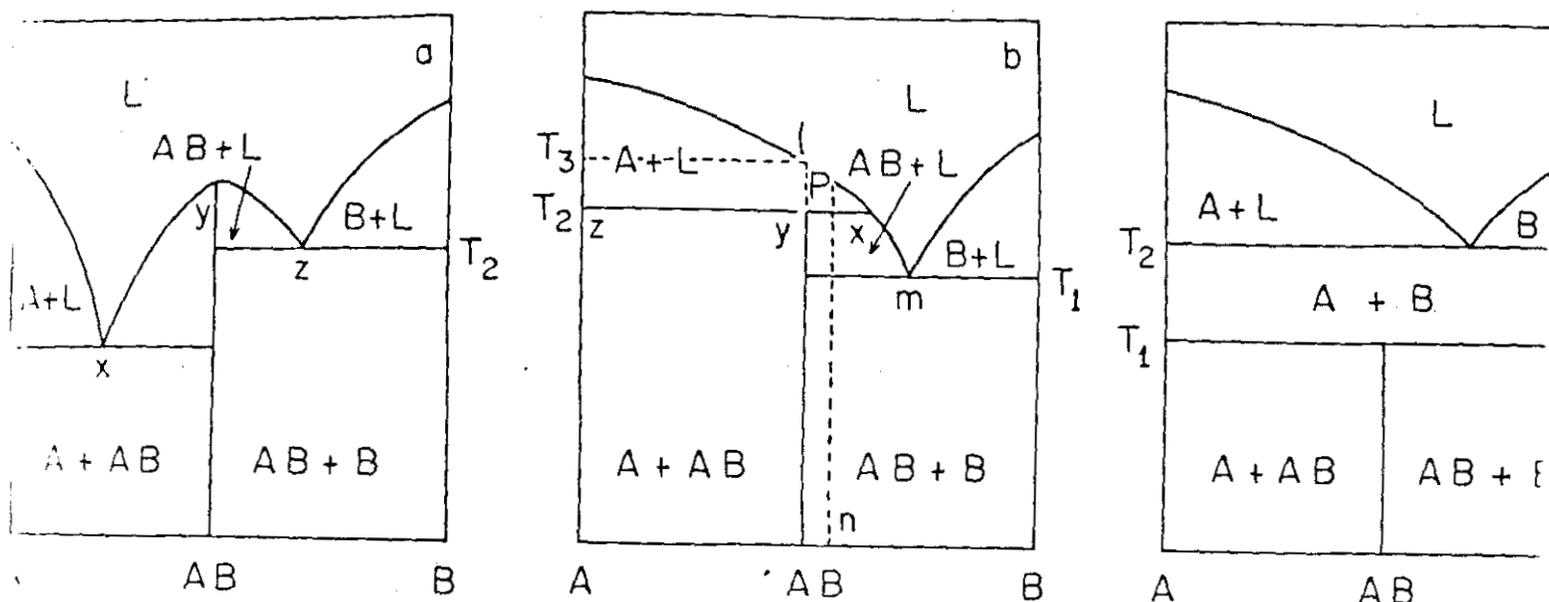


FIG. I.3. Tres Tipos de Diagramas con Compuestos Binarios. a) AB Funde Congruentemente. b) AB Funden Incongruentemente. c) AB Tiene un Límite Superior de Estabilidad. (Ref. 45).

En la Figura I.3b, el compuesto AB funde incongruentemente a T_2 para dar una mezcla de cristales A y líquido con composición x.

Este punto es un invariante llamado peritético, en el cual coexisten tres fases: A, AB y líquido. La composición del líquido no puede representarse por cantidades positivas de las dos fases sólidas coexistentes, o sea, la composición X no se localiza entre A y AB como en el caso de un punto eutéctico. Otra característica es que un punto peritético no es un punto mínimo de liquidus como lo es un eutéctico. La reacción peritética se efectúa a T_2 :
líquido (X) + A \rightarrow líquido + AB.

Algunas veces, como en el caso de la Figura I.3c, los compuestos se descomponen antes de alcanzar su punto de fusión. El compuesto A B tiene un límite superior de estabilidad y a T_1 se forma una mezcla cristalina de A y B, a temperaturas más altas el sistema se comporta como un sistema eutéctico simple.

También existen ejemplos de compuestos con un límite inferior de estabilidad, en los cuales a ciertas temperaturas el compuesto A B se descompone en la mezcla de A y B.

Otro tipo de sistemas binarios, es el que contiene líquidos inmiscibles, es decir cuando dos fases líquidas pueden coexistir dentro de un intervalo de composiciones y temperaturas. Esto da lugar a un domo de inmiscibilidad como se muestra en la Figura I.4. El punto a es un punto invariante porque existen tres fases en equilibrio y es llamado monotético. El punto b indica la temperatura máxima en el domo de inmiscibilidad.

Algunas veces el domo de inmiscibilidad no está presente en el equilibrio, sin embargo, existe como un domo de inmiscibilidad metaestable, (Figura I.5) en I.5a la región de dos líquidos termina a muy bajas temperaturas. La diferencia entre ambos diagramas radica en la cinética de la reacción. Con un enfriamiento lento, se tendrá el diagrama de fases en el equilibrio mientras que con un enfriamiento rápido se afecta el domo y parte de este será metaestable. En el otro caso (Figura I.5b), el domo es enteramente metaestable y no se extiende arriba de la temperatura de liquidus.

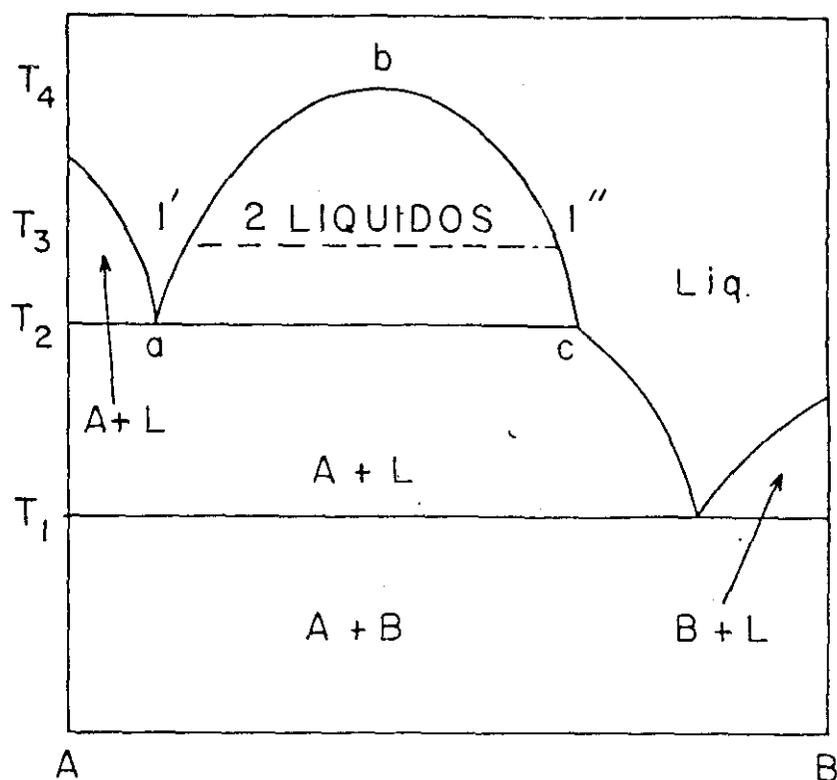


FIG. I.4. Sistema Binario con un Domo de Inmiscibilidad. (Ref. 45).

Cuando existen soluciones sólidas, los sistemas binarios pueden mostrar completa miscibilidad (Figura I.6), siendo éste el sistema más simple, también puede haber diagramas con un mínimo o un máximo térmico (Figura I.7a y b). Estos puntos se conocen como "puntos indiferentes", puesto que no son realmente puntos invariantes, ya que en punto invariante, se necesita que tres fases estén en equilibrio, pero en un sistema con una solución sólida continua, no puede haber más de dos fases: solución sólida y la solución líquida.

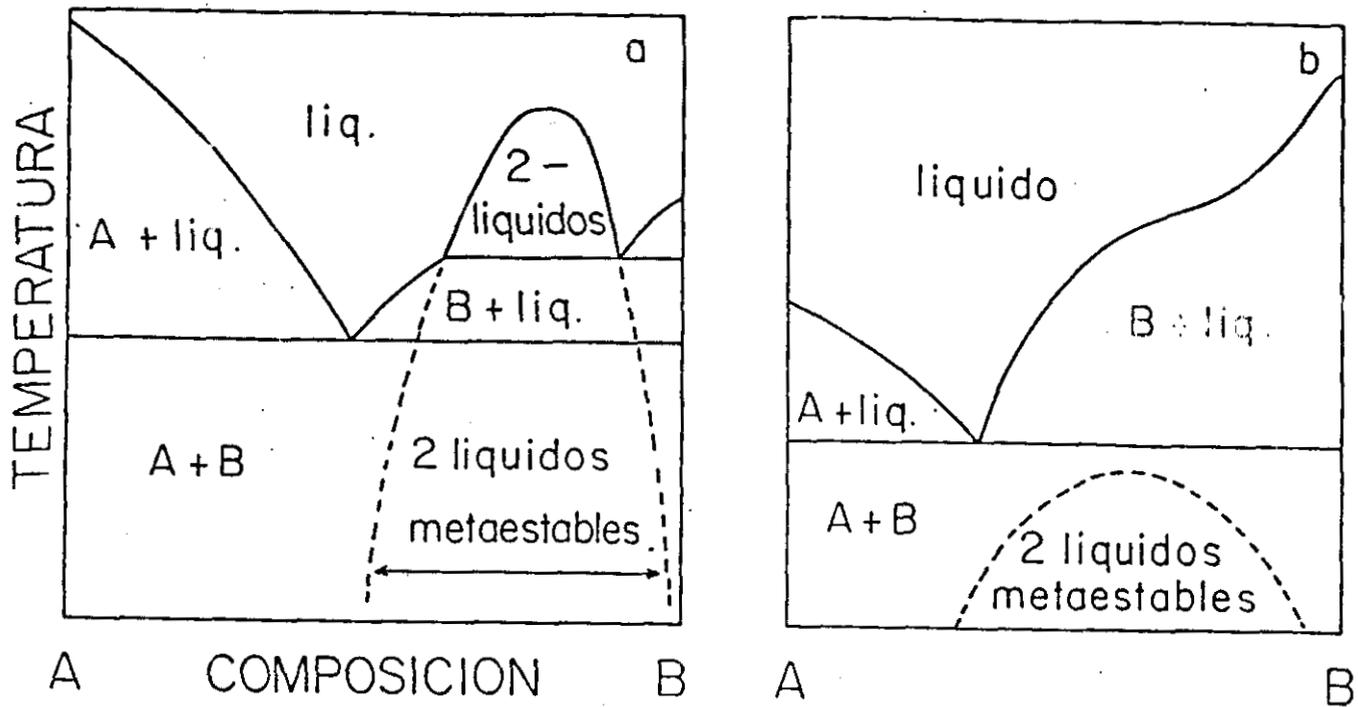
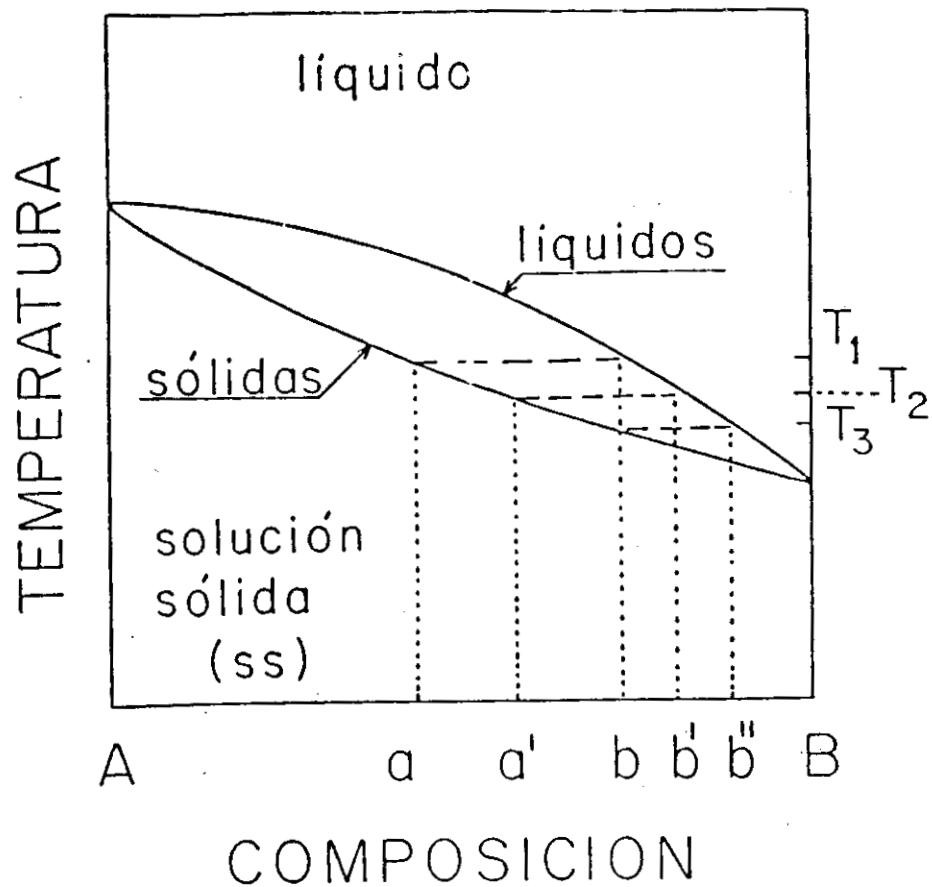


FIG. I.5. a) Sistema Binario Eutéctico con un Domo de Inmiscibilidad, las Líneas Discontinuas Muestran una Extensión Metaestable de este Domo. b) La curva de Liquidus en Forma de S, Indica la Presencia de un Domo Metaestable de Inmiscibilidad a Temperaturas Menores (Ref. 45).

Los sistemas más comunes son aquellos con solubilidad parcial, de entre estos, el caso más simple se ilustra en la Figura I.8 y es una extensión de un sistema eutéctico simple.

Otro tipo de diagrama es en el que existe solución sólida parcial y un domo de inmiscibilidad, Figura I.9. Esquemáticamente en los insertos de esta figura, se puede suponer que este sistema se deriva de uno que muestra solubilidad completa. En b, la solución sólida sigue siendo continua, pero aparece el domo de inmiscibilidad. Y finalmente en c el domo se expande hasta el área de la solución sólida.



I.6. Sistema Binario con un Intervalo Completo de Soluciones Sólidas (Ref. 45).

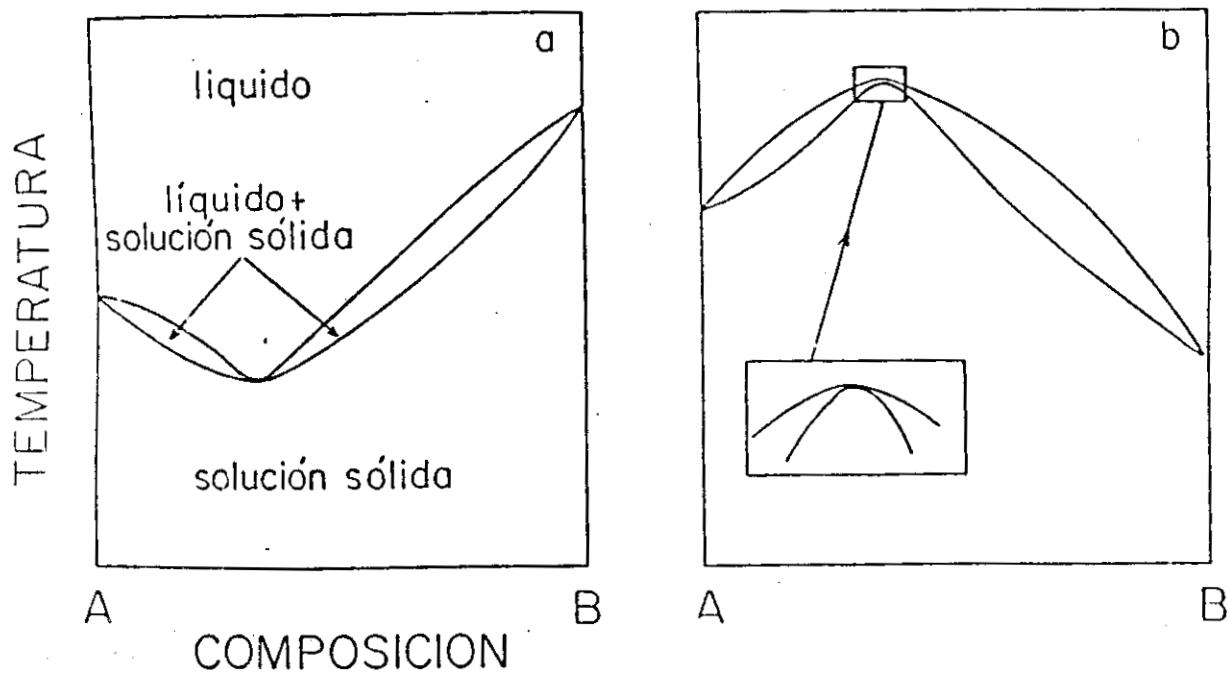


FIG. I.7. Soluciones Sólidas Binarias:
 a) Mínimo Térmico. b) Máximo Térmico en las Curvas de Liquidus y Solidus. (Ref. 45).

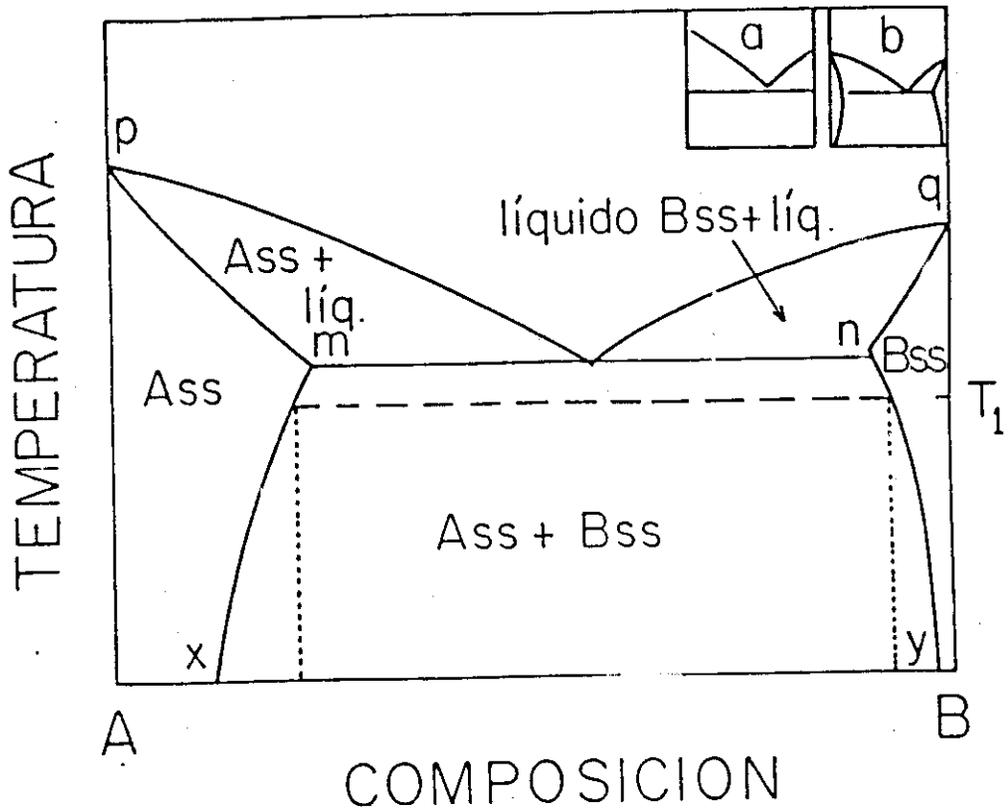


FIG. 1.8. Sistema Binario Eutéctico Simple con Formación Parcial de Soluciones Sólidas. (Ref. 45).

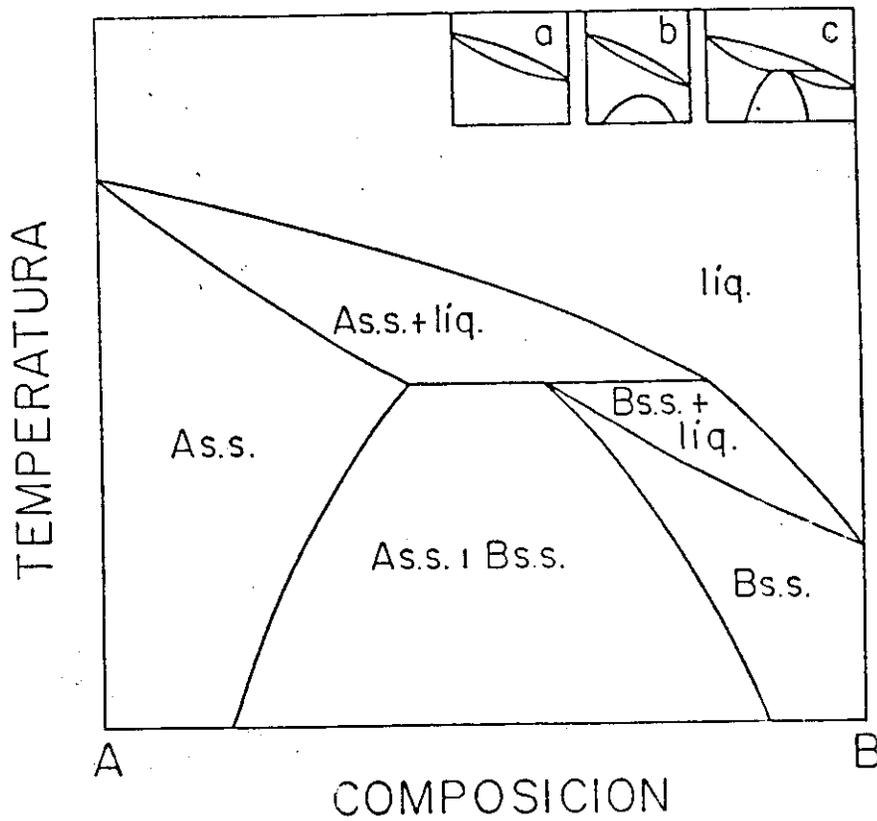


FIG. 1.9. Sistema Binario con Formación Parcial de Soluciones Sólidas. (Ref. 45).

Un diagrama más complejo es el que contiene solución sólida y fusión incongruente (Figura I.10). En los insertos se muestra la secuencia de los diagramas al introducir las tres diferentes clases de solución sólida.

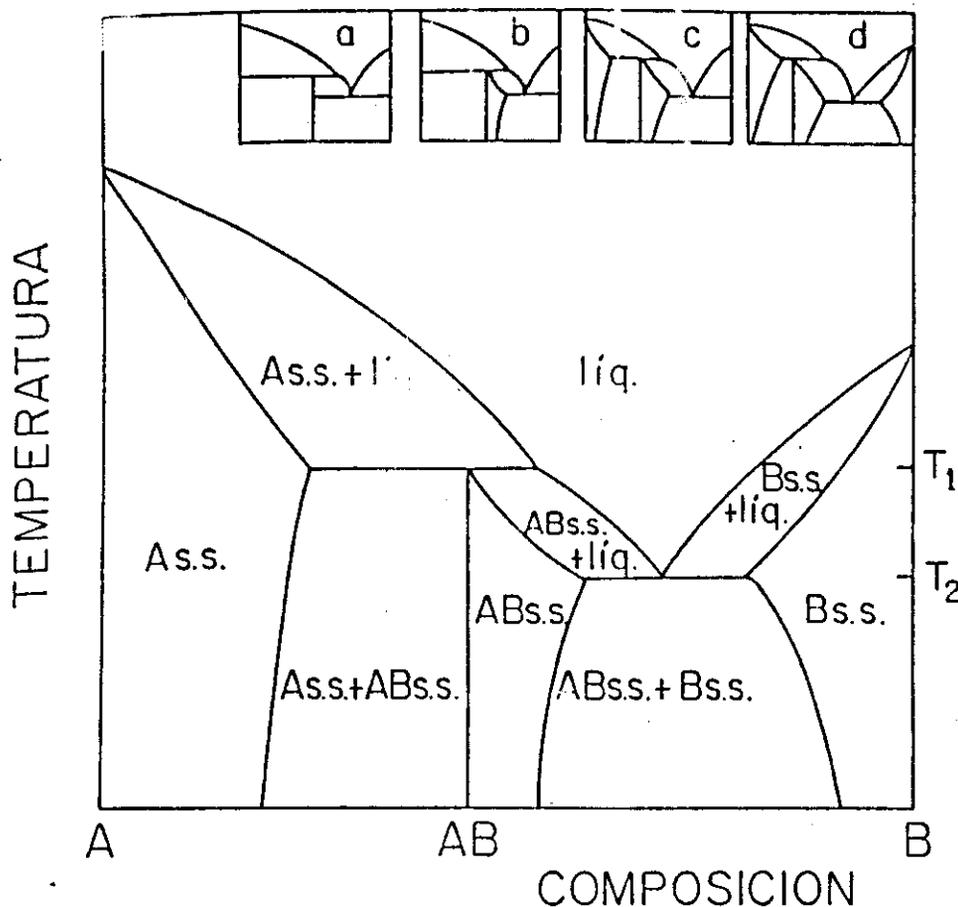


FIG. I.10. Sistema Binario con Fusión Incongruente y Formación Parcial de Soluciones Sólidas. (Ref. 45).

I.2.b Sistemas Condensados de Tres Componentes.

Los sistemas ternarios se representan por el método sugerido por Stokes y Roozeboom⁵² que consiste en un triángulo equiángulo cuyos vértices se toman como punto de referencia para un 100% del componente con que se designa (Figura I.11).

Para obtener los porcentajes de A, se dividen los lados A B y A C en 10 ó 100 partes iguales y se dibujan líneas paralelas a B C. Cada una de ellas representa entonces un porcentaje de A que varía desde cero sobre la línea B C a 100 en A.

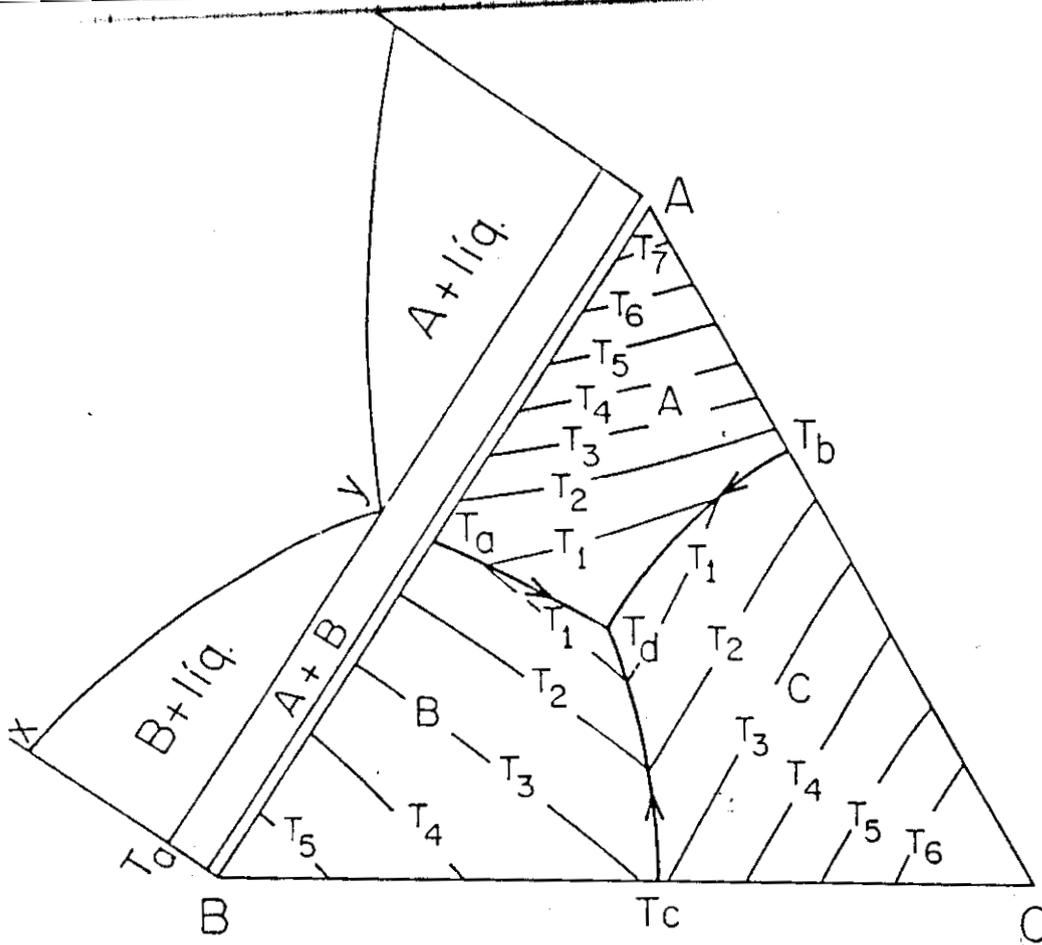


FIG. 1.11. Sistema Ternario Eutéctico Simple
Mostrando Curvas Univariantes e Isotermas
Liquidus. (Ref. 45).

Análogamente las líneas que dividen los lados B A y B C y son paralelas a A C nos dan los porcentajes de B, mientras que los trazados a lo largo de los lados C A y C B y paralelas a A B representan los diversos porcentajes de C.

La temperatura está representada por un eje vertical perpendicular al plano del triángulo. Se necesitaría un prisma tridimensional para ilustrar los efectos de la temperatura sobre las diferentes composiciones. De hecho, cada lado del triángulo representa un diagrama binario de los dos componentes.

En la práctica para representar el diagrama ternario en dos dimensiones, se construyen secciones isotérmicas. Algunas veces las relaciones de temperatura y composición se dibujan como el contorno de un mapa geográfico, incluyendo las irregularidades de la superficie terrestre.

Para un diagrama ternario, la regla de las fases condensada, daría por resultado:

$$P + F = C + 1 = 4$$

Bajo estas condiciones en un sistema ternario se tendría un punto invariante, cuando coexistieran a una misma temperatura cuatro fases, generalmente tres fases cristalinas y una líquida.

En la Figura I.12, se ilustran seis casos típicos de sistemas ternarios sin soluciones sólidas, a es el caso más simple : el de un sistema eutéctico sin compuestos binarios o ternarios. Cada uno de los tres lados binarios A B, A C y B C, es un sistema simple eutáctico, cada uno con sus temperaturas eutécticas (puntos 1, 2 y 3)

La Figura I.12b, representa un sistema que contiene un compuesto binario que funde congruentemente. La línea que une el componente C con este compuesto binario, se le llama línea de Alameda, y ésta divide al sistema en dos triángulos más pequeños. En este caso cada triángulo es similar al descrito en la Figura I.12a. En la Figura I.12c, d, e y f, también está presente un compuesto binario A B.

En I.12c, la línea C - A B no describe un sistema binario. El compuesto A B funde congruentemente, sin embargo en este caso, las curvas invariantes que separan las fases primarias A - C y A - A B ahora cruzan la unión C - A B, por lo que el punto invariante localizado en la intersección de esas dos curvas univariantes se localiza fuera del triángulo C - A - A B.

Si un punto invariante se encuentra fuera del triángulo, este es un punto peritético ternario, si se encuentra dentro, debe ser un punto eutéctico ternario.

La dirección que indica el decaimiento de la temperatura a lo largo de la curva univariante que separa las regiones de C y A B, debe ir en la dirección indicada por las flechas, ya que la

temperatura peritética P debe ser más alta que la eutéctica E.

En la Figura I.12c, el compuesto A B funde incongruentemente y la unión C - \overline{AB} tiene un diagrama binario similar al de la Figura I.3b. El diagrama ternario contiene un peritético y un eutéctico similar al de la Figura 16c.

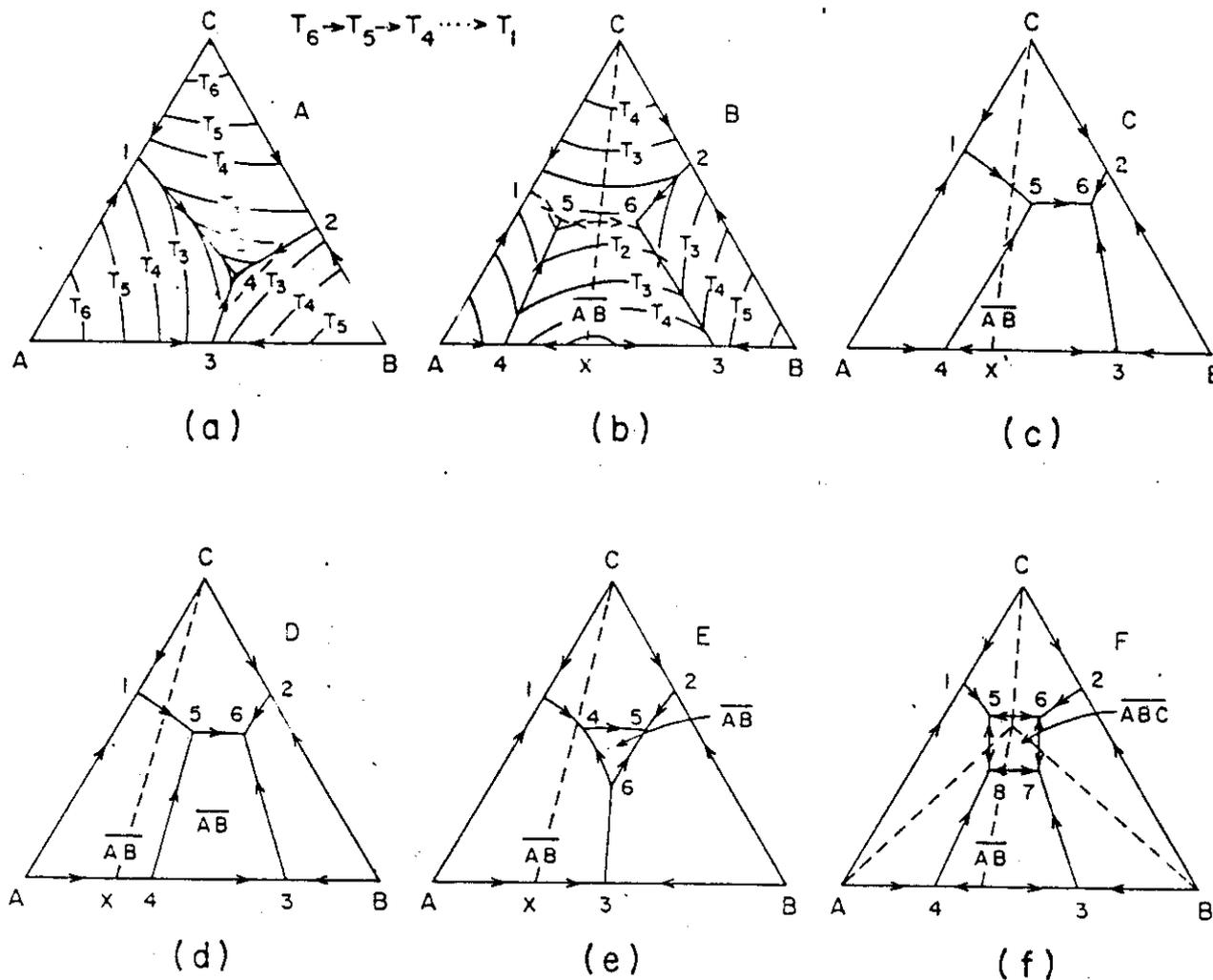


FIG. I.12. Seis Casos Típicos de Sistemas Ternarios.
 A y B muestras Isotérmicas Hipotéticas. Las flechas
 indican la dirección del decaimiento de las
 Temperaturas (Ref. 5)

La Figura I.12e, representa un sistema en el cual A B se disocia en dos sólidos A y B en el sistema binario \overline{AB} .

En el sistema ternario el compuesto A B tiene una zona de estabilidad (región 4, 5, 6).

En la Figura I.12f, el sistema tiene un compuesto binario A B y un ternario A B C, cada uno de los cuales tiene un punto de fusión congruente y se localizan dentro de los límites de las zonas en las cuales se encuentran las fases primarias.

En los ejemplos anteriores de diagramas ternarios se representa el comportamiento de los componentes del sistema con los cambios de temperatura: fusiones congruentes e incongruentes, puntos invariantes, etc. Sin embargo, en sistemas más complicados el comportamiento del sistema a temperaturas subsólicas es muy importante.

Para representarlo en un papel, el sistema ternario se divide a su vez en varios triángulos que se determinan experimentalmente, y que se conocen como triángulos de compatibilidad. Las líneas que forman estos triángulos unen fases que son "compatibles", es decir que coexisten en el equilibrio.

La compatibilidad o incompatibilidad de las fases de un sistema es muy importante para estudiar sistemas cerámicos, cementos y refractarios.

La Figura I.13a, b y c, ejemplifica sistemas ternarios que contienen soluciones sólidas.

En a, existe un intervalo completo de soluciones sólidas entre b y c y se representa por medio de líneas punteadas. Las líneas que unen el lado B C con A representan la coexistencia de la solución sólida B C con la fase A.

En b y c se ilustra una solución sólida parcial entre la Fase A B₂ y un compuesto no existente A C₂. Esta solución sólida en ambos casos coexiste con A, sin embargo, hay varias posibilidades de coexistencia con B y C. En b coexiste parcialmente con B y C, y en c, A B, la solución sólida de A B₂ coexiste enteramente con

B. El equilibrio correcto se determina experimentalmente.

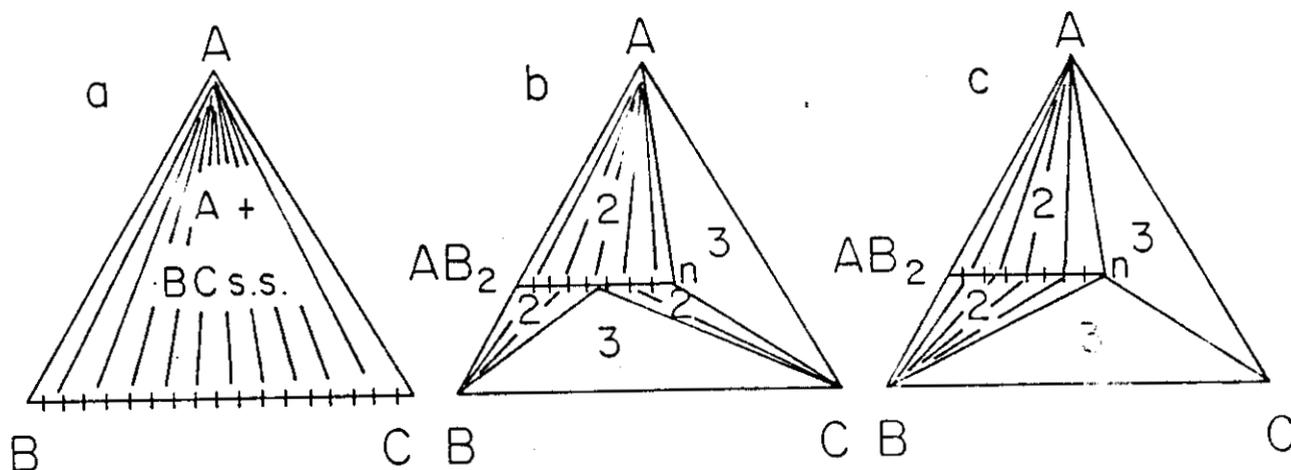


FIG. I.13. Sistemas Ternarios Conteniendo Intervalos de Soluciones Sólidas Binarias (Ref. 45).

La presencia de soluciones sólidas en un diagrama de fases complica el comportamiento de las fases en la fusión. Por ejemplo: en la Figura I.14, los lados A B y A C muestran un carácter simple. El lado B C es similar al de la Figura I.6. En este sistema ternario, no hay puntos invariantes, sólo una curva univariante, que supera la región de la fase primaria de A y la solución sólida B C, en esta curva la temperatura decae en la dirección XY.

Un sistema ternario aparentemente simple como el de la Figura I.14, requiere de gran cantidad de trabajo experimental para poder determinarlo completamente. No se diga de un sistema más complicado con varias series de soluciones sólidas y fases nuevas.

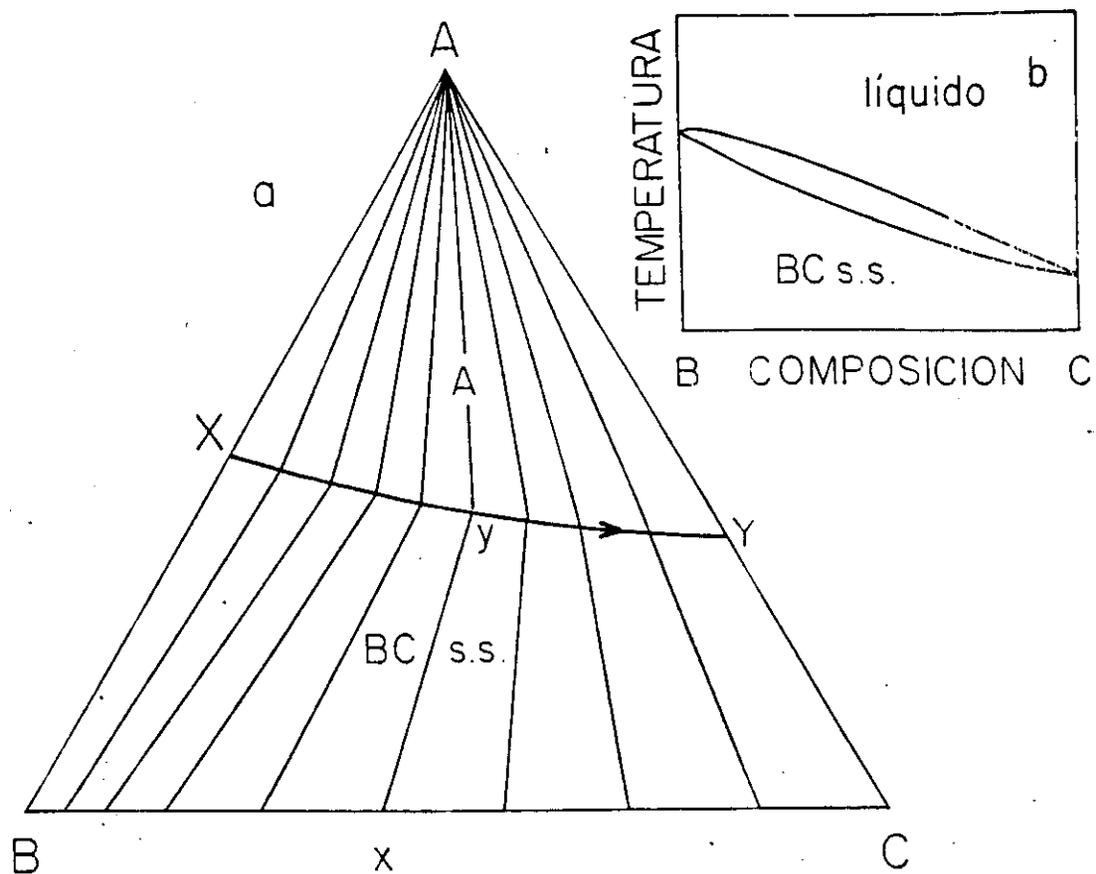


FIG. I.14. Relaciones de Compatibilidad Sólido-Líquido en Sistemas Ternarios con Soluciones Sólidas Binarias (Ref. 45).

BLANCO	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\alpha^*$	FILTRO
Cr	2.2896	2.2935	2.2909	V
Fe	1.9360	1.9399	1.9373	Mn
Cu	1.5405	1.5443	1.5418	Ni
Mo	0.7093	0.7135	0.7107	Nb
Ag	0.5594	0.5638	0.5608	Pd

Es el promedio de α_1 y α_2
 TABLA I.1

En el caso del espectro de emisión del Cu, los picos monocromáticos están superpuestos en el fondo de la radiación blanca, que se produce por la interacción de los electrones de alta velocidad con la materia. Para generar esta radiación monocromática se necesita que el voltaje utilizado para acelerar los electrones sea suficientemente alto (≥ 10 KV) para que ocurra la ionización de los electrones 1s. Para la mayoría de los experimentos de difracción se requiere el haz monocromático y no la emisión blanca.

En el espectro de Rayos-X emitido por el cobre (o cualquier metal), la línea K_α es la más intensa, entonces se necesita filtrar todas las demás emisiones. En el caso del cobre, es muy efectivo utilizar una lámina de níquel. Se requiere una energía correspondiente a una longitud de onda de 1.488Å para ionizar los electrones 1s del níquel, cuyo valor cae entre los valores de las líneas K_α y K_β del espectro de emisión del cobre. La radiación Cu K_β , por lo tanto tiene la suficiente energía para ionizar los electrones 1s del níquel, mientras que la radiación Cu K_α no. Por lo que la hoja de Ni es efectiva para absorber la radiación Cu K_β y la mayor parte de la continua dejando limpio y monocromático el haz de la radiación K_α . Un elemento más ligero como por ejemplo el Fe, absorbería ambas radiaciones, K_α y K_β . Por otra parte, un elemento más pesado, como el Zn, transmitiría ambas radiaciones aunque absorbería la parte de mayor energía de la radiación blanca. Generalmente el número atómico del elemento que se utiliza como filtro es menor, en una o dos unidades, que el del

metal que produce los Rayos-X.

La Figura I.16 presenta un esquema de un tubo de Rayos-X, que consiste en un filamento de tungsteno que emite un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial de aproximadamente 30KV. Al chocar los electrones con la placa metálica, usualmente una placa de cobre fijada en el ánodo, se produce la emisión de Rayos-X.

El tubo de Rayos-X se encuentra al vacío, para evitar las colisiones entre las partículas de aire y ya sea los electrones incidentes o los Rayos-X emitidos.

Los Rayos-X salen del tubo a través de unas ventanas hechas de berilio, que como es un material muy ligero, con número atómico cuatro es muy apropiado para este uso, en cambio el plomo que es pesado, es buen absorbedor de la radiación y se utiliza para aislar equipos de Rayos-X.

La mayor parte de la energía del haz de electrones incidentes se transforma en calor y sólo una mínima parte en Rayos-X, en consecuencia el ánodo se fundiría casi inmediatamente, por lo que es necesario un sistema de enfriamiento. Por lo general se emplea agua corriente.

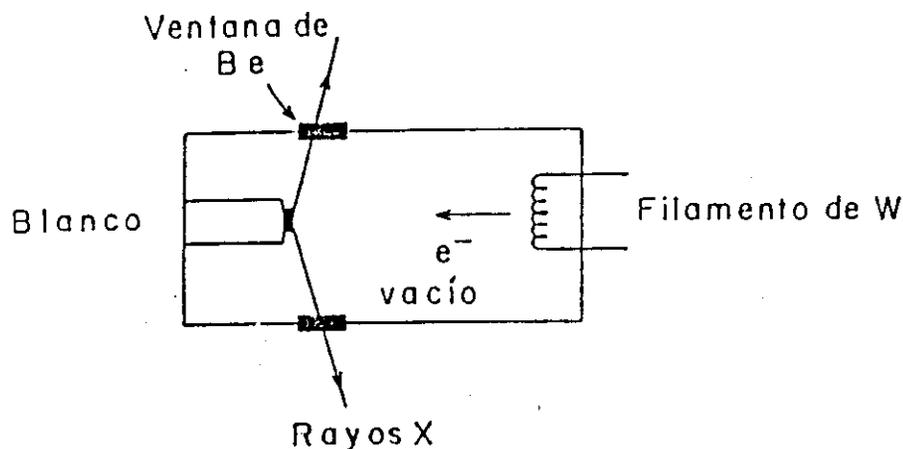


FIG. I.16. Diseño Esquemático de un Tubo de Rayos-X.
(Ref. 45).

metal que produce los Rayos-X.

La Figura I.16 presenta un esquema de un tubo de Rayos-X, que consiste en un filamento de tungsteno que emite un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial de aproximadamente 30KV. Al chocar los electrones con la placa metálica, usualmente una placa de cobre fijada en el ánodo, se produce la emisión de Rayos-X.

El tubo de Rayos-X se encuentra al vacío, para evitar las colisiones entre las partículas de aire y ya sea los electrones incidentes o los Rayos-X emitidos.

Los Rayos-X salen del tubo a través de unas ventanas hechas de berilio, que como es un material muy ligero, con número atómico cuatro es muy apropiado para este uso, en cambio el plomo que es pesado, es buen absorbedor de la radiación y se utiliza para aislar equipos de Rayos-X.

La mayor parte de la energía del haz de electrones incidentes se transforma en calor y sólo una mínima parte en Rayos-X, en consecuencia el ánodo se fundiría casi inmediatamente, por lo que es necesario un sistema de enfriamiento. Por lo general se emplea agua corriente.

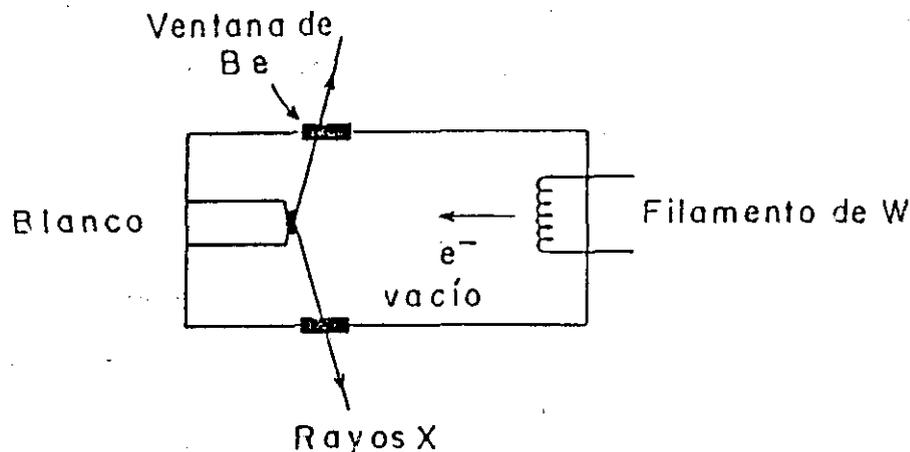


FIG. I.16. Diseño Esquemático de un Tubo de Rayos-X.
(Ref. 45).

I.3.b Ley de Bragg.

Una vez explicado qué son y cómo se producen los Rayos-X; ahora nos referiremos a la difracción de estos, propiedad en la que se basan todos los métodos de análisis para compuestos cristalinos. Aunque también se utiliza la difracción de electrones y de neutrones; la de Rayos-X es la que más se aplica y por lo tanto la más importante.

William Bragg, propuso una interpretación importante de la difracción de Rayos-X. Bragg consideró que los efectos observados de la difracción de Rayos-X podían interpretarse en términos de reflexión de Rayos-X en los planos de átomos o iones de un cristal. Entonces cuando los Rayos-X inciden en un cristal y penetran en él, al chocar con los átomos de los planos sucesivos, se puede interpretar como que estos son reflejados por esos planos. Si las ondas reflejadas de los planos sucesivos están fuera de fase ocurrirá una interferencia destructiva de las dos ondas y no se detectará ninguna difracción, pero si éstas están en fase, habrá una interferencia constructiva y se detectará un punto de difracción para estos planos.

La condición para que una reflexión produzca una interferencia constructiva depende del espacio interplanar d del ángulo de incidencia θ del haz de Rayos-X en el cristal y de la longitud de onda λ del haz de Rayos-X.

La ecuación que relaciona estas variables se conoce como la ecuación de Bragg y su deducción se ilustra en la Figura I.17. Se consideran planos equidistantes y paralelos de átomos o iones con una distancia interplanar d un haz monocromático de Rayos-X de longitud λ incide en esos planos en un ángulo θ . Todas las ondas están en fase al chocar con los planos, después del choque se considera que las ondas se reflejan con un ángulo θ igual al de incidencia.

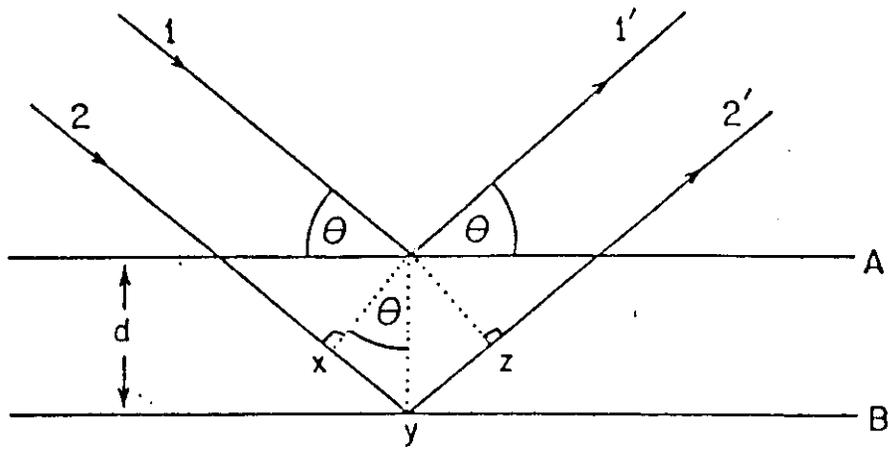


FIG. 1.17. Dedución de la Ley de Bragg para Difracción de Rayos-X. (Ref. 45).

Los dos rayos 1 y 2 se reflejan en los planos adyacentes A y B dentro del cristal y para comprobar bajo qué condiciones los haces reflejados 1 y 2 están en fase, tenemos que, el haz 22' tiene que viajar una distancia extra x y z comparado con el haz 11' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia x y z debe ser igual para el número total de longitudes de onda.

La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, d y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg θ , se relacionan con la distancia x y por:

$$xy = yz = d \text{ sen } \theta$$

entonces: $xyz = 2 d \text{ sen } \theta$

pero: $xyz = n\lambda$

por lo tanto: $n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$ "Ley de Bragg".

Cuando se satisface la Ley de Bragg, los rayos reflejados están en fase y su interferencia es constructiva. A otros ángulos de incidencia, los rayos reflejados están fuera de fase y la interferencia es destructiva.

En cristales reales, que contienen miles de planos, la Ley de Bragg impone una condición que restringe los ángulos a los cuales

puede ocurrir la reflexión. Si el ángulo incidente es incorrecto por algunas décimas de grado, la cancelación de los haces reflejados es completa.

Para un conjunto de planos; es posible obtener varias soluciones para la Ley de Bragg, para $n = 1, 2, 3$, etc. Sin embargo, se acostumbra igualar $n = 1$ ya que, por ejemplo, si $n = 2$, el espacio interplanar d se divide en dos, doblando el número de planos para que el valor de n siga siendo 1, o sea $2\lambda = 2d \sin \theta$ es igual a:

$$\lambda = 2 \left(\frac{d}{2} \right)$$

La longitud de onda del haz de Rayos-X que se usa establece un límite para el valor del espacio interplanar d . Por ejemplo, de la Ley de Bragg:

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$$

el máximo valor de $\sin \theta$ es 1 (cuando $2\theta = 180^\circ$): entonces:

$$d = \frac{\lambda}{2} \quad \text{Para Cu } K\alpha \quad \frac{\lambda}{2} \approx .77\text{\AA}$$

y si el espacio interplanar que se desea medir tiene un valor menor que éste, se debe cambiar la placa metálica en el tubo de Rayos-X por una que produzca una radiación con longitud de onda menor, por ejemplo, molibdeno.

I.3.c. Diferentes Técnicas de Difracción de Rayos-X.

Esencialmente para un experimento de difracción de Rayos-X se requiere una fuente de Rayos-X, la muestra para analizar y un detector que registre los Rayos-X difractados.

Hay tres variables que dirigen las diferentes técnicas de Rayos-X:

- a) Radiación - monocromática o de λ variable.
 - b) Muestra - cristal único, polvos o piezas sólidas.
 - c) Detector - contador de radiación o película fotográfica.
- Las técnicas más importantes se resumen en la Figura I.18.

Casi siempre se usa radiación monocromática con excepción del método de Laue, el cual lo emplean casi exclusivamente los metalurgistas.

El método que normalmente se utiliza para la caracterización de polvos policristalinos es el denominado Método de Polvos, el cual se describirá en el Capítulo IV: Técnicas Experimentales.

LONGITUD DE ONDA	MUESTRA	DETECTOR	METODO
FIJA	POLVO	CONTADOR	DIFRACTOMETRO
			DEBYE-SCHERRER
		PELICULA	GUINIER
	CRISTAL UNICO		ROTACION
			OSCILACION
		PELICULA	WEISSENBERG
VARIABLE	PIEZA SOLIDA	CONTADOR	PRECISION
			AUTOMATICO
			DIFRACTOMETRO
		PELICULA	LAUE

FIG. I.18. Diferentes Técnicas de Difracción de Rayos-X.

CAPITULO II

I. SOLUCIONES SOLIDAS DE LiNbO_3 Y LiTaO_3 CON DIFERENTES CATIONES.

Las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 han sido estudiadas exhaustivamente debido a que algunas propiedades como la temperatura de Curie (T_c) y el fenómeno conocido como "daño óptico" son sensitivas a los diferentes tipos de cationes que se incorporan en la red, así como de los defectos que estos cationes producen en ella.

En las Tablas II.1 y II.2 se resumen la mayoría de las soluciones sólidas estudiadas de LiNbO_3 y LiTaO_3 y los mecanismos de sustitución propuestos, su límite máximo de solubilidad, con la fórmula correspondiente así como el compuesto real o hipotético al que se dirigen en el diagrama de fases ternario de cada sistema: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MO}$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MO}$.

En las Tablas II.3 y II.4 se resumen los principales estudios de las propiedades eléctricas y ópticas reportadas en la literatura, de estas soluciones sólidas, además de los resultados obtenidos experimentalmente al incorporar en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 , diferentes cationes.

LIMITE DE SOLUBILIDAD

Mecanismo	Fórmula	Radio Iónico	Máximo en Mol de Oxido	x Máxima	Fórmula del Compuesto con el máximo límite de solubilidad.	Dirección de la Solución. Sólida en el diagrama ternario de fases.	Referencias
$Li^+ Nb^{5+} \rightleftharpoons 5Li^+$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/5} O_3$	0.74	1.47	0.05	$Li_{1.05} Nb_{0.99} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2O$	116
$Na^+ Li^+ \rightleftharpoons Na^+$	$Li_{1-x} Na_x NbO_3$	1.02	5	0.2	$Li_{0.98} Na_{0.2} NbO_3$	$LiNbO_3 - NaNbO_3$	59-61
$Li^+ H^+ \rightleftharpoons H^+$	$Li_{1-x} H_x NbO_3$	0.67	3.67	0.05	$Li_{0.97} H_{0.03} NbO_3$	$LiNbO_3 - HNbO_3$	63, 64
$Mg^{2+} 3Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 4Mg^{2+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Mg_x O_3$	0.72	32	0.095	$Li_{0.94} Nb_{0.96} Mg_{0.04} O_3$	$LiNbO_3 - MgNb_2O_6$	
$Zn^{2+} 2Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Zn^{2+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Zn_x O_3$	0.75	12.5	0.25	$Li_{0.75} Nb_{0.75} Zn_{0.25} O_3$	$LiNbO_3 - ZnNb_2O_6$	50
$Mn^{2+} 3Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 4Mn^{2+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Mn_x O_3$	0.83	41	0.128	$Li_{0.816} Nb_{0.872} Mn_{0.512} O_3$	$LiNbO_3 - MnNb_2O_6$	ESTE TRABAJO
$Fe^{3+} Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Fe_x O_3$	0.645	10	0.1	$Li_{0.9} Nb_{0.9} Fe_{0.2} O_3$	$LiNbO_3 - Fe_2O_3$	88
$Al^{3+} Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Al^{3+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Al_x O_3$	0.54	6	0.06	$Li_{0.94} Nb_{0.94} Al_{0.12} O_3$	$LiNbO_3 - Al_2O_3$	
$Eu^{3+} Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Eu^{3+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Eu_x O_3$	0.947	1	0.01	$Li_{0.99} Nb_{0.99} Eu_{0.02} O_3$	$LiNbO_3 - Eu_2O_3$	ESTE TRABAJO
$Ti^{4+} Nb^{5+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x} Nb_{1-x} Ti_x O_3$	0.6	5.66	0.06	$Li_{1.06} Nb_{0.94} Ti_{0.06} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2TiO_3$	104, 107-109
$5Nb^{5+} \rightleftharpoons 6Ti^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/5} Ti_{6x} O_3$	7.95	7.95	0.014	$Li_{1.014} Nb_{0.93} Ti_{0.084} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2TiO_3$	
$Li^+ + 3Nb^{5+} \rightleftharpoons 4Ti^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Ti_{4x} O_3$	26	26	0.075	$Li_{0.925} Nb_{0.775} Ti_{0.3} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2TiO_3$	
$2Li^+ + 2Nb^{5+} \rightleftharpoons 3Ti^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Ti_{3x/2} O_3$	17.6	17.6	0.125	$Li_{0.875} Nb_{0.875} Ti_{0.1875} O_3$	$LiNbO_3 - TiO_2$	
$3Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Ti^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Ti_{2x/3} O_3$	9.3	9.3	0.14	$Li_{0.86} Nb_{0.95} Ti_{0.093} O_3$	$LiNbO_3 - TiNb_2O_9$	
$Zr^{4+} Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Zr^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x} Nb_{1-x} Zr_x O_3$	0.72	1.96	0.02	$Li_{1.01} Nb_{0.98} Zr_{0.02} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2ZrO_3$	107, 111
$5Nb^{5+} \rightleftharpoons 6Zr^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/5} Zr_{6x} O_3$	5.77	5.77	0.01	$Li_{1.01} Nb_{0.95} Zr_{0.04} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2Zr_2O_5$	
$Li^+ + 3Nb^{5+} \rightleftharpoons 4Zr^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Zr_{4x} O_3$	3.9	3.9	0.01	$Li_{0.99} Nb_{0.97} Zr_{0.04} O_3$	$LiNbO_3 - Li_2Zr_2O_5$	
$2Li^+ + 2Nb^{5+} \rightleftharpoons 3Zr^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/2} Zr_{3x/2} O_3$	3.7	3.7	0.025	$Li_{0.975} Nb_{0.975} Zr_{0.375} O_3$	$LiNbO_3 - ZrO_2$	
$3Li^+ + Nb^{5+} \rightleftharpoons 2Zr^{4+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/3} Zr_{2x/3} O_3$	2	2	0.03	$Li_{0.97} Nb_{0.99} Zr_{0.02} O_3$	$LiNbO_3 - Zr_2Nb_2O_9$	
$Nb^{5+} 5Li^+ \rightleftharpoons Nb^{5+}$	$Li_{1-x} Nb_{1-x/5} O_3$	0.64	2.64	0.85	$Li_{0.915} Nb_{1.017} O_3$	$LiNbO_3 - Nb_2O_5$	48
$Ta^{5+} Nb^{5+} \rightleftharpoons Ta^{5+}$	$LiNb_{1-x} Ta_x O_3$	0.64	solución sólida	Continua	Continua	$LiNbO_3 - LiTaO_3$	48

TABLA II.2

SOLUCIONES SOLIDAS DE LiTaO₃

LIMITE DE SOLUBILIDAD

Mecanismo	Fórmula	Radio Iónico	Máximo de Oxido	x Máxima	Fórmula del Compuesto con al máximo límite de solubilidad.	Dirección de la Solución. Sólida en el diagrama ternario de fases.	Referencias
Li ⁺	Ta ⁵⁺ ↔ 5Li ⁺	0.74	0.4	0.13	Li _{1.013} Ta _{0.987} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₂ O	48,49,69,109
Na ⁺	Li ⁺ ↔ Na ⁺	1.02	3	.06	Li _{0.94} Na _{0.06} TaO ₃	LiTaO ₃ -NaTaO ₃	
Mg ²⁺	3Li ⁺ Ta ⁵⁺ ↔ 4Mg ²⁺	0.72	33.5	.1	Li _{0.07} Ta _{0.93} Mg _{0.43} O ₃	LiTaO ₃ -Mg ₄ Ta ₂ O ₉	68,69,71,150
	Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 3Mg ²⁺			0.1	Li _{0.9} Ta _{0.9} Mg _{0.3} O ₃	LiTaO ₃ -MgO	
	2Li ⁺ ↔ Mg ²⁺			0.3	Li _{0.7} TaMg _{0.15} O ₃	LiTaO ₃ -MgTa ₂ O ₆	
Zn ²⁺	3Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 4Zn ²⁺	0.75	42	0.4	Li _{0.6} Ta _{0.87} Zn _{0.53} O ₃	LiTaO ₃ -Zn ₄ Ta ₂ O ₆	68-70,150
	Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 3Zn ²⁺		13.6	0.05	Li _{0.95} Ta _{0.95} Zn _{0.15} O ₃	LiTaO ₃ -ZnO	
	2Li ⁺ ↔ Zn ²⁺		25	0.5	Li _{0.5} TaZn _{0.25} O ₃	LiTaO ₃ -ZnTa ₂ O ₆	
Ca ²⁺	2Li ⁺ ↔ Ca ²⁺	1.00	5	0.1	Li _{0.9} TaCa _{0.5} O ₃	LiTaO ₃ -CaTa ₂ O ₆	68
Ni ²⁺	2Li ⁺ ↔ Ni ²⁺	0.7	5	0.1	Li _{0.9} TaNi _{0.5} O ₃	LiTaO ₃ -NiTa ₂ O ₆	68
Mn ²⁺	3Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 4Mn ²⁺	0.83	63	.23	Li _{0.31} Ta _{0.77} Mn _{0.92} O ₃	LiTaO ₃ -Mn ₉ Ta ₂ O ₄	ESTE TRABAJO
Fe ³⁺	Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 2Fe ³⁺	0.645	12.5	.125	Li _{0.875} Ta _{0.875} Fe _{0.25} O ₃	LiTaO ₃ -Fe ₂ O ₃	51,69,90,91
	2Ta ⁵⁺ ↔ 3Fe ²⁺ +Li ⁺		3.7	0.025	Li _{1.025} Ta _{0.95} Fe _{0.075} O ₃	LiTaO ₃ -LiFeO ₂	
	3Li ⁺ ↔ Fe ³⁺			0.2	Li _{0.8} TaFe _{0.07} O ₃	LiTaO ₃ -FeTa ₃ O ₉	
Al ³⁺	Li ⁺ +Ta ⁵⁺ ↔ 2Al ³⁺	0.54	14	0.14	Li _{0.86} Ta _{0.86} Al _{0.28} O ₃	LiTaO ₃ -Al ₂ O ₃	51,69
	3Li ⁺ ↔ Al ³⁺		3.6	0.2	Li _{0.8} TaAl _{0.07} O ₃	LiTaO ₃ -AlTa ₃ O ₉	

LIMITE DE SOLUBILIDAD

Cationes	Mecanismo	Fórmula	Radio Iónico	Máximo % en Mol de Oxido	x Máxim	Fórmula del Compuesto con al máximo limite de solubilidad.	Referencias
Ce ³⁺	$3Li^+ \rightleftharpoons Ce^{3+}$	$Li_{1-x}TaCr_{x/3}O_3$	0.615	3.6	0.2	$Li_{0.8}TaCr_{0.67}O_3$	51,69
In ³⁺	$3Li^+ \rightleftharpoons In^{3+}$	$Li_{1-x}TaIn_{x/3}O_3$	0.79	3.6	0.2	$Li_{0.8}TaIn_{0.67}O_3$	51,69
Eu ³⁺	$Li^+ + Ta^{5+} \rightleftharpoons 2Eu^{3+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Eu_{2x}O_3$	0.947	2	0.2	$Li_{0.8}Ta_{0.98}Eu_{0.3}O_3$	ESTE TRABAJO
Ti ⁴⁺	$Li^+ + 3Ta^{5+} \rightleftharpoons 4Ti^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Ti_{4x}O_3$	0.6	30.50	0.09	$Li_{0.91}Ta_{0.73}Ti_{0.36}O_3$	57,69, 102, 103, 106, 107, 109
	$Ta^{5+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}TiO_3$		12.3	0.14	$Li_{1.14}Ta_{0.86}Ti_{0.14}O_3$	
	$5Ta^{5+} \rightleftharpoons 6Ti^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Ti_{6x}O_3$		15.1	0.02	$Li_{1.028}Ta_{0.86}Ti_{0.163}O_3$	
	$2Li^+ + 2Ta^{5+} \rightleftharpoons 3Ti^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Ti_{3x/2}O_3$		12.9	0.09	$Li_{0.91}Ta_{0.91}Ti_{0.135}O_3$	
Zr ⁴⁺	$3Li^+ + Ta^{5+} \rightleftharpoons 2Ti^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Ti_{2x/3}O_3$		7.3	0.11	$Li_{0.89}Ta_{0.963}Ti_{0.073}O_3$	69, 107, 109, 112, 111
	$Li^+ + 3Ta^{5+} \rightleftharpoons 4Zr^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Zr_{4x}O_3$	0.72	7.7	0.02	$Li_{0.98}Ta_{0.94}Zr_{0.08}O_3$	
	$Ta^{5+} \rightleftharpoons Zr^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}ZrO_3$		10.7	0.12	$Li_{1.12}Ta_{0.88}Zr_{0.18}O_3$	
	$5Ta^{5+} \rightleftharpoons 6Zr^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Zr_{6x}O_3$		11.1	0.02	$Li_{1.02}Ta_{0.9}Zr_{0.12}O_3$	
	$2Li^+ + 2Ta^{5+} \rightleftharpoons 3Zr^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Zr_{3x/2}O_3$		8.74	0.06	$Li_{0.94}Ta_{0.94}Zr_{0.09}O_3$	
	$3Li^+ + Ta^{5+} \rightleftharpoons 2Zr^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Zr_{2x/3}O_3$		6	0.09	$Li_{0.91}Ta_{0.97}Zr_{0.06}O_3$	
Sn ⁴⁺	$Li^+ + 3Ta^{5+} \rightleftharpoons 4Zr^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Sn_{4x}O_3$	0.69	3.9	0.01	$Li_{0.99}Ta_{0.97}Sn_{0.04}O_3$	108, 109
	$Ta^{5+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Sn_xO_3$		7.4	0.08	$Li_{1.08}Ta_{0.92}Sn_{0.08}O_3$	
	$5Ta^{5+} \rightleftharpoons 6Sn^{4+} + Li^+$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Sn_{6x}O_3$		4.9	0.00	$Li_{1.0085}Ta_{0.9575}Sn_{0.051}O_3$	$LiTaO_3 - Li_2Sn_2O_9$
	$2Li^+ + 2Ta^{5+} \rightleftharpoons 3Sn^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Sn_{3x/2}O_3$		4.4	0.03	$Li_{0.97}Ta_{0.97}Sn_{0.045}O_3$	$LiTaO_3 - SnO_2$
	$3Li^+ + Ta^{5+} \rightleftharpoons 2Sn^{4+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}Sn_{2x/3}O_3$		2.7	0.04	$Li_{0.96}Ta_{0.987}Sn_{0.027}O_3$	$LiTaO_3 - Ta_2Sn_2O_9$
Nb ⁵⁺	$Ta^{5+} \rightleftharpoons Nb^{5+}$	$LiTa_{1-x}Nb_xO_3$	0.64	0.64	CONTINUA		48
Ta ⁵⁺	$5Li^+ \rightleftharpoons Ta^{5+}$	$Li_{1-x}Ta_{1-x}O_3$	0.64	2.76	0.127	$Li_{0.873}Ta_{0.975}O_3$	$LiTaO_3 - LiNbO_3$ $LiTaO_3 - Ta_2O_5$

LIMITE DE SOLUBILIDAD

Cationes	Mecanismo	Formula	Radio Ionico	Máximo en Mol de Oxido	x Máxima	Fórmula del Compuesto con el máximo límite de solubilidad.	Dirección de la Solución. Solida en el diagrama ternario de fases. Referencias
W ⁶⁺	2Ta ⁵⁺ → W ⁶⁺ + 4Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-2x} W _x O ₃	0.58	6.9	0.08	Li _{1.32} Ta _{0.84} W _{0.08} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₆ WO ₆ 69,114,115,116
	5Ta ⁵⁺ → 3W ⁶⁺ + 7Li ⁺	Li _{1-7x} Ta _{1-5x} W _{3x} O ₃		5.56	0.02	Li _{1.14} Ta _{0.9} W _{0.06} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₄ WO ₅
	4Ta ⁵⁺ → 3W ⁶⁺ + 2Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-2x} W _{3x/2} O ₃		4.5	0.031	Li _{1.031} Ta _{0.938} W _{0.0455} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₂ WO ₄
	5Ta ⁵⁺ → 4W ⁶⁺ + Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x/4} W _x O ₃		5.45	0.014	Li _{1.014} Ta _{0.97} W _{0.055} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₆ WO ₆
	Li ⁺ + 7Ta ⁵⁺ → 6W ⁶⁺	Li _{1-x} Ta _{1-7x/6} W _x O ₃		9.3	0.016	Li _{0.984} Ta _{0.988} W _{0.095} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₂ WO ₄
	Li ⁺ + Ta ⁵⁺ → W ⁶⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} W _x O ₃		40	0.4	Li _{0.6} Ta _{0.6} W _{0.4} O ₃	LiTaO ₃ -WO ₃
	23Li ⁺ + 17Ta ⁵⁺ → 18W ⁶⁺	Li _{1-23x} Ta _{1-17x} W _{18x} O ₃		18.4	0.23	Li _{0.77} Ta _{0.83} W _{0.18} O ₃	LiTaO ₃ -Ta ₂ W ₆ O ₂₃
	14Li ⁺ + 8Ta ⁵⁺ → 9W ⁶⁺	Li _{1-14x} Ta _{1-9x} W _{9x} O ₃		13.2	0.2	Li _{0.8} Ta _{0.886} W _{0.127} O ₃	LiTaO ₃ -Ta ₂ W ₆ O ₂₃
	11Li ⁺ + 5Ta ⁵⁺ → 6W ⁶⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x/11} W _x O ₃		22.2	0.38	Li _{0.62} Ta _{0.83} W _{0.21} O ₃	LiTaO ₃ -Ta ₂ W ₆ O ₂₃
	8Li ⁺ + 2Ta ⁵⁺ → 3W ⁶⁺	Li _{1-8x} Ta _{1-2x} W _{3x} O ₃		5.4	0.139	Li _{0.861} Ta _{0.965} W _{0.052} O ₃	LiTaO ₃ -Ta ₂ W ₆ O ₂₃
	5Ta ⁵⁺ → 3Mo ⁶⁺ + 7Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x/7} Mo _{3x/7} O ₃		4	0.097	Li _{1.097} Ta _{0.931} Mo _{0.04} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₄ MOO ₅
	5Ta ⁵⁺ → 4Mo ⁶⁺ + Li ⁺	Li _{1-x} Ta _{1-5x/4} Mo _{3x} O ₃		4	0.01	Li _{1.01} Ta _{0.95} Mo _{0.04} O ₃	LiTaO ₃ -Li ₆ MoO ₄
Mo ⁶⁺	Li ⁺ + Ta ⁵⁺ → Mo ⁶⁺	Li _{1-x} Ta _{1-x} Mo _x O ₃		5.8	0.58	Li _{0.942} Ta _{0.942} Mo _{0.058} O ₃	LiTaO ₃ -MoO ₃

TABLA II.7

	INDICACION ELECTROTECNICA TECNICA	PROPIEDADES ELECTRICAS	RECOMENDACIONES
	TECNICA (15-16, 17)		1-10
	TECNICA (18-19)	Tc(13-14)	1-11
	TECNICA (20-21)		1-12, 1-13
	TECNICA (22-23)		1-14
	TECNICA (24-25, 26, 27) TECNICA (28-29) (65) RAMAN(168)	Tc(17) CONDUCTIVIDAD 6	
		Tc(50)	1-15, 1-16, 1-17
	TECNICA (30-31, 32, 33) EPR(27-28, 29-30) 158-159		3-1, 3-2, 3-3
	TECNICA (34-35) EPR(31, 30)		3-4, 3-5
	EPR(158) Mosbauer(159)		3-6, 3-7
	TECNICA (36-37, 38, 39, 160, 164) EPR(26-27, 25, 7) Mosbauer(159, 160)		3-8, 3-9 3A-1, 3A-2
	TECNICA (40-41, 42, 43, 44) EPR(28-29, 31-32, 176)		
	TECNICA (45, 46, 47, 48, 49) ESTE TRABAJO:		3-10, 3-11, 3-12, 3-13
	EPR(72)		
	TECNICA (50, 51, 52) EPR(176)		
	TECNICA (53, 176)		
	TECNICA (54, 176)		
	TECNICA (55, 176)		
	TECNICA (56) Mosbauer(176)		
	CAMPO INDICACION		
	TECNICA (57, 58, 59, 60, 61, 62, 63) EPR(158-159, 160-161, 162)	Tc(57, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63) 113, 114	3-14, 3-15, 3-16, 3-17, 3-18, 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28, 3-29, 3-30, 3-31, 3-32, 3-33, 3-34, 3-35, 3-36, 3-37, 3-38, 3-39, 3-40, 3-41, 3-42, 3-43, 3-44, 3-45, 3-46, 3-47, 3-48, 3-49, 3-50, 3-51, 3-52, 3-53, 3-54, 3-55, 3-56, 3-57, 3-58, 3-59, 3-60, 3-61, 3-62, 3-63, 3-64, 3-65, 3-66, 3-67, 3-68, 3-69, 3-70, 3-71, 3-72, 3-73, 3-74, 3-75, 3-76, 3-77, 3-78, 3-79, 3-80, 3-81, 3-82, 3-83, 3-84, 3-85, 3-86, 3-87, 3-88, 3-89, 3-90, 3-91, 3-92, 3-93, 3-94, 3-95, 3-96, 3-97, 3-98, 3-99, 3-100, 3-101, 3-102, 3-103, 3-104, 3-105, 3-106, 3-107, 3-108, 3-109, 3-110, 3-111, 3-112, 3-113, 3-114, 3-115, 3-116, 3-117, 3-118, 3-119, 3-120, 3-121, 3-122, 3-123, 3-124, 3-125, 3-126, 3-127, 3-128, 3-129, 3-130, 3-131, 3-132, 3-133, 3-134, 3-135, 3-136, 3-137, 3-138, 3-139, 3-140, 3-141, 3-142, 3-143, 3-144, 3-145, 3-146, 3-147, 3-148, 3-149, 3-150, 3-151, 3-152, 3-153, 3-154, 3-155, 3-156, 3-157, 3-158, 3-159, 3-160, 3-161, 3-162, 3-163, 3-164, 3-165, 3-166, 3-167, 3-168, 3-169, 3-170, 3-171, 3-172, 3-173, 3-174, 3-175, 3-176, 3-177, 3-178, 3-179, 3-180, 3-181, 3-182, 3-183, 3-184, 3-185, 3-186, 3-187, 3-188, 3-189, 3-190, 3-191, 3-192, 3-193, 3-194, 3-195, 3-196, 3-197, 3-198, 3-199, 3-200, 3-201, 3-202, 3-203, 3-204, 3-205, 3-206, 3-207, 3-208, 3-209, 3-210, 3-211, 3-212, 3-213, 3-214, 3-215, 3-216, 3-217, 3-218, 3-219, 3-220, 3-221, 3-222, 3-223, 3-224, 3-225, 3-226, 3-227, 3-228, 3-229, 3-230, 3-231, 3-232, 3-233, 3-234, 3-235, 3-236, 3-237, 3-238, 3-239, 3-240, 3-241, 3-242, 3-243, 3-244, 3-245, 3-246, 3-247, 3-248, 3-249, 3-250, 3-251, 3-252, 3-253, 3-254, 3-255, 3-256, 3-257, 3-258, 3-259, 3-260, 3-261, 3-262, 3-263, 3-264, 3-265, 3-266, 3-267, 3-268, 3-269, 3-270, 3-271, 3-272, 3-273, 3-274, 3-275, 3-276, 3-277, 3-278, 3-279, 3-280, 3-281, 3-282, 3-283, 3-284, 3-285, 3-286, 3-287, 3-288, 3-289, 3-290, 3-291, 3-292, 3-293, 3-294, 3-295, 3-296, 3-297, 3-298, 3-299, 3-300, 3-301, 3-302, 3-303, 3-304, 3-305, 3-306, 3-307, 3-308, 3-309, 3-310, 3-311, 3-312, 3-313, 3-314, 3-315, 3-316, 3-317, 3-318, 3-319, 3-320, 3-321, 3-322, 3-323, 3-324, 3-325, 3-326, 3-327, 3-328, 3-329, 3-330, 3-331, 3-332, 3-333, 3-334, 3-335, 3-336, 3-337, 3-338, 3-339, 3-340, 3-341, 3-342, 3-343, 3-344, 3-345, 3-346, 3-347, 3-348, 3-349, 3-350, 3-351, 3-352, 3-353, 3-354, 3-355, 3-356, 3-357, 3-358, 3-359, 3-360, 3-361, 3-362, 3-363, 3-364, 3-365, 3-366, 3-367, 3-368, 3-369, 3-370, 3-371, 3-372, 3-373, 3-374, 3-375, 3-376, 3-377, 3-378, 3-379, 3-380, 3-381, 3-382, 3-383, 3-384, 3-385, 3-386, 3-387, 3-388, 3-389, 3-390, 3-391, 3-392, 3-393, 3-394, 3-395, 3-396, 3-397, 3-398, 3-399, 3-400, 3-401, 3-402, 3-403, 3-404, 3-405, 3-406, 3-407, 3-408, 3-409, 3-410, 3-411, 3-412, 3-413, 3-414, 3-415, 3-416, 3-417, 3-418, 3-419, 3-420, 3-421, 3-422, 3-423, 3-424, 3-425, 3-426, 3-427, 3-428, 3-429, 3-430, 3-431, 3-432, 3-433, 3-434, 3-435, 3-436, 3-437, 3-438, 3-439, 3-440, 3-441, 3-442, 3-443, 3-444, 3-445, 3-446, 3-447, 3-448, 3-449, 3-450, 3-451, 3-452, 3-453, 3-454, 3-455, 3-456, 3-457, 3-458, 3-459, 3-460, 3-461, 3-462, 3-463, 3-464, 3-465, 3-466, 3-467, 3-468, 3-469, 3-470, 3-471, 3-472, 3-473, 3-474, 3-475, 3-476, 3-477, 3-478, 3-479, 3-480, 3-481, 3-482, 3-483, 3-484, 3-485, 3-486, 3-487, 3-488, 3-489, 3-490, 3-491, 3-492, 3-493, 3-494, 3-495, 3-496, 3-497, 3-498, 3-499, 3-500, 3-501, 3-502, 3-503, 3-504, 3-505, 3-506, 3-507, 3-508, 3-509, 3-510, 3-511, 3-512, 3-513, 3-514, 3-515, 3-516, 3-517, 3-518, 3-519, 3-520, 3-521, 3-522, 3-523, 3-524, 3-525, 3-526, 3-527, 3-528, 3-529, 3-530, 3-531, 3-532, 3-533, 3-534, 3-535, 3-536, 3-537, 3-538, 3-539, 3-540, 3-541, 3-542, 3-543, 3-544, 3-545, 3-546, 3-547, 3-548, 3-549, 3-550, 3-551, 3-552, 3-553, 3-554, 3-555, 3-556, 3-557, 3-558, 3-559, 3-560, 3-561, 3-562, 3-563, 3-564, 3-565, 3-566, 3-567, 3-568, 3-569, 3-570, 3-571, 3-572, 3-573, 3-574, 3-575, 3-576, 3-577, 3-578, 3-579, 3-580, 3-581, 3-582, 3-583, 3-584, 3-585, 3-586, 3-587, 3-588, 3-589, 3-590, 3-591, 3-592, 3-593, 3-594, 3-595, 3-596, 3-597, 3-598, 3-599, 3-600, 3-601, 3-602, 3-603, 3-604, 3-605, 3-606, 3-607, 3-608, 3-609, 3-610, 3-611, 3-612, 3-613, 3-614, 3-615, 3-616, 3-617, 3-618, 3-619, 3-620, 3-621, 3-622, 3-623, 3-624, 3-625, 3-626, 3-627, 3-628, 3-629, 3-630, 3-631, 3-632, 3-633, 3-634, 3-635, 3-636, 3-637, 3-638, 3-639, 3-640, 3-641, 3-642, 3-643, 3-644, 3-645, 3-646, 3-647, 3-648, 3-649, 3-650, 3-651, 3-652, 3-653, 3-654, 3-655, 3-656, 3-657, 3-658, 3-659, 3-660, 3-661, 3-662, 3-663, 3-664, 3-665, 3-666, 3-667, 3-668, 3-669, 3-670, 3-671, 3-672, 3-673, 3-674, 3-675, 3-676, 3-677, 3-678, 3-679, 3-680, 3-681, 3-682, 3-683, 3-684, 3-685, 3-686, 3-687, 3-688, 3-689, 3-690, 3-691, 3-692, 3-693, 3-694, 3-695, 3-696, 3-697, 3-698, 3-699, 3-700, 3-701, 3-702, 3-703, 3-704, 3-705, 3-706, 3-707, 3-708, 3-709, 3-710, 3-711, 3-712, 3-713, 3-714, 3-715, 3-716, 3-717, 3-718, 3-719, 3-720, 3-721, 3-722, 3-723, 3-724, 3-725, 3-726, 3-727, 3-728, 3-729, 3-730, 3-731, 3-732, 3-733, 3-734, 3-735, 3-736, 3-737, 3-738, 3-739, 3-740, 3-741, 3-742, 3-743, 3-744, 3-745, 3-746, 3-747, 3-748, 3-749, 3-750, 3-751, 3-752, 3-753, 3-754, 3-755, 3-756, 3-757, 3-758, 3-759, 3-760, 3-761, 3-762, 3-763, 3-764, 3-765, 3-766, 3-767, 3-768, 3-769, 3-770, 3-771, 3-772, 3-773, 3-774, 3-775, 3-776, 3-777, 3-778, 3-779, 3-780, 3-781, 3-782, 3-783, 3-784, 3-785, 3-786, 3-787, 3-788, 3-789, 3-790, 3-791, 3-792, 3-793, 3-794, 3-795, 3-796, 3-797, 3-798, 3-799, 3-800, 3-801, 3-802, 3-803, 3-804, 3-805, 3-806, 3-807, 3-808, 3-809, 3-810, 3-811, 3-812, 3-813, 3-814, 3-815, 3-816, 3-817, 3-818, 3-819, 3-820, 3-821, 3-822, 3-823, 3-824, 3-825, 3-826, 3-827, 3-828, 3-829, 3-830, 3-831, 3-832, 3-833, 3-834, 3-835, 3-836, 3-837, 3-838, 3-839, 3-840, 3-841, 3-842, 3-843, 3-844, 3-845, 3-846, 3-847, 3-848, 3-849, 3-850, 3-851, 3-852, 3-853, 3-854, 3-855, 3-856, 3-857, 3-858, 3-859, 3-860, 3-861, 3-862, 3-863, 3-864, 3-865, 3-866, 3-867, 3-868, 3-869, 3-870, 3-871, 3-872, 3-873, 3-874, 3-875, 3-876, 3-877, 3-878, 3-879, 3-880, 3-881, 3-882, 3-883, 3-884, 3-885, 3-886, 3-887, 3-888, 3-889, 3-890, 3-891, 3-892, 3-893, 3-894, 3-895, 3-896, 3-897, 3-898, 3-899, 3-900, 3-901, 3-902, 3-903, 3-904, 3-905, 3-906, 3-907, 3-908, 3-909, 3-910, 3-911, 3-912, 3-913, 3-914, 3-915, 3-916, 3-917, 3-918, 3-919, 3-920, 3-921, 3-922, 3-923, 3-924, 3-925, 3-926, 3-927, 3-928, 3-929, 3-930, 3-931, 3-932, 3-933, 3-934, 3-935, 3-936, 3-937, 3-938, 3-939, 3-940, 3-941, 3-942, 3-943, 3-944, 3-945, 3-946, 3-947, 3-948, 3-949, 3-950, 3-951, 3-952, 3-953, 3-954, 3-955, 3-956, 3-957, 3-958, 3-959, 3-960, 3-961, 3-962, 3-963, 3-964, 3-965, 3-966, 3-967, 3-968, 3-969, 3-970, 3-971, 3-972, 3-973, 3-974, 3-975, 3-976, 3-977, 3-978, 3-979, 3-980, 3-981, 3-982, 3-983, 3-984, 3-985, 3-986, 3-987, 3-988, 3-989, 3-990, 3-991, 3-992, 3-993, 3-994, 3-995, 3-996, 3-997, 3-998, 3-999, 4-000
	TECNICA (177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400)	Tc(107)	3-11, 3-12
			3-13
			3-14
	TECNICA (204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400)	Tc(160)	
	TECNICA (161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400)	PIROELECTRICIDAD [172]	
	RAMAN(161, 163) RAMAN(168)		

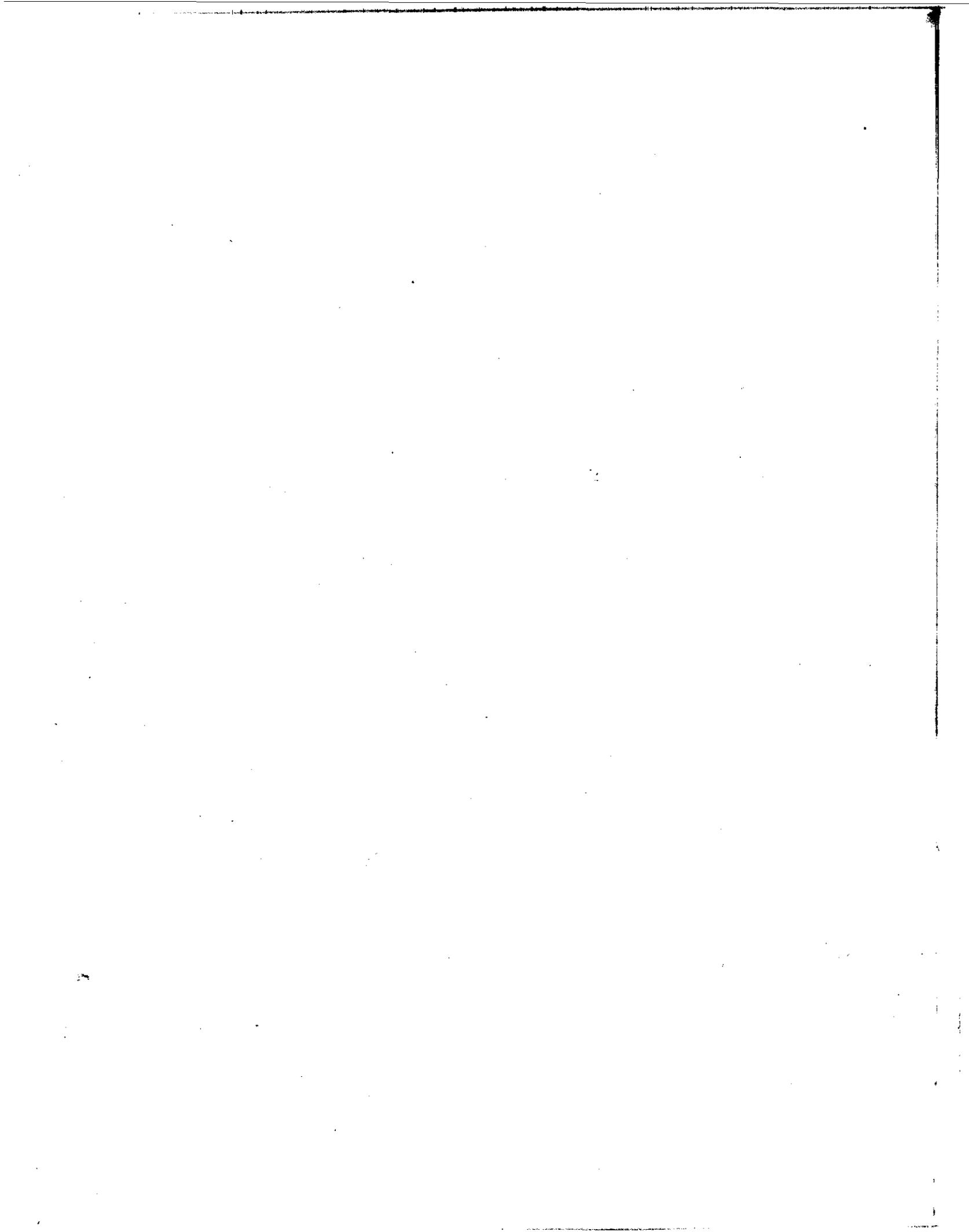


TABLA II.4

	ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS TECNICA:	PROPIEDADES ELECTRICAS	OTROS ESTUDIOS
LiTaO_3			
Li^+	NMR(57, 69, 109, 113, 150)	Temperatura de Curie(Tc) (57)	SS (48, 49, 69, 109, 150)
La^3+			
Gd^{2+}	NMR(69, 70, 150)	Tc(68, 69, 71, 150)	SS (68, 69, 71, 150)
Zn^{2+}	NMR(69, 70, 150)	Tc(68-70, 150)	SS (68-70, 150)
Cu^{2+}			
Ca^{2+}		Tc(68)	SS (68)
Mn^{2+}		Tc(177)	SS (ESTE TRABAJO)
Ni^{2+}		Tc(68)	SS (68)
Al^{3+}		Tc(51, 69)	SS (51, 69)
Fe^{3+}	NMR (160)	Tc(51, 69, 90, 91)	SS (51, 69, 90, 91)
Cr^{3+}	OPTICA(79)	Tc(51, 69)	SS (51, 69)
In^{3+}		Tc(51, 69)	SS (51, 69)
Eu^{3+}	OPTICA(ESTE TRABAJO)		SS (ESTE TRABAJO)
Z^{3+}		CAMPO ELECTRICO (162)	
Ti^{4+}	NMR(57, 69, 109, 113)	Tc(57, 69, 102, 103, 105-107, 109)	SS (57, 69, 102, 105-107, 109)
Zr^{4+}	NMR(69, 109)	Tc(69, 107, 109, 112)	SS (69, 107, 109, 112)
Sn^{4+}	NMR(109)	Tc(108, 109)	SS (108, 109) DTA(108)
Nb^{5+}			SS (48)
La^{5+}	NMR(57, 169)	Tc(57, 169)	SS (48, 57, 69, 169)
Co^{6+}		Tc(69)	SS (69)
P^{3+}		Tc(69, 114, 115, 116)	SS (69, 114, 115, 116) DTA(114)
LiTaO_3 (Mono Cristal)	OPTICA(167, 169, ESTE TRABAJO) NMR(160)	Tc(11, 161)	
LiTaO_3 OLVO		Tc(175) Piroelectricidad(172)	

II.1.a. Cationes Monovalentes: Li⁺, Na⁺, Ag⁺, Ni⁺.

El único mecanismo propuesto para la formación de estas soluciones, implica la incorporación de un exceso de cationes en la red.

Estudios de NMR⁵⁷ para la solución sólida $\text{Li}_{1+5x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ suponen la formación de aglomerados de Li⁺ distribuidos en sitios tetraédricos compartiendo caras con el sitio octaédrico vacante de Ta⁵⁺. Los Ta⁵⁺ y los Li⁺ en la red de LiTaO₃ logran la máxima separación dentro de un arreglo compacto hexagonal. Ambos, en sitios octaédricos se repelen y sufren un desplazamiento creando un dipolo local. Si se introduce un exceso de cationes, estos deben inhibir la participación de un ión Li⁺ vecino en el ordenamiento ferroeléctrico.

La poca disminución de la Tc al aumentar la concentración del dopante Li⁺, apoya la hipótesis de la formación de aglomerados de Li⁺ en sitios tetraédricos. Así como los estudios de NMR mostraron que el compuesto $\text{Li}_{1.065}\text{Ta}_{0.987}\text{O}_3$ presenta un desdoblamiento cuadrupolar igual al espectro de LiTaO₃ puro, ya que este desdoblamiento de primer orden se puede atribuir a los desplazamientos cooperativos de los cationes abajo de Tc. Esta observación es consistente con una Tc que cambia muy poco con esta sustitución química.

Los resultados de los estudios ópticos realizados en $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_{1-x/5}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x/5}\text{O}_3$ se discutirán posteriormente.

Con Na⁺, se realizaron estudios⁵⁸⁻⁶¹ de transiciones ferroeléctricas paraeléctricas en soluciones sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, y de un cristal único con composición $\text{Li}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{NbO}_3$. En este caso la estructura se deriva de la de NaNbO₃, tipo perovskita, pues el Li substituye al Na, por lo que no se trata propiamente de una solución sólida de LiNbO₃, como las tratadas en este Capítulo.

Con Ni^+ , no hay estudios de soluciones sólidas. Sin embargo G. Korradi et. al.⁶² reportan un estudio de ESR en cristal único de LiNbO_3 con Ni^+ incorporado en cantidades de 10^{-3} mol/mol. Según los resultados, estos autores deducen un mecanismo que implica la sustitución de Ni^+ por Li^+ .

Otra serie de soluciones sólidas interesante es la formada^{63,64} con LiNbO_3 e H^+ . Esta serie no se sintetiza por reacción en estado sólido sino por una reacción de intercambio catiónico de LiNbO_3 en ácido benzoico y benzoato de Litio o fundiendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con LiNbO_3 . De acuerdo con el mecanismo propuesto, la solución sólida obtenida tiene una fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ en la cual el H^+ substituye al Li^+ . Esta solución se caracterizó por rayos-X, análisis térmico y espectroscopía de infrarrojo.

Cabe mencionar la formación de una nueva fase con fórmula $\text{Li}_{0.23}\text{H}_{0.77}\text{NbO}_3$ y que más adelante se relacionará con otras fases nuevas derivadas de estas soluciones sólidas. A su vez, se reporta un diagrama de fases aproximado del sistema $\text{LiNbO}_3\text{-HNbO}_3$.

Dependiendo de x , y de la temperatura, los compuestos muestran una, dos o tres transiciones de fase.

II.1.b Cationes divalentes: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} .

Los efectos producidos por la incorporación de Mg en la red de LiNbO_3 han sido estudiados por varios autores^{14,15,18,65}. Se realizaron mediciones de conductividad térmica de la solución sólida conteniendo 9% de Mg en forma de cristal único. Estos resultados así como las medidas del espectro Raman y de infrarrojo¹⁸, mostraron que éste presenta una conducta similar a la del cristal de LiNbO_3 .

En otros estudios de cristal único de LiNbO_3 dopado con Mg se detectó una anomalía óptica, en la curva de birrefringencia y temperatura, atribuida posiblemente a una transición de fase^{66,67}.

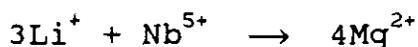
Al variar la relación Li/Nb en esta solución hay un cambio en los resultados.

El interés de utilizar Mg como dopante radica en la mejoría observada de la resistencia al daño óptico¹⁴ y al aumento de la fotoconductividad.

Así mismo, estudios de ESR, absorción óptica y termoluminiscencia inducida por RX, aportaron información acerca de los defectos producidos por radiación y reducción en estas series de soluciones sólidas¹⁹. Estos autores sugieren la existencia de un nivel crítico de contaminación de Mg y una nueva trampa de electrones que existe sólo en el material que contiene mayor cantidad de dopante.

Esta nueva trampa consiste en una carga positiva efectiva al substituir Mg^{2+} por los Li^+ . Cuando los e^- se liberan durante la radiación o reducción, estos iones Mg^{2+} actúan como trampa de e^- y se convierten en "complejos Mg^+ ".

En estudios de polvos policristalinos de soluciones sólidas de $LiNbO_3$, la Fig. II.1 muestra la zona de la solución sólida en el diagrama ternario $Li_2O-Nb_2O_5-MgO$ y la Fig. II.2 esta zona en el sistema $Li_2O-Ta_2O_5-MgO$. La dirección de la zona de soluciones sólidas parece dirigirse al compuesto hipotético " $Mg_4Nb_2O_9$ " y " $Mg_4Ta_2O_9$ " respectivamente y el mecanismo propuesto es el de la substitución estequiométrica



En las Tablas II.1 y II.2 se proponen otros mecanismos de substitución para Mg^{2+} y Zn^{2+} (Figs. II.3 y II.4) por otros autores que estudiaron estas soluciones sólidas línea por línea. Sin embargo, dada la forma de la zona de soluciones sólidas en los diagramas ternarios y ya que sobre esa dirección se encuentra la fase que admite mayor cantidad de dopante, se propone el mecanismo de substitución estequiométrica.

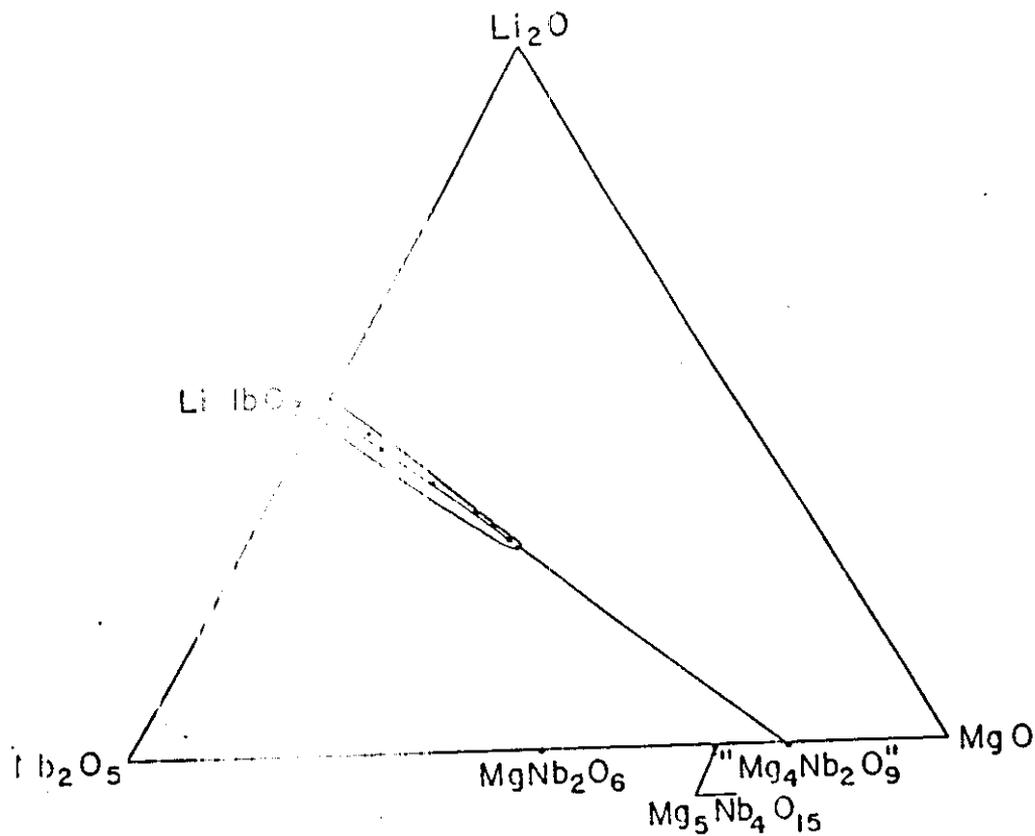


FIG. II. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ Mostrando la Zona de Solución Sólida Formada por LiNbO_3 con Mg^{2+} .

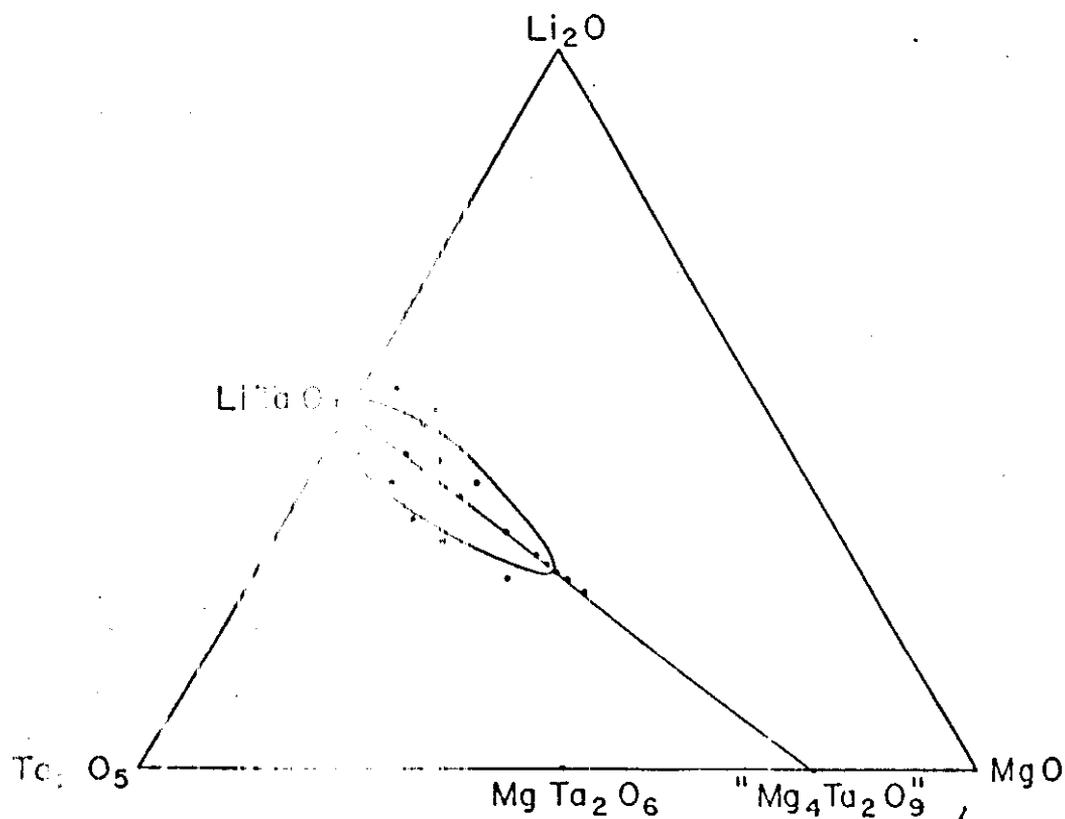


FIG. II. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ mostrando la Zona de Solución Sólida Formada por LiTaO_3 con Mg^{2+} .

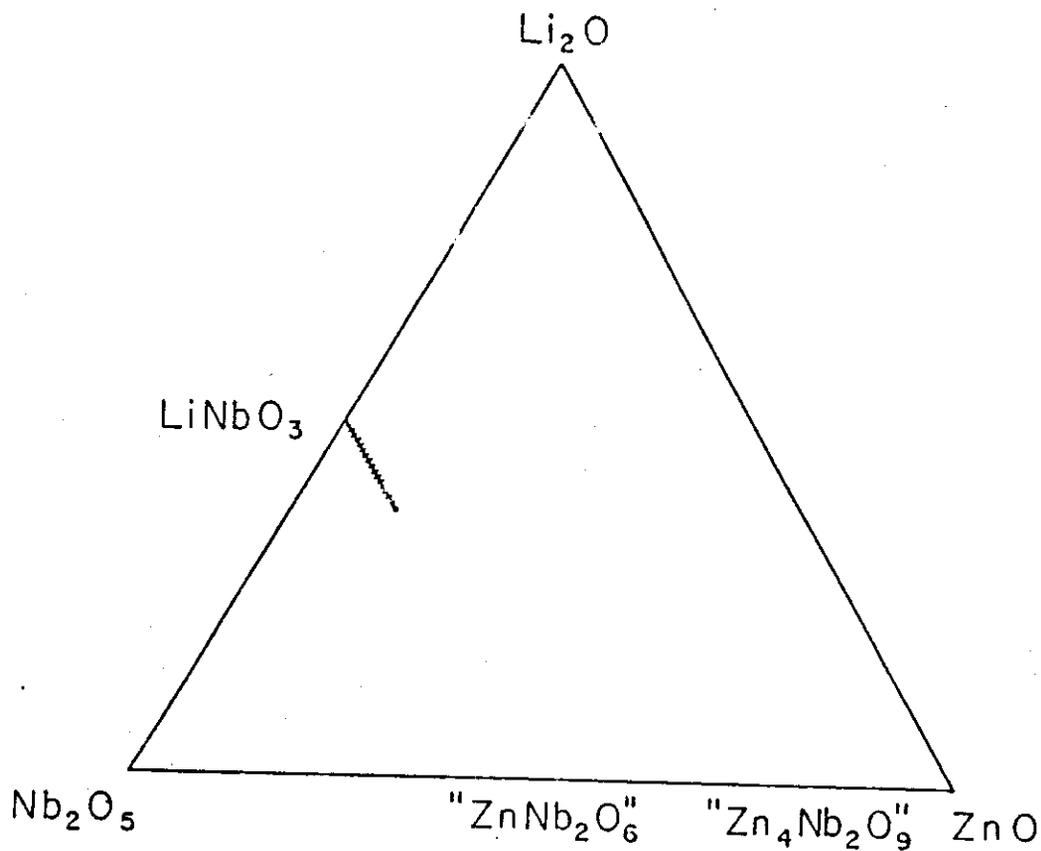


FIG. II.3. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ Mostrando una Línea de Soluciones Sólidas Formada por LiNbO_3 con Zn^{2+} .

(Ref 58)

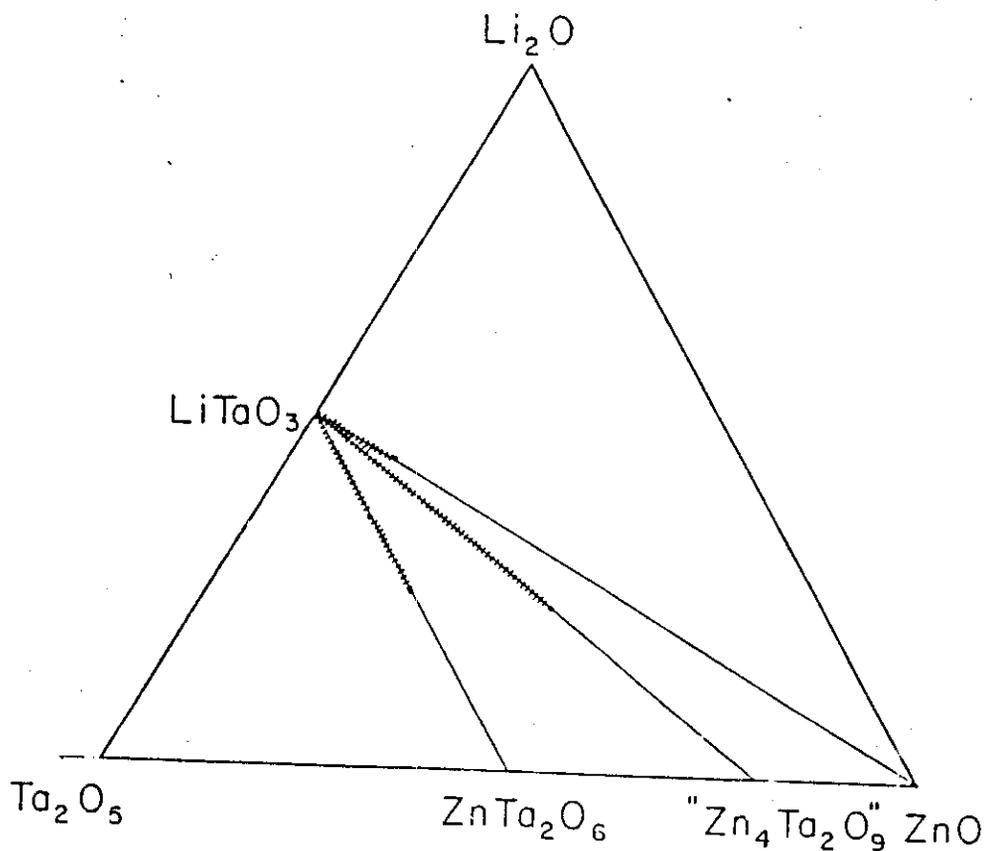


FIG. II.4. Diagramas de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ mostrando una Línea de Soluciones Sólidas Formada por LiTaO_3 con Zn^{2+} .

Torii et al.⁶⁸ realizaron mediciones de constante dieléctrica en función de la temperatura así como de temperatura de Curie en función de la concentración del dopante (Ni, Cu, Mg y Zn). Estos autores proponen una correlación entre la tendencia de la Tc con χ (concentración del dopante) y la relación de los parámetros de la red (c/a) con χ . Este es uno de los intentos por explicar el cambio que sufren las propiedades ferroeléctricas de LiNbO₃ y LiTaO₃ al introducir en su red diferentes cationes.

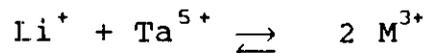
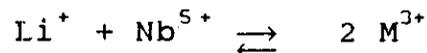
Así mismo, estudios de NMR^{50,69} en soluciones sólidas de LiTaO₃ apoyan la hipótesis de una ocupación estadística simultánea de Mg en las vacantes octaédricas de LiTaO₃, mientras que en el caso del Zn, proponen que además de substituir al Li y Ta, éste ocupa vacancias tetraédricas⁷⁰. El mecanismo que estos autores proponen es el siguiente: $2 \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, con fórmula: $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{NbO}_3$.

El dopante divalente que se incorpora en la red de LiNbO₃ y LiTaO₃ en una mayor concentración es el Mg, mientras que el Ca, Zn y el Ni lo hacen en menor porcentaje.

El ión Mn²⁺ es especialmente interesante y se tratará más adelante.

1.1.c Cationes Trivalentes: Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, In³⁺, Eu³⁺.

La substitución que se propone para la formación de estas soluciones sólidas, es la siguiente:



En el diagrama ternario este mecanismo corresponde a la línea estequiométrica; no crea vacantes ni intersticiales. Sin embargo, como se mencionó en la Introducción, el sitio que ocupan estos iones trivalentes ha sido objeto de gran número de estudios, por técnicas espectroscópicas E.P.R.^{26-30,70-78}, absorción óptica,^{30,79,80} espectros de emisión y excitación^{33,34,81}, luminiscencia⁸², efecto fotorrefractivo³¹, Efecto Stark⁸³, daño óptico inducido^{32,84} y métodos Endor²⁹. Así como cálculos teóricos de los niveles de energía y sus transiciones⁸⁵⁻⁸⁷.

Estos resultados reportados en la literatura así como los obtenidos experimentalmente se discutirán en el Capítulo.VI.

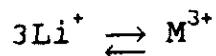
Respecto a las soluciones sólidas, las Figs. II.5, II.6, II.7, y II.8, muestran las zonas de soluciones sólidas de Al^{3+} y Fe^{3+} determinadas experimentalmente. Takeii et al⁸⁸, que estudiaron la solución sólida de $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}^{3+}$, reportan la variación de los parámetros de la red con el % en mol de Fe_2O_3 . El volumen de la celda y el parámetro a , decrecen al aumentar Fe_2O_3 mientras que c , presenta una conducta anómala expandiéndose hasta 6% en mol de Fe_2O_3 contrayéndose después hasta en un 11%. Este comportamiento se atribuye a la substitución preferente de Fe por Nb. La energía de covalencia disminuye con el Fe y reduce la distorsión del octaedro metal-oxígeno, por lo tanto c se elonga y a se contrae.

La contracción posterior de c se explica por la ocupación del Fe en vacancias de Li después de haber llenado los sitios de Nb; el radio del Fe^{3+} es menor que el del Li^+ .

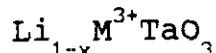
Estudios Mössbauer⁸⁹ parecen apoyar la hipótesis de la substitución preferente del Fe^{3+} por el Nb^{5+} .

Otros autores como Neurgaonkar et al⁴⁹ predicen una mínima substitución para iones trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Y^{3+}).

Gi-Tae-Joo et al⁵¹ proponen un mecanismo de substitución que origina vacancias de cationes:



y la solución sólida tendría la siguiente fórmula:



En el diagrama ternario de la Fig.II.9, se muestra la línea de soluciones sólidas cuyas composiciones concuerdan con este mecanismo, así como el límite de solubilidad de cada una de ellas.

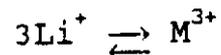
Así mismo, en este trabajo se realizaron mediciones de parámetros de la red, de permitividad ϵ_r en función de la temperatura y de la temperatura de Curie (T_c) en función de la concentración del dopante. Se observa un decremento de la T_c y este decremento es mayor al aumentar el tamaño del catión M^{3+} . (por ejemplo In^{3+}).

Estos autores al igual que Torii et al⁶⁸ relacionan c/a con los desplazamientos de los cationes a lo largo del eje polar c y conectan la variación de T_c con la de c/a .

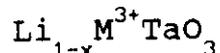
En otros trabajos^{69,90,91} se propone el mecanismo de sustitución estequiométrico y se reporta, en soluciones sólidas de LiTaO_3 con Fe_2O_3 , la misma tendencia anómala del cambio del parámetro c con la concentración que en la solución sólida de LiNbO_3 con Fe . Sin embargo la interpretación de esta tendencia difiere a la explicada para $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$, ya que le atribuyen fuerzas de repulsión provocadas por la cercanía de los iones Fe^{3+} y Ta^{5+} debida a la formación de aglomerados Ta-Fe-Ta.

La reducción de c se debería a la existencia de pares de iones Fe^{3+} , que evidentemente tienen menor fuerza de repulsión, o a vacancias de oxígeno. Por lo que proponen un mecanismo de sustitución diferente al estequiométrico, que provoca déficit simultáneo de aniones y cationes.

A su vez, con estas soluciones se reportan resultados de mediciones de T_c , que en el caso de las soluciones sólidas con Fe , decrece al aumentar la concentración del dopante.



y la solución sólida tendría la siguiente fórmula:



En el diagrama ternario de la Fig.II.9, se muestra la línea de soluciones sólidas cuyas composiciones concuerdan con este mecanismo, así como el límite de solubilidad de cada una de ellas.

Así mismo, en este trabajo se realizaron mediciones de parámetros de la red, de permitividad ϵ_r en función de la temperatura y de la temperatura de Curie (T_c) en función de la concentración del dopante. Se observa un decremento de la T_c y este decremento es mayor al aumentar el tamaño del catión M^{3+} . (por ejemplo In^{3+}).

Estos autores al igual que Torii et al⁶⁸ relacionan c/a con los desplazamientos de los cationes a lo largo del eje polar c y conectan la variación de T_c con la de c/a .

En otros trabajos^{69,90,91} se propone el mecanismo de sustitución estequiométrico y se reporta, en soluciones sólidas de LiTaO_3 con Fe_2O_3 , la misma tendencia anómala del cambio del parámetro c con la concentración que en la solución sólida de LiNbO_3 con Fe . Sin embargo la interpretación de esta tendencia difiere a la explicada para $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$, ya que le atribuyen fuerzas de repulsión provocadas por la cercanía de los iones Fe^{3+} y Ta^{5+} debida a la formación de aglomerados Ta-Fe-Ta.

La reducción de c se debería a la existencia de pares de iones Fe^{3+} , que evidentemente tienen menor fuerza de repulsión, o a vacancias de oxígeno. Por lo que proponen un mecanismo de sustitución diferente al estequiométrico, que provoca déficit simultáneo de aniones y cationes.

A su vez, con estas soluciones se reportan resultados de mediciones de T_c , que en el caso de las soluciones sólidas con Fe , decrece al aumentar la concentración del dopante.

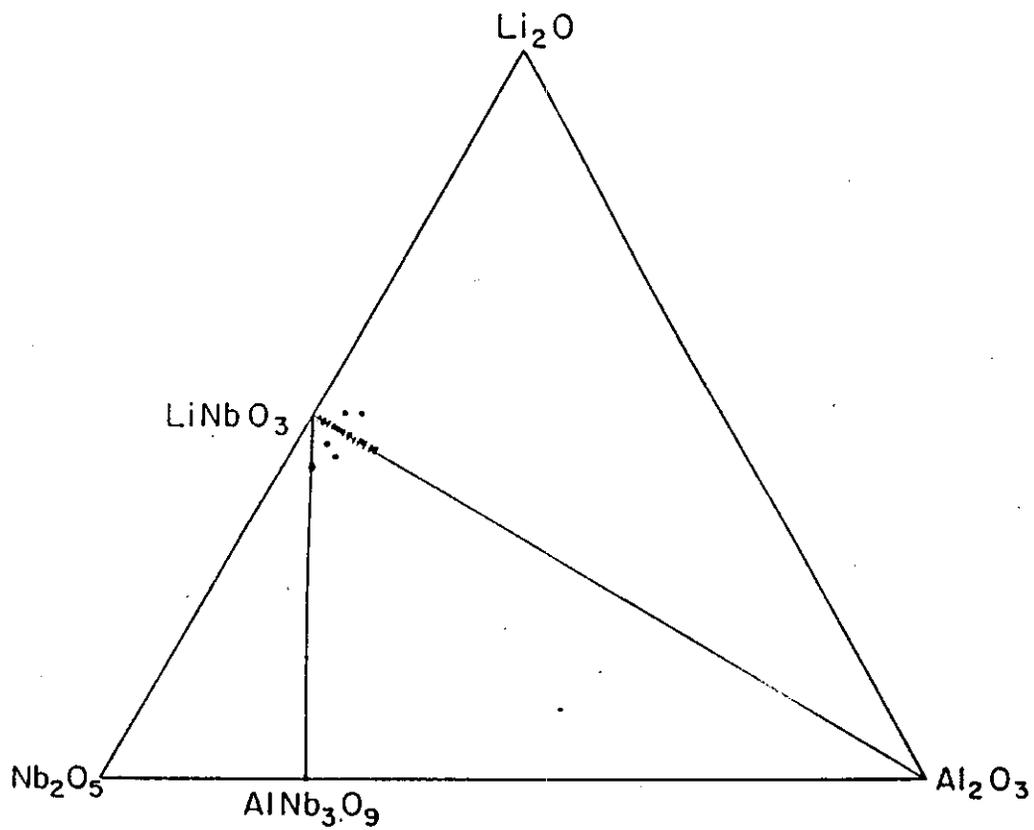


FIG. II.5. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$
Mostrando la Zona de Soluciones Sólidas Formada por LiNbO_3
con Al^{3+} .

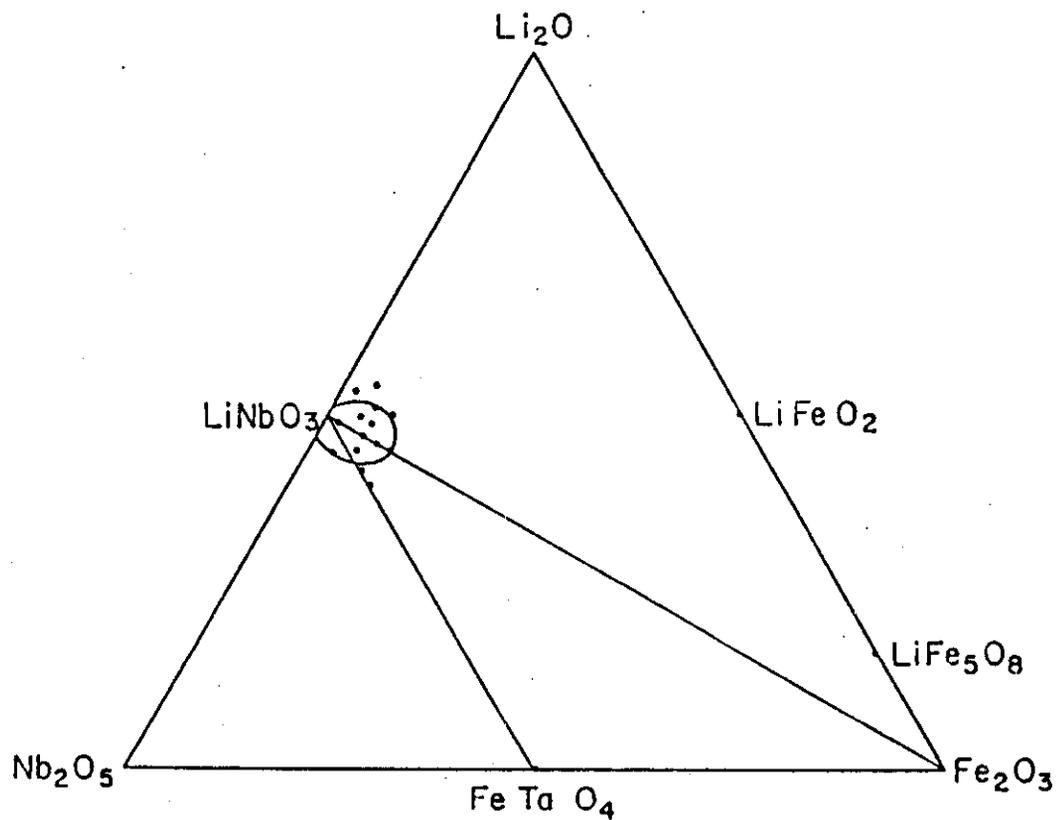


FIG. II.6. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$

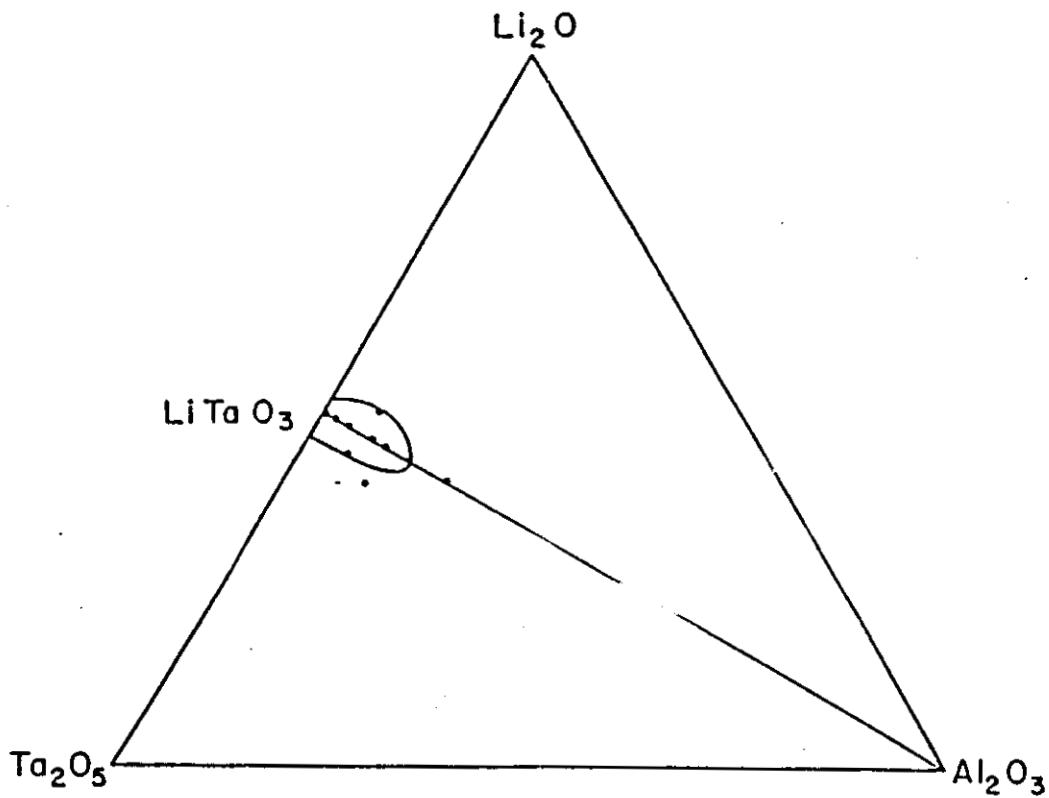


FIG. II.7. Diagrama Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zona de Solución Sólida Formada por LiTaO_3 con Al^{3+}).

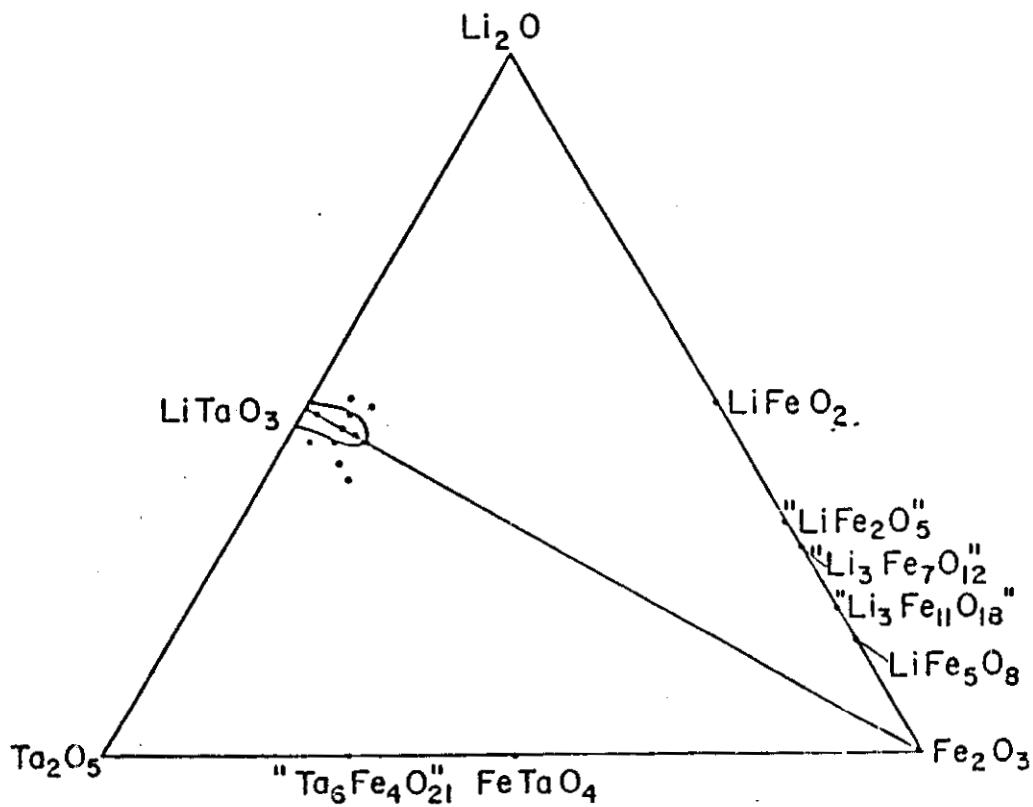


FIG. II.8. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Zona de Solución Sólida Formada por LiTaO_3 con Fe^{3+}).

Aunque se proponen otros mecanismos de sustitución, (ver tablas 2 y 3) nuestros resultados experimentales al igual que los reportados^{90,91}, concluyen que el mayor límite de solubilidad se encuentra en las composiciones situadas en la línea estequiométrica del diagrama de fases (Figs. II.5 a 8).

Un punto central de esta tesis es el estudio de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} . Este es un ión muy grande, por lo que a priori no se esperaba una zona extensa de soluciones sólidas. En contraste con la amplia zona de solubilidad formada por las soluciones sólidas de Mn^{2+} . Estos resultados experimentales se discutirán posteriormente.

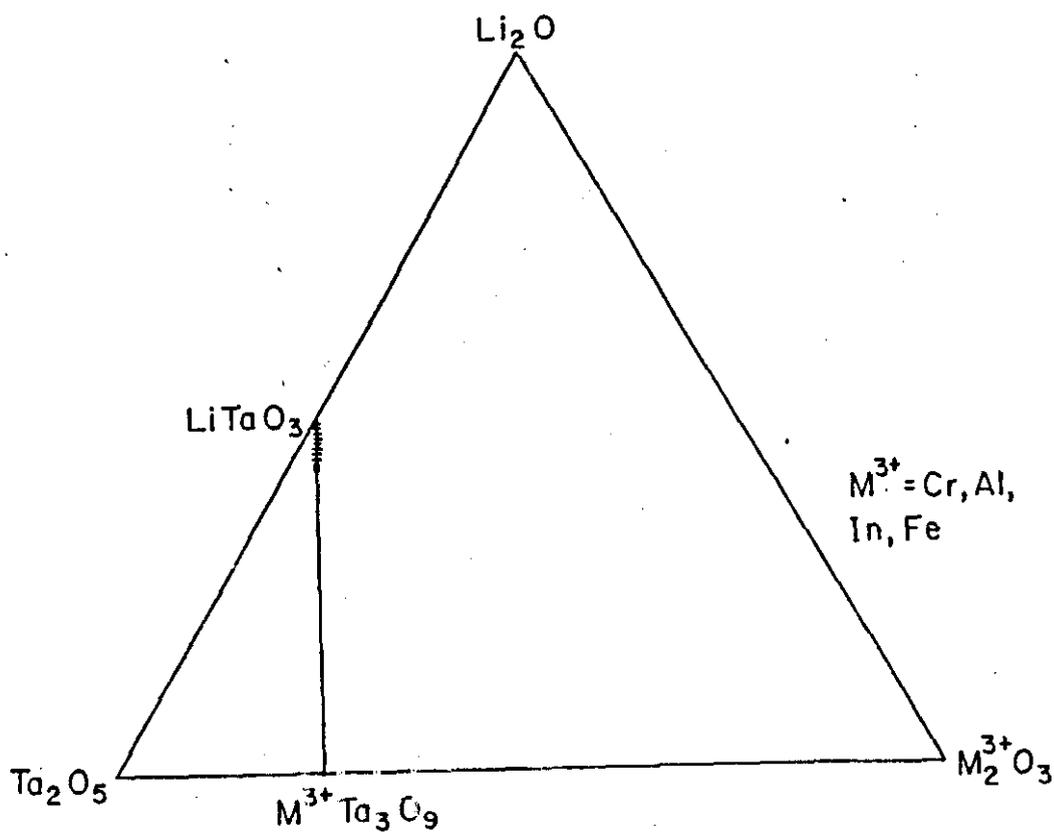
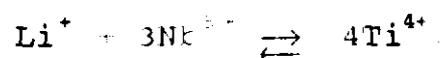


FIG. II.9. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{3+} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{In}, \text{Fe}$), Mostrando la Línea de Soluciones Sólidas con Fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{3+}\text{TaO}_3$.

II.1.1.d. Cationes Tetravalentes: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} .

Entre estas soluciones sólidas, las más extensamente estudiadas son las de Ti^{4+} por sus interesantes propiedades ópticas^{87, 90, 91} y ferroeléctricas^{45, 5, 90, 91}.

La Fig. II.10, muestra un diagrama completo⁹¹ del sistema $Li_2O-Nb_2O_5-TiO_2$ en donde se puede apreciar la zona de solución sólida $LiNbO_3-TiO_2$, por la forma de esta zona, ésta parece dirigirse hacia el compuesto $Li_2Ti_4O_9$ con el correspondiente mecanismo de sustitución estequiométrica



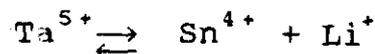
Aunque otros autores proponen diferentes mecanismos^{87, 92} de formación de las soluciones sólidas (ver Tablas II.1 y II.2), la fase con el máximo límite de solubilidad se encuentra en la línea estequiométrica tanto para la solución sólida de $LiNbO_3$ como para la de $LiTaO_3$ (Fig. II.11).

La aplicación más interesante para las soluciones sólidas de $LiNbO_3$ con Ti^{4+} es como guías de onda óptica^{87, 93-100} y se han reportado diversos estudios sobre este tema: por espectroscopía de rayos X, cambios de los índices de refracción^{10, 95, 96}, inversión de los dominios ferroeléctricos⁹⁹, difusión del Ti en función de la estequiometría^{91, 95} etc.

La temperatura de Curie decrece al aumentar la concentración de Ti^{4+} en estas series de soluciones sólidas^{101, 105}. La fase que registra la más baja temperatura de Curie es $Li_{1.14}Ta_{0.86}Ti_{0.14}O_3$ ($T_C = 101^\circ C$) que está situada en la línea $LiTaO_3-Li_2TiO_3$ con un exceso de cationes en la red.

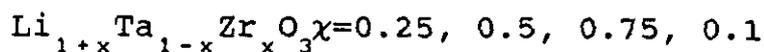
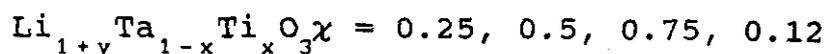
Las soluciones sólidas con Zr^{4+} son menos extensas. En las Figs II.11 y II.13 se muestran los diagramas de fase^{92, 106, 107} de los sistemas $Li_2O-Nb_2O_5-ZrO_2$ y $Li_2O-Ta_2O_5-ZrO_2$. De las soluciones sólidas formadas, la línea que presenta el mayor

límite de solubilidad se dirige a $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ cuyo mecanismo supone la formación de cationes intersticiales: $5\text{Nb}(\text{Ta})^{5+} \rightleftharpoons 6\text{Zr}^{4+} + \text{Li}^+$. Mientras que, para las soluciones sólidas con Sn^{4+} la fase con mayor límite de solubilidad^{104,105}, se encuentra en la línea que se dirige a Li_2SnO_3 , y que corresponde al siguiente mecanismo de sustitución (Fig. II.14).



Para las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Ti^{4+} y LiTaO_3 con Sn^{4+} se reportan mediciones de temperatura de Curie en función de la concentración de dopante^{103,104}. En ambos casos se observa un decaimiento de Tc al aumentar la concentración de SnO_2 .

En un intento por determinar el sitio que ocupan los cationes tetravalentes que se incorporan en la red se realizaron estudios por NMR^{45,57,105,108} de soluciones sólidas con Ti y Zr formadas con exceso de Li:



los resultados obtenidos apoyan la hipótesis de una ocupación al azar del litio en vacancias octaédricas y la sustitución de Ti ó Zr por Ta o de Ti por Nb.

Para el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ un estudio Mössbauer mostró que los cationes de estaño están localizados en sitios octaédricos, no se encontró evidencia de aglomerados de Li.

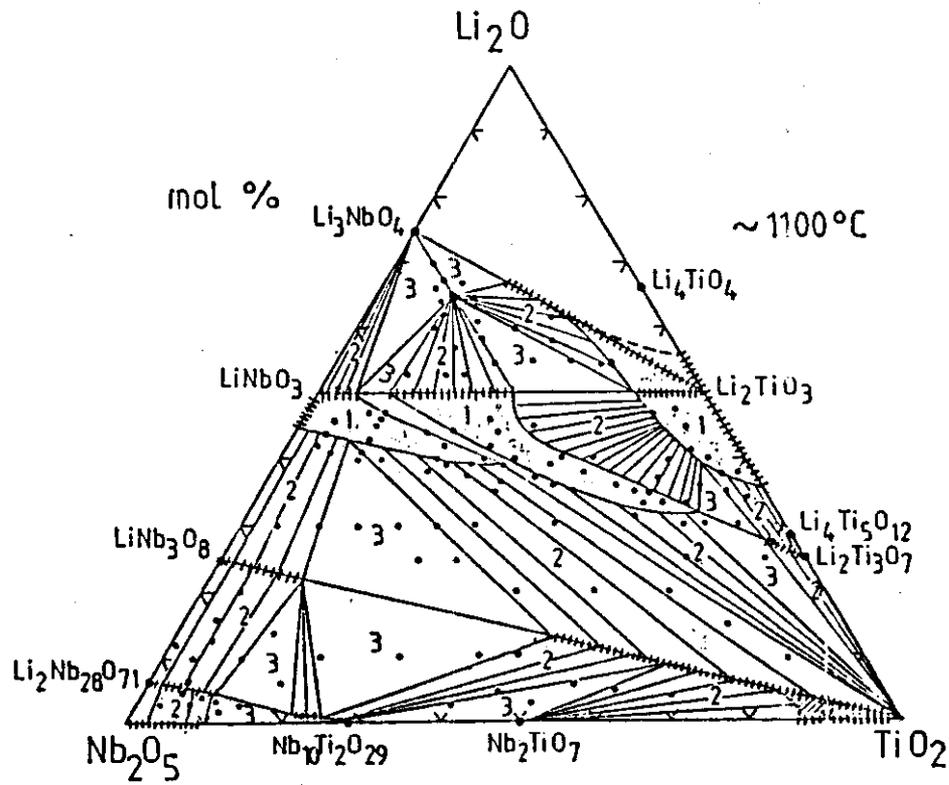


FIG. II.10. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$.

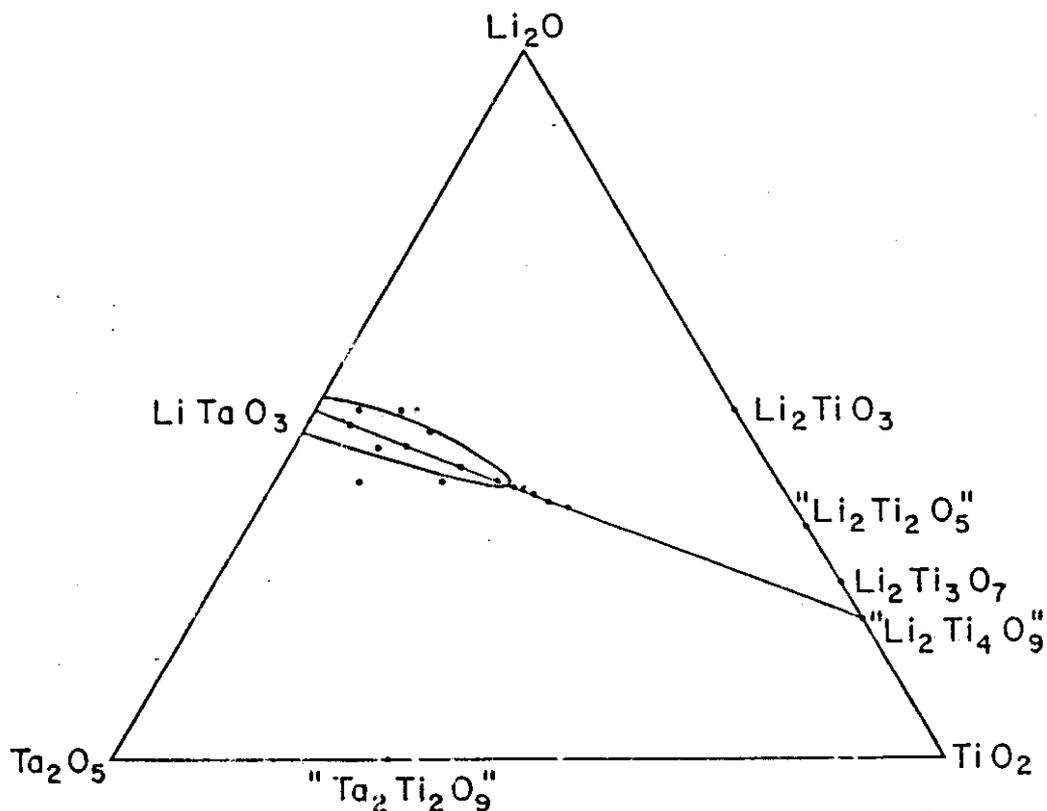


FIG. II.11. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (Zona de Solución Sólida de LiTaO_3 con TiO_2).

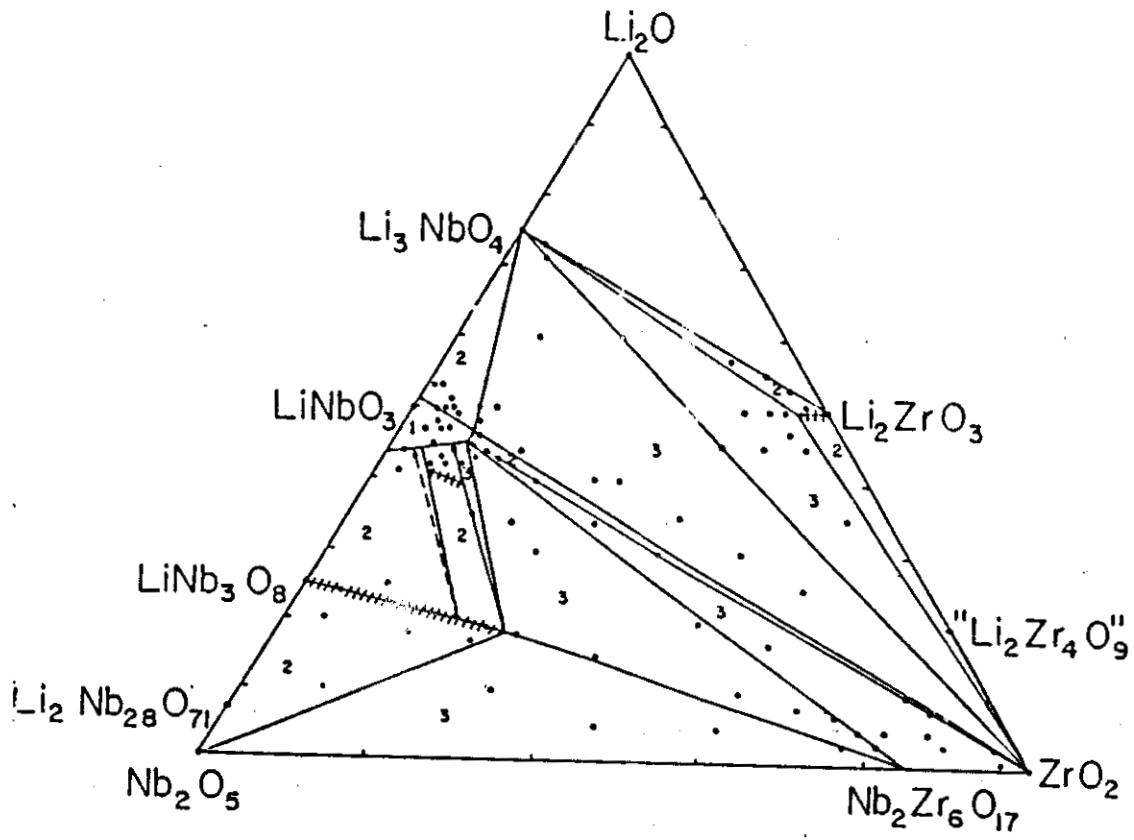


FIG. II.12. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$.

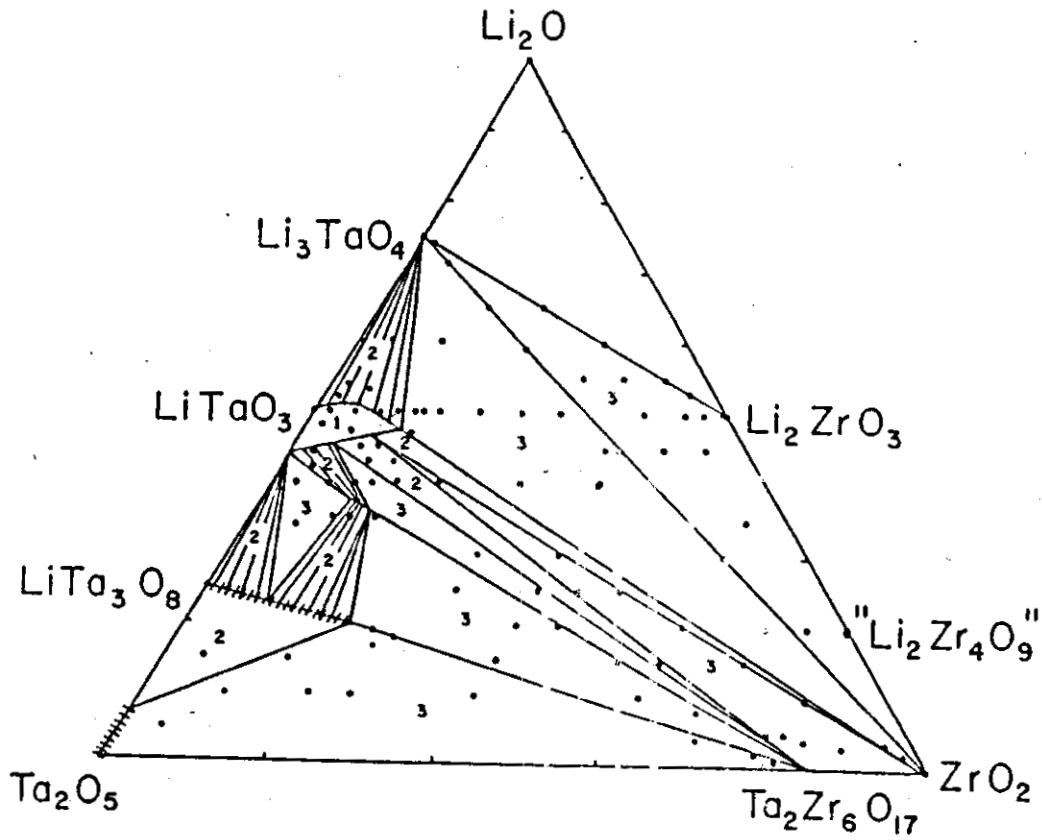


FIG. II.13. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$.

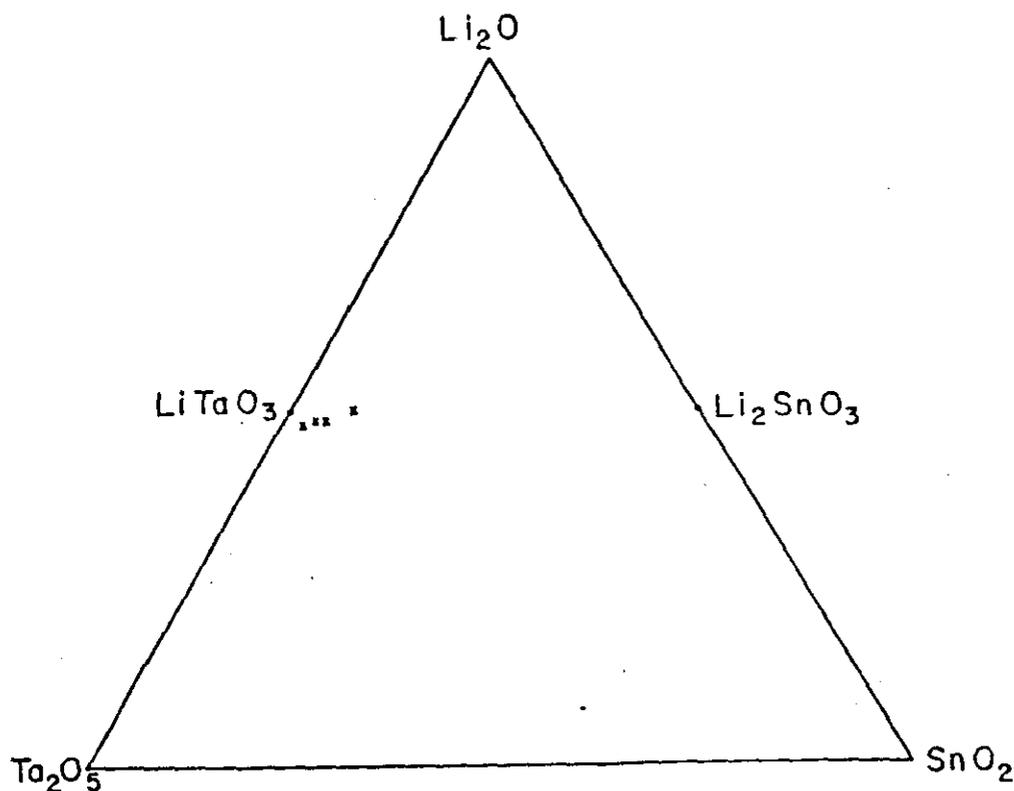
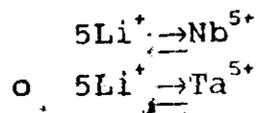


FIG.II.14. Compuestos que Forman Solución Sólida Dentro del Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$.

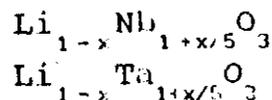
II.1.e Cationes Pentavalentes: Nb^{5+} , Ta^{5+} .

En ambos casos esta substitución puede realizarse en dos direcciones:

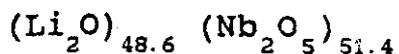
a) Substituyendo 5Li^+ por un Nb^{5+} o Ta^{5+}



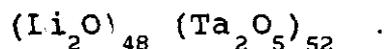
donde las soluciones sólidas tendrían la siguiente fórmula:



Como se mencionó en la introducción al crecer un cristal de LiNbO_3 por el método Czochralski³, el crecimiento ocurre en forma no estequiométrica y la composición que se obtiene usualmente es^{16,17}:



Esta composición corresponde a la composición de fusión congruente y se conoce como composición congruente. Para LiTaO_3 esta composición es aproximadamente²⁰:



Ambas composiciones congruentes, se encuentran en estas series de soluciones sólidas y el mecanismo de formación implica un gran número de defectos cuya naturaleza aún no está bien entendida.

Las influencias de la relación Li/Nb en las propiedades de LiNbO_3 han sido estudiadas por varios autores^{12,13,15-17,19}.

Uno de los objetivos de esta tesis es el estudio de la relación Li/Ta en las propiedades luminiscentes. Los resultados se presentan y discuten en el Capítulo V.

b) Substituyendo Nb por Ta, o viceversa.

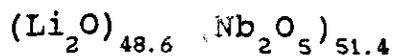
La Fig.II.15, muestra el diagrama de fases completo del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Se supone un mecanismo estequiométrico para la formación de esta serie continua de solución sólida.

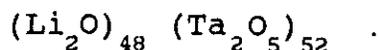
II.1.f Cationes Hexavalentes: (Mo⁶⁺, W⁶⁺).

Con estos cationes, solo se han estudiado soluciones sólidas de LiTaO_3 ^{69,114-116}.

Para el caso de la substitución por W se proponen 10 diferentes mecanismos (ver Tablas II.1 y II.2) y hay controversias entre los diferentes autores que reportan esta solución sólida: G.T. Joo et al^{69,116} proponen los mecanismos 2,



Esta composición corresponde a la composición de fusión congruente y se conoce como composición congruente. Para LiTaO_3 esta composición es aproximadamente²⁰:



Ambas composiciones congruentes, se encuentran en estas series de soluciones sólidas y el mecanismo de formación implica un gran número de defectos cuya naturaleza aún no está bien entendida.

Las influencias de la relación Li/Nb en las propiedades de LiNbO_3 han sido estudiadas por varios autores^{12,13,15-17,19}.

Uno de los objetivos de esta tesis es el estudio de la relación Li/Ta en las propiedades luminiscentes. Los resultados se presentan y discuten en el Capítulo V.

b) Substituyendo Nb por Ta, o viceversa.

La Fig.II.15, muestra el diagrama de fases completo del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Se supone un mecanismo estequiométrico para la formación de esta serie continua de solución sólida.

II.1.f Cationes Hexavalentes: ($\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$).

Con estos cationes, solo se han estudiado soluciones sólidas de LiTaO_3 ^{69,114-116}.

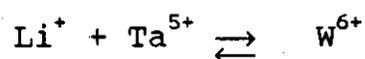
Para el caso de la substitución por W se proponen 10 diferentes mecanismos (ver Tablas II.1 y II.2) y hay controversias entre los diferentes autores que reportan esta solución sólida: G.T. Joo et al^{69,116} proponen los mecanismos 2,

3, 4, 5, 6 y 10, mientras que Elouadi et al.¹¹⁵ proponen 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

La Fig.II.16 muestra en el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ las líneas propuestas para estas soluciones sólidas y los límites de solubilidad para cada una de ellas.

El máximo valor de % en mol de WO_3 que se incorpora a la red de LiTaO_3 para formar la solución sólida se encuentra en compuestos situados en la línea 6, en dirección a WO_3 .

Aunque hay un desacuerdo en el valor de este límite de solubilidad, G.T. Joo et al.^{69,116} y Elouadi et al.¹¹⁵, reportan aproximadamente 25% en mol de WO_3 mientras que Kawakami et al.¹¹⁴, 40%. El mecanismo propuesto para esta línea de soluciones sólidas, implica la formación de una vacancia de cationes por cada W^{6+} que se incorpora en la red.



Se reporta la variación de los parámetros de la red para esta línea así como los valores de densidad en función de la concentración de W^{6+} .

Así mismo, se reportan estudios de DTA para determinar la transición ferroeléctrica¹¹⁴ y estudios de conductividad térmica y de constante dieléctrica en función de la temperatura^{114,115} la T_c disminuye en todas las soluciones sólidas estudiadas, al aumentar la concentración del dopante.

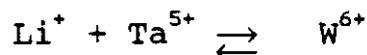
Para soluciones sólidas con Mo^{6+} , solo se proponen tres diferentes mecanismos^{69,116} (Tabla II.2).

3, 4, 5, 6 y 10, mientras que Elouadi et al.¹¹⁵ proponen 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

La Fig.II.16 muestra en el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ las líneas propuestas para estas soluciones sólidas y los límites de solubilidad para cada una de ellas.

El máximo valor de % en mol de WO_3 que se incorpora a la red de LiTaO_3 para formar la solución sólida se encuentra en compuestos situados en la línea 6, en dirección a WO_3 .

Aunque hay un desacuerdo en el valor de este límite de solubilidad, G.T. Joo et al.^{69,116} y Elouadi et al.¹¹⁵, reportan aproximadamente 25% en mol de WO_3 mientras que Kawakami et al.¹¹⁴, 40%. El mecanismo propuesto para esta línea de soluciones sólidas, implica la formación de una vacancia de cationes por cada W^{6+} que se incorpora en la red.



Se reporta la variación de los parámetros de la red para esta línea así como los valores de densidad en función de la concentración de W^{6+} .

Así mismo, se reportan estudios de DTA para determinar la transición ferroeléctrica¹¹⁴ y estudios de conductividad térmica y de constante dieléctrica en función de la temperatura^{114,115} la T_c disminuye en todas las soluciones sólidas estudiadas, al aumentar la concentración del dopante.

Para soluciones sólidas con Mo^{6+} , solo se proponen tres diferentes mecanismos^{69,116} (Tabla II.2).

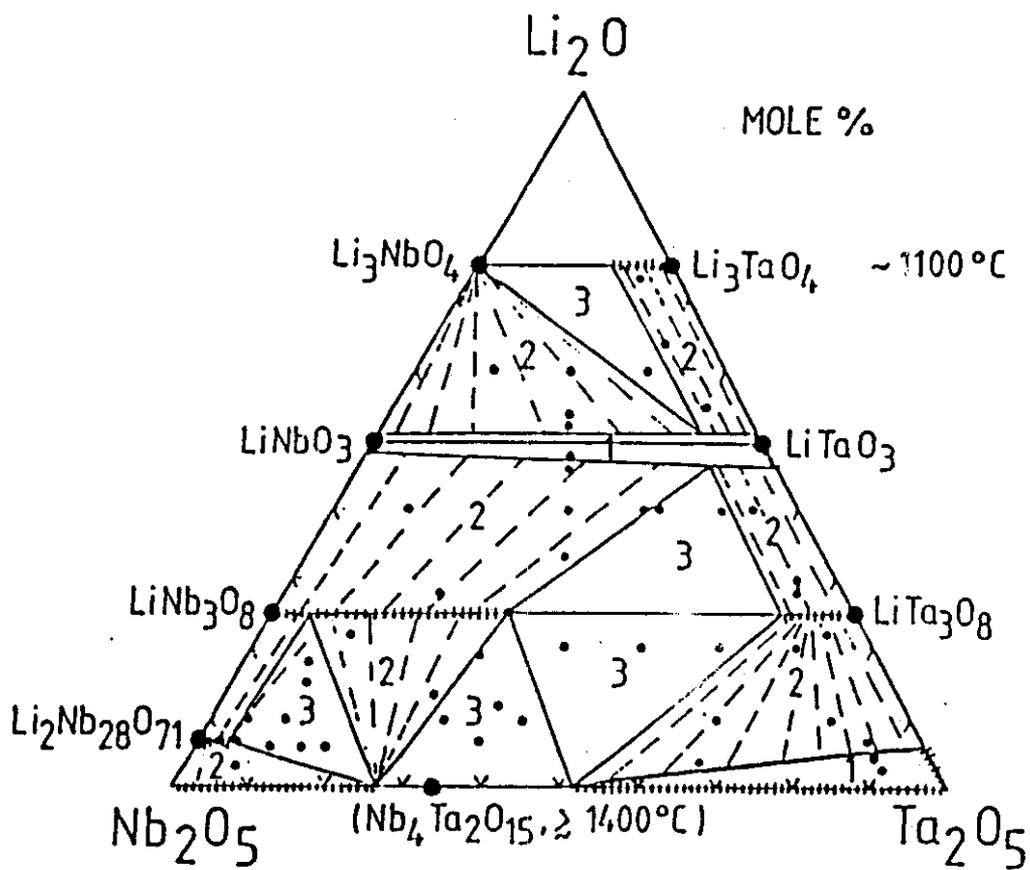


FIG. II.15. Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

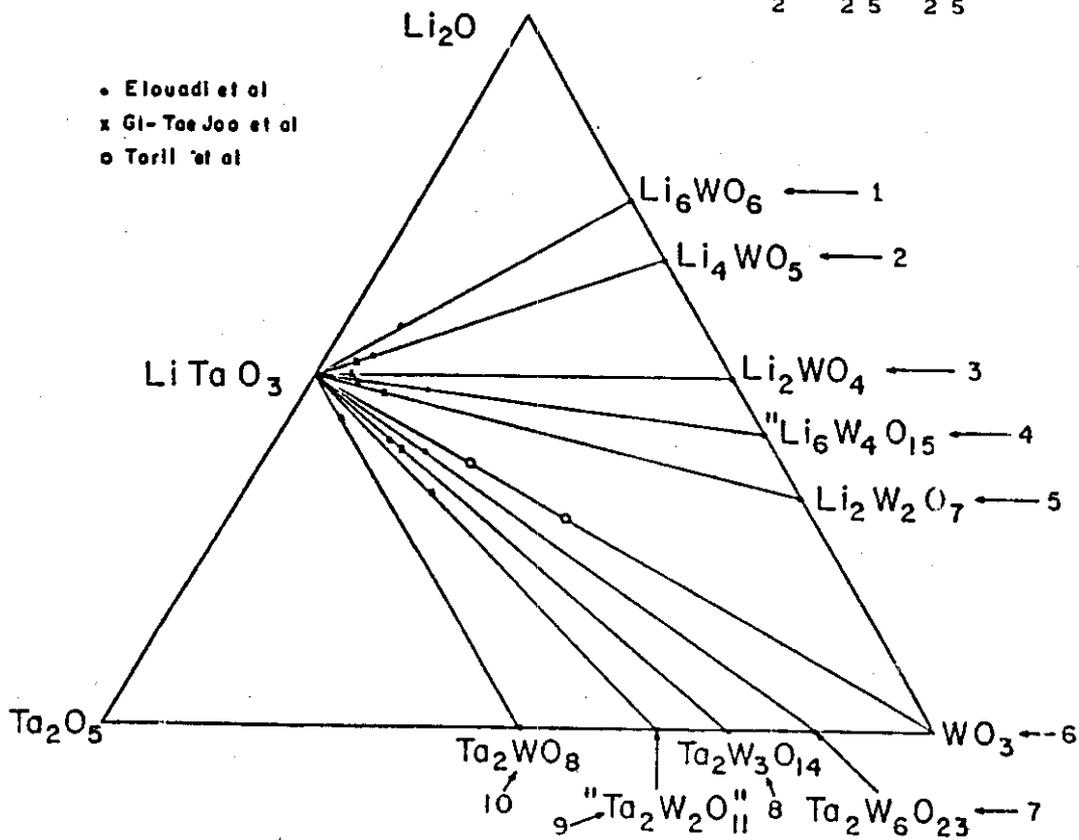


FIG. II.16. Líneas Propuestas para la Formación de Soluciones

Sólidas en el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

II 1.g Substitución por dos Cationes Diferentes.

Los límites mas altos de solubilidad se han encontrado al formar soluciones con un par de cationes: un divalente y un tetravalente (M^{2+} y M^{4+})^{49,117-119}.

Con pares de iones, se intentó la substitución de LiTaO_3 o LiNbO_3 por M^+ , M^{5+} ($M^+ = \text{Na}$ o Ag) y el límite encontrado fue de solo 7% en mol. Sin embargo con la combinación M^{2+} y M^{4+} , el límite se incrementa considerablemente. Por ejemplo $M^{2+} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Co}$ o Mg y $M^{4+} = \text{Sn}$ o Zr , el límite de solubilidad es aproximadamente de 20% en mol (del doble óxido, esto es 20% de $M^{2+}\text{SnO}_3$ y $M^{2+}\text{ZrO}_3$). Entre estos compuestos es interesante mencionar el sistema $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, ya que en la región $0.21 \leq x \leq 0.70$ se encontró una nueva fase^{49,117} estructuralmente semejante a otras fases derivadas de soluciones sólidas similares^{63,64,111}: $\text{Li}_{1-x}\text{Hf}_x\text{NbO}_3$ ($0.75 \leq x \leq 0.77$) y $\text{Li}_{1-3x}\text{M}^{5+}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($M = \text{Nb}$ o Ta).

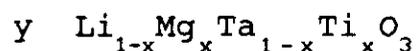
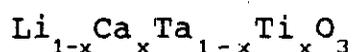
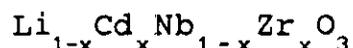
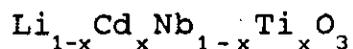
Encontrar la relación estructural entre esta familia de fases y sus propiedades es uno de los objetivos que se plantea como continuidad de este trabajo experimental.

Con los pares de cationes formados por $M^{2+} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ o Cu y $M^{4+} = \text{Ti}^{4+}$, las soluciones sólidas son extensas y tienen interesantes propiedades como por ejemplo $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_x\text{M}^{5+}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $0.7 \leq x \leq 1.0$ exhibe una transición estructural ilmenita-perovskita a 1100°C , posiblemente relacionada con la nueva familia de fases antes mencionada.

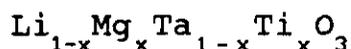
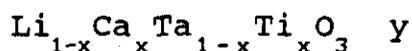
Así mismo, la solución sólida $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) presenta una estabilidad térmica y propiedades eléctricas especiales comparadas con otras soluciones sólidas con pares diferentes de cationes⁷². Las propiedades dieléctricas dependen de la cantidad de (Cu y Ti) y del historial térmico del compuesto, abajo de 900° existen dos "estados dieléctricos" con dos ϵ' máximos, abajo de 425°C y a 685°C . Estos máximos dependen del tratamiento térmico de la muestra.

También hay evidencias de una transición estructural de ilmenita - perovskita, dependiendo de la temperatura.

Así mismo de otros sistemas, se reportan variaciones de la Tc en función de la temperatura⁴⁹, por ejemplo la Tc disminuye al aumentar la concentración del par de dopantes en las soluciones sólidas:



y Tc aumenta en los sistemas.



Resumiendo, se puede concluir que la incorporación de uno o un par de cationes en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 para formar soluciones sólidas, modifica propiedades importantes de estos compuestos, como Tc, permitividad, ϵ' , resistencia al daño óptico etc.

En un intento por relacionar el tipo de catión dopante con la variación de la Tc, por ejemplo, se han propuesto varias hipótesis, una de ellas sería que sí el volumen de la celda sufre un aumento, se observa que la Tc decrece si los iones introducidos tienen un radio iónico mayor que Li^+ y Nb^{5+} o Ta^{5+} , o viceversa.

Además, el orden de la distribución de los cationes en la solución sólida, juega un papel crucial en la variación de Tc. Una ocupación desordenada en los sitios octaédricos coincide con una baja de Tc, mientras que un orden progresivo, como precursor de un estado de agregados, provoca que el valor de Tc no cambie, es decir que es casi independiente de la composición de la solución sólida.

Sin embargo existen aún varios parámetros, como tamaño del catión, energía de enlace M-O, carga, etc. cuya relación con las diferentes propiedades estudiadas, sería muy interesante determinar. Este punto es, de hecho, una continuidad que se propone para este trabajo de tesis.

En las propiedades ópticas, el tipo de catión introducido y el lugar que ocupa en la red, juega un papel no menos importante y su discusión se efectuará en el Capítulo III de este trabajo.

CAPITULO III

EL FENOMENO LUMINISCENTE

El estudio de los procesos luminiscentes en sólidos ha sido un campo muy activo de investigación científica durante el presente siglo. El interés se ha centrado no sólo en los materiales, sino también en los métodos y técnicas experimentales que se han empleado.

Se ha concluido que en los procesos luminiscentes el control de las impurezas en los materiales sólidos, es determinante, por lo que los métodos de preparación de estos materiales luminiscentes tienen que ser refinados para poder detectar hasta concentraciones de impurezas del orden de 10^{-6} .

Un factor muy importante en el avance de este campo de investigación es su gran aplicación tecnológica y experimental. Los materiales luminiscentes se utilizan, por ejemplo, en los tubos de rayos catódicos para radar y televisión, y en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes.

En la última década, un punto de interés ha sido el estudio de los materiales luminiscentes que puedan usarse en dispositivos ópticos de converción de luz no visible en visible (ultravioleta al visible o infrarroja al visible)¹²⁰⁻¹²⁵.

La luminiscencia es un fenómeno de emisión de radiación electromagnética en la región del ultravioleta al visible del espectro electromagnético como consecuencia de una absorción previa de radiación.

La excitación de una sustancia luminiscente es un prerequisite para la emisión luminiscente.

Dependiendo de la fuente de excitación que se use el proceso, se designa como¹²⁶

- a) Fotoluminiscencia; cuando la excitación ocurre con fotones.
- b) Catodoluminiscencia, cuando la excitación se hace por medio de rayos catódicos o electrones energéticos.
- c) Electroluminiscencia cuando la excitación ocurre por medio de un voltaje aplicado a la sustancia luminiscente.
- d) Triboluminiscencia, cuando la excitación ocurre por medio de energía mecánica (trituration).
- e) Quimioluminiscencia, cuando la energía de excitación proviene de una reacción química.

En esta clasificación no se incluye el fenómeno de termoluminiscencia, puesto que este fenómeno no es la excitación térmica de una emisión, sino más bien la estimulación térmica de una emisión proveniente de un centro o defecto que ha sido producido por otros medios.

El fenómeno luminiscente se ha clasificado de acuerdo con la duración de la emisión después de producirse la excitación. Cuando la excitación se suspende, existe siempre un decaimiento de la luz emitida¹²⁶.

Cuando el tiempo (vida media) en el que la intensidad inicial de emisión decae a 1/e de su valor original es del orden de 10^{-7} seg o menor, el proceso luminiscente se denomina fluorescencia. Cuando este tiempo es de segundos, o aun de horas, entonces el fenómeno luminiscente recibe el nombre de fosforescencia.

La luminiscencia se observa en un considerable número de fases de la materia: gases líquidos y sólidos, inorgánicos y orgánicos. Esta puede ser intrínseca cuando la emisión es producida por el compuesto puro y extrínseca cuando ésta se origina por impurezas introducidas en un compuesto. A las

impurezas responsables de las características de la emisión luminiscente se las denomina activadores. Otras imperfecciones que son esenciales para la luminiscencia de ciertas clases de sólidos inorgánicos pero tienen poca influencia en la distribución espectral de la emisión se les conoce como coactivadores¹²⁷.

La luminiscencia en la mayoría de los sólidos inorgánicos está asociada a estos activadores y en algunos casos a coactivadores. Estas imperfecciones son de diversos tipos, sus características dependen de su naturaleza y estructura y de los estados electrónicos del cristal perfecto.

La emisión luminiscente siempre envuelve transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. El espectro de emisión es para muchas sustancias, independiente de la naturaleza de la excitación.

También se distingue del efecto Raman, de la dispersión de Raleigh y Compton y de la emisión Cherenkov, por el tiempo que transcurre entre la excitación y la emisión, la cual es generalmente más larga para la luminiscencia comparada con los otros procesos¹²⁶.

Así mismo, la luminiscencia de los sólidos debe distinguirse de la incandescencia, ya que, según la ley de Kirchhoff, ésta emisión es más fuerte sólo en la región espectral donde existe una fuerte absorbanza¹²⁷.

Además en contraste con la incandescencia, la emisión luminiscente no es un fenómeno de alta temperatura. De hecho, con un incremento de temperatura, el proceso competitivo no radiativo de desexcitación se hace más probable y la intensidad de la emisión luminiscente decrece.

III.1.a Clasificación de los Sistemas luminiscentes¹²⁶.

Los sistemas luminiscentes pueden dividirse en tres grandes grupos:

- I. Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurre en un mismo centro.
- II. Sistemas en los cuales la absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro.
- III. Sistemas en los cuales el proceso anterior ocurre mediante el movimiento de portadores de carga.

En el desarrollo de este trabajo el fenómeno luminiscente observado y estudiado pertenece al primer grupo, por lo que aquí, solo se discutirá lo referente a éste.

III.1.b Espectros de Emisión Bajo una Excitación Continua.

El proceso luminiscente, estudiado en este trabajo ocurre en cristales iónicos a los cuales se les ha incorporado impurezas metálicas trivalentes (Eu^{3+}).

Un requisito indispensable para que un proceso luminiscente se efectue, es que el sistema sea llevado a un estado excitado de energía y la emisión luminiscente resulta ser una consecuencia del mecanismo por medio del cual, el sistema regresa a su estado base.

Como punto de partida, para analizar las propiedades ópticas de los centros luminiscentes en sólidos cristalinos, es necesario establecer las principales diferencias observadas en sistemas gaseosos:

1. En el caso de los sólidos cristalinos, los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética no consisten de líneas estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas, sino de bandas cuyo ancho es

el resultado de la interacción entre el ión y los elementos de la red que lo contiene y que varían desde 0.1 a 1 eV.

2. En todos los casos luminiscentes se observa un "corrimiento" en la posición de la banda de emisión del sistema con respecto a la posición de la banda de absorción del mismo de manera que la primera, se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto a la segunda. Este corrimiento se le llama "corrimiento Stokes".

Para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos, Von Hippel (1936) propuso un Diagrama Configuracional^{126,128}, que se muestra en la Figura III.1, y que consiste en un diagrama de coordenada configuracional para el estado base y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. La ordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, que incluye las contribuciones iónicas y electrónicas que existen. La abscisa representa la "coordenada configuracional", la cual especifica generalmente la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente. Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ión observado.

La suposición básica en la construcción de un diagrama configuracional es que las fuerzas que unen el centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la Ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas en la Figura III.1.

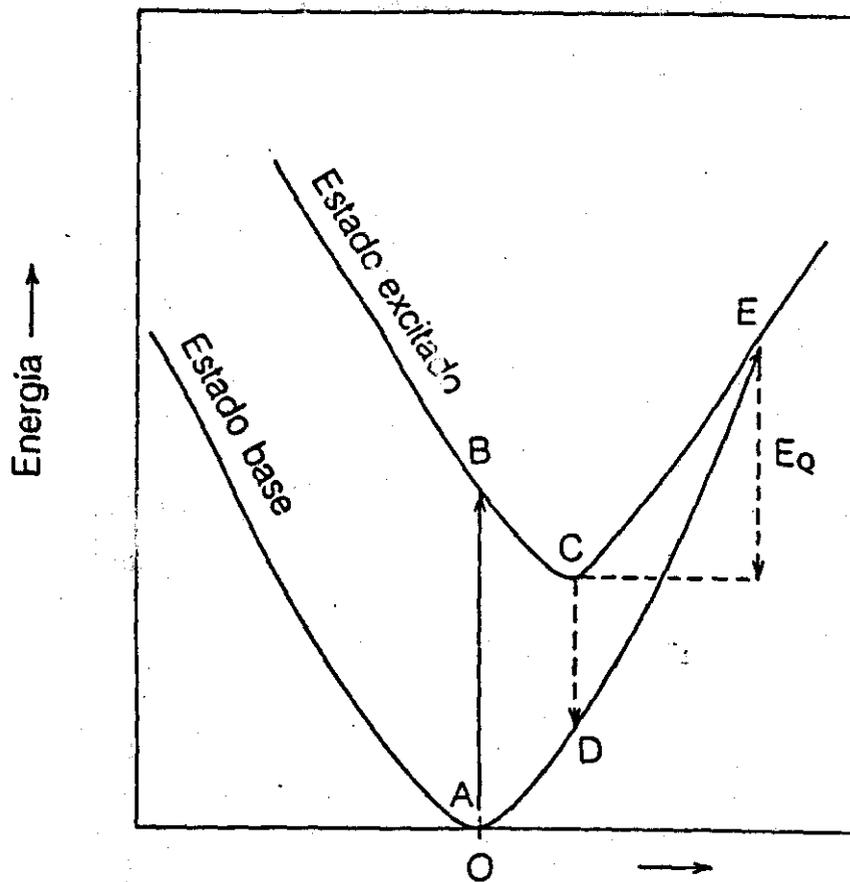


FIG. III.1. Coordenada Configuracional.
 Diagrama Configuracional para los Estados Básicos y
 Excitado de un Centro Luminiscente. (Ref. 126,128)

El modelo propuesto para visualizar los procesos de absorción y emisión de radiación electromagnética que se observan en un sólido cristalino a partir de la coordenada configuracional, se puede resumir de la siguiente manera:

La posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente ocurre en A. Si el centro absorbe luz, pasará al estado excitado en la posición B. En el diagrama, se representa la transición $A \rightarrow B$ en la vertical, asumiendo el principio de Franck Condon: que supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo muy pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Después de que el centro ha alcanzado el estado B, se relaja hacia la posición de equilibrio metaestable, representada por C y cede su exceso de energía en

forma vibracional a la red del sólido, en forma de fonones ($E_B - E_C$). Así, el sistema cambia su estado de energía al pasar de B a C mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio C en el estado excitado, entonces regresa otra vez verticalmente al estado base en la posición D, detectándose la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. Una vez en D, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio A y cede de nuevo su energía en exceso en forma fonónica a través de un proceso no radiativo.

Como se puede apreciar en el diagrama, la energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la cesión de energía por el centro a la red cristalina. A esta diferencia de energía se la conoce con el nombre de "Corrimiento de Stokes" y puede proporcionar información de la interacción entre el centro luminiscente y los iones vecinos.

El valor que este corrimiento alcanza en un sistema dado, depende de la interacción del centro con sus iones vecinos y de hecho, la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura de las curvas configuracionales de los estados básicos y excitado del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo del eje coordenado x.

Mas aún, el diagrama configuracional también puede explicar por qué la eficiencia de emisión de un material luminiscente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso: esto es, si se considera que una vez que el sistema luminiscente se encuentra en la posición C del estado excitado, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición E. Entonces a partir de esta posición puede caer al estado básico sin emitir fotones. Este proceso, conocido como "inhibición luminiscente", puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya radicalmente con la temperatura.

III.1.c Tiempos de Vida Media de los Estados Excitados^{129,130}.

El diagrama de niveles de la Figura III.2, sirve para representar el proceso fluorescente de un ion en una red cualquiera. La luz incidente excita al ión desde un estado base 1 a un estado excitado representado por la banda de absorción 3.

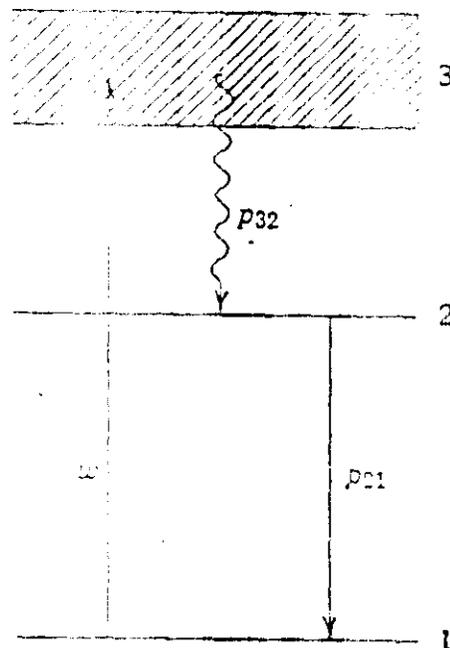


FIG. III.2 Sistema de tres Niveles, con un Nivel Fluorescente 2 y un Proceso de Decaimiento Rápido entre el Nivel 3 y el 2. (Ref. 129)

Entonces los iones decaen por una transición rápida no radiativa al estado metaestable 2. Desde este nivel fluorescente los iones decaen al estado base por medio de un proceso puramente radiativo. La probabilidad por unidad de tiempo en la cual un ion es sujeto a una transición de estado base a la banda de absorción está dada por W . La probabilidad de transición por unidad de tiempo del nivel 2 al nivel 1 es p_{21} . Se puede asumir que para un ión en el nivel 3, la probabilidad de decaimiento al estado base es despreciablemente pequeña comparada con la probabilidad de una transición no radiativa al nivel 2.

forma
 $(E_B - E_{130})$
 B a
 int
 rf para
 1 red

el número total de átomos en el sistema y N_1 el número en el estado 1, entonces para el sistema se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_3}{dt} = W (N_1 - N_3) - P_{32} N_3$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P_{32} N_3 - P_{21} N_2$$

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left(\frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt} \right) \quad 1$$

Si $N_1 + N_2 + N_3 = N_0 \quad 2$

En equilibrio, bajo excitación continua:

$$W (N_1 - N_3) - P_{32} N_3 = 0 \quad 3$$

$$P_{32} N_3 - P_{21} N_2 = 0$$

entonces:

$$(W + P_{32}) N_3 = W N_1 \quad 4$$

ya que $P_{32} \gg W$

$$P_{32} N_3 \approx W N_1 \quad 5$$

$$W N_1 - P_{21} N_2 = 0 \quad 6$$

Además, $N_3 \approx 0$ y esta última ecuación puede escribirse:

$$W (N_0 - N_2) = P_{21} N_2 \quad 7$$

$$N_2 = \frac{W N_0}{W + P_{21}} \quad 8$$

N_0 y P_{32} son constantes, mientras que W es una probabilidad proporcional a la radiación incidente.

La vida media del nivel 2 es la inversa de P_{21} y se le llama vida media de la fluorescencia:

$$\tau_F = \frac{1}{P_{21}} \quad 9$$

La probabilidad P_{21} incluye todos los procesos de decaimiento que se originan del nivel 2 y terminan en el Nivel 1.

Estos procesos son: el decaimiento puramente radiativo, el decaimiento vibracionalmente asistido o vibrónico y el decaimiento no radiativo.

Substituyendo la última ecuación en la penúltima se tiene:

$$N_2 = \frac{W N_0 \tau_f}{1 + \tau_f W}$$

También se puede escribir:

$$N_2 - N_1 = N_2 - (N_0 - N_2) = 2N_2 - N_0$$

Substituyendo en esta última ecuación.

$$N_2 - N_1 = \frac{2WN_0}{W+P_{21}} - N_0 = N_0 \frac{W - P_{21}}{W + P_{21}} \quad 10$$

Si $W > P_{21}$ se tiene $N_2 > N_1$, lo cual indica una inversión de población.

Esta es una de las condiciones para alcanzar acción laser, en mediciones de fluorescencia normal:

$$W \ll P_{21} \text{ o } W^{-1} \gg \tau_f \quad 11$$

Utilizando esto en 10, da:

$$N_2 \approx W N_0 \tau_f \quad 12$$

La probabilidad W puede expresarse como el producto σI_a , donde σ es la sección transversal de la absorción e I_a la intensidad de la radiación excitada (pulsada).

La población en el nivel excitado dos por la radiación de frecuencia en el intervalo ν_a a $\nu_a + d\nu_a$ se da por:

$$dN_2(\nu_a) = N_0 I_a(\nu_a) \nu_a \sigma(\nu_a, T) \tau_f(T) \quad 13$$

En esta aproximación dN_2 es, por lo tanto, linealmente proporcional a la potencia de bombeo.

La intensidad de la emisión fluorescente es proporcional a la población del nivel fluorescente y a la probabilidad para una transición radiativa al estado base:

$$I_f(\nu_a, \nu_f, T) d\nu_a d\nu_f = dN_2 W_{21}(\nu_f, T) d\nu_f \quad 14$$

Substituyendo:

$$I_f(\nu_a, \nu_f, T) d\nu_a d\nu_f = N_0 I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) \tau_f(T) W_{21}(\nu_f, T) d\nu_a d\nu_f$$

Donde I_f es la intensidad de la fluorescencia dada en número de fotones por segundo en el intervalo de frecuencias $(\nu_f, \nu_f + d\nu_f)$ cuando se pulsa en el intervalo de frecuencias $(\nu_a, \nu_a + d\nu_a)$, esto puede expresarse en términos de energía multiplicando I_f por $h\nu_f$.

Esta fórmula es fundamental en estudios de fluorescencia, y proporciona una idea general acerca de los factores que pueden afectar el diagrama espectral de fluorescencia.

De la última ecuación la intensidad total integrada será:

$$I_f(T) = N_0 I_a \sigma_a(T) \tau_f(T) \int W_{21}(\nu_f, T) d\nu_f \quad 16$$

donde: $I_a \sigma_a(T) = \int I_a(\nu_a) \sigma(\nu_a, T) d\nu_a.$

La dependencia con la temperatura de la ecuación 16, puede determinarse examinando los datos experimentales.

Si esto puede explicarse por los cambios experimentales en la banda de absorción (también determinada experimentalmente), eso indica que:

$$\tau_f = \frac{1}{\int W_{21}(\nu_f, T) d\nu_f}$$

Esto significa que la vida media de la fluorescencia es afectada solamente por el proceso de decaimiento puramente radiativo y vibrónico y que el proceso no radiativo (o transferencia de energía de sistemas acoplados) no es efectivo para el decaimiento de los estados metaestables.

Comparando los resultados experimentales con las predicciones de la ecuación 15, los datos (en unidades de energía) deben normalizarse en términos del número de fotones, como se mencionó antes.

La dependencia de la frecuencia de todo el aparato experimental, debe también tomarse en cuenta. Esto incluye hechos como la respuesta espectral de la lámpara y de la curva de frecuencia del detector y la eficiencia del elemento. Se puede introducir un factor $\eta(\nu) h\nu_f$ para cuantificar todo esto.

III.1.d Niveles de Energía¹³¹⁻¹³³

Los niveles de energía de un átomo que posee un solo electrón orbital se describen en función de los cuatro números cuánticos n , l , m , s . Cuando hay presente más de un electrón, es necesario utilizar un esquema distinto para designar los niveles energéticos, mediante el empleo de un conjunto de reglas que se conocen como el esquema de Russell-Saunders. Cuando este esquema es aplicable, es necesario establecer el término fundamental, es decir el de menor energía, y por lo tanto el más estable. Para esto se aplican un conjunto de reglas, esencialmente empíricas, llamadas de Hund, y que son:

1. Para una configuración electrónica dada, el término que posee la mayor multiplicidad (y por lo tanto, el mayor valor de S) es el más estable.
2. Si existen varios estados que poseen la máxima multiplicidad de espín, el más estable será aquel que posee el máximo valor de L .
3. Para todos los términos que tienen la misma multiplicidad y el mismo valor de L , la secuencia de energías de los componentes que tienen distintos valores de J , sigue el valor numérico de J .

La componente con el menor valor de J es la más estable si la capa está llena menos de la mitad, si por el contrario está llena con más de la mitad de los electrones posibles, el componente de mayor valor de J es el más estable.

Las reglas de Hund no se aplican a estados excitados.

También se pueden expresarse como sigue: Electrones equivalentes tienden a no compartir el mismo orbital y electrones ocupando orbitales diferentes pero equivalentes, tienden a tener espines paralelos.

No todas las transiciones entre los niveles energéticos son posibles. Existen unas reglas de selección que indican el límite de las transiciones permitidas.

Si se considera un ión libre, sus niveles de energía en ausencia de interacciones espín orbita, se caracterizan por los diferentes términos $^{2s+1}L_J$. Cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita, cada término produce varios multipletes.

Las interacciones espín órbita pueden conectar niveles con el mismo número J, pertenecientes a diferentes términos y variando en sus números S o L por 0 o ± 1 . Se van a considerar tres tipos de transiciones: dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico.

En el caso de una transición dipolo eléctrico la regla de selección "casi válida" para L y S sería:

$$\Delta L = \pm 1, 0 \quad ; \quad \Delta S = 0$$

La validez de estas reglas se relaciona con la validez de la aproximación de Russell-Saunders. La aparición de líneas que no respetan esta regla, es una indicación de la presencia de una fuerte interacción espín-orbita en los niveles conectados por las transiciones.

El concepto de una regla de selección "válida" o "casi válida", puede extenderse a iones en cristales. En este caso la regla de selección válida es aquella determinada por el centro de simetría del centro emisor.

Las reglas de selección no rigen del todo la ocurrencia de las transiciones; más bien que permiten hacer una distinción entre líneas fuertes (permitidas) y débiles (prohibidas).

Para la mayoría de las reglas de selección válidas es necesario hacer una distinción entre los iones de los metales de transición, en los cuales la interacción espín orbita es menos importante que la perturbación del campo cristalino y las tierras raras, en las cuales la interacción espín órbita es más importante que la perturbación del campo cristalino.

Los niveles de energía de los iones de tierras raras, con configuración $4f^n$, en cristales casi corresponden a los niveles de energía de los iones libres: cada nivel, sin embargo, presenta una estructura adicional debida al campo cristalino.

El grupo de simetría del cristal es usualmente C_{3h} o C_{3v} . Los niveles de energía de una configuración f^n en un campo débil depende de las integrales de Slater F_2 , F_4 y F_6 , del parámetro espin-órbita ζ_4f y de la fuerza del campo cristalino.

En un ión del grupo de las tierras raras, la validez de las reglas está determinada generalmente por el sitio de simetría.

Para radiaciones del tipo dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico, se tienen las siguientes reglas aproximadas: (El símbolo \nrightarrow indica que la transición es prohibida)

Dipolo Magnético:

$$J = 0, \pm 1$$

$$J = 0 \nrightarrow J = 0$$

Cuadrupolo Magnético:

$$J = 0, \pm 1, \pm 2;$$

$$J = 0 \nrightarrow J = 0, 1$$

Las transiciones del tipo dipolo eléctrico dentro de una configuración f^n son permitidas sólo a través de perturbaciones ambientales, por lo tanto no son permitidas en el ión libre. Por lo tanto las reglas de selección que controlan las líneas dipolo eléctrico se determinan completamente por la simetría del campo local en el sitio que ocupa el ión.

Cabe mencionar la "Regla de Selección de Laporte", en la cual se establece que las transiciones dipolares eléctricas se llevan a cabo sólo entre "Estados de distinta paridad".

En el caso del espin, se ha establecido otra regla de selección para las transiciones ópticas del tipo eléctrico, la cual se basa en el hecho de que las funciones de onda para el

espín del sistema resultan mutuamente ortogonales.

$$\Delta S = 0$$

A esta regla de selección se le conoce como "Regla de Selección del Espín" y junto con la "Regla de Selección de Laporte", determina los casos en que es posible esperar que una transición del tipo dipolo eléctrico, pueda ocurrir en un sistema iónico dado.

III.1.e Espectro Fluorescente de Eu^{3+} .

Las propiedades ópticas del ión Eu^{3+} son sensibles al medio que rodea al ión de ahí el interés en su estudio por técnicas espectroscópicas¹³⁴. Las intensidades de las líneas espectrales proveen información útil concerniente a la simetría, y ciertas propiedades de la unión química¹³⁵.

Por estas razones durante los últimos años se han descrito en la literatura un gran número de fósforos inorgánicos¹³⁶ activados con Eu^{3+} . Así mismo, se ha estudiado la distribución espectral de la emisión del ión Eu^{3+} ($4f^6$) en varias redes.

Existen dos propiedades importantes de un material luminescente: su espectro de emisión y el de excitación¹³⁵.

Frecuentemente el color de la emisión determina si un fósforo puede tener aplicaciones importantes o no. Por lo mismo, es importante conocer el esquema de niveles de energía del centro luminescente (Figura III.3)^{135,136}.

No existe una teoría general que pueda predecir como un cambio en la estructura cristalina o composición química de las redes influyen en el color de la emisión. Lo mejor que se puede hacer es reunir y comparar información de series de iones con configuración electrónica análoga.

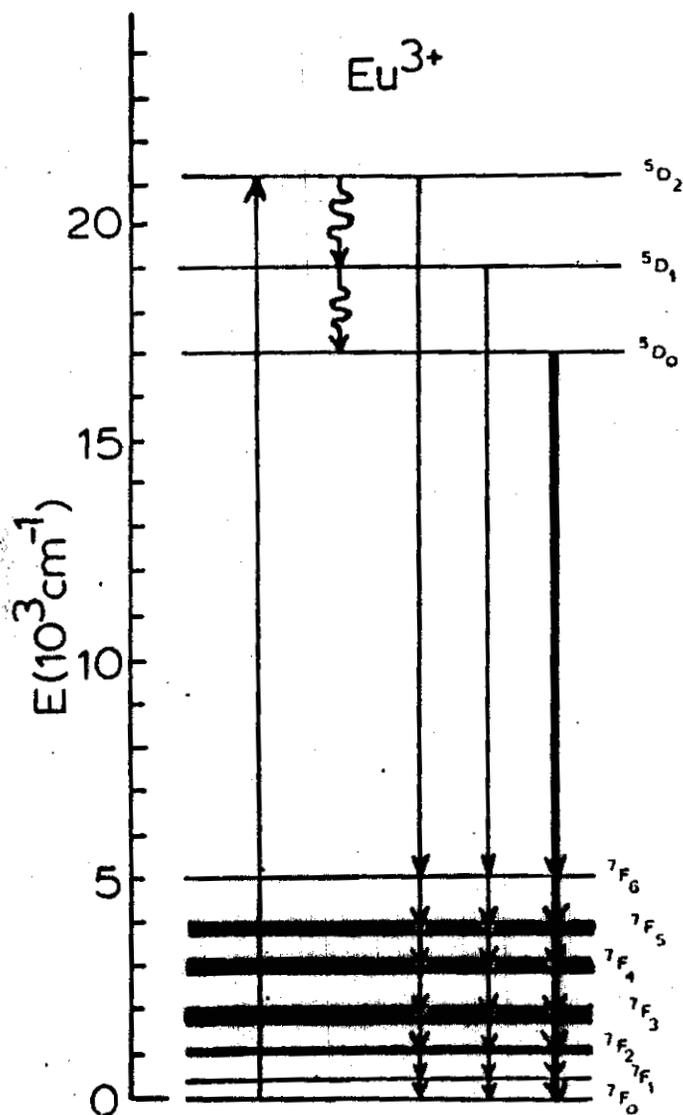


FIG. III.3. Niveles de Energía y Transiciones para Eu^{3+} . (Ref. 138)

i) Espectro de Emisión ¹³⁵⁻¹³⁷.

La Figura III.3 presenta la parte inferior del esquema de niveles de energía del ión Eu^{3+} .

En las Tablas III.1 y III.2 se indican las diferentes transiciones, originadas del Nivel $5D_0$, observadas en los espectros de emisión de ión Eu^{3+} en CdF_2 ^{138,139}, YAlG ^{140,141}, LaCl_3 ¹⁴², $\text{BaCaLu}_2\text{F}_2$ ¹⁴³, YVO_4 ¹⁴⁴, Y_2O_3 ¹⁴⁵ y la longitud de onda (en nm) de cada una de ellas.

TABLA III.1

TRANSICIONES CORRESPONDIENTES A LAS LINEAS DEL
ESPECTRO DE EMISION DE LOS SIGUIENTES
COMPUESTOS:

	Cd ₂	YAlG	LaCl ₃	BaCaLu ₂ F ₂	YVO ₄	Y ₂ O ₃
	D ₁ → F ₂		D ₂ → F ₄		⁵ ⁷ D ₁ → F ₁	⁵ ⁷ D ₁ → F ₁
	D ₁ → F ₂		D ₁ → F ₂ D ₂ → F ₅	⁵ ⁷ D ₁ → F ₂	⁵ ⁷ D ₁ → F ₂	⁵ ⁷ D ₁ → F ₂
	D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁
599	D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁
614	D ₀ → F ₁	D ₀ → F ₂	D ₁ → F ₄	D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁
618	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂
66	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂		D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂
65	⁵ ⁷ D ₁ → F ₃	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	D ₁ → F ₅ D ₀ → F ₃		⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃
94	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄
03		⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄
07	D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	D ₁ → F ₅		⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄

Ref. 138-145

TABLA III.2

Espectros
de
emisión
de
LiTaO₃:Eu³⁺ (nm)

TRANSICIONES CORRESPONDIENTES A LAS LINEAS DEL
ESPECTRO DE EMISION DE LOS SIGUIENTES
COMPUESTOS

$\lambda_{ex}=272$	CdF ₂	YAlG	LaCl ₃	BaCaLuF ₂	YVO ₄	Y ₂ O ₃
540.6	⁵ ⁷ D ₁ → F ₂		D ₂ → F ₄		⁵ ⁷ D ₁ → F ₁	⁵ ⁷ D ₁ → F ₁
591.5	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁
599.3	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂		D ₀ → F ₁		⁵ ⁷ D ₀ → F ₁	⁵ ⁷ D ₀ → F ₁
620	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂	
626	⁵ ⁷ D ₀ → F ₂		D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	
655	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	D ₁ → F ₃		⁵ ⁷ D ₀ → F ₃	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃
657	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃		D ₀ → F ₃ D ₁ → F ₅		⁵ ⁷ D ₀ → F ₃ ⁵ ⁷ D ₁ → F ₅	⁵ ⁷ D ₀ → F ₃
692	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄
695	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁴ D ₀ → F ₄	D ₀ → F ₄		⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄
703	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄		D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₁ → F ₄
704	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄		D ₁ → F ₅		⁵ ⁷ D ₀ → F ₄	⁵ ⁷ D ₀ → F ₄

Ref. 138-145

Estos valores de λ corresponden cercanamente a los obtenidos experimentalmente en los espectros de emisión de las soluciones sólidas de LiNbO_3 con Eu^{3+} (A) y de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Eu^{3+} (B).

Las líneas más intensas se deben, casi siempre, a la transición dipolo eléctrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, aproximadamente a 615 nm.

En algunos casos las líneas de la transición dipolo magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, situadas aproximadamente en 595 nm pueden llegar a ser las más intensas. La relación de intensidades de las emisiones dipolo eléctrico y magnético aumentan fuertemente al aumentar la desviación del centro de inversión.

También se han observado varias transiciones débiles. Entre estas, la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, aproximadamente en 580 nm, aparece solamente en algunas redes.

En principio esta transición es fuertemente prohibida. Sin embargo, se han reportado¹³⁷ varios óxidos activados con Eu^{3+} en los cuales se puede medir la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ si el ión Eu^{3+} ocupa un sitio que permita un término de campo cristalino lineal, es decir, si carece de centro de inversión, como es el caso en los grupos puntuales C_3 , C_v y C_{nv} .

A primera vista, no se espera que los alrededores del ion luminiscente influyan en las transiciones, ya que estas se realizan en la capa interna 4f. Sin embargo, es muy importante la presencia o ausencia de un centro de inversión en el sitio que ocupa el ión Eu^{3+} en la red. Específicamente se pueden distinguir tres casos:

- 1.- Si el compuesto en el cual el ión Eu^{3+} ocupa un sitio con un centro de inversión estricto, la transición forzada dipolo eléctrico está prohibida por esto y la emisión está restringida a la radiación dipolo magnético. Esto está regulado por la regla de selección $\Delta J = 0 \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$); por lo tanto solo se esperaría en

el espectro de emisión la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. En este caso los términos impares del campo cristalino estático se eliminan, y así las transiciones dipolo eléctrico están estrictamente prohibidas.

Como ejemplos de este caso se tienen: $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}$, $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ y $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}$.

2.- Si el sitio que ocupa el ión Eu^{3+} en la red carece de un centro de inversión, las transiciones dipolo eléctrico tienen una probabilidad de ocurrencia diferente de cero, y por lo tanto se puede esperar la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Por ejemplo: $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}$, $\text{Sr}_2\text{LaAlO}_4:\text{Eu}$, $\text{SrGdAlO}_4:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{WO}_6:\text{Eu}$, $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{WO}_9:\text{Eu}$, $\text{LiGdO}_2:\text{Eu}$, y $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}$.

3- Series de compuestos en los cuales exista una desviación del centro de inversión. Esto significa que el ión Eu^{3+} ocupa un centro de inversión sólo en una primera aproximación. La simetría ideal disminuye por pequeñas distorsiones de los alrededores del ión Eu^{3+} .

Entonces para un alto rendimiento de luz en el rojo, la emisión de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($J > 2$) debería tener la más baja intensidad posible, especialmente la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ la cual puede ser alta. Esto se debe al hecho de que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (como una transición $\Delta J = 0$) es hipersensitiva a los cambios que ocurren en los alrededores. Una pequeña desviación del centro de inversión provoca una alta intensidad en la transición forzada dipolo eléctrico ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$, mientras que las otras transiciones forzadas dipolo eléctrico (en el infrarrojo) conservan una intensidad baja. Por ejemplo, al substituir el Ti^{4+} del compuesto $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ por cantidades iguales de Ga^{3+} y Sb^{5+} se reportó un pirocloro desordenado $\text{Gd}_2\text{GaSbO}_7:\text{Eu}$. Las líneas del espectro de este compuesto son más anchas que las de $\text{Gd}_2\text{TiO}_7:\text{Eu}$, lo cual se debe probablemente al arreglo desordenado de los iones Ga^{3+} y Sb^{5+} en la subred de cationes más pequeños, resultando un campo cristalino ligeramente diferente al de los iones de tierras raras.

Las intensidades de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, en el espectro de emisión fueron casi iguales, indicando una marcada influencia en los vecinos cercanos de los iones de las tierras raras en la relación de intensidades de las transiciones dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y dipolo eléctrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

El mismo efecto se observa en las perovskitas de LaAlO_3 y GdAlO_3 con Eu^{3+} , el cual está en una coordinación doce. Más aún el desdoblamiento de las líneas indica una simetría menor que la cúbica esto es D_3 para Eu^{3+} en LaAlO_3 (se esperaban, como se reportó experimentalmente dos líneas para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) y C_{2v} para Eu^{3+} en GdAlO_3 . Otro cambio drástico en la relación de las transiciones dipolo eléctrico y dipolo magnético ocurre en: LaAlO_3 , GdAlO_3 y NaGdO_2 .

En la Tabla III.3¹³⁷ se muestran algunos compuestos en los cuales el sitio de simetría puede derivarse de los datos cristalográficos. En los cuales la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ocurre solamente para aquellas simetrías que siguen un término de campo cristalino lineal, por ejemplo: C_s , C_v y C_{nv} . De esta tabla las observaciones importantes serían:

a) La intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ puede ser apreciable en los casos en que es obvio, que por la estructura, el término lineal del campo cristalino debe ser muy importante. Por ejemplo, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, (S_6 y C_{2v}) $\text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Eu,Na}$, (C_{4v}), $\text{Gd}_2\text{WO}_6:\text{Eu}$ (C_{4v}) y $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{WO}_9:\text{Eu}$ (C_{3v}).

b) La presencia de dos o más líneas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en el espectro de emisión, indica la presencia de diferentes sitios ocupados por los iones de Eu^{3+} en la red cristalina. Por ejemplo en $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ existen dos sitios para el activador (C_{2v} y S_6).

Sólo se observó una línea definida de la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, como se esperaba, ya que esta transición es prohibida para la simetría S_6 . En $\text{Sr}_2\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ se esperaban dos líneas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en principio (sitios C_2 y C_{4v}), ya que la posición de las líneas siempre es ligeramente dependiente de los alrededores.

TABLA III.3 (Ref 137)

FOSFORO	SITIO DE SIMETRIA DEL Eu ³⁺ ión *	${}^5D_0-{}^7F_0$	${}^5D_0-{}^7F_0$
		${}^5D_0-{}^7F_1$	${}^5D_0-{}^7F_2$
Ba ₂ GdNbO ₆ :Eu	O _h	0.00	*
Gd ₂ Ti ₂ O ₇ :Eu	D _{3d}	0.00	*
YAl ₃ B ₄ O ₁₂ :Eu	D ₃	0.00	0.00
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ :Eu	D _{3h}	0.00	0.00
Eu(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	C _{3h}	0.00	0.00
LaCl ₃ :Eu	C _{3h}	0.00	0.00
NaGdO ₂ :Eu	D _{2d}	0.00	0.00
YVO ₄ :Eu	D _{3d}	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃ :Eu (cúbico)	S ₆ y C _{2v}	0.25	0.03
Sr ₂ TiO ₄ :Eu, Na	C _{4v}	1.65	0.48
SrLaAlO ₄ :Eu	C _{4v}	0.09	0.02
SrGdAlO ₄ :Eu	C _{4v}	0.09	0.02
Gd ₂ WO ₆ :Eu	C _{4v}	0.68	0.05
Sr ₂ LaAlO ₅ :Eu	C ₂ y C _{4v}	0.16	0.05
Ba ₃ Gd ₂ WO ₉ :Eu	C _{3v}	0.72	0.45
GdTisbO ₆ :Eu	C _{2v}	0.04	0.02
LiGdO ₂ :Eu	C ₅	0.08	0.04

* ESTE FOSFORO NO PRESENTA LA EMISION ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

c) La emisión visual de los fósforos de Eu^{3+} es normalmente roja (emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Si el ión Eu^{3+} ocupa un centro de inversión, la emisión visual es naranja (emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$).

La emisión visual de un fósforo con una emisión fuerte ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ es también naranja, debido al hecho de que la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (roja) así como la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (amarilla) está presente.

ii) El Espectro de Excitación^{135,139,146}.

En lo que respecta al espectro de excitación correspondiente a las bandas de emisión observadas para el ión Eu^{3+} , es interesante considerar la anchura e intensidad de éstas. Esta banda se atribuye a una transición de transferencia de carga en la cual un electrón se promueve del último orbital completo del oxígeno a la capa 4f del ión Eu^{3+} .

La posición espectral de la banda de transferencia de carga del ión Eu^{3+} puede predecirse con alguna exactitud. Para Eu^{3+} en coordinación seis, existe evidencia de que la banda de transferencia de carga está situada cerca de $42,000 \text{ cm}^{-1}$ y no depende definitivamente de la red en la que está situado. No obstante, para otras coordinaciones, las posiciones dependen fuertemente de la distancia $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$: entre mayor la distancia, menor la energía relacionada con la posición espectral de la banda.

Se ha sugerido^{135,137} que la eficiencia de la luminiscencia se determina por la posición espectral de esta banda (BTC) en la región del ultravioleta. La posición de la BTC varía considerablemente¹⁴⁶ de $\sim 48 \text{ kK} (\text{cm}^{-1})$ en $\text{ScPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ a 30.5 en $\text{SrLaLiWO}_6 : \text{Eu}^{3+}$. Este hecho experimental no concuerda con la relación de Jorgensen entre la posición de la BTC (α) y las electronegatividades ópticas del ión central (M) y del ligando (χ).

$$\alpha = [\chi_{\text{opt}} (\chi) - \chi_{\text{ucorr}} (M)]. 30\text{KK}$$

La Tabla III.4¹³⁵ muestra que las posiciones de la BTC del Eu^{3+} no cambian apreciablemente en el caso de una coordinación octaédrica más o menos regular del Eu^{3+} con iones oxígeno.

Aceptando una posición de la BTC promedio de 42 kK en coordinación octaédrica y usando la definición de Jorgensen, se obtiene un valor de:

$\chi_{\text{uncorr}} = 1.8$ para el ión Eu^{3+} con una $\chi_{\text{opt}} (0^{-2}) = 3.2$. Este valor es sólo ligeramente bajo para el reportado para complejos de Eu^{3+} con ligandos halógenos en soluciones, por ejemplo: 1.89 para Eu^{3+} en EuCl_6^{3-} . Sin embargo, se puede mencionar una discrepancia en estos valores: para Eu^{3+} en el sitio de La^{3+} en el $\text{NaLaO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ con estructura $\alpha - \text{LiFeO}_2$ (estructura sal de roca), se reporta una BTC a 36 kK.

Se obtuvieron resultados similares en este trabajo experimental para Eu^{3+} en LiNbO_3 y en LiTaO_3 .

Para iones tetravalentes La en coordinación VIII, se reporta un segundo máximo, el cual se atribuye a la transición $t_{1g} \rightarrow f$.

Para iones Eu^{3+} , no existen datos disponibles.

Resumiendo, los factores que influyen en la posición de la BTC del Eu^{3+} en óxidos son:

I La coordinación de los iones Eu^{3+} . Este es un factor determinante, salvo algunas excepciones. En coordinación octaédrica VI, la posición de la banda se puede determinar aproximadamente.

En coordinación cúbica VIII y XII la posición de la banda varía en función de la red.

II La variación en coordinación VIII y XII es proporcional a la distancia Eu-O. Al aumentar esta distancia la banda se mueve a menores energías.

TABLA III.4 (Ref 135)

COMPUESTO	Eu ³⁺ -coordinación	Posición de la banda de transferencia de carga
ScBO ₃ -Eu ³⁺	6	43.0
LiLuO ₂ -Eu ³⁺	6	43.0
YBO ₃ -Eu ³⁺	6	42.7
Y ₂ O ₃ -Eu ³⁺	6	41.7
NaGdO ₂ -Eu ³⁺	6	41.1
α-CaLaCaO ₄ -Eu ³⁺	6	40.0
ScPO ₄ -Eu ³⁺	8	48
YPO ₄ -Eu ³⁺	8	45
YTao ₄ -Eu ³⁺	8	40.8
LaPO ₄ -Eu ³⁺	8	37.0
LaTaO ₄ -Eu ³⁺	8	36.0
β-CaLaGaO ₄ -Eu ³⁺	9	33.0
GdGaO ₃ -Eu ³⁺	12	40.5
LaAlO ₃ -Eu ³⁺	12	32.3
SrLaLiWO ₆ -Eu ³⁺	12	30.5

Estas reglas relacionan el valor de la eficiencia cuántica de la luminiscencia para excitaciones en la BTC, con los detalles estructurales de las redes estudiadas.

Para que un material luminiscente tenga importancia técnica, debe tener una alta eficiencia cuántica. En este caso solo se tratará de fósforos que emiten en uno y en el mismo centro, es decir, que no ocurre ninguna transferencia de energía. Por lo tanto se referirá a "Centros Aislados".

La eficiencia cuántica se define como la relación entre el número de cuantos emitidos y el número de cuantos absorbidos. En otras palabras, el interés radica en la relación entre las probabilidades de transición radiativa y no radiativa. Como ejemplos de esta relación de eficiencia con la posición de la B.T.C., G. Blasse^{147,148}, reporta un estudio de luminiscencia en fósforos $ABO_2:Eu$ ($A = Li, Na; B = Sc, Y, In, La, Gd$ y Lu) con estructura sal de roca. Como se mencionó anteriormente, la BTC varía considerablemente con la naturaleza del ligando. En estos compuestos ($ABO_2:Eu$), aún con la misma estructura, se encontró una variación en la posición de la B.T.C.

En la Tabla III.5¹⁴⁷, se reportan la posición del máximo de la ancha banda de excitación (λ max) y la eficiencia cuántica q (λ max) para excitaciones con la χ max dada. Estos autores asumen que λ max coincide con la posición del máximo de la BTC. A partir de la eficiencia cuántica obtenida experimentalmente se determina que (λ max), por medio del espectro de excitación y el de reflexión difusa.

Ya que los cuatro materiales de la tabla se prepararon bajo idénticas condiciones, las eficiencias cuánticas pueden compararse. De esta tabla, se puede ver que existe una relación entre λ max y q (λ max), la misma relación se ha observado para otros compuestos. Esta relación se ha explicado asumiendo que si el campo del potencial en el sitio de ión O^{2-} es grande, el anión está en una posición estable, entonces el proceso de transferencia de carga requiere altas energías. La banda correspondiente, por lo tanto, se encuentra a longitudes de onda bajas.

TABLA III.5 (Ref 147)

Composición	λ_{\max} (nm)	$q(\lambda_{\max})$ (%)	r_A^{+} (Å)	r_B^{3+} (Å)
$\text{NaLa}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$	278	30	0.94	1.14
$\text{NaGd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$	243	55	0.94	0.97
$\text{LiY}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$	238	65	0.68	0.92
$\text{LiLu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$	232	70	0.68	0.85

Esto implica orbitales débiles mezclados de O^{2-} y iones Eu^{3+} y por lo tanto un acoplamiento débil con la red, lo cual reduce las probabilidades de transiciones no radiativas. Entonces, si λ_{\max} es baja, q (q_{\max}) debe ser alta, como se encontró experimentalmente. En los compuestos de la tabla III.5, el campo del potencial del anión se incrementa de NaLaO_2 , NaGdO_2 , LiYO_2 a LiLuO_2 , porque el radio iónico del catión decrece y los resultados de la tabla son consistentes con la teoría. Se puede concluir que con algunas excepciones, estos fósforos del tipo $\text{ABO}_2:\text{Eu}$ tienen alta eficiencia.

III.1.f La Luminiscencia del Octaedro de Niobato¹³⁵ ($\text{Nb}^{5+}(\text{O}^{2-})_6$).

La luminiscencia de este octaedro es un buen ejemplo de una banda emisora muy ancha. El ión Nb^{5+} tiene una configuración de capa cerrada p^6 . Por lo que el grupo es análogo con los vanadatos y tungstanatos que son grupos luminscentes bien conocidos.

La transición involucrada en la excitación y en la emisión es una transición de transferencia de carga en la cual se promueve un

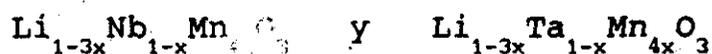
electrón de los orbitales del oxígeno al orbital d vacío del ión Nb^{5+} . El máximo de la emisión varía de $27,000 \text{ cm}^{-1}$ (Li_3NbO_4) a $20,000 \text{ cm}^{-1}$ (LiNbO_3). Esta dependencia de la posición espectral de la banda de transferencia de carga puede explicarse de la siguiente manera: el ión libre O^{2-} no es estable. Existe en óxidos por estabilización del campo eléctrico en su sitio debido a los iones positivos de los alrededores. Entre más intenso sea el campo, la estabilización será mayor y el estado de transferencia de carga se moverá a energías mayores. El campo puede medirse aproximadamente aplicando la regla de valencia electrostática de Pauling.

En Li_3NbO_4 este campo es relativamente fuerte, ya que el octaedro de niobato se encuentra en aglomerados. Algunos iones oxígeno están rodeadas por más de un ión Nb^{5+} produciendo un campo fuerte. Sin embargo, este efecto no ocurre en LiNbO_3 .

CAPITULO IV

TECNICA EXPERIMENTAL

IV.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS



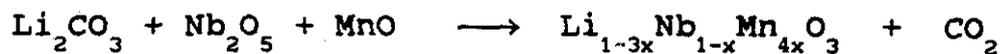
IV.1.a Sintesis.

La mayoría de las medidas descritas en este trabajo se realizaron con muestras en forma de polvo sintetizados por reacción en estado sólido, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Como reactivos iniciales, se usaron Li_2CO_3 (Baker, grado reactivo), Nb_2O_5 (99.9% Aldrich), Ta_2O_5 (99% Ventron), Eu_2O_3 (99.99% Morton Thiokol Inc) y MnO (99.5% Thiokol, Ventron Div.).

Los compuestos se prepararon en la proporción molar adecuada y en una cantidad aproximada de 5g, mezclándolos con acetona en un mortero de ágata, moliendo continuamente hasta la evaporación total de la acetona. Después se colocaron en crisoles de Pt en una mufla eléctrica, Lindberg cuya temperatura se midió y controló dentro de un intervalo de $\pm 10^\circ\text{C}$. Inicialmente se calentaron a $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ durante 4 o 5 horas para desprender el CO_2 del Li_2CO_3 y finalmente entre $900^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$, durante 3 - 10 días dependiendo de la composición de la muestra (1180° muestras conteniendo Nb y 1200° muestras conteniendo Ta).

Las reacciones efectuadas son las siguientes:



Las muestras se enfriaron en aire y el proceso se realizó a presión atmosférica.

Cuando se prepararon las muestras variando la relación Li/Nb y Li/Ta, para evitar pérdida de Li, primero se mezclaron los polvos, se eliminó el CO_2 y posteriormente se presionaron los polvos para formar pastillas. A las pastillas se les cubrió de polvo de igual composición y en esa forma se trataron térmicamente hasta completar la reacción.

IV.1.b Caracterización de las Soluciones Sólidas.

i) Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos.

Para identificar los productos de reacción se empleó la técnica de Difracción de Rayos-X por el método de polvos, el cual se describirá a continuación:

En este método, un haz monocromático de Rayos-X choca con una muestra de polvo, finalmente pulverizada, que idealmente contiene cristales colocados al azar en todas las orientaciones posibles y en la cual también los diferentes planos de la red, se encuentran en todas las orientaciones.

Para cada conjunto de planos, al menos algunos cristales deben estar orientados en el ángulo de Bragg θ y por lo tanto la difracción se lleva a cabo para estos cristales y planos.

Los rayos difractados se pueden detectar, ya sea rodeando la muestra con una película fotográfica (método de Debye-Scherrer y método de Guinier) o por un detector como un contador Geiger, conectado a un graficador.

Para este trabajo, se utilizó un difractómetro Siemens D500 con radiación de $\text{Cu}_{K\alpha}$ y con filtro de Ni, cuyo esquema se muestra en las Figuras IV.1 y IV.2.

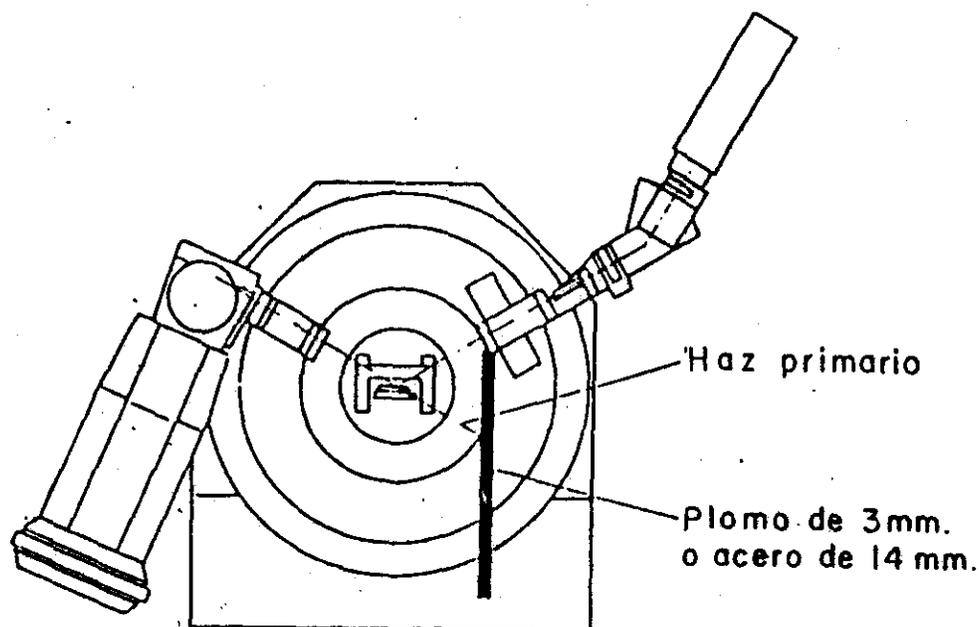


FIG. IV.1. Esquema del Equipo de Difracción de Rayos-X,
Siemens D-500.

La muestra se coloca en una plancha que se mueve con una velocidad angular θ alrededor de un eje común, el detector simultáneamente se mueve alrededor de la muestra con una velocidad de 2θ . Mientras que la condición de Bragg se cumpla, la muestra difracta parte de la radiación y el detector la registra. Este detector transforma los cuantos de Rayos-X en pulsos eléctricos,

los cuales pueden contarse digitalmente o registrarse análogamente en un registro continuo, resultando cuentas pulsadas o un patrón de difracción respectivamente. Normalmente la superficie del espécimen está colocado a la mitad del ángulo entre el rayo incidente y el reflejado (condición 1:2).

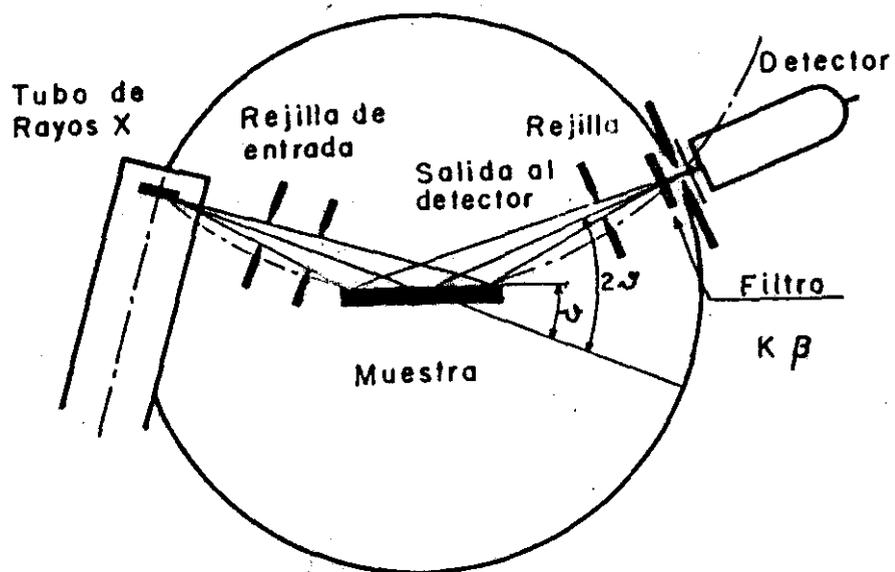


FIG. IV.2. Dirección del haz de Rayos-X en el Difractómetro.

Para evitar la orientación preferente también llamada "textura" la muestra se somete a una rotación y así se elimina una posición simétrica de ésta.

Existe un sistema de colimadores entre el tubo de Rayos-X y muestra, también entre ésta y el detector. Para obtener reflexiones bien definidas se usa un haz monocromático.

Generalmente se utiliza la intensa radiación K_{α} , la cual puede aislarse del espectro por medio de un filtro de radiación K_{β} . Se colocan dos monocromadores, uno entre el tubo de Rayos-X y la muestra (monocromador primario) como se observa en la Figura IV.3, y otro entre la muestra y el detector (monocromador secundario), Figura IV.4.

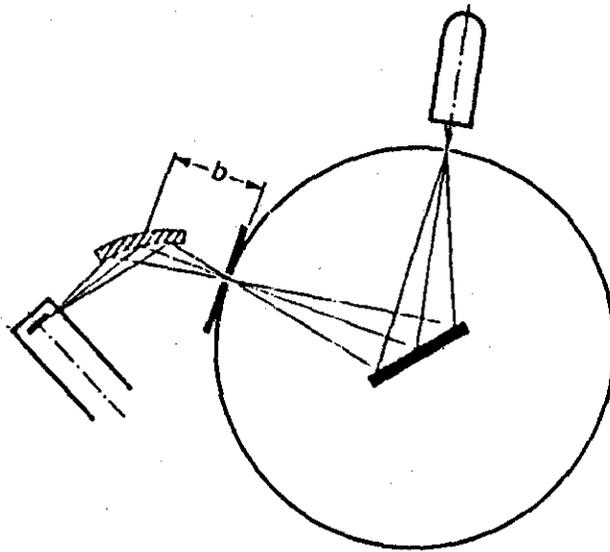


FIG. IV.3. Trayectoria de la Radiación con un Monocromador Primario.

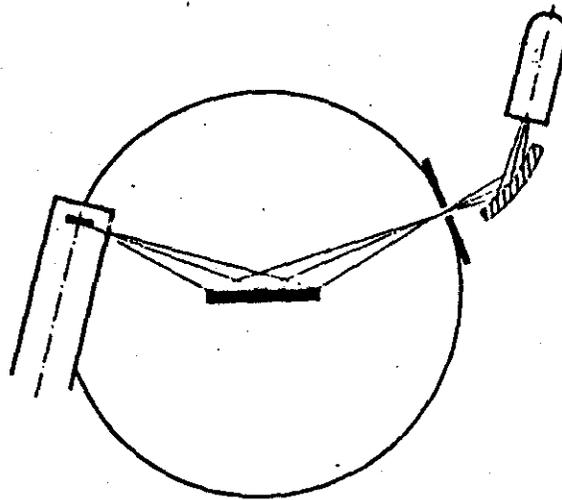


FIG. IV.4. Trayectoria de la Radiación con un Monocromador Secundario.

Las señales producidas, al hacer incidir el haz de rayos convergentes en la muestra, se obtienen en forma de gráficas; cuyos ejes son: 2θ en el eje X e intensidad relativa de la señal en el eje Y. Estas gráficas están constituidas por series de picos o máximos de difracción bien definidos. Además de la gráfica se puede deducir las posiciones e intensidades de estos, ya que cada máximo de difracción tiene un valor de 2θ , con el cual aplicando la Ley de Bragg, se obtiene el correspondiente valor de la distancia interplanar d .

Existen tablas con los valores ya calculados de 2θ y d . El equipo Siemens utilizado en este trabajo los mide automáticamente.

Utilizándolo normalmente, el contador está ajustado para cubrir un intervalo de valores de 2θ a una velocidad angular constante (se acostumbra referirse a 2θ en lugar de θ).

La parte mas útil de un patrón de polvos se encuentra generalmente en el intervalo de 2θ entre 10° y 80° .

Los espectros de difracción de LiNbO_3 y LiTaO_3 se muestran en la Figura IV.5. Como ambos compuestos son isoestructurales, en los espectros sólo se observan unas pequeñas diferencias.

La velocidad de barrido del contador es normalmente $2^\circ 2\theta/\text{min}$ y dependiendo de la velocidad del graficador, se puede obtener una gráfica entre 5 y 30 minutos.

Las intensidades se determinan con las alturas de los picos, usualmente al pico más intenso se le atribuye un valor de 100 y el resto se mide de acuerdo con esta escala.

Para medidas más precisas de espacios interplanares d , se emplea una velocidad de barrido menor (por ejemplo: hasta de $1/10$ o $2\theta \text{ min}^{-1}$) y se agrega un estándar, que tiene que ser un material puro con un patrón de difracción simple y cuyos valores de d sean conocidos con precisión, por ejemplo KCl , NaCl , Al_2O_3 , SiO_2 , etc.

El estándar interno se mezcla con la muestra. El factor de corrección, se obtiene de la discrepancia entre los valores observados y los valores reales de d , del estándar. Entonces este factor se aplica al patrón que va a medir.

Para medidas de intensidades relativas, se pueden cortar los picos y pesarlos; o midiendo las áreas con un planímetro, o usando un contador automático integrado al difractómetro. El equipo utilizado, más moderno, cuenta con computadora integrada y diversos programas para múltiples aplicaciones.

El uso más importante del método de polvos consiste en la identificación cuantitativa de los compuestos o fases cristalinas. Mientras que la mayoría de los métodos químicos proporcionan información acerca de los elementos presentes en la muestra, la difracción de polvos es muy diferente y tal vez el único método que nos dice cuales compuestos cristalinos o fases están presentes, pero no da información acerca de su constitución química.

Pueden medirse con precisión las dos variables de un patrón de polvos, posición de los picos, o sea espacios interplanares d , e intensidad, la cual puede medirse cualitativa y cuantitativamente.

Para la identificación de compuestos cristalinos, se utiliza el "Powder Diffraction File" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA), conocido como el archivo JCPDS, el cual contiene los patrones de polvos de cerca de 35,000 materiales y cada año el archivo crece en un promedio de 2,000 nuevas tarjetas. En sus índices los materiales se clasifican ya sea de acuerdo con sus picos más intensos o de acuerdo con las primeras ocho líneas en orden decreciente de valores de d en el patrón de polvos.

En la Figura IV.6, se muestran las tarjetas de LiNbO_3 y LiTaO_3 del archivero del JCPDS. Cada tarjeta proporciona los valores, en forma decreciente, de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller. Además de los datos de la radiación empleada, parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico y la información bibliográfica. En equipos que cuentan con computadora integrada, la búsqueda se facilita utilizando los programas adecuados. Así es posible identificar un compuesto midiendo su patrón de polvos en menos de 5 minutos.

20-631

d	3.75	2.74	1.72	3.75	LiNbO ₃ Lithium Niobium Oxide	★				
1/1 ₁	100	40	20	100						
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Mono. Dia. Cutoff 1/1 ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 6, 22 (1968)					d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl
Sys. Trigonal S.G. R3c (161) a ₀ 5.1494 b ₀ c ₀ 13.8620 Å α β γ Z 6 Dx 4.627 Ref. Ibid.					3.75	100	012	1.2178	4	312
					2.739	40	104	1.2080	6	128
ca nωβ >2.00 αγ Sign - 2V D mp Color Colorless Ref. Ibid.					2.576	20	110	1.1775	2	0210
					2.311	4	006	1.1652	2	134
The LiNbO ₃ was obtained from CIBA, Rare Metals Division, Summit, New Jersey. Sample recrystallized at NBS by W.S. Brover. It was pulled from a melt and then annealed in oxygen at 1100°C for 10 hours. Impurities 0.001-0.01% each: Ba, Na, Mo.					2.249	10	113	1.1553	2	0012
					2.124	10	202	1.1294	<2	515
SI used as internal standard (a ₀ = 5.4308Å). Isostructural with LiNbO ₃ . To replace 9-187.					1.876	16	024	1.1246	4	226
					1.720	20	116	1.1008	2	042
Plus 21 lines to 7804					1.674	2	217	1.0708	4	2110
					1.638	12	122	1.0615	2	404
Ref. Ibid.					1.615	6	018	1.0539	4	1112
					1.515	10	214	1.0123	2	232
Ref. Ibid.					1.487	10	300	1.0069	4	318
					1.441	2	125	0.9879	2	229
Ref. Ibid.					1.3682	4	208	.9814	4	524
					1.3258	4	1010	.9734	2	410
Ref. Ibid.					1.2872	2	220	.9667	2	0114
					1.2504	4	306	.9523	<2	413
Ref. Ibid.					1.2403	2	223	.9376	2	048
					1.2321	2	131			

Copyright © Joint Committee on Powder Diffraction Standards

FORM 1-3
P

29-836

29-836

d	3.75	2.72	2.58	3.75	(LiTaO ₃)10R Lithium Tantalum Oxide	★				
1/1 ₁	100	40	25	100						
Rad. CuKα ₁ λ 1.540598 Filter Mono. Dia. Cutoff 1/1 ₁ Diffractometer 1° cor. -11.8 Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 25 Sect. 14 (1977)					d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl
Sys. Hexagonal S.G. R3c (161) a ₀ 5.1530(4)b ₀ c ₀ 13.755(2) Å α β γ Z 6 Dx 7.43 Ref. Ibid.					3.745	100	012	1.1463	1	0012
					2.723	40	104	1.1231	3	226
ca nωβ αγ Sign 2V D mp Color Colorless Ref. Ibid.					2.577	25	110	1.1012	1	042
					2.292	4	006	1.0664	2	2110
SI used as internal standard (a ₀ = 5.4308Å). Isostructural with LiNbO ₃ . To replace 9-187.					2.245	3	113	1.0471	2	137,1112
					2.122	14	202	1.0126	2	232
Ref. Ibid.					1.871	16	024	1.0047	2	318,1211
					1.712	20	116	0.9812	2	324
Ref. Ibid.					1.638	14	122	.9740	2	410
					1.604	6	018			
Ref. Ibid.					1.5139	11	214			
					1.4874	6	300			
Ref. Ibid.					1.3621	3	208			
					1.3145	3	119,1010			
Ref. Ibid.					1.2883	3	220			
					1.2481	3	306			
Ref. Ibid.					1.2183	4	312			
					1.2043	4	128			
Ref. Ibid.					1.1710	2	0210			
					1.1648	4	134			

JCPDS 1979

FIG. IV.6. Tarjetas (JPCDS) de LiNbO₃ y LiTaO₃.

ii) Patrones de Polvos de las Soluciones Sólidas.

El patrón de difracción de un compuesto se utiliza para identificar las fases presentes en él.

La solución sólida debe mostrar una sola fase, la del compuesto puro sin sustituir, aunque debido a los cambios en los parámetros de la red, las líneas de difracción tienen una variación en el valor de 2θ .

Cuando la solución sólida sobrepasa el límite de solubilidad, en el patrón de difracción comenzarán a aparecer señales correspondientes a una segunda fase, siendo esto una prueba de que la solución sólida alcanzó este límite de solubilidad, o sea que está "saturada".

Otra utilidad importante de los patrones de difracción es medir los parámetros de la red de los diferentes compuestos que forman la serie de soluciones sólidas, empleando para mayor precisión un estándar interno como se mencionó anteriormente.

En las series de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu_2O_3 y con MnO , se empleó como estándar interno KCl , y como referencia, se seleccionó el pico con $d = 66.38 \text{ \AA}$, (Figura IV.7).

El LiNbO_3 y LiTaO_3 con celda trigonal y hexagonal respectivamente cumplen la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

y con medidas precisas de las posiciones de los máximos de difracción con índices de Miller (300) y (208), se obtienen los valores de los parámetros a y c , de cada compuesto de la serie de soluciones sólidas:

con el valor de (300) $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} \right) = \frac{4}{3} \left(\frac{9}{a^2} \right)$

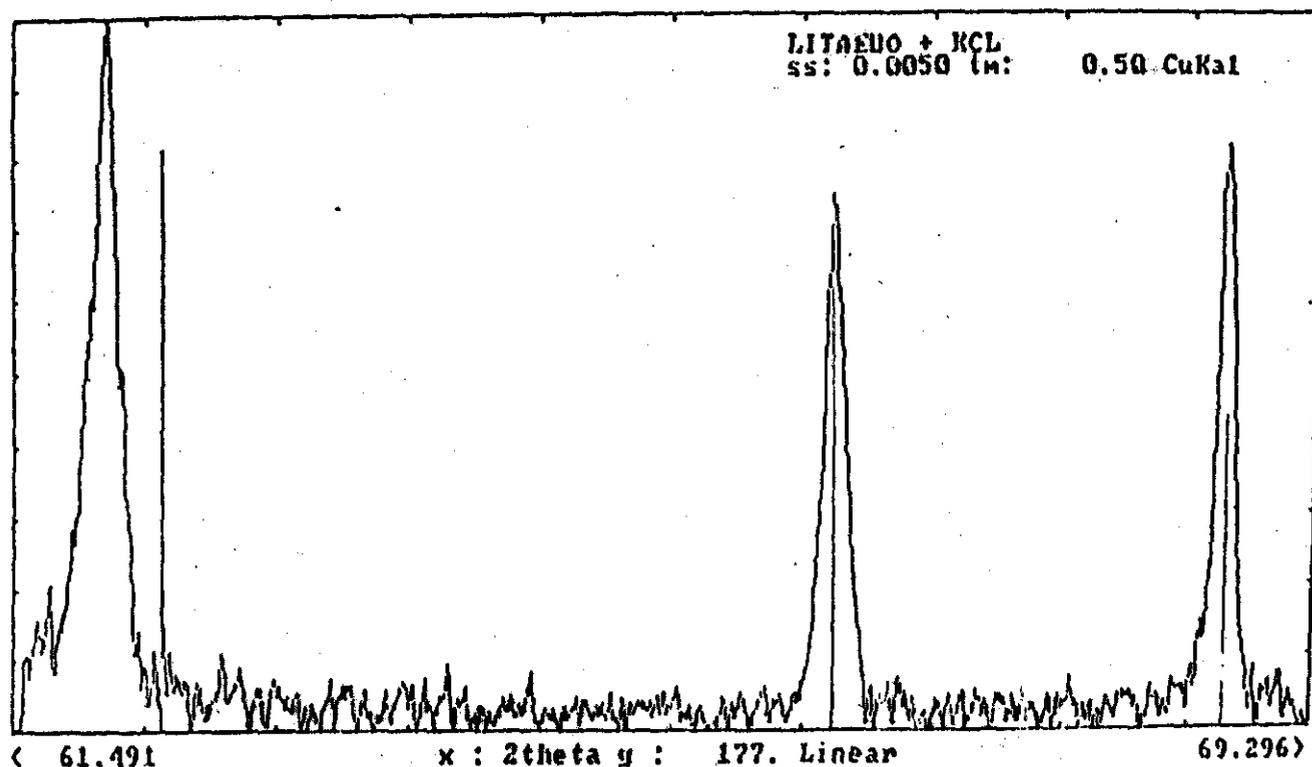
$$a = \sqrt{12d^2}$$

y con el pico (208).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{4}{a^2} \right) + \left(\frac{64}{c^2} \right)$$

$$c = \sqrt{\frac{64}{d^{-2} - 16a^{-2}/3}}$$

Los valores de c y a en función de la concentración del ión huésped proporcionan una idea de los cambios sufridos en la celda.



3-0507 * KCl SYLVITE, SVH
29-0036 * LiTaO3 LITHIUM TANTALUM OXIDE

FIG. IV.7. Espectro de Rayos-X de un Compuesto de la Solución Sólida de $LiTaO_3$ con Eu de los picos 300 y 208, medido a baja velocidad ($0.1^\circ 2\theta / \text{min}$) y utilizando como estándar interno KCl.

iii) Mediciones de Densidad.

Los valores ρ y del volumen de la celda de la serie de compuestos en soluciones sólidas, pueden dar una idea del mecanismo de la formación de ésta. A "grosso modo", si la solución sólida genera sitios intersticiales, la densidad se incrementará en función de la concentración de los cationes huéspedes y si ésta disminuye, se infiere que se están generando vacancias. Por ejemplo; para determinar si el mecanismo de la solución sólida formada al introducir Ca^{2+} en ZrO_2 genera cationes intersticiales o vacancias de aniones, tomando en cuenta ambos mecanismos se calcula la ρ , comparando estos resultados con los valores experimentales de la ρ se ve claramente cual es el mecanismo que sigue la solución sólida.

Los valores experimentales de las densidades se midieron en picnómetros con CCl_4 como líquido de desplazamiento, siguiendo la siguiente técnica:

Se pesa el picnómetro vacío (limpio y seco). La muestra se pulveriza en un mortero de ágata y se coloca en el picnómetro, volviéndose éste a pesar. Se introduce el CCl_4 en el picnómetro hasta llenar el comienzo del esmeril, y se coloca en un desecador conectado a una bomba de vacío, con el fin de extraer el aire atrapado en la superficie de las partículas del polvo. Después se espera a que el picnómetro equilibre su temperatura con la ambiental, se llena el picnómetro de CCl_4 cuidando que éste cubra el canal del tapón y se pesa varias veces. Con estos valores se calcula un promedio. Se obtiene el valor del peso del picnómetro sólo con CCl_4 . Los cálculos se efectúan empleando las siguientes ecuaciones:

$$V_1 = \frac{\text{Masa del Picnómetro con } \text{CCl}_4}{\rho_{\text{CCl}_4}}$$

$$V_2 = \frac{\text{Masa del Picnómetro} - \text{Masa muestra}}{\rho_{\text{CCl}_4}}$$

$$\rho_{\text{exp.}} = \frac{\text{Masa muestra}}{(V_1 - V_2)} = \frac{\text{Masa muestra}}{V_{\text{muestra}}}$$

IV. 2. MEDICION DE LAS PROPIEDADES OPTICAS.

IV.2.a Espectros de Emisión y Excitación.

Las mediciones espectroscópicas se llevaron a cabo en muestras en forma de discos (5mm de diámetro y 0.5mm de espesor), de diferentes composiciones de las series de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} y de LiTaO_3 variando la relación Li/Ta.

Los espectros de emisión y excitación se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer, Modelo 650 - 10S, con una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 W. Este equipo cuenta con sistemas de monocromatización formado por un sistema de lentes condensadores y una rejilla de difracción de forma cóncava colocada antes del paso de la luz sobre la muestra; y otro monocromador, llamado de emisión con su respectivo sistema de lentes condensadoras y rejilla, finalmente se tiene un detector de luz. Para obtener los espectros a temperatura de Nitrógeno líquido se usó un criostato fabricado en el laboratorio, dentro del cual se colocó la muestra, manteniéndose la temperatura de ésta a 80°K. Para el caso de mediciones a 10°K (temperatura de helio líquido) se utilizó un criostato Air Products modelo LRO 04W.

En los sistemas de emisión y excitación, un sistema electromecánico (un motor de pasos) sobre la rejilla de difracción permite un barrido sobre el espectro, dentro de un intervalo de longitud de onda de 220 - 880 nm.

Al fijar la longitud de onda de excitación con el monocromador de excitación; el espectro de emisión se observa mediante un barrido a través del monocromador de emisión. La señal eléctrica del fototubo se procesa con un fotómetro y se presenta como una gráfica, que indica la magnitud relativa de los espectros, sobre esta gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada.

El espectro de excitación se registra de manera similar. La longitud de onda de la línea de emisión se fija en el monocromador de emisión y se realiza un barrido del monocromador de excitación sobre el intervalo de longitudes de onda deseado.

La Figura IV.8, representa el arreglo interno de monocromadores y la óptica y mecánica del espectrofluorímetro.

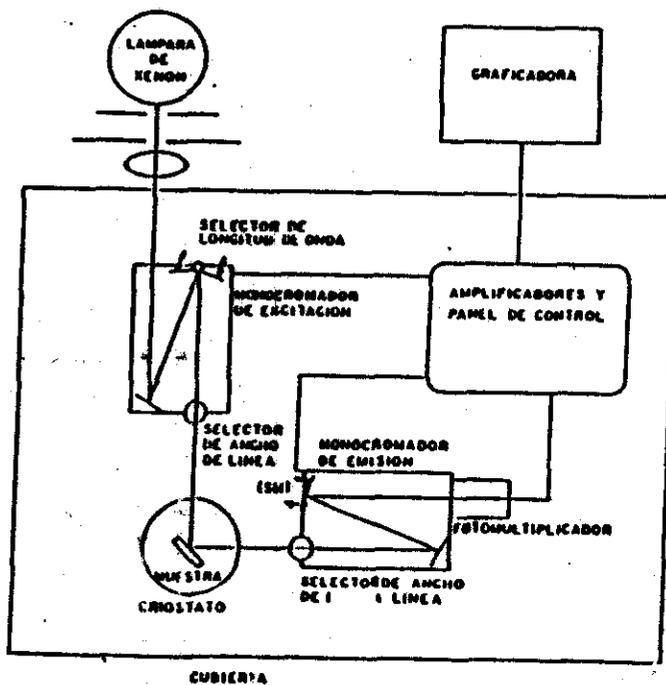


FIG: IV. 8. Esquema del Fluorímetro Utilizado en las Medidas de los Espectros de Emisión y Excitación.

Las segundas derivadas de los espectros de emisión y excitación se obtuvieron con un procesador multiseñal Oriel Modelo 7600.

Todos los espectros de excitación y de emisión se corrigieron por la intensidad de la excitación de la lámpara utilizando un cristal de antraceno y por la respuesta espectral del monocromador de emisión y el equipo de detección.

IV.2.b Determinación de las Vidas Medias de los Estados Excitados.

Los datos de las vidas medias se obtuvieron con un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer Modelo LS-5. El esquema que se muestra en la Figura IV.9, permite describir el principio básico de operación de este sistema.

La luz de excitación proviene de una lámpara de xenón pulsada (10 μ s) de 10w. La luz de esta lámpara es colimada por el espejo M_1 y reflejada por éste a la entrada de un monocromador, que se emplea para seleccionar la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra.

La luz de excitación seleccionada por el monocromador incide sobre la muestra sobre un "divisor de haz" de tal manera que, aunque la mayor parte de la luz pasa a través de éste, para incidir sobre la muestra, después de reflejarse por los espejos M_2 y M_3 una pequeña fracción se refleja por el divisor de haz para emplearse como referencia por el sistema de detección.

Para asegurar que independientemente de la respuesta espectral del fotomultiplicador de referencia, esta señal esté relacionada con la intensidad de la luz con que se está excitando a la muestra, el haz de referencia se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodamina 101) que absorbe en la región de 230 - 630 nm y que fluoresce alrededor de los 650 nm, con una

V. RESULTADOS

V.1. ANALISIS CRISTALOQUIMICO.

V.1.a Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu_2O_3 .

LiNbO_3 y LiTaO_3 forman, con Eu_2O_3 series de soluciones sólidas con un intervalo de solubilidad muy limitado. Esto se debe posiblemente a una mayor magnitud del radio iónico del Eu^{3+} (.95) comparado con el del Nb^{5+} (.64), el del Ta^{5+} (.64) y el del Li^+ (.74).

En los diagramas de fases ternarios presentados en las Figuras V.1 y 2 es posible percibir diferentes compuestos de las soluciones sólidas.

En las Figuras V.3, y V.4 se muestran las variaciones de los parámetros de la red con la concentración de Eu_2O_3 en ambas series de soluciones sólidas. En ambos casos c permanece casi constante mientras que a aumenta con la concentración. Por lo tanto, el volumen de la celda unitaria aumenta con la concentración de Eu_2O_3 .

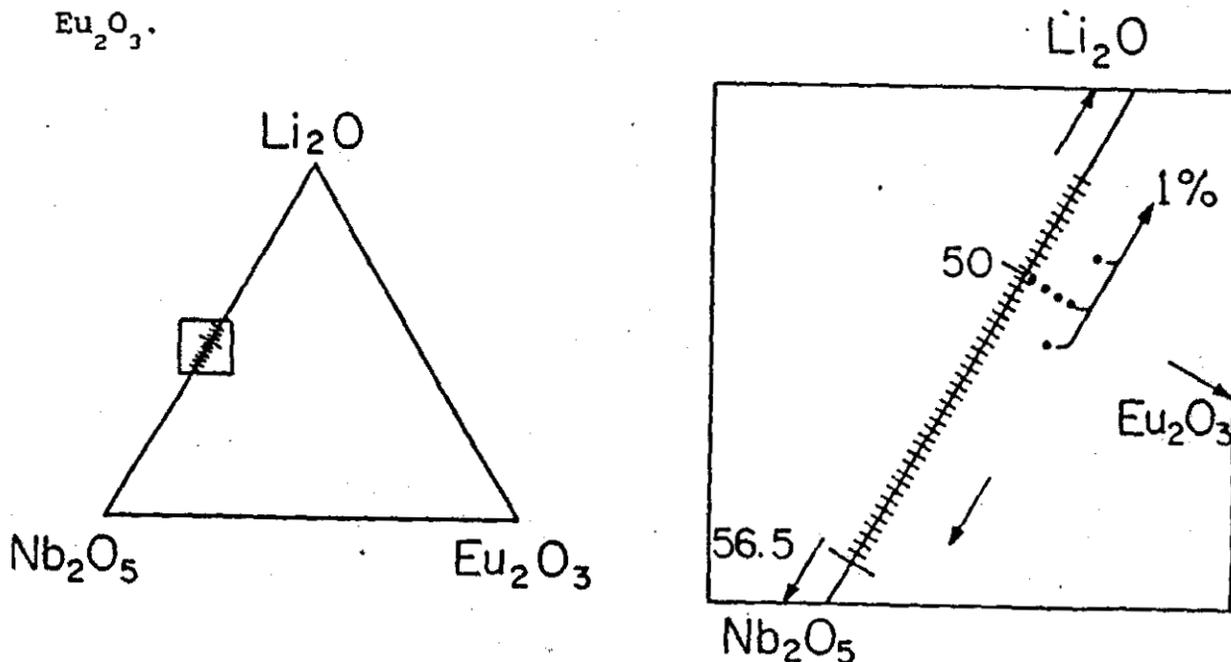


FIG V.1. Soluciones Sólidas en el Sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.

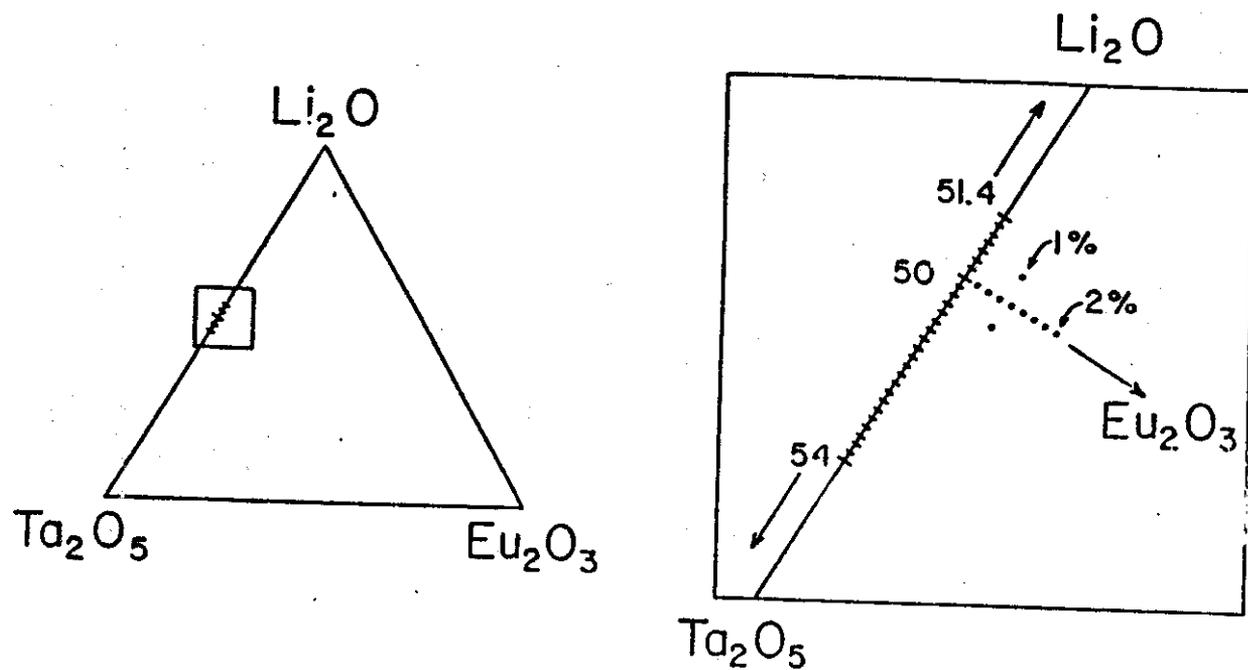


FIG. V.2 Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.

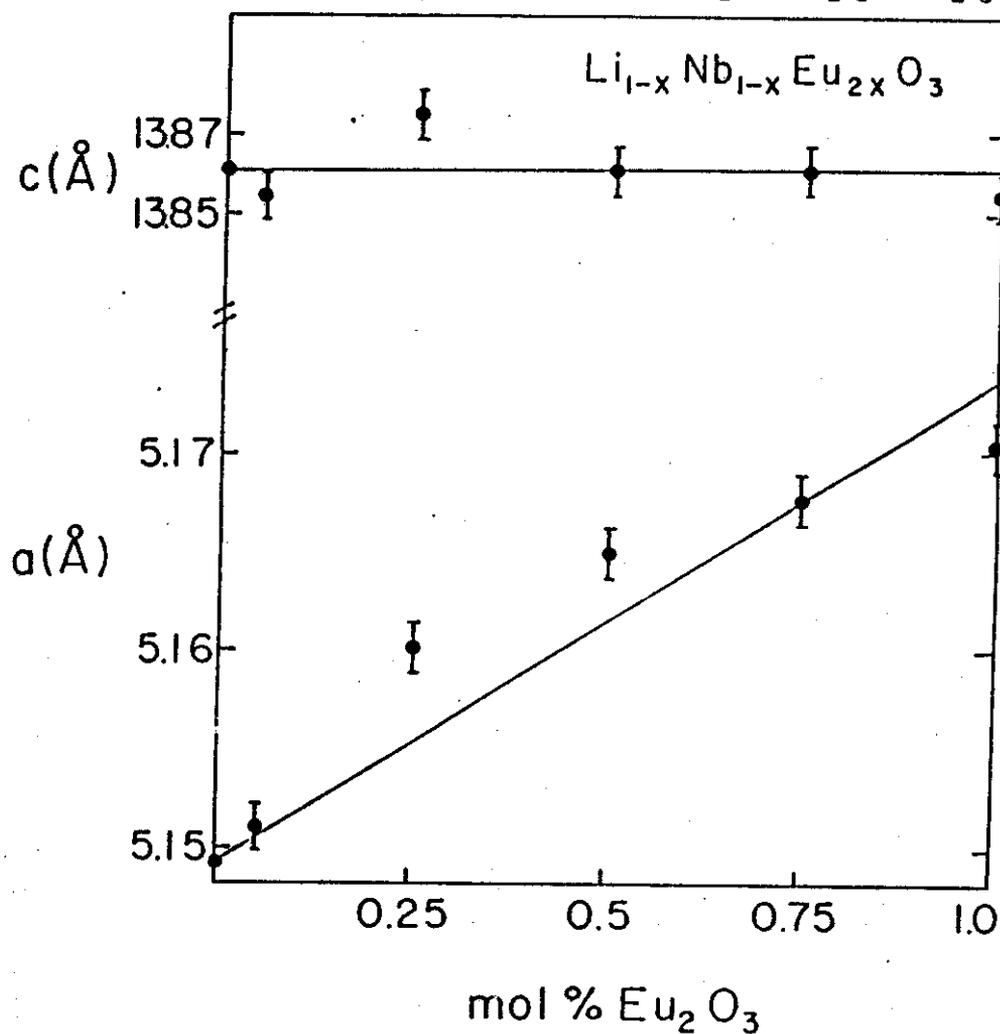


FIG. V.3. Variación de los Parámetros de la Red a y c de las Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ en Función de la Concentración de Eu_2O_3 .

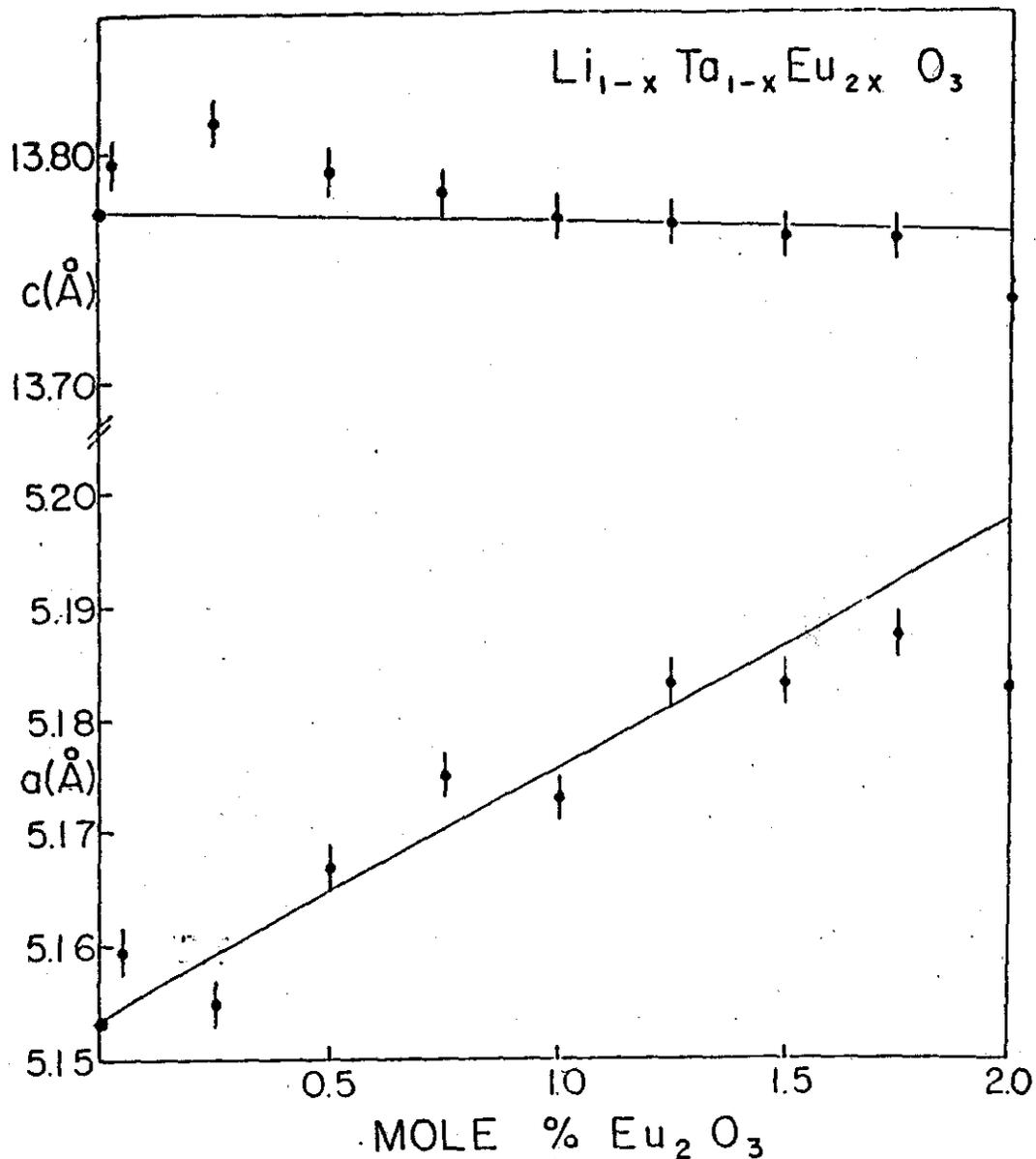
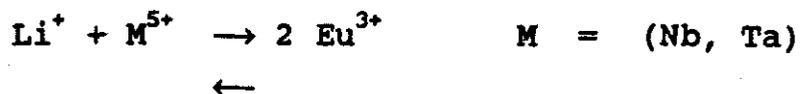


FIG.V.4 Variación de los Parámetros de la Red a y c de las Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ en Función de la Concentración de Eu_2O_3 .

Por los resultados obtenidos de las muestras que se prepararon con diferentes composiciones, se puede inferir que la dirección que sigue la región de solubilidad, dentro del diagrama ternario de fases, es hacia Eu_2O_3 , y esto implica el mecanismo de formación de las soluciones más simple en el cual ocurre una substitución donde el número de cationes permanece constante y existe balance de carga:



Este mecanismo permite proponer la siguiente fórmula para las series de soluciones sólidas:



El límite de solubilidad calculado experimentalmente es:

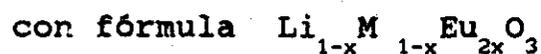
para $\text{M} = \text{Nb}$ $0 < x \leq 0.01$

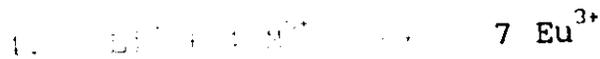
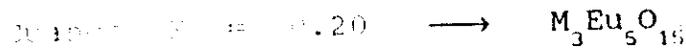
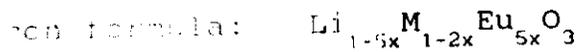
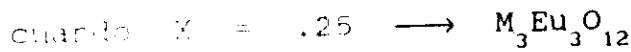
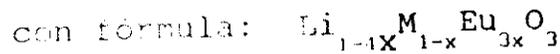
y para $\text{M} = \text{Ta}$ $0 < x \leq 0.02$

En concordancia con los resultados experimentales previos obtenidos para otro tipo de cationes y discutidos en el Capítulo II, el límite de las soluciones de Ta es mayor que en las soluciones de Nb.

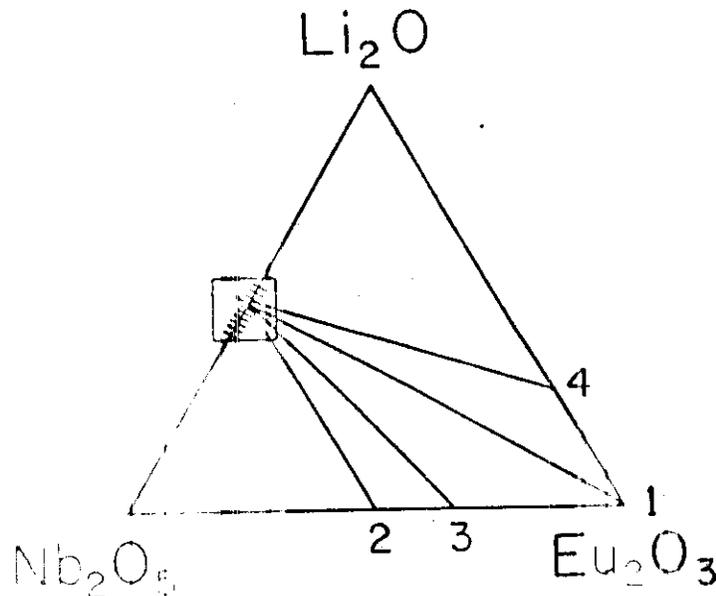
Cuando el valor de x excedió al límite de solubilidad, además de las líneas correspondientes a las estructuras tipo LiNbO_3 o LiTaO_3 , aparecieron, en los patrones de difracción de las muestras, líneas extras que evidenciaban la coexistencia de una fase diferente con fórmula: EuNbO_4 y EuTaO_4 , respectivamente.

Con el fin de obtener una evidencia adicional que pudiera apoyar el mecanismo de formación propuesto, se midieron las variaciones de la densidad con la concentración de Eu^{3+} en muestras con composiciones dentro del intervalo de las soluciones sólidas. En la Figura V.5, se observan los diagramas ternarios de fases de ambos sistemas, con cuatro líneas hipotéticas, cada una supone un mecanismo diferente de substitución para las soluciones sólidas de $\text{LiM}^{5+}\text{O}_3$ con Eu_2O_3 ($\text{M}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$).





Para cada mecanismo, la proporción de Li, M y Eu varía según la fórmula propuesta, por lo tanto varía la masa y la densidad.



En las Figuras V.6 y V.7, se muestran los valores de la densidad calculados según los diferentes mecanismos de sustitución propuestos, así como los valores de densidad de las muestras de las soluciones sólidas medidas experimentalmente. La congruencia observada entre los datos experimentales y los calculados para la densidad según el mecanismo:



en el cual el número total de cationes permanece constante, indica la validez del mecanismo propuesto en el cual los cationes Li^+ y M^{5+} se substituyen por iones de Eu^{3+} .

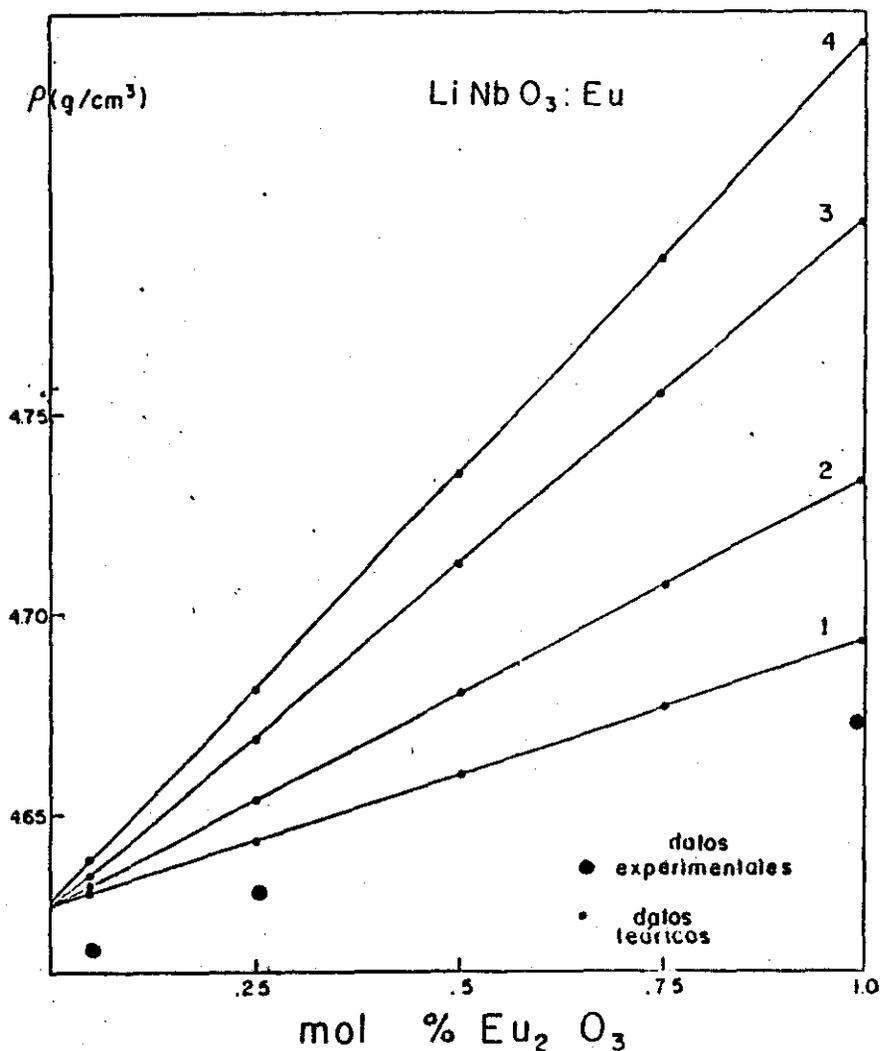


FIG.V.6. Valores de Densidad Calculados Suponiendo Diferentes Mecanismos de Formación de las Soluciones Sólidas de LiNbO_3 con Eu_2O_3 comparados con los valores experimentales.

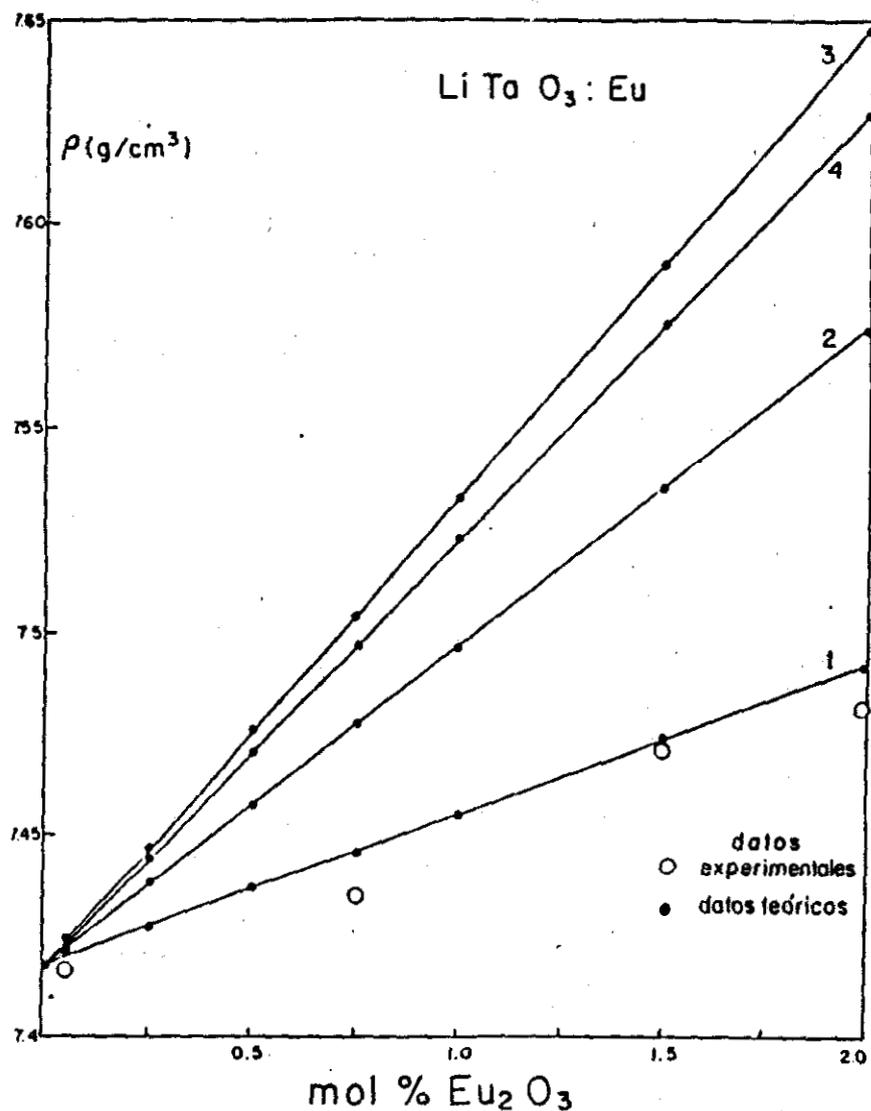


FIG.V.7. Valores de Densidad calculados suponiendo diferentes mecanismos de formación de las soluciones sólidas de LiTaO₃ con Eu₂O₃ comparados con los valores experimentales.

Además de las soluciones sólidas cuya composición está situada en la unión estequiométrica LiNbO₃-Eu₂O₃ y LiTaO₃-Eu₂O₃, existe un área de soluciones sólidas ricas y deficiente de Li, es decir, con una variación en la relación Li/Nb o Li/Ta, como se ve en las Figuras V.1 y V.2. Cabe mencionar, sin embargo, que no se realizó una caracterización de esta área, debido a que su determinación no era importante para los principales objetivos de esta investigación.

V.1.b Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con MnO .

En contraste con los resultados obtenidos con las soluciones sólidas de Eu_2O_3 , las de MnO forman zonas de solubilidad excepcionalmente amplias. Las regiones de solubilidad se muestran en las Figs. V.8 y V.9. Cada región se determinó, preparando compuestos con diferente composición (puntos en los diagramas). En ambas soluciones, los patrones de difracción de rayos X de las series de compuestos dentro de la zona de solubilidad, mostraron cambios muy significativos en las posiciones de las líneas de difracción y por lo tanto en los parámetros de la red. Normalmente estos cambios sólo son apreciables en la parte de mayor valor de 2θ en el patrón de difracción; pero en este caso el cambio fué tan notable que pudo apreciarse aún en líneas con valores pequeños de 2θ (Fig. V.10).

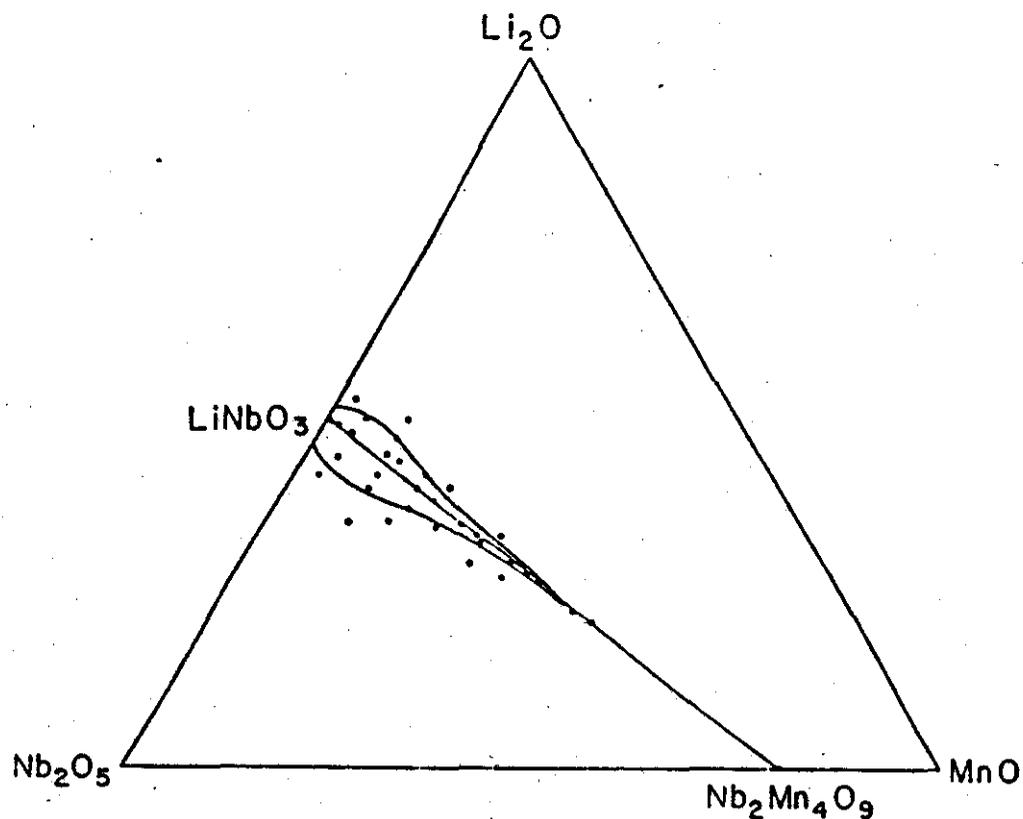


FIG. V.8. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$.

V.1.b Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con MnO .

En contraste con los resultados obtenidos con las soluciones sólidas de Eu_2O_3 , las de MnO forman zonas de solubilidad excepcionalmente amplias. Las regiones de solubilidad se muestran en las Figs. V.8 y V.9. Cada región se determinó, preparando compuestos con diferente composición (puntos en los diagramas). En ambas soluciones, los patrones de difracción de rayos X de las series de compuestos dentro de la zona de solubilidad, mostraron cambios muy significativos en las posiciones de las líneas de difracción y por lo tanto en los parámetros de la red. Normalmente estos cambios sólo son apreciables en la parte de mayor valor de 2θ en el patrón de difracción; pero en este caso el cambio fué tan notable que pudo apreciarse aún en líneas con valores pequeños de 2θ (Fig. V.10).

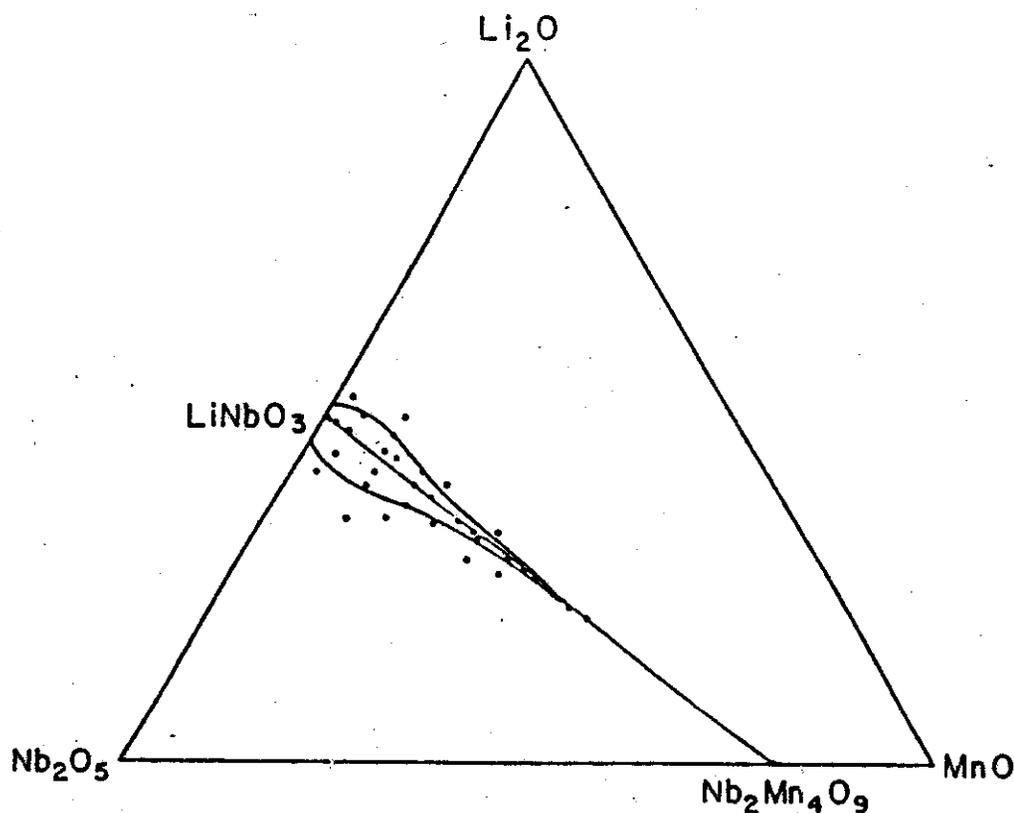


FIG.V.8. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$.

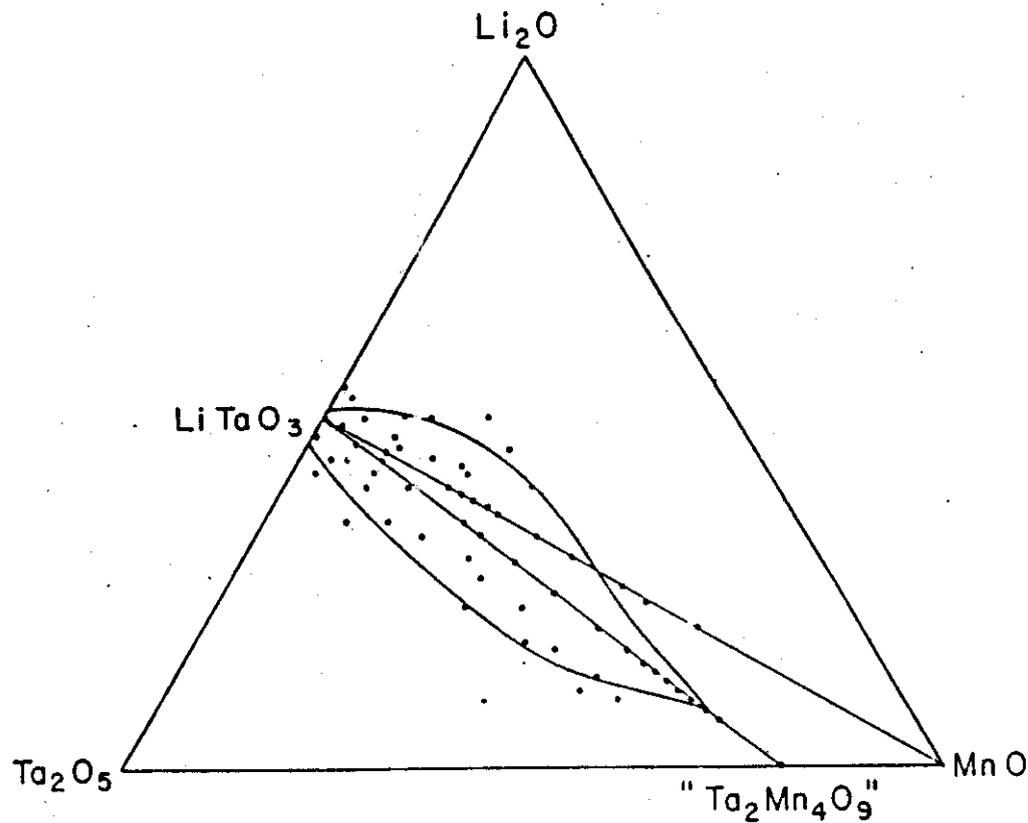


FIG.V.9. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$.

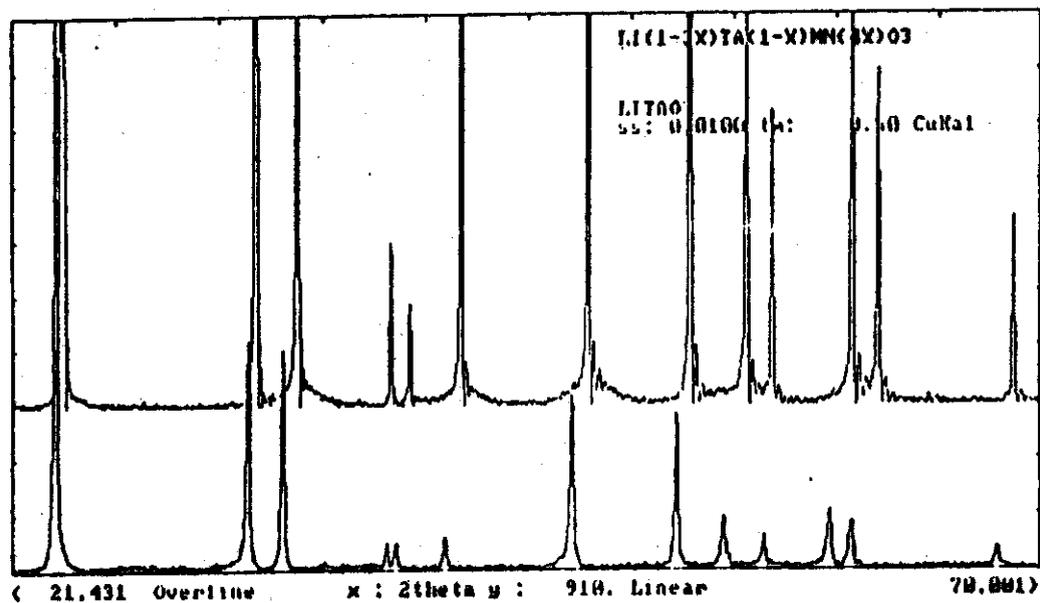


FIG.V.10. Patrón de difracción de un compuesto de la serie de soluciones sólidas formadas con LiTaO_3 y MnO comparado con un patrón de difracción de LiTaO_3

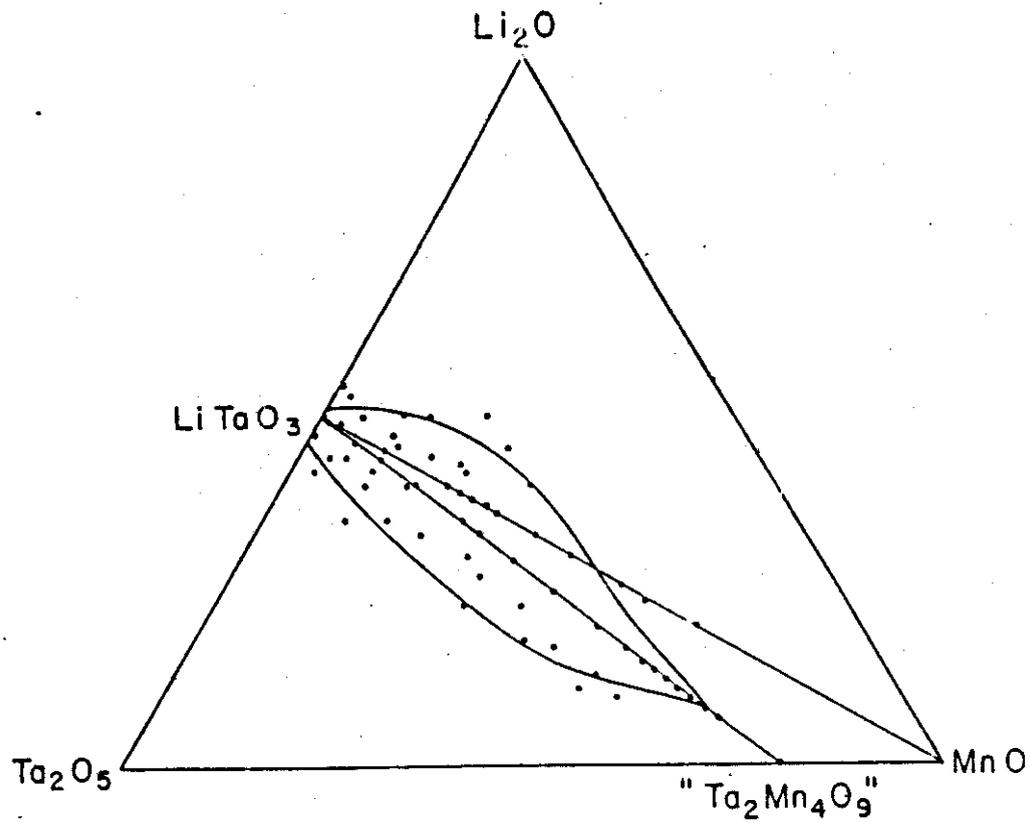


FIG.V.9. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$.

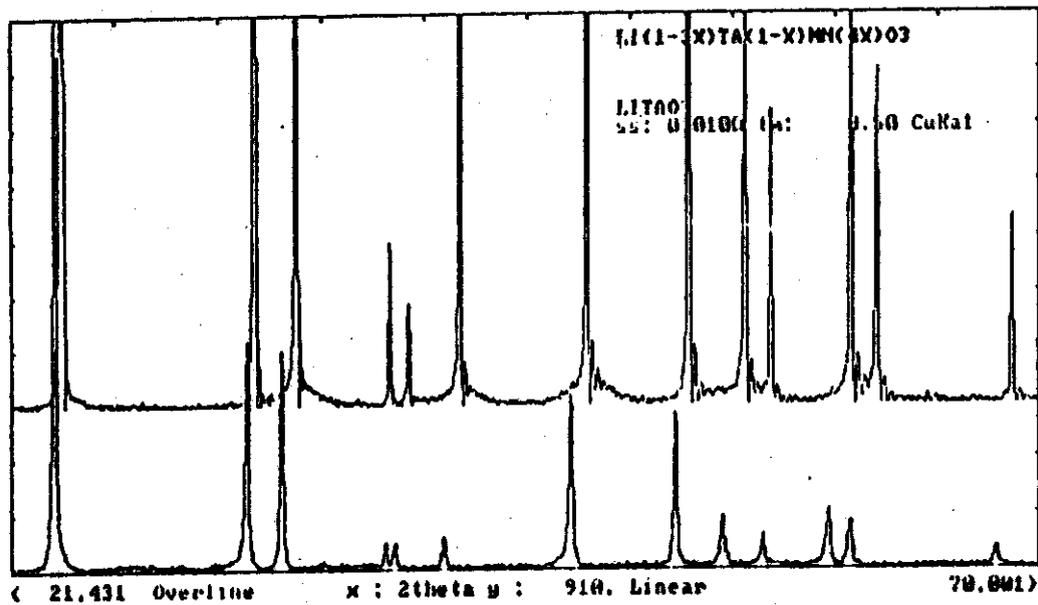
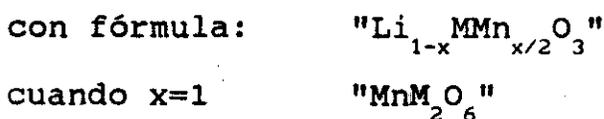
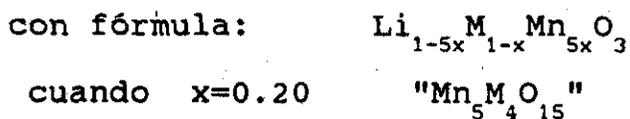
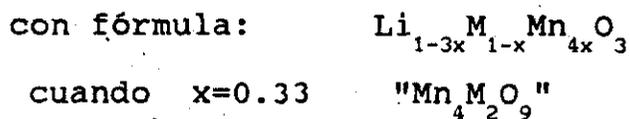
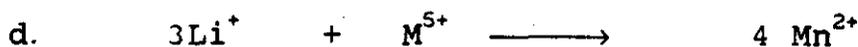
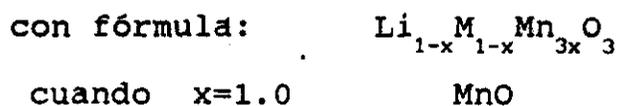
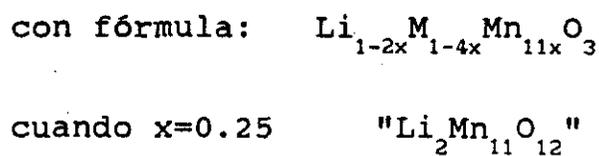
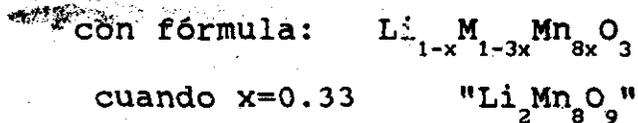
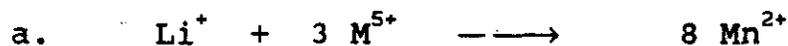


FIG.V.10. Patron de difracción de un compuesto de la serie de soluciones sólidas formadas con LiTaO_3 y MnO comparado con un patron de difracción de LiTaO_3

Para la formación de estas soluciones sólidas se pueden considerar los siguientes mecanismos de reemplazamiento de cationes:



Cada uno de estos mecanismos se representa por una línea hipotética en el diagrama ternario de fases (Fig. V.11).

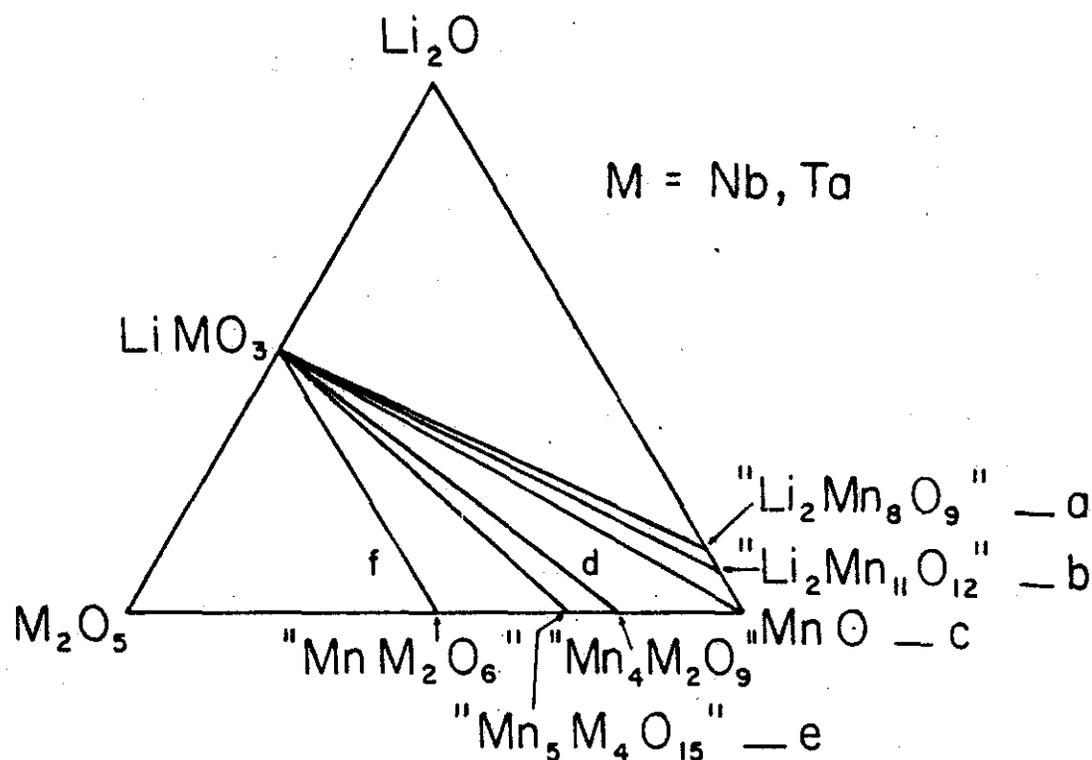


FIG.V.11. Diagrama ternario mostrando las líneas hipotéticas posibles para la formación de las soluciones sólidas.

En base a los resultados experimentales, se observa que en ambos diagramas de fases, las regiones de solubilidad parecen dirigirse hacia "Nb₂Mn₄O₉" y "Ta₂Mn₄O₉" respectivamente. Por lo que se propone el mecanismo de reacción d, en el cual existe balance de carga y el número de cationes permanece constante.

El límite de solubilidad calculado experimentalmente es:

para M = Nb	$0 < x < 0.13$
y para M = Ta	$0 < x < 0.23$

En las figuras V.12 y V.13, se muestran las variaciones de los parámetros de la red con la cantidad en mol % de MnO, de la serie de compuestos de las soluciones sólidas situadas en la línea LiMO₃ - "M₂Mn₄O₉" en el diagrama ternario de fases. En ambos casos, a varía linealmente con la composición, mientras que el cambio en c, el cambio no es lineal.

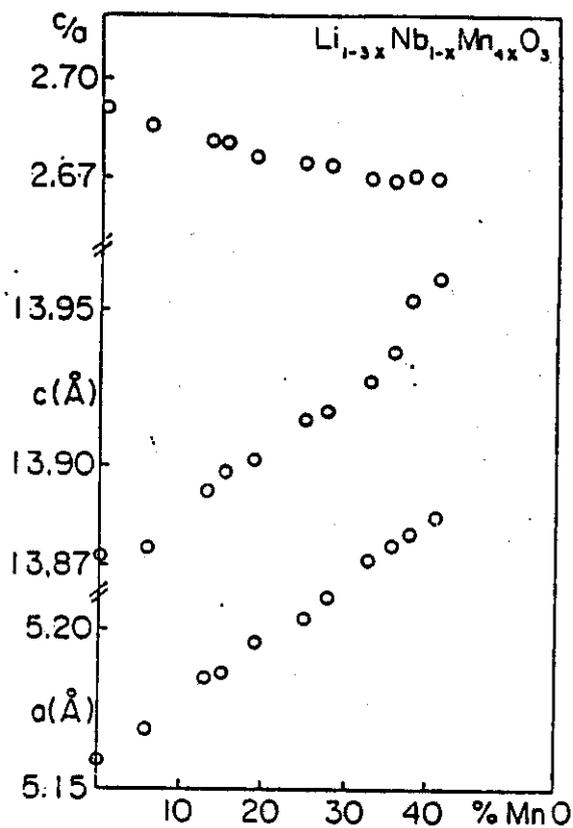


FIG. V.12. Variación de los parámetros de la red a y c de las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ y de la relación c/a en función de la concentración de MnO .

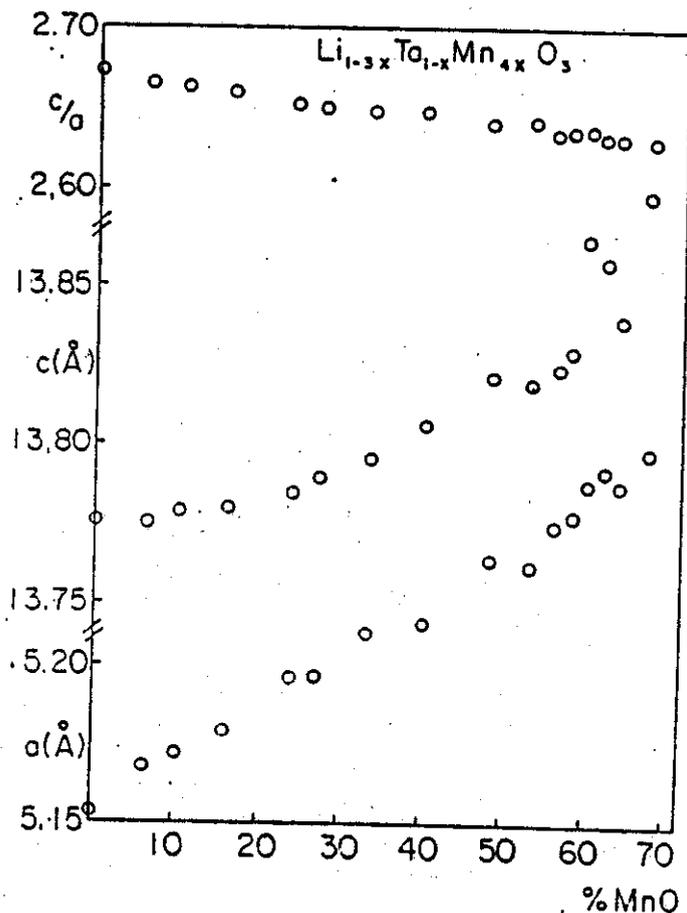


FIG. V.13. Variación de los parámetros de la red a y c de las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ y de la relación c/a en función de la concentración de MnO .

Las figuras V.14 y V.15 presentan los valores de densidad calculados según cada uno de los mecanismos propuestos comparados con los valores de densidad obtenidos experimentalmente.

En el caso de las soluciones sólidas de Eu^{3+} con LiNbO_3 y LiTaO_3 , así como las de Mn^{2+} con LiNbO_3 , los valores experimentales de la densidad, son congruentes, sin lugar a dudas, con los valores calculados según el mecanismo propuesto. Sin embargo, en las soluciones sólidas de Mn^{2+} con LiTaO_3 , las líneas correspondientes a los mecanismos d y f son semejantes y los valores experimentales de las densidades podrían asociarse a cualquiera de estos dos mecanismos. No obstante, el factor determinante, en este caso, es la forma de la zona de solubilidad en el diagrama ternario que, como ya se mencionó, apunta hacia " $\text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ", y esto apoya la suposición de que el mecanismo d parece ser el correcto.

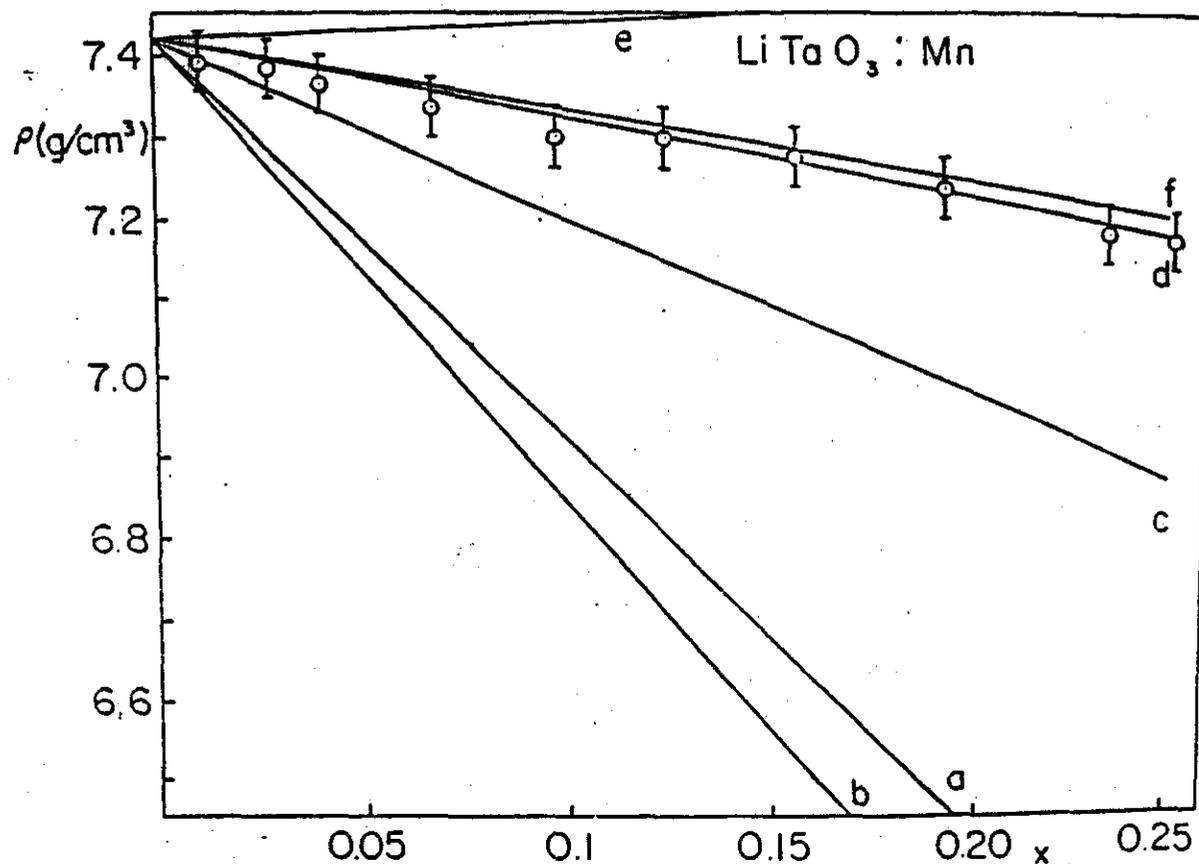


FIG. V.14. Valores de densidad calculados suponiendo diferentes mecanismos de reacción para la formación de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con MnO comparados con los valores experimentales.

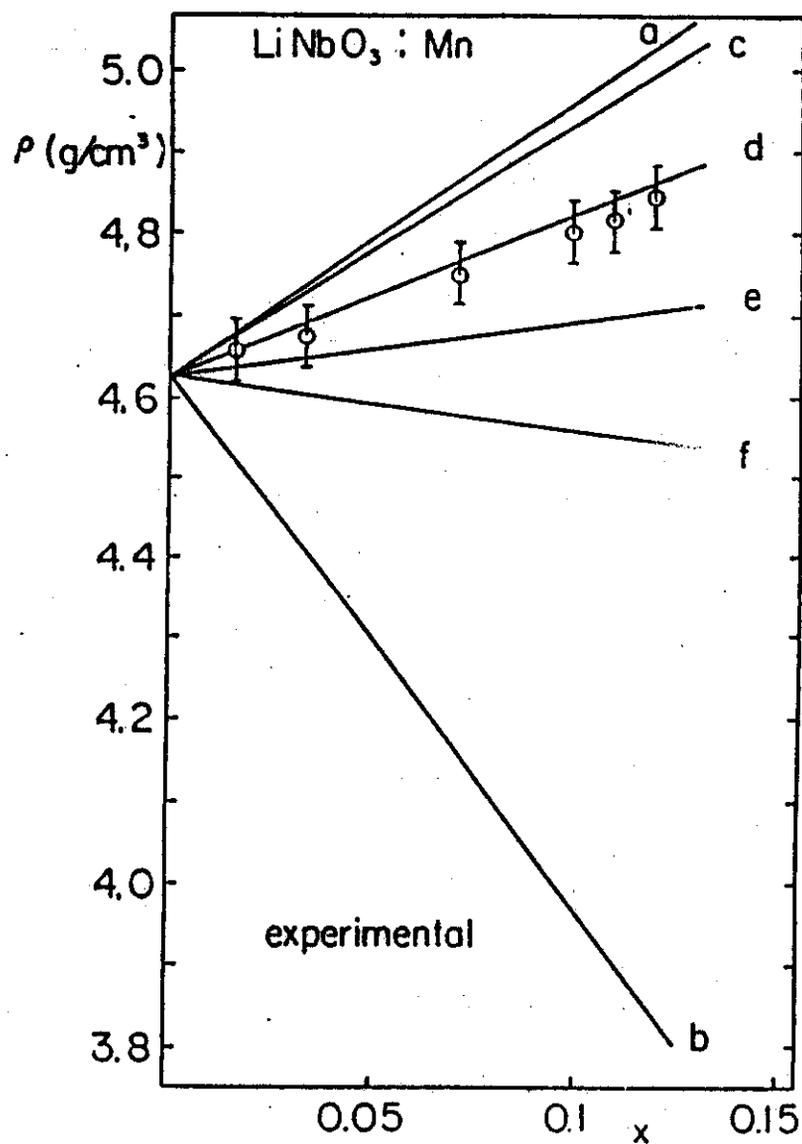


FIG.V.15. Valores de densidad calculados suponiendo diferentes mecanismos de reacción para la formación de las soluciones sólidas de LiNbO₃ con MnO comparados con los valores experimentales.

V.2. DATOS OPTICOS

V.2.a LiNbO₃ y LiTaO₃.

Para analizar apropiadamente las propiedades ópticas de las soluciones sólidas de LiNbO₃ y LiTaO₃ con Eu³⁺, es necesario contar primero con un conocimiento de las propiedades luminiscentes de los compuestos "puros" de LiNbO₃ y LiTaO₃.

En el caso del LiNbO₃, varios autores entre ellos Krol et al¹³ estudiaron las propiedades ópticas de este compuesto en estado "puro". Los resultados reportados mostraron que el comportamiento luminiscente de LiNbO₃ es muy sensible a los cambios que provoca en su composición la variación de la relación Li/Nb. Los estudios realizados por estos autores fueron utilizando monocristales de LiNbO₃ y muestras en forma de polvos, preparados con exceso de Li o de Nb, con el fin de variar la relación Li/Nb.

En la muestra con exceso de Li el espectro de emisión a 5 K (Fig V.16) consiste de una banda ancha centrada cerca de los 440nm. La posición y forma de la banda son independientes de la longitud de onda seleccionada dentro de la banda de excitación correspondiente. El espectro de excitación consiste de una sola banda con un máximo situado aproximadamente en 260nm. La intensidad de la emisión decrece cuando la temperatura se aumenta en el intervalo de 5 a 25 °K y se elimina totalmente a temperatura ambiente.

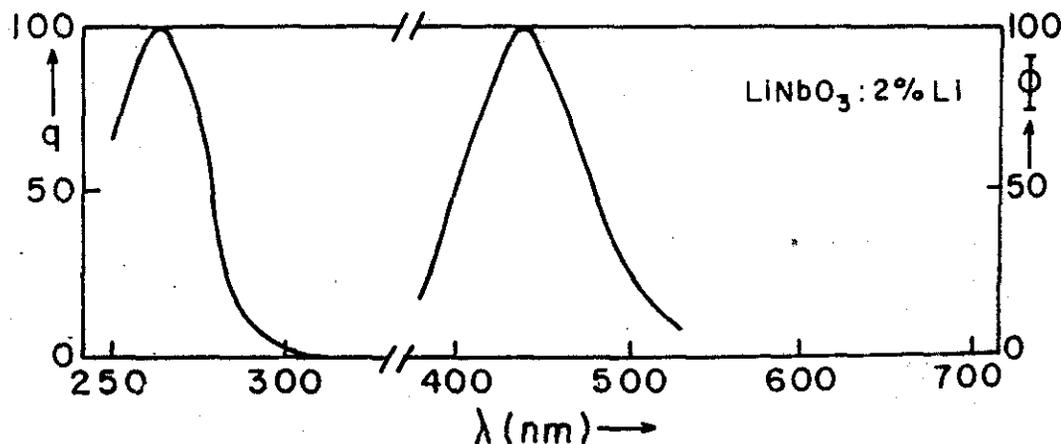


FIG.V.16. Espectros de Emisión y Excitación medidos a 5^o K de LiNbO₃:2% Li. $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$. y $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$. (Ref. 13).

En la figura V.17 se presenta el espectro de emisión y de excitación del polvo preparado con exceso de Nb. La intensidad de la luminiscencia es menor a la obtenida en la muestra preparada con exceso de Li. Tanto el espectro de emisión como el de excitación esta formado por dos bandas. Las bandas de menor longitud de onda son de la misma naturaleza que las que se encontraron en la muestra con exceso de Li. La otra banda de emisión se sitúa a 520nm y su espectro de excitación tiene un máximo aproximadamente a 305nm. La intensidad de esta emisión también disminuye al aumentar la temperatura.

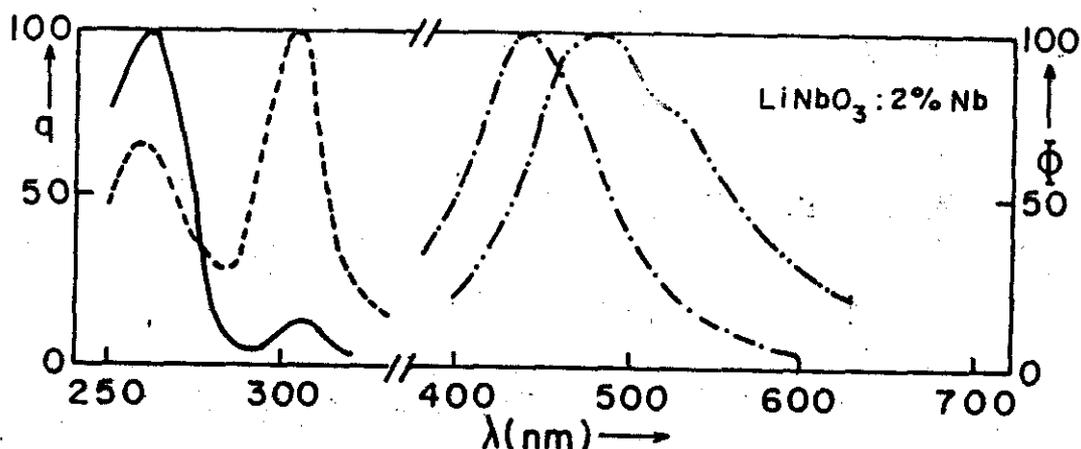


FIG.V.17. Espectros de Emisión y Excitación de $\text{LiNbO}_3: 2\% \text{ Nb}$, medidos a 5° K . Espectro de Emisión - - - - , $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$; - - - - - , $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$. Espectro de Excitación ————, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$; ······, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$. (Ref. 13)

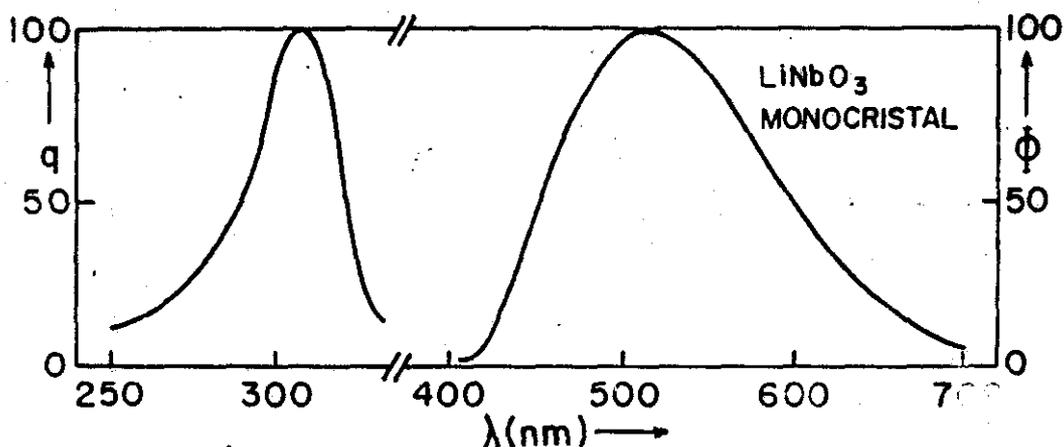


FIG.V.18. Espectro de Emisión y Excitación de un monocristal de LiNbO_3 , medido a 5° K . Para el Espectro de Emisión $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$; para el Espectro de Excitación $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$.

(Ref. 13)

Los resultados obtenidos con el monocristal de LiNbO_3 se presentan en la figura V.18. Sólo se encontró una banda de emisión situada a 520 nm y una banda de excitación aproximadamente a 305 nm.

Las principales conclusiones de este estudio realizado por Krol et al son : La banda situada a 440 nm se atribuye a la emisión intrínseca del grupo niobato. Considerando que sólo existe un sitio cristalográfico para el ión Nb^{5+} en la red de LiNbO_3 , estos autores atribuyeron la banda a 520nm a una emisión de los grupos niobatos, que por la presencia de los defectos introducidos en la red por la deficiencia de litio, sufrieron una perturbación. Por lo que existe un segundo tipo de iones Nb^{5+} que ocupan el sitio de los iones Li de la red de LiNbO_3 y que se les denominan defectos antisitios. Por último, la luminiscencia de LiNbO_3 es muy sensible a las desviaciones de la estequiometría.

Debido a que no se había realizado un estudio semejante sobre la luminiscencia intrínseca de LiTaO_3 y dada la importancia de analizarla, para entender apropiadamente las propiedades ópticas de $\text{LiTaO}_3:\text{Eu}^{3+}$, en este trabajo se realizó este estudio y los resultados obtenidos se describen a continuación.

Para el estudio de las propiedades luminiscentes de LiTaO_3 se utilizaron monocristales de LiTaO_3 y muestras en forma de polvos preparados con exceso de litio o de tántalo.

En la Figura V.19 se presenta el espectro de emisión de la muestra estequiométrica de LiTaO_3 en polvo (muestra A). Este espectro se obtuvo a 10°K bajo una longitud de onda de excitación de 280 nm . Está formado por una banda ancha centrada alrededor de los 430nm.

En el encuadro de la misma Figura se puede ver el espectro de excitación correspondiente a esta emisión, que está formado por un máximo bien definido en 280nm aproximadamente con dos bandas anchas a los lados de este máximo.

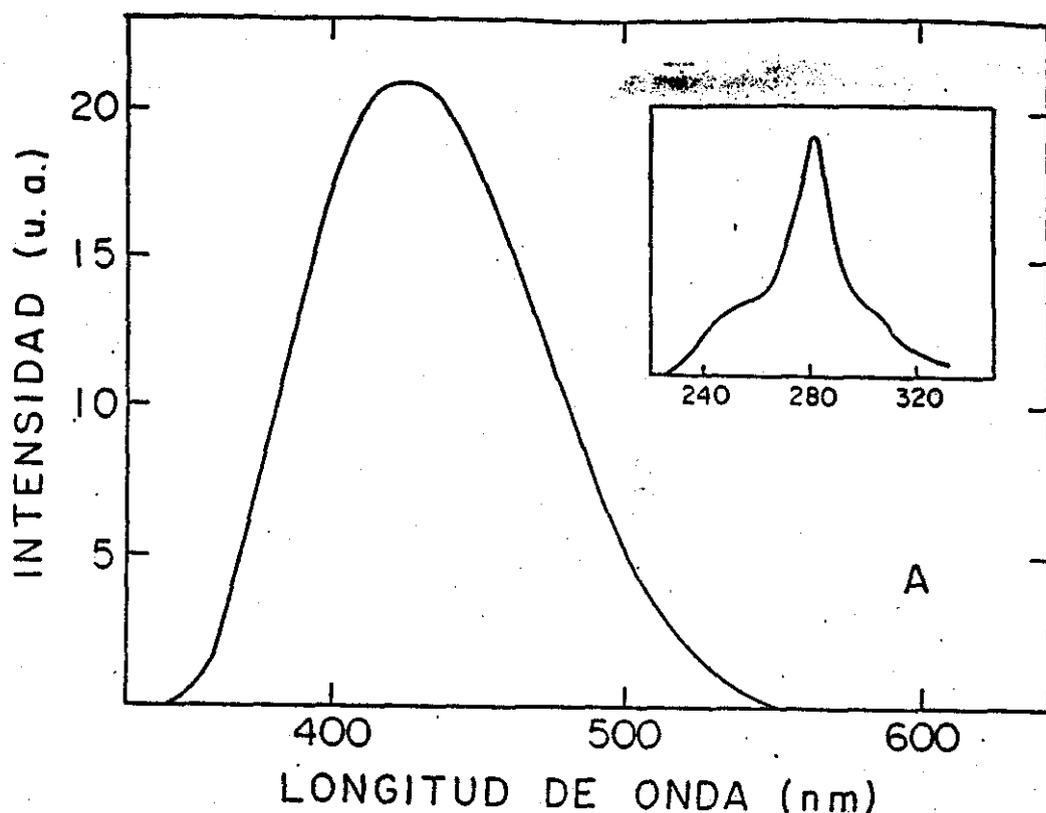


FIG. V. 19. Espectro de Emisión a 10°K en una Muestra Pura de LiTaO_3 Preparada en la Composición Estequiométrica. En el encuadro se Muestra el Espectro de Excitación Correspondiente a la Banda Situada a 430 nm.

La muestra B se preparó con un exceso de 1% en mol de Ta_2O_5 y su espectro de fluorescencia se ilustra en la Figura V.20. Este espectro consiste de una banda ancha y la forma de los extremos depende sensiblemente de la longitud de onda seleccionada para efectuar la excitación. Debido a la forma de la banda se llegó a la conclusión de que ésta se componía realmente de dos bandas traslapadas. Por lo que se empleó un programa de computo para descomponer el espectro de emisión en bandas Gaussianas, determinadas por la forma del contorno de la banda ancha. La posición de los picos, intensidades y anchos de las bandas se cambio hasta que los valores seleccionados reproducían las curvas cuya superposición reproducía el espectro obtenido experimentalmente. Se encontraron dos bandas con posiciones en 430 ± 3 nm y 530 ± 5 nm y anchos (a la mitad de las mismas) de 0.74 y 0.70 eV, respectivamente.

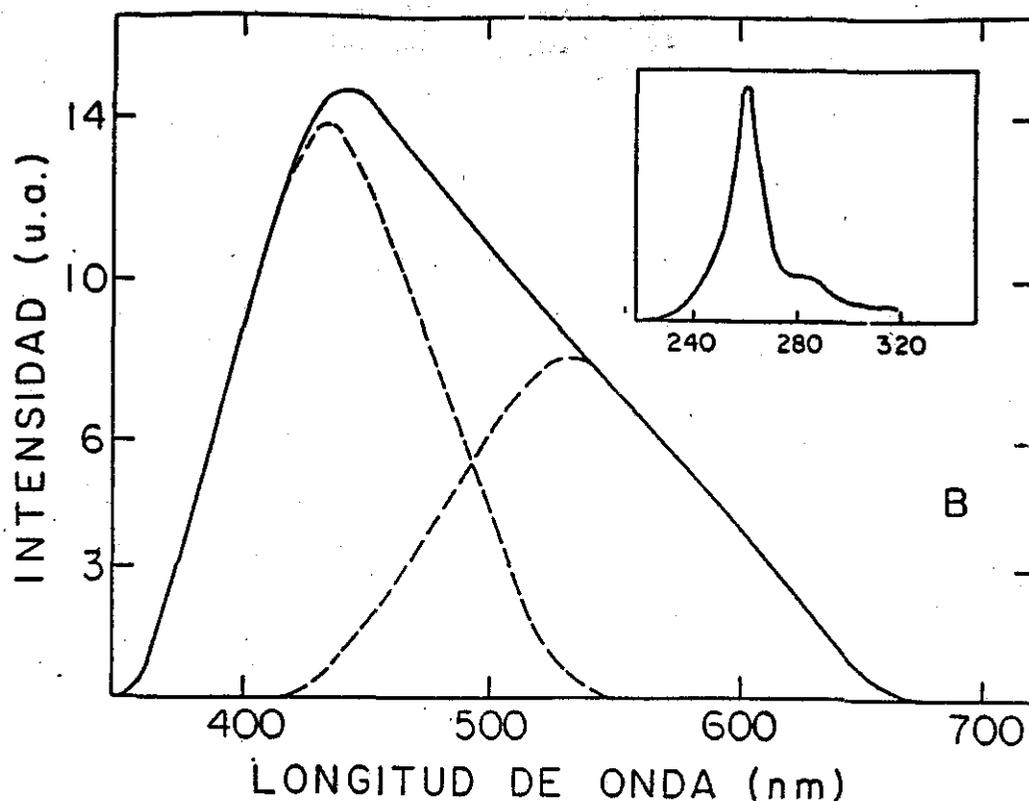


FIG.V.20. Espectro de Emisión a 10°K Bajo una Excitación de 260 nm de un Polvo (B), el Cual fue Preparado con un Exceso de 1% en Mol en Exceso de Ta_2O_5 .

La Banda Ancha de Emisión Consiste en Dos Bandas Superpuestas con Máximos a ~ 430 y 530 nm .

El Inserto Muestra el Espectro de Excitación Correspondiente a la Banda de Emisión Situada a 530 nm .

La banda de emisión en 430nm y su correspondiente espectro de excitación son los mismos que se observaron en la muestra A. En el encuadro de la Figura V.20 se muestra el espectro de excitación de la banda centrada en 530 nm en la muestra B, el cual debido al fuerte traslape de las bandas a 430 y 530nm , se obtuvo fijando la emisión en la longitud de onda de uno de los extremos de la banda ancha de emisión ($\sim 600\text{nm}$). Las intensidades de las bandas de emisión centradas a 430 y 530 nm , decrecen fuertemente al aumentar la temperatura de la muestra de 10 a 90°K .

Así mismo, se observó que estas dos bandas desaparecen totalmente a 260 y 220°K respectivamente.

En la Figura V.21 presenta el espectro de emisión medido a 10K de la muestra C, preparada con un exceso de Li_2CO_3 (1%), en función de diferentes longitudes de onda de excitación. De las dos bandas detectadas en este espectro, la segunda centrada en 430nm y su correspondiente espectro de excitación son las mismas que se observaron en el espectro de emisión de la muestra A. La otra banda de emisión está situada en 350 nm y su espectro de excitación, con un máximo en 230nm, se muestra en el encuadro de la Figura V.21. Estas bandas luminiscentes desaparecen completamente a temperaturas cercanas a los 70°K.

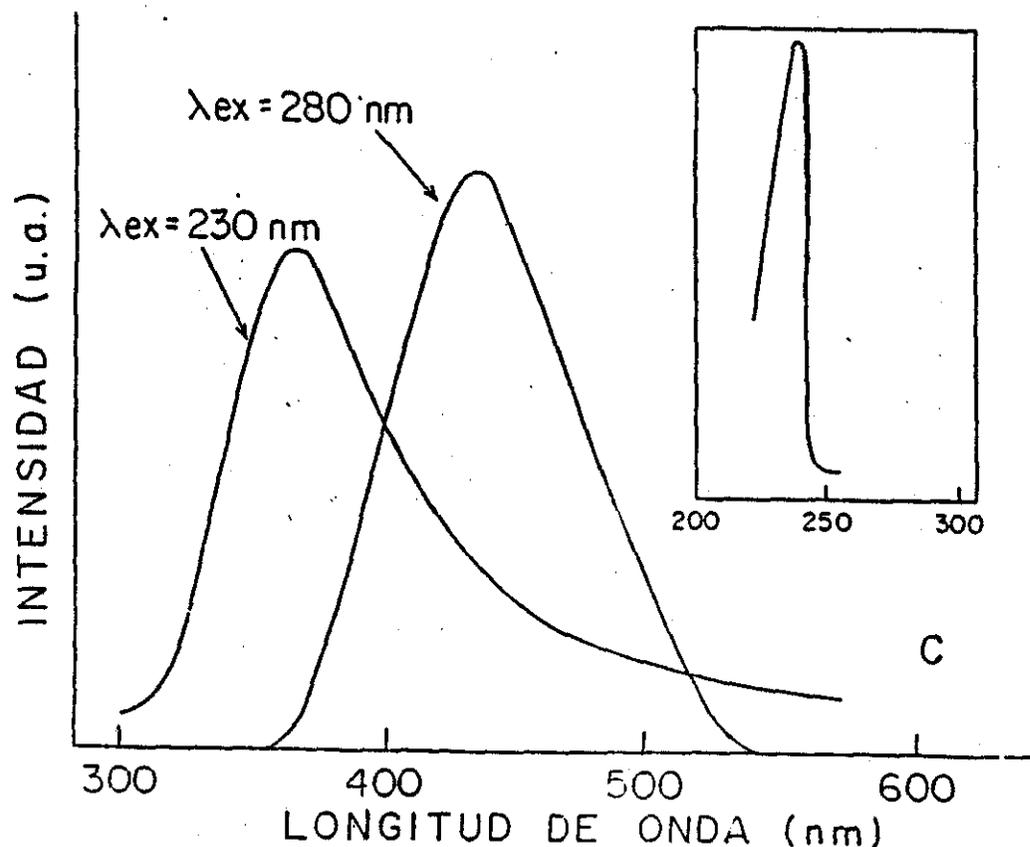


FIG.V.21. Espectro de Emisión a 10°K de una Muestra Sintetizada con 1% en Mol en Exceso de Li_2CO_3 , Bajo Dos Diferentes Longitudes de Onda de Excitación. El encuadro muestra el Espectro de Excitación Asociado con la Banda de Emisión a 350 nm.

En la Figura V.22, se presentan los resultados obtenidos para un monocristal de LiTaO_3 . Se encontró que los espectros de emisión y excitación son muy similares a los descritos para la muestra B. El cristal que se empleó fue el mismo que usaron Sinclair y West¹¹ en un estudio relacionado con las propiedades eléctricas de LiTaO_3 . A partir de sus datos ferroeléctricos experimentales, estos autores concluyen que la composición del cristal único corresponde a una composición no estequiométrica, rica en Ta_2O_5 con fórmula $\text{Li}_{0.95}\text{Ta}_{1.01}\text{O}_3$.

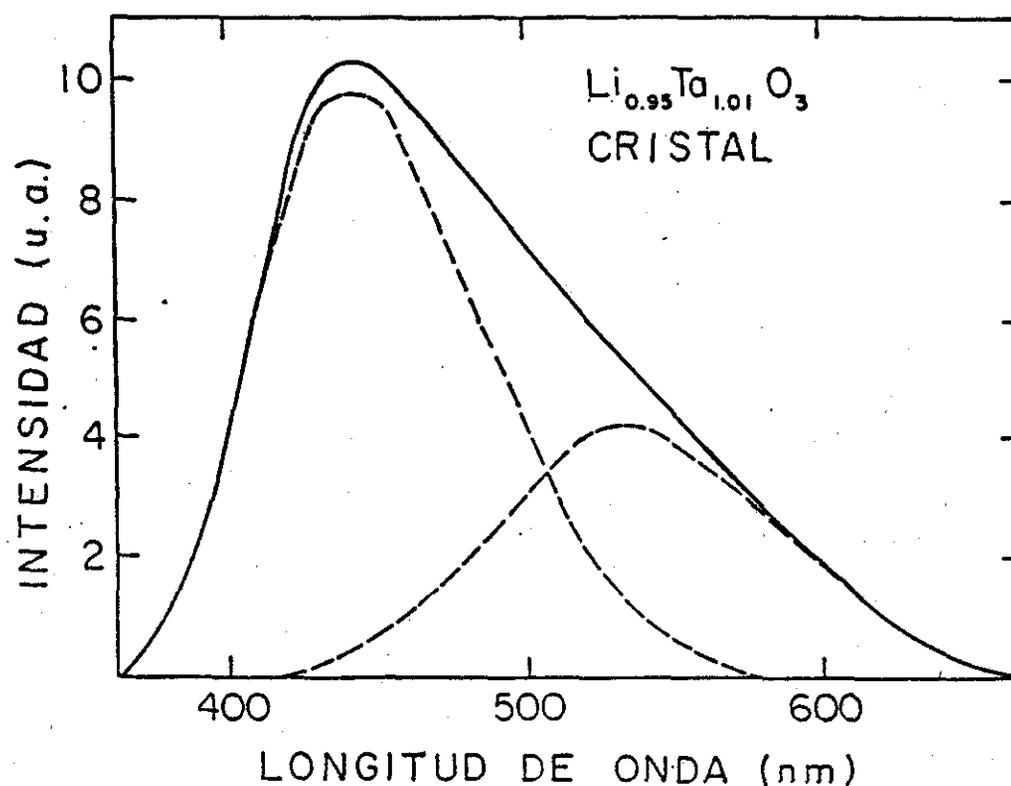


FIG.V.22. Espectro de Emisión a 10° K de un Cristal Único de $\text{Li}_{0.95}\text{Ta}_{1.01}\text{O}_3$, Bajo 260 nm de Excitación. Las Bandas Situadas a 430 y 530 nm son las Mismas que las Obtenidas en el Espectro de Emisión de la Muestra B.

Se puede concluir que existen al menos tres clases de especies luminiscentes en LiTaO_3 , atribuidas a las bandas de emisión centradas en 360, 430 y 530 nm. La banda centrada en 430 nm, con su correspondiente banda de excitación, se pueden atribuir a la emisión intrínseca del grupo tantalato. Mientras que la banda centrada cerca de los 530 nm, se debe a un segundo tipo grupo tantalato, que debido al exceso de Ta, ocupa los lugares del Li. En cuanto a la banda de emisión situada en 360 nm, observada en las muestras preparadas con exceso de Li, esta asociada con un grupo tantalato perturbado por la proximidad de un aglomerado de Li. Mientras que en el caso de LiNbO_3 , no se ha reportado este efecto. Para explicar este hecho, Zriouil et al.⁵⁷ sugieren que los aglomerados de Li en la red de LiNbO_3 no son estables debido a que la carga del Nb en LiNbO_3 es mayor que la del Ta en LiTaO_3 .

V.2.b Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$

La luminiscencia, asociada con el Eu^{3+} de una serie de compuestos de estas soluciones sólidas es extremadamente intensa y aumenta con la concentración de Eu^{3+} . Como un ejemplo, en la Figura V.23 se muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente de la fase $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ bajo diferentes longitudes de onda de excitación: a) 270 nm, b) 330 nm, c) 399 nm.

Las líneas más intensas se localizan en la región del rojo del espectro electromagnético originadas por las transiciones desde el nivel $^5\text{D}_0$. Se pueden apreciar cuatro grupos de emisiones correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, además de un pico intenso correspondiente a la transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

Cuando la temperatura de la muestra disminuye a 80°K (Figura V.24) la intensidad de la emisión del Eu^{3+} aumenta ligeramente y los picos se estrechan. Además aparece una banda ancha en ~ 460 nm

en el espectro de emisión bajo la excitación UV. Esta emisión se destruye fuertemente a temperatura ambiente y parece ser la misma que reportan Krol et al.¹³ en polvos estequiométricos de LiNbO_3 . Se atribuye por tanto a una emisión intrínseca de los grupos niobatos.

En la parte b de la Figura V.24 se puede ver el espectro de emisión, también a 80°K , de una muestra no estequiométrica, (deficiente en Li), en el cual aparece la banda de emisión "intrínseca" de los niobatos, desplazada respecto a la banda del compuesto estequiométrico, como también se reporta en la Ref. 13.

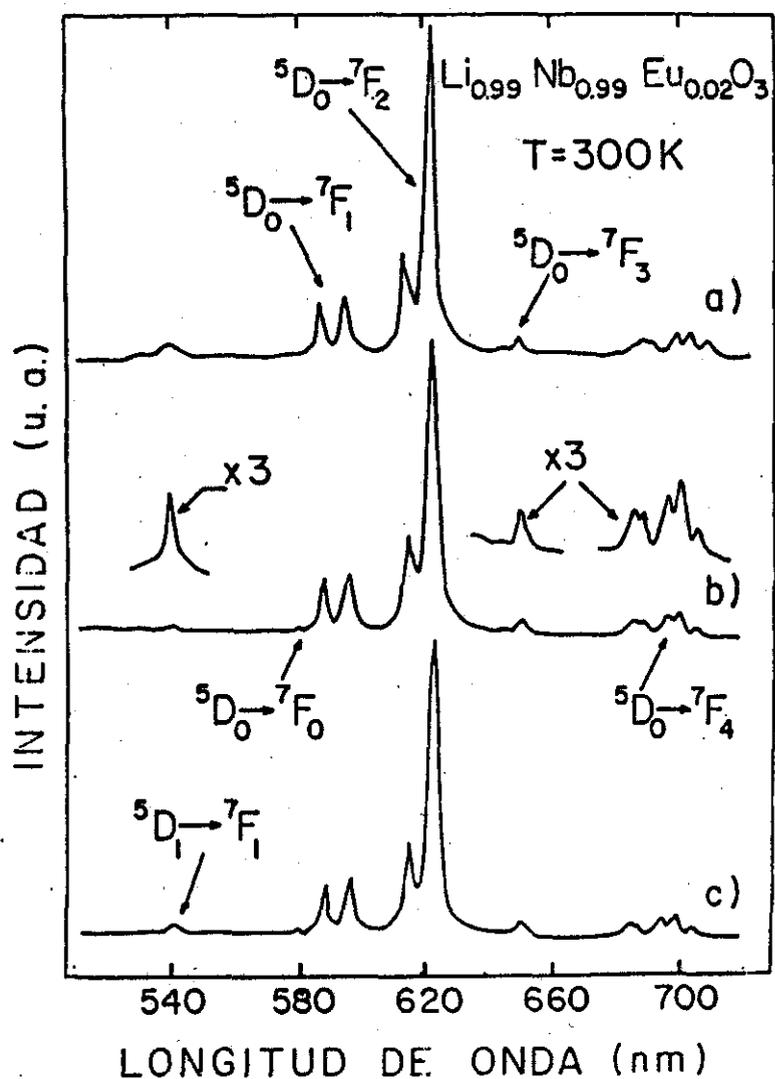


FIG.V.23. Espectros de Emisión a Temperatura Ambiente de $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ en Función de Diferentes Longitudes de Onda de Excitación.

a) 270 nm b) 330 nm. c) 399 nm.

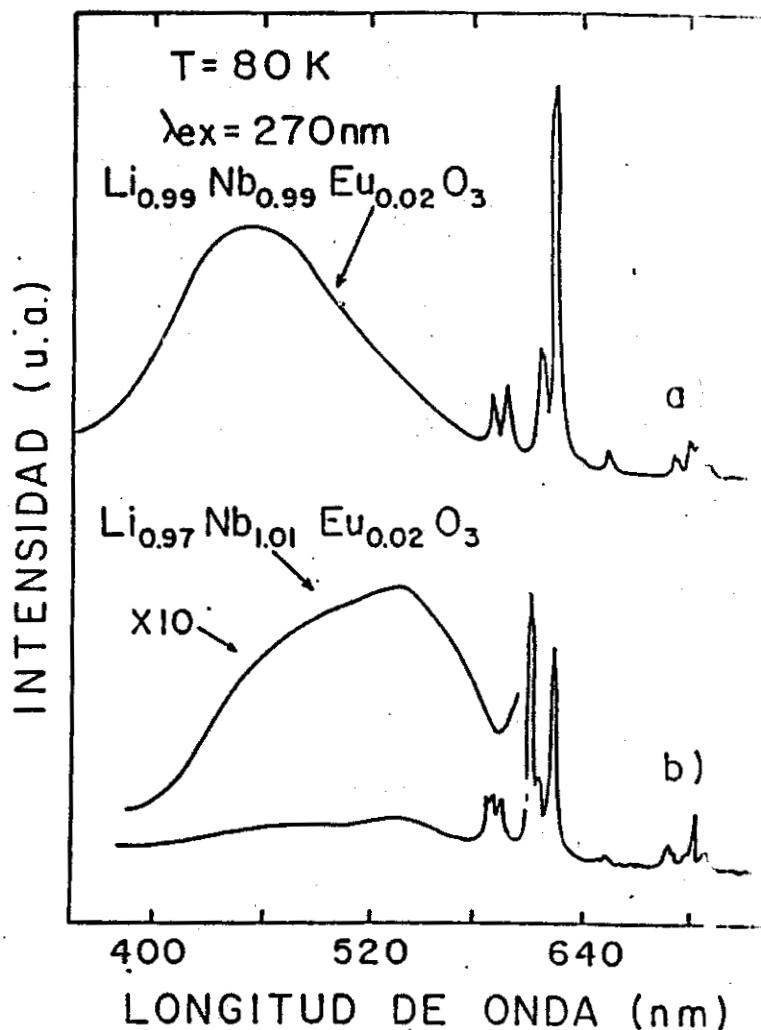


FIG. V.24 Espectros de Emisión a 80°K de:
 a) $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ b) $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$

Con el fin de obtener evidencia espectroscópica que pudiera indicar los sitios que ocupan los iones de europio en la red de LiNbO_3 y correlacionar esta información con los sitios cristaloquímicos, se registró la segunda derivada del espectro de emisión que aparece en la Figura V.23. Esta señal de la segunda derivada se midió en condiciones de alta resolución del equipo experimental. Los resultados obtenidos para el grupo de líneas correspondientes a las emisiones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, se muestran en la Figura V.25. Cada una de las dos líneas de emisión asociadas con la transición dipolar magnética ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ está compuesta por dos bandas fuertemente superpuestas de intensidades casi

idénticas. Así mismo, se encontró que la línea de emisión asociada con la transición dipolar prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ también era el resultado de la superposición de dos bandas cuyas intensidades fueron casi las mismas.

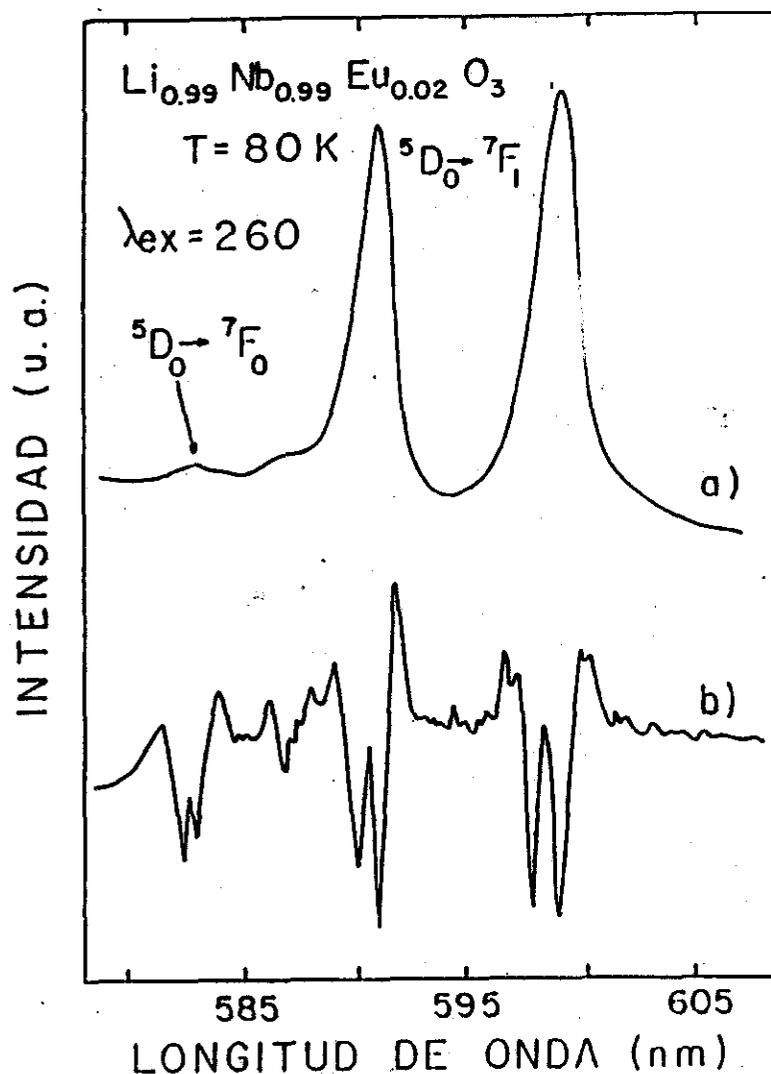


FIG. V.25. a) Espectro de Emisión a 80°K
 Mostrando las Transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
 de los Iones Eu^{3+} en la muestra estequiométrica:
 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$
 b) Segunda Derivada.

La Figura V.26a, muestra el espectro de excitación correspondiente a la emisión de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ observada en las muestras estequiométricas. Este consiste en una serie de líneas estrechas bien definidas atribuidas a transiciones dentro de la capa 4f del ión Eu^{3+} . El espectro cuenta también de una

banda ancha en el ultravioleta cuyo ancho disminuye al bajar la temperatura de 300 a 80K y además su máximo cambia de posición, de 292nm a temperatura ambiente a 281nm a temperatura de nitrógeno líquido (Figura V.26b). Esta banda es similar a otras encontradas en los espectros de excitación correspondientes a la emisión de otros óxidos activados con europio^{135,138,139} y se asocia con la banda de transferencia de carga $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$. Esta banda se observa en los espectros de excitación de todas las bandas de emisión asociadas a transiciones f-f de Eu^{3+} .

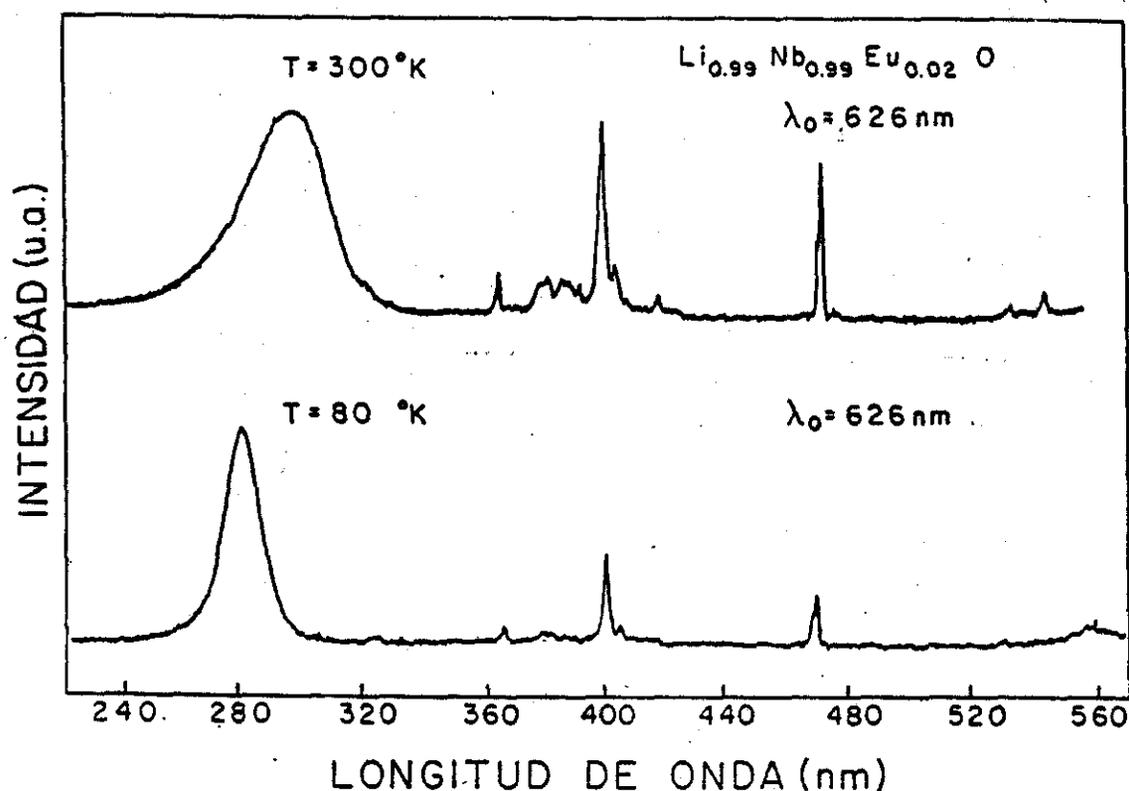


FIG.V.26.a)Espectro de Excitación de la Muestra con Composición

Estequiométrica $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ a temperatura ambiente.

b) Espectro de Excitación de la Misma Muestra a 80 K

Para otros compuestos de la solución sólida $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$, con menores concentraciones de Eu^{3+} se obtuvieron espectros de emisión y excitación similares a los ya descritos.

Al igual que en el espectro de emisión, para obtener información complementaria que permitiera obtener una mejor identificación del sitio ocupado por el ión de europio en la red de LiNbO_3 , se registró la segunda derivada de la banda de transferencia de carga (Figura V.27). Los resultados muestran que esta banda está realmente compuesta de dos bandas traslapadas. Esto significa que cada una de estas dos bandas de excitación superpuestas está asociada con diferentes centros luminiscentes de Eu^{3+} en la red; es decir que el ión ocupa dos sitios de naturaleza diferente en la red de LiNbO_3 .

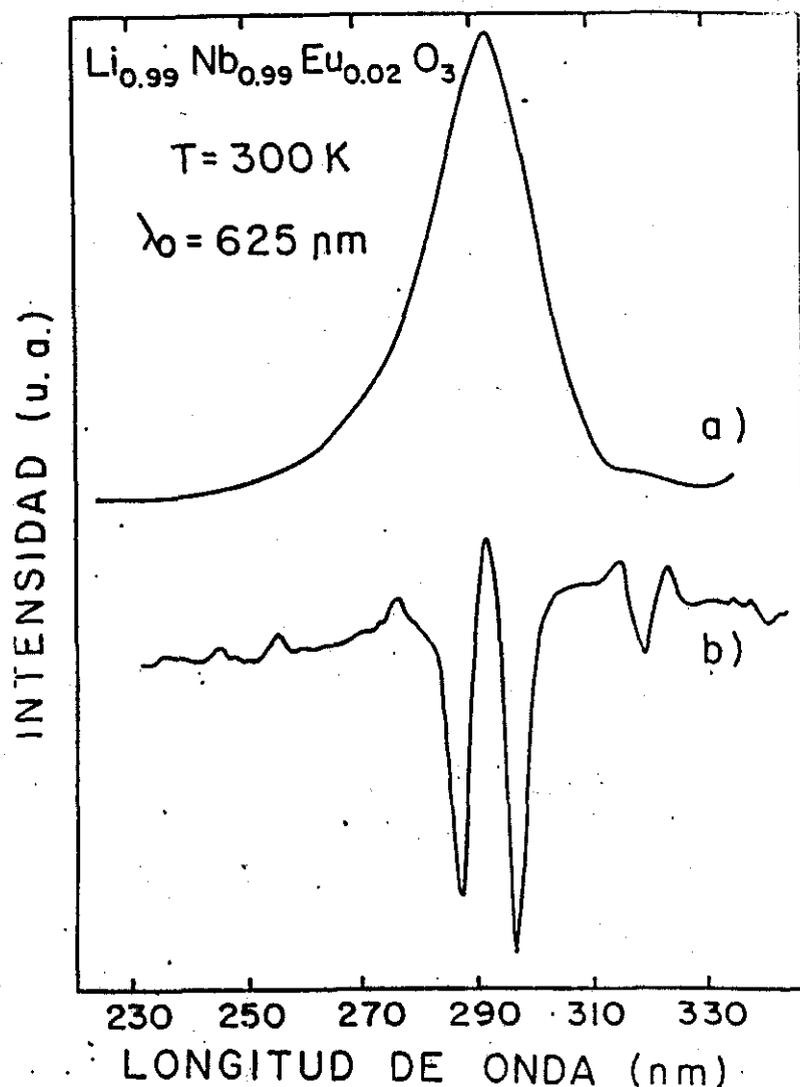


FIG.V.27.a) Espectro de Excitación de la Banda de Transferencia de Carga $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ de la Emisión del Europio ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en una Muestra con Composición Estequiométrica.

b) Segunda Derivada.

Con el fin de analizar la influencia de la relación Li/Nb en las propiedades luminiscentes del LiNbO_3 dopado con europio, se prepararon varias muestras, de esta solución sólida, deficientes de Litio (no estequiométrica) y se analizaron ópticamente.

Por ejemplo, el espectro de emisión a temperatura ambiente y bajo diferentes longitudes de onda de excitación, de la muestra $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ (Figura V.28) es muy diferente al de la muestra estequiométrica (Figura V.23). Esto sugiere que existen algunos centros fluorescentes de Eu^{3+} , creados por la falta de litio, diferentes a aquellas presentes en las muestras estequiométricas (Figura V.23).

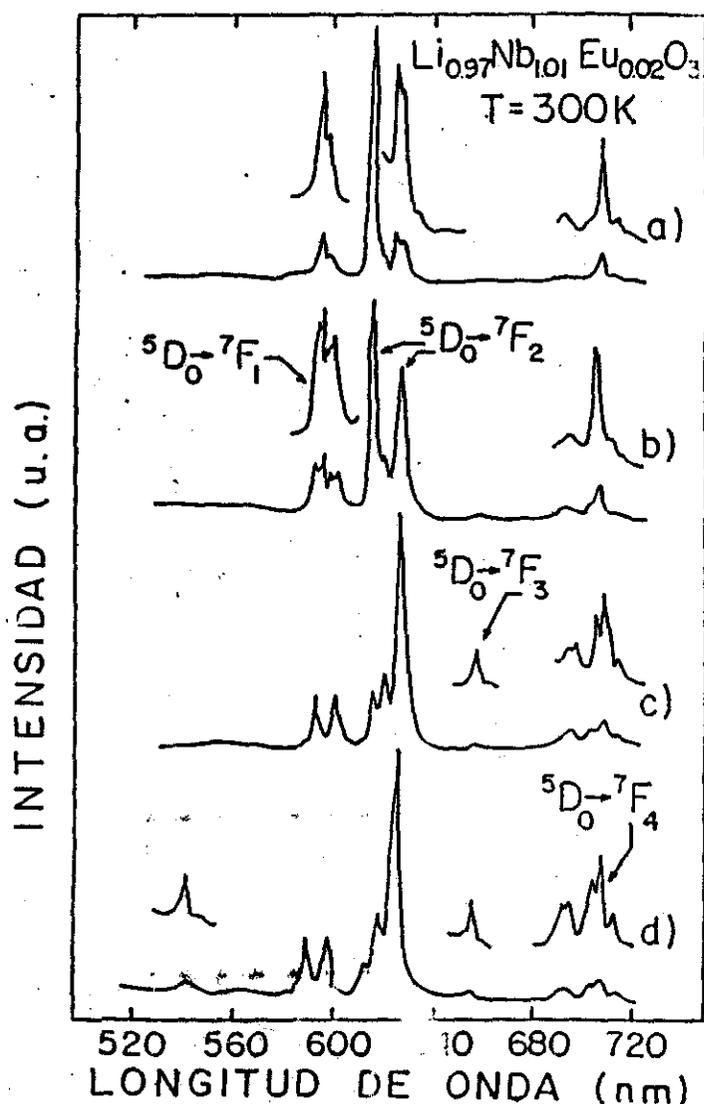


FIG. V. 28. Espectro de Emisión a Temperatura Ambiente de la Muestra Deficiente en Li; $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ Bajo Diferentes Longitudes de Onda de Excitación:
 a) 260 nm b) 270 nm. c) 300 nm. d) 398 nm.

Otra evidencia que apoya esta conclusión son los datos espectroscópicos mostrados en las Figuras V.29, V.30 y V.31 donde se pueden comparar los espectros de las emisiones correspondientes a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, medidas a temperatura de nitrógeno líquido, de:

- a) Una muestra estequiométrica, $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$.
- b) y c) Dos muestras deficientes en Li: $\text{Li}_{0.975}\text{Nb}_{1.005}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$.

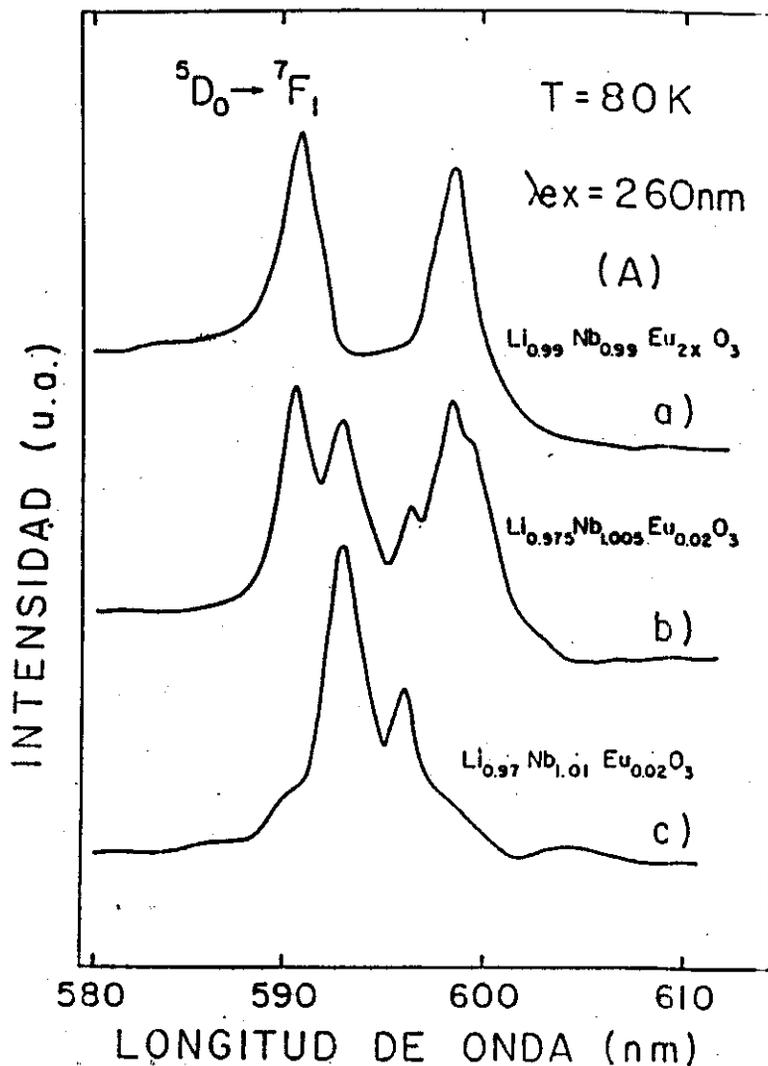
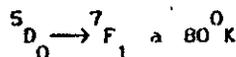


FIG.V.29. Espectro de Emisión Mostrando la Transición



- a) $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$
- b) $\text{Li}_{0.975}\text{Nb}_{1.005}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$
- c) $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$

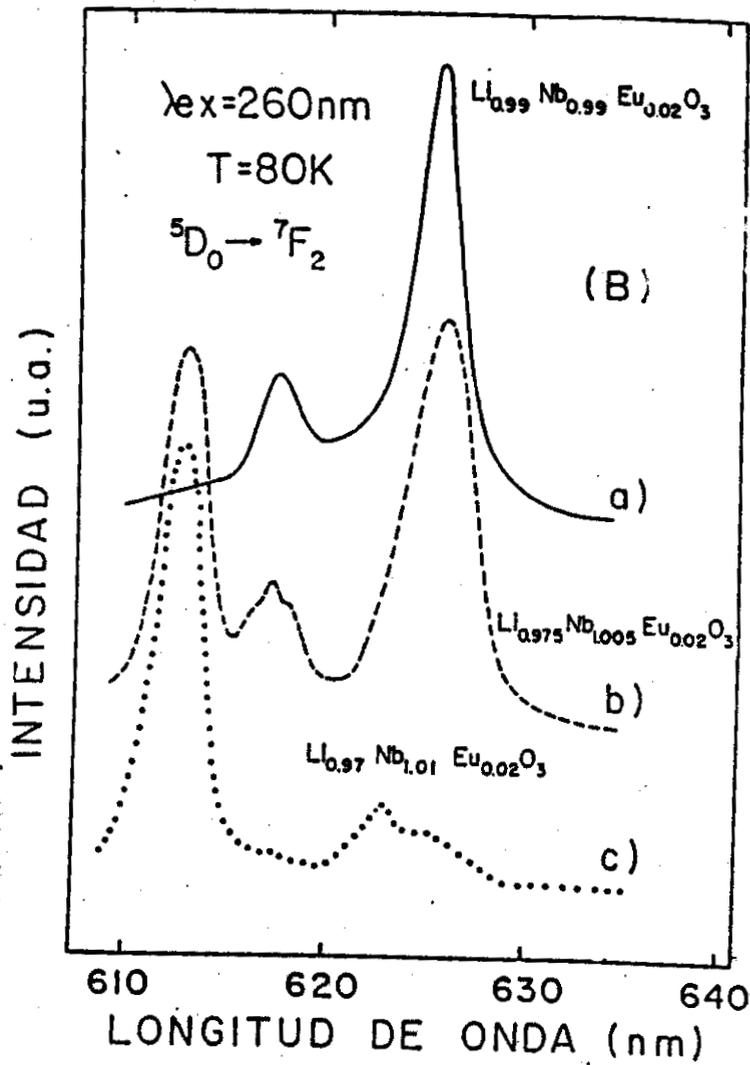


FIG. V. 30. Espectro de Emisión a 80 K Mostrando la Transición

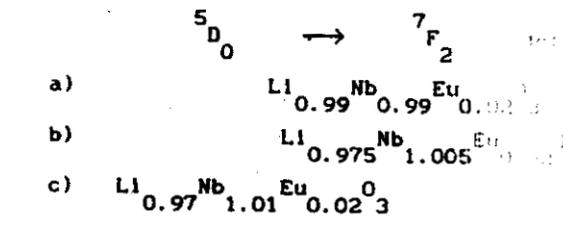
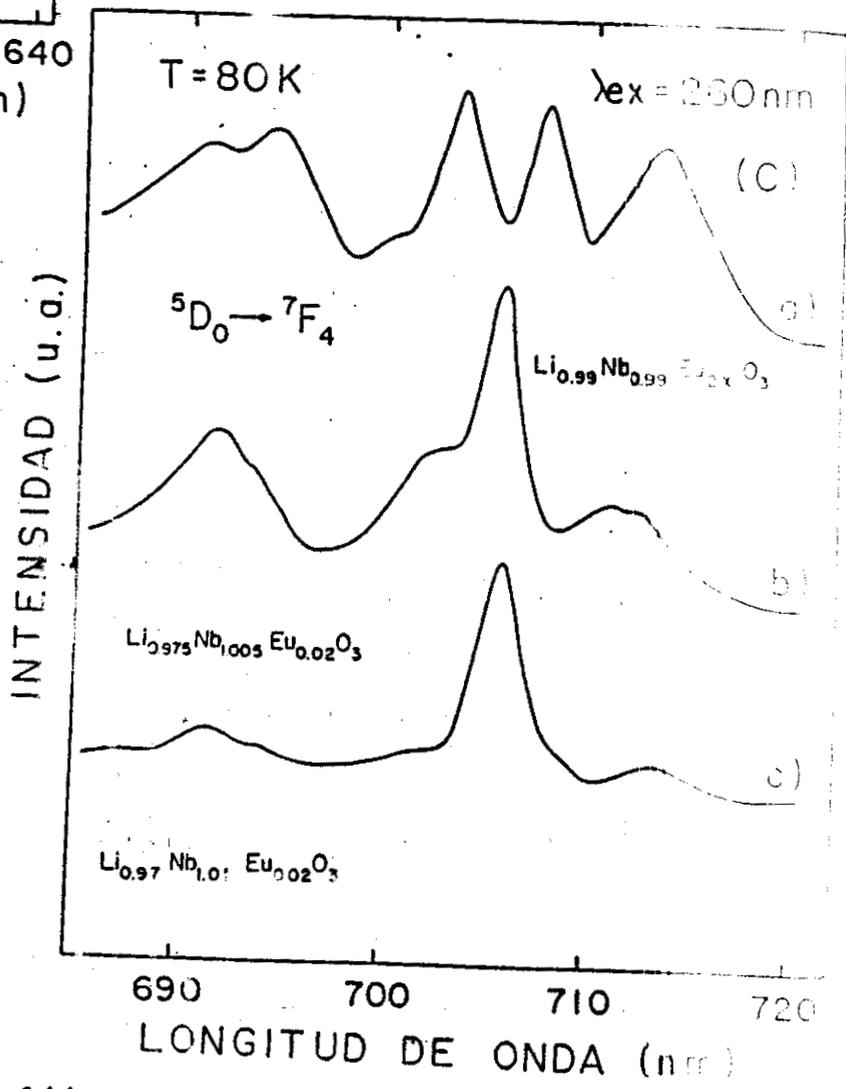
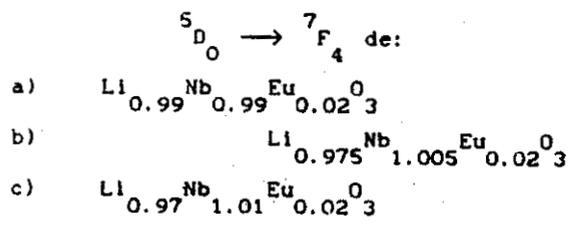


FIG. V. 31. Espectro de Emisión a 80 K Mostrando la Transición



Al bajar la temperatura de una muestra deficiente en Litio, la intensidad de la emisión de Eu^{3+} aumenta ligeramente y los anchos de las bandas disminuyen. Así mismo, la banda ancha obtenida a baja temperatura bajo excitación en el ultravioleta, en realidad está compuesta de dos bandas.

En la Figura V.32 se observa el espectro de emisión de esta muestra bajo tres diferentes longitudes de onda de excitación:
a) 260nm, b) 270nm, c) 292nm.

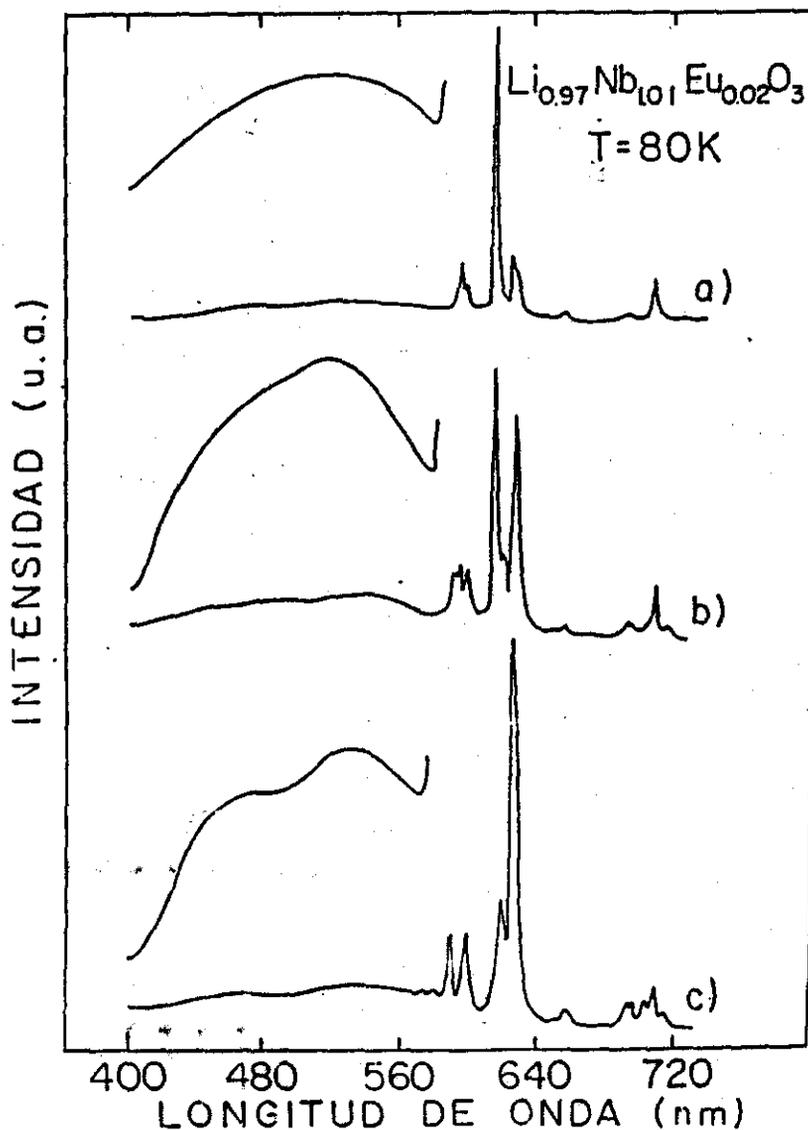


FIG. V.32. Espectro de Emisión a Temperatura Ambiente de $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ Bajo Diferentes Longitudes de Onda de Excitación: a) 260 nm b) 270 nm c) 292 nm.

Estas dos bandas se aprecian en b) y c). La banda a 460nm es la misma del espectro de emisión de la muestra estequiométrica y se atribuye a una emisión "intrínseca" de los grupos niobatos.

El espectro de excitación de la muestra deficiente en litio, que corresponde a las bandas de emisión prominentes de Eu^{3+} (Figura V.33), consiste en varias líneas bien definidas asociadas con transiciones de la capa 4f, además de la banda de transferencia de carga, que al descender la temperatura cambia de posición hacia menores longitudes de onda. (Figura V.33).

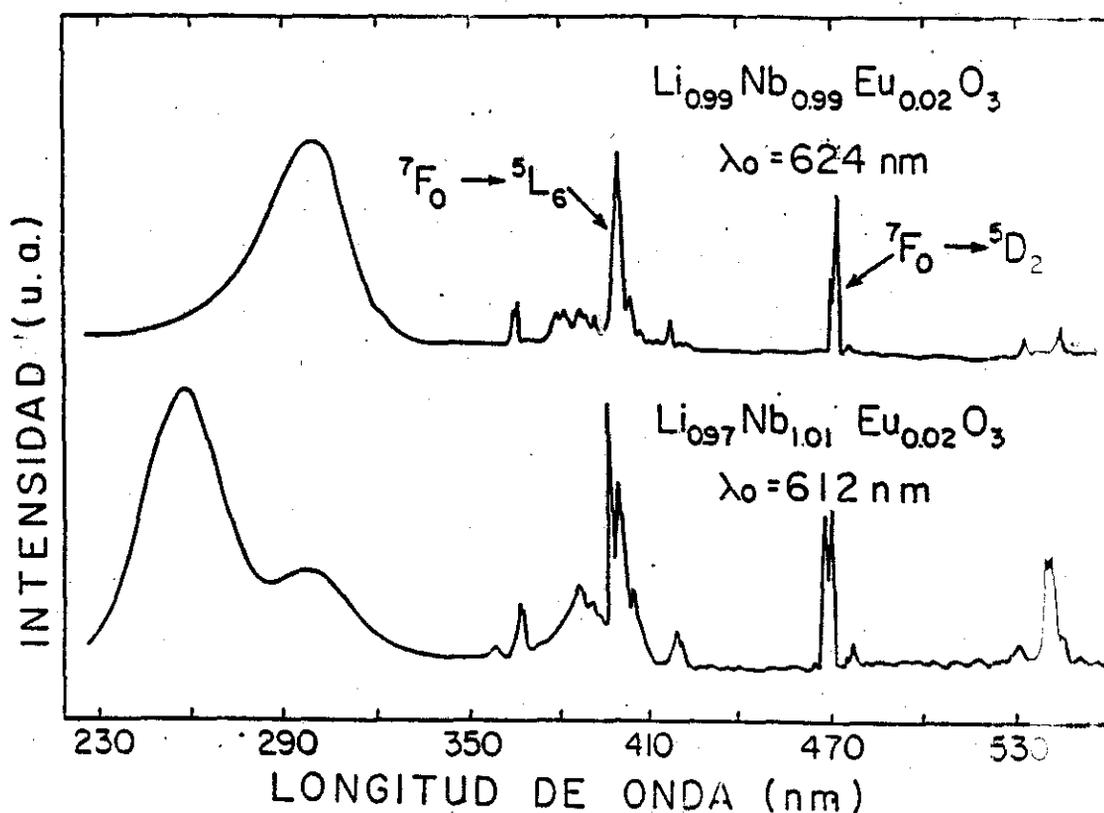


FIG.V.33. Espectro de Excitación para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

a Temperatura Ambiente de una Muestra con Composición

Estequiométrica $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ y una con

Deficiencia de Li, $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$.

En estas soluciones no estequiométricas, la posición y la forma de la banda de transferencia de carga son muy sensibles a la longitud de onda de emisión que se seleccione para medir el

espectro de excitación. Se producen grandes cambios en la banda de transferencia de carga con pequeñas variaciones en la selección de la longitud de onda de emisión (Figura V.34). Este hecho es una clara indicación de que existen diferentes especies luminiscentes de Eu^{3+} en este tipo de muestras cuyos espectros de emisión se encuentran fuertemente traslapados.

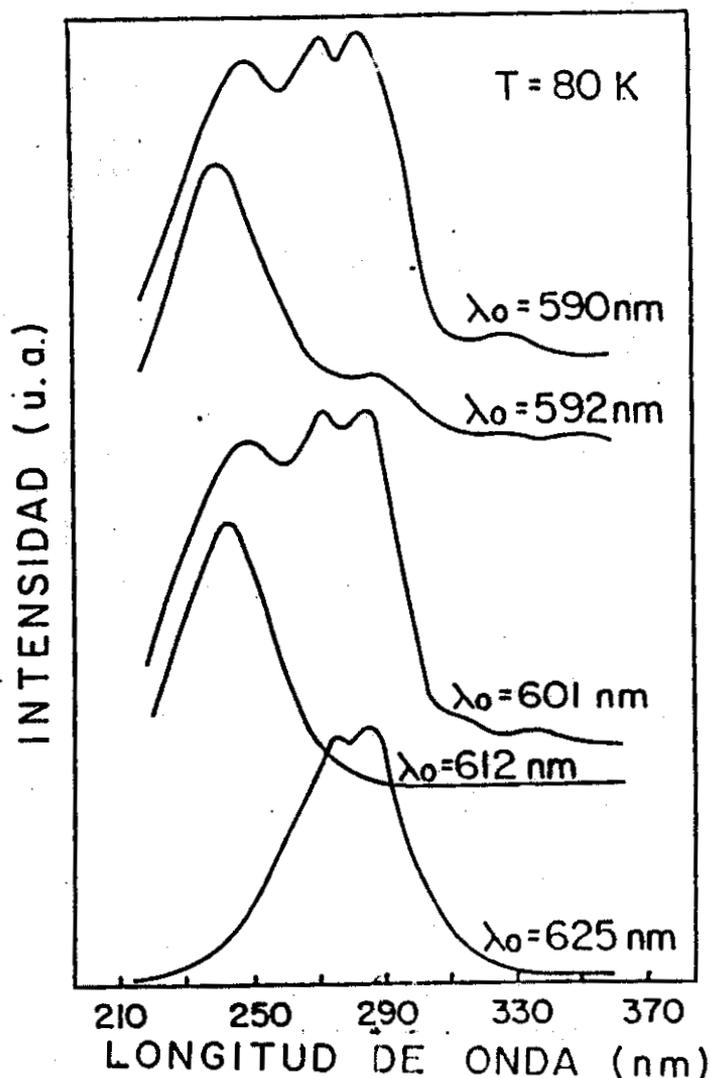
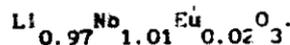


FIG.V.34. Espectro de Excitación a 80 K de la Banda de Transferencia de Carga en Función de Diferentes Longitudes de Onda de Emisión de una Muestra con Deficiencia de Li,



La conclusión anterior está apoyada por el resultado obtenido en la segunda derivada de la banda de transferencia de carga, que revela la presencia de varias bandas superpuestas, cada una de ellas asociadas con diferentes centros luminiscentes de Eu^{3+} . La desviación de la estequiometría provoca la creación de defectos en la red, por lo que el ión de Eu ocupa otros sitios además de los observados en las muestras con composición estequiométrica.

En un trabajo previo³³, acerca de la luminiscencia de un monocristal de LiNbO_3 con Eu^{3+} crecido en la composición congruente, se reportan dos especies luminiscentes diferentes de Eu^{3+} . Cabe destacar que estos autores, para obtener los datos ópticos, utilizan concentraciones de europio que van más allá de los límites de solubilidad, en base a nuestras determinaciones experimentales. De acuerdo con nuestros resultados, las aseveraciones hechas en este trabajo parecen inconsistentes ya que se esperaría que el ión de Eu ocupara mas de dos sitios diferentes asociados con los defectos introducidos, ya sea por la deficiencia de litio o por el exceso de concentración de europio.

.2.c Soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$.

Como en el caso de las soluciones sólidas de LiNbO_3 , dentro el intervalo de composición de las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$, la luminiscencia asociada con los iones Eu^{3+} es intensa y se incrementa con la concentración de Eu^{3+} .

Se encontró que la emisión dentro del intervalo de temperatura 80 - 300°K, se origina de los estados excitados $^5\text{D}_0$ y $^5\text{D}_1$. Todas las transiciones luminiscentes terminan en los estados $^7\text{F}_j$ con diferentes valores de J .

La Figura V.35, muestra los espectros de emisión a temperatura de nitrógeno líquido en la región de 480 - 730nm, bajo

diferentes longitudes de onda de excitación de la muestra con composición estequiométrica $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$. Las líneas más intensas se deben a la desexcitación del nivel $^5\text{D}_0$ al $^7\text{F}_2$ en la región del rojo del espectro electromagnético.

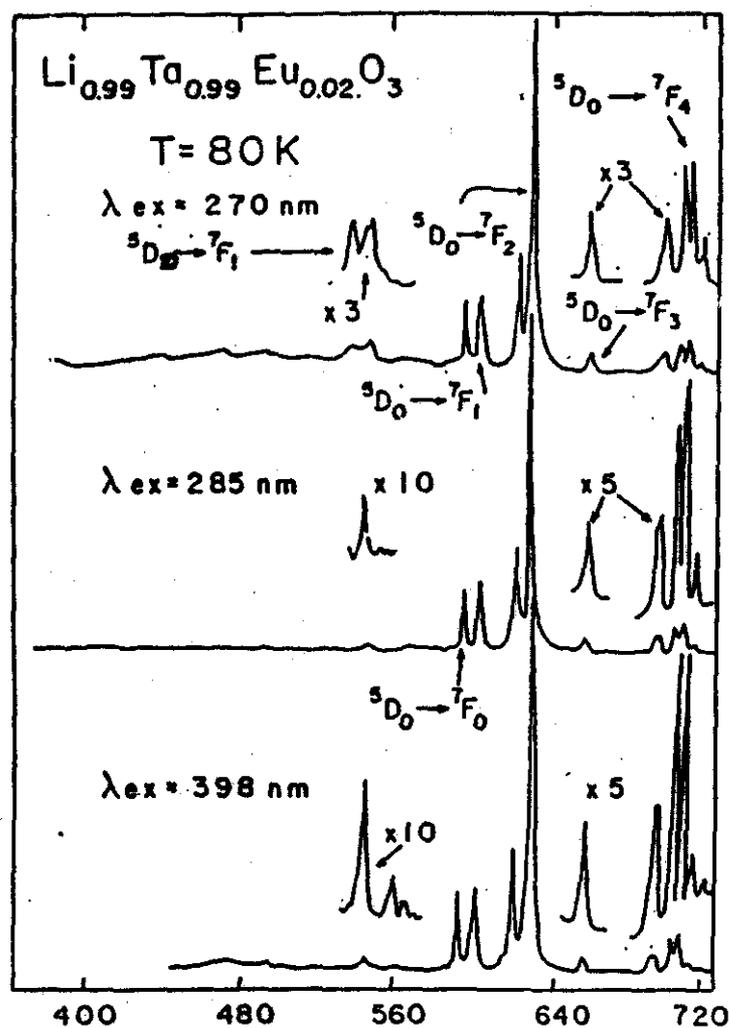


FIG. V.35. Espectros de Emisión a 80K de $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$
 Bajo Diferentes Longitudes de Onda de Excitación:
 a) 270 nm. b) 285 nm. c) 398 nm.

El espectro de excitación que corresponde a la emisión de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ observada en la muestra estequiométrica (Figura V.36), consiste de un conjunto de líneas bien definidas y estrechas atribuidas a transiciones dentro de la capa 4f del Eu^{3+} . Además de una banda ancha cuya posición cambia de 290 a 270nm cuando la temperatura desciende de 300 a 80°K . Esta banda al igual que la encontrada en las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$

corresponde a la banda de transferencia de carga $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$.

En otras muestras de la solución sólida que contienen diferente concentración de Eu se obtuvieron resultados similares en cuanto a sus espectros de emisión y excitación.

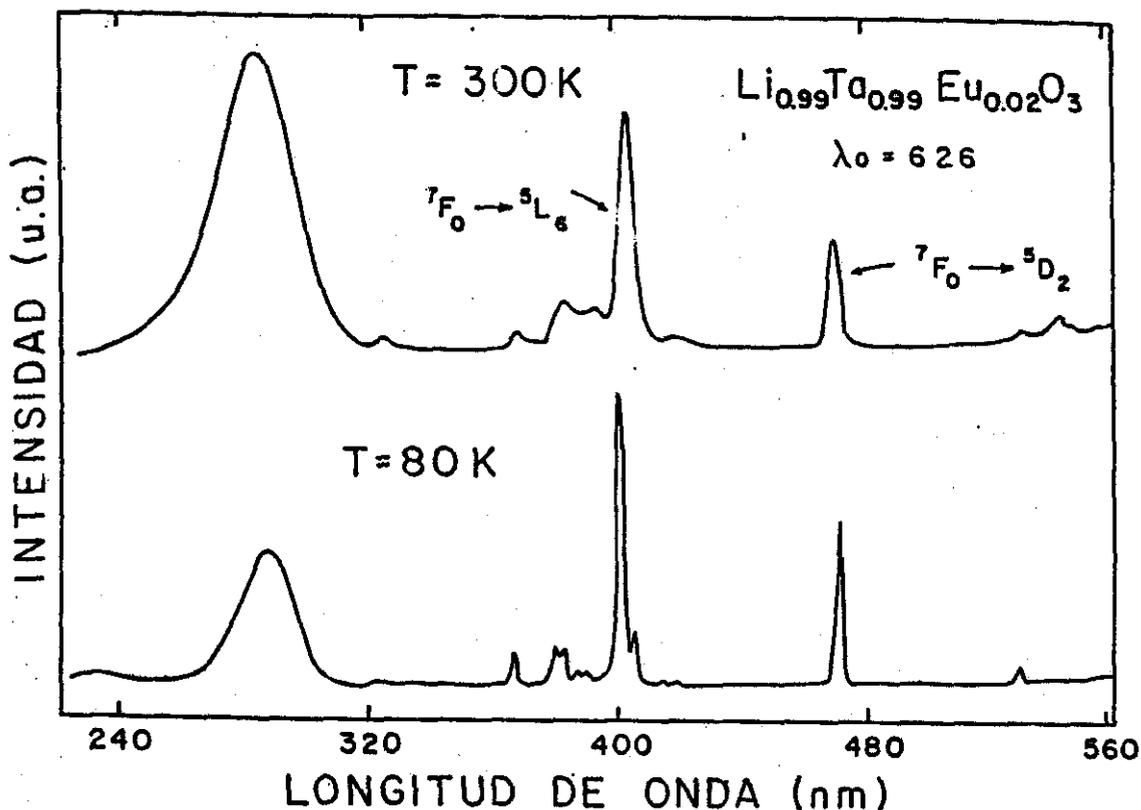


FIG. V.36. Espectro de Excitación de la Emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del Europio en una Muestra con Composición Estequiométrica: $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$, a Temperatura Ambiente y a 80 K.

Al igual que con las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$, para obtener evidencia espectroscópica que pudiera ayudar a identificar el sitio que ocupa el ión Eu^{3+} en la red de LiTaO_3 , se obtuvo la segunda derivada del espectro de emisión correspondiente a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, (Figura V.37) bajo condiciones de alta resolución experimental.

Se puede apreciar que cada una de las dos líneas de emisión asociadas con el dipolo magnético de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ están realmente formadas por dos bandas superpuestas, con intensidades casi idénticas. La banda de emisión asociada con la transición prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ también resultó estar formada por dos bandas traslapadas.

Así mismo, se obtuvo también la segunda derivada de la banda ancha de transferencia de carga presente en el espectro de excitación de la emisión de Eu^{3+} (Figura V.38). Se puede observar que al igual que en la banda de transferencia de carga de los espectros de excitación de las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ésta también está formada por dos bandas superpuestas y por lo tanto indica la presencia de dos centros luminiscentes de Eu^{3+} , es decir que este ión ocupa dos sitios diferentes en la red de LiTaO_3 .

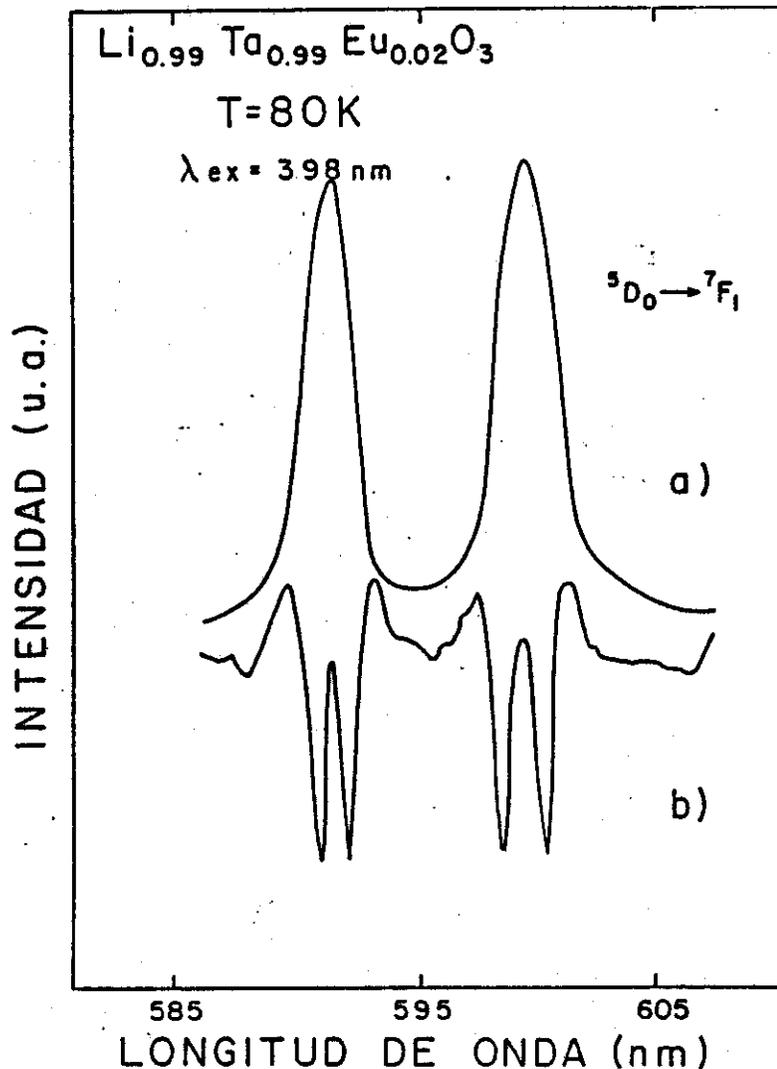


FIG.V.37. a) Espectro de Emisión, a 80 K, Mostrando las Transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ de los Iones Eu^{3+} de la Muestra con Composición Estequiométrica: $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ b) Segunda Derivada.

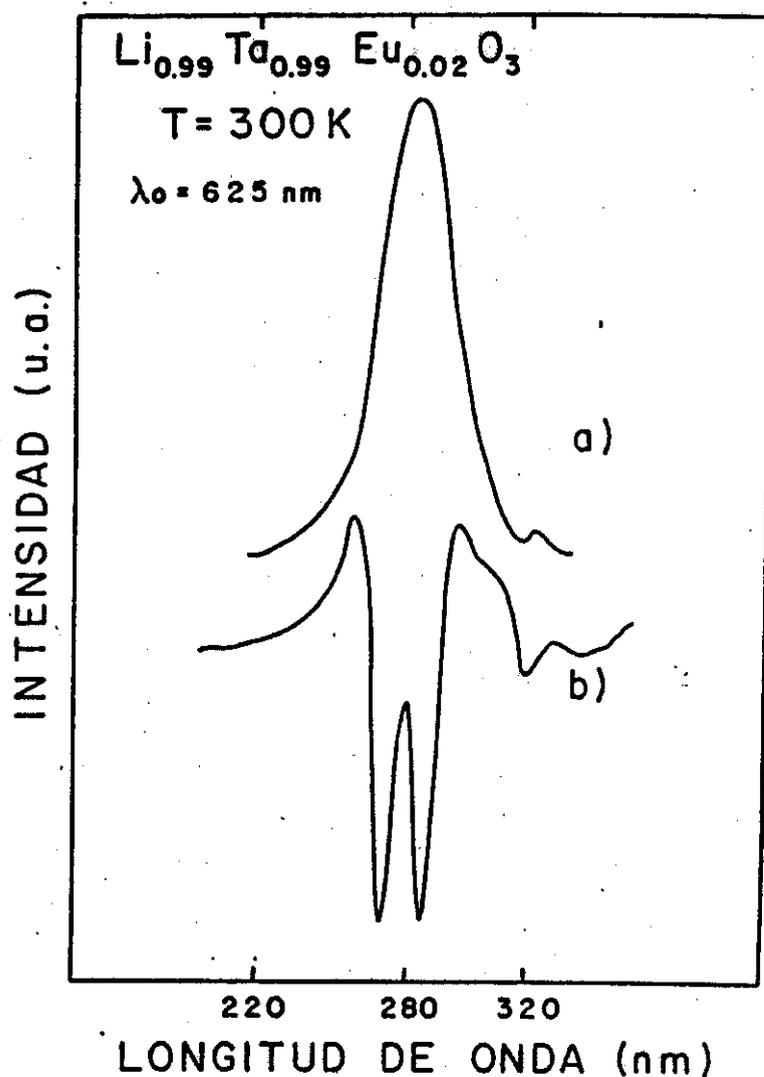


FIG V.38.a) Espectro de Excitación de la Banda de Transferencia de Carga $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ de la Emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de Europio, Medida a Temperatura Ambiente de la Muestra con Composición Estequiométrica $\text{Li}_{0.99} \text{Ta}_{0.99} \text{Eu}_{0.02} \text{O}_3$.

b) Segunda Derivada.

Para analizar la influencia de la relación Li/Ta en las propiedades luminiscentes de esta serie de soluciones sólidas, se prepararon muestras variando esta relación, como por ejemplo $\text{Li}_{0.97} \text{Ta}_{1.01} \text{Eu}_{0.02} \text{O}_3$. En la Figura V.39, se muestran los espectros de emisión obtenidos bajo tres diferentes longitudes de onda de excitación: a) 270nm, b) 275nm, c) 285nm.

Se puede observar una banda ancha de emisión, centrada aproximadamente en 480 nm, bajo la excitación en el ultravioleta.

emisión desaparece a temperatura ambiente y es muy similar a reportada tanto en polvos estequiométricos¹³ de LiNbO_3 , como en series de soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$. Puede atribuirse como una emisión intrínseca de los grupos tantalatos.

Por otra parte, se pueden observar diferencias entre estos espectros y los del compuesto estequiométrico (Figura V.35 y V.39), debido a la deficiencia de litio y al europio perturbado ocupando sitios diferentes.

Los espectros de excitación correspondientes a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de la muestra estequiométrica y de la no estequiométrica, pueden compararse en la Figura V.40.

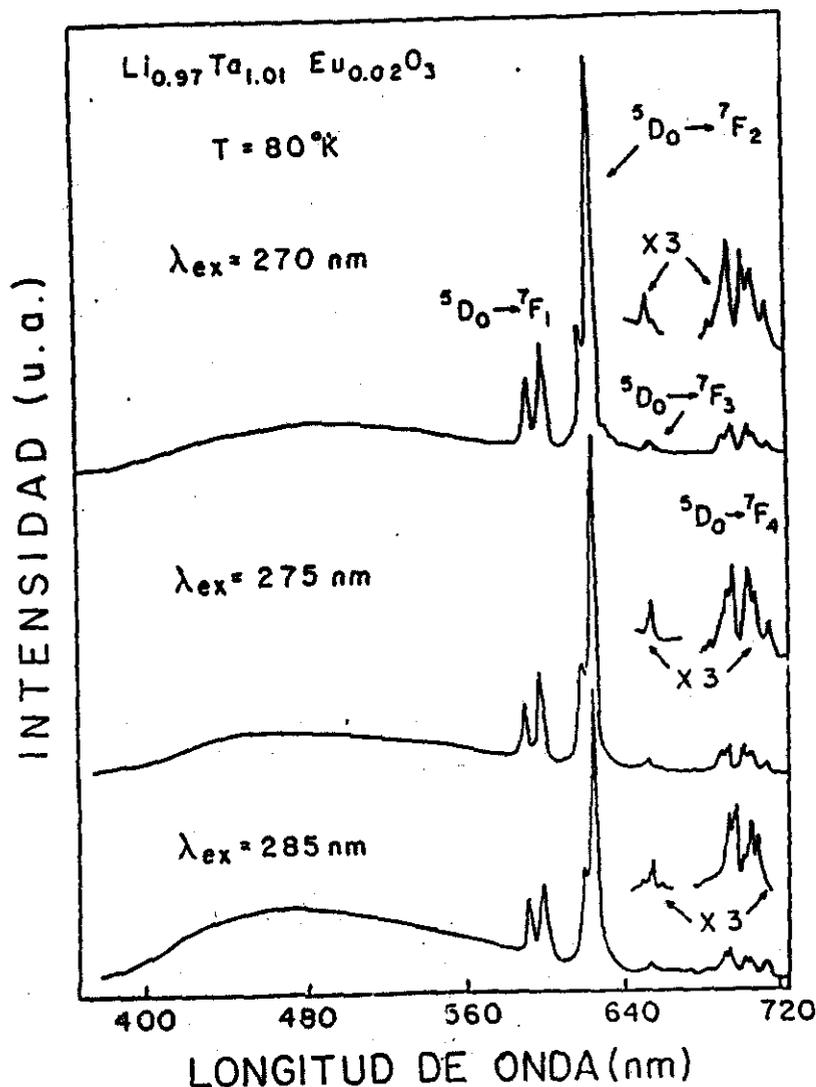


FIG V.39. Espectros de Emisión de una Muestra con Composición no Estequiométrica Bajo Diferentes Longitudes de Onda de Excitación: a) 270 nm b) 275 nm. c) 285 nm.

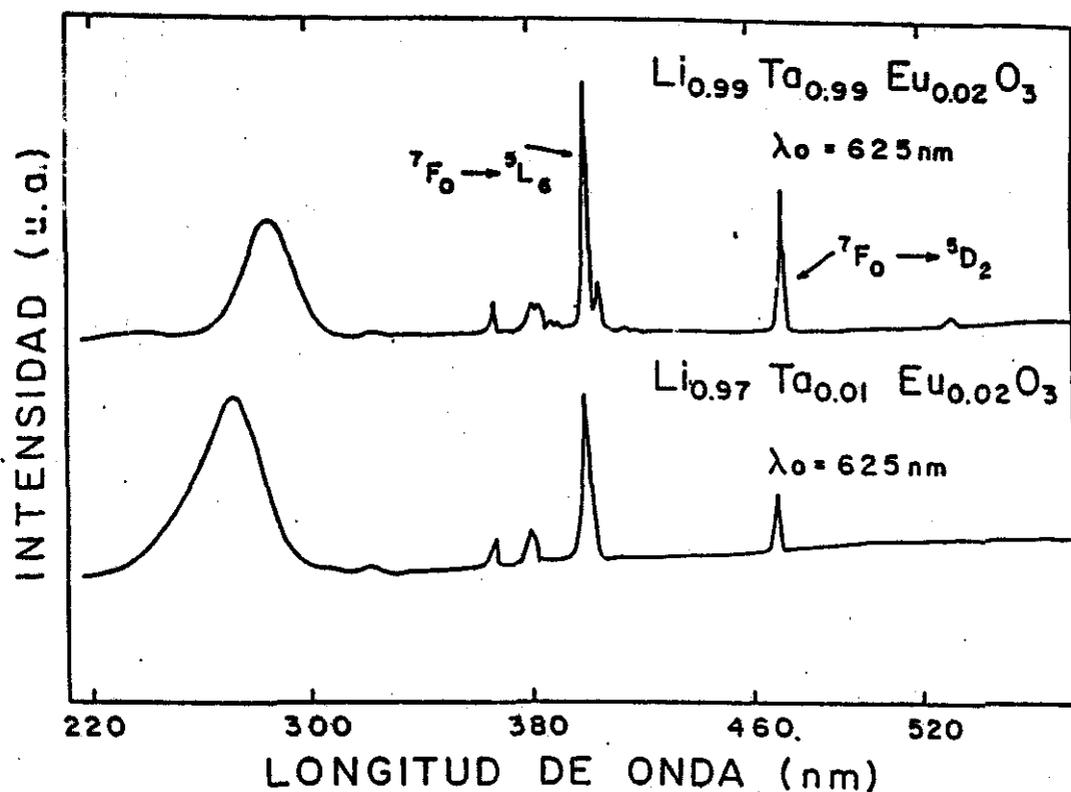


FIG. V. 40. Espectro de Excitación a 80°K de:
 $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.97}\text{Ta}_{1.01}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$.

La banda de transferencia de carga está desplazada a menores longitudes de onda respecto a la del compuesto estequiométrico. La forma de la banda de transferencia de carga varía sensiblemente de acuerdo con la longitud de onda de la emisión seleccionada para producir el espectro de excitación. En la Figura V.41 se comparan las bandas de transferencia de carga de ambos compuestos bajo diferentes longitudes de onda de emisión.

Bajo una λ de emisión de 588nm, el compuesto deficiente en Li muestra una banda adicional superpuesta, apenas visible en el compuesto estequiométrico. Se puede apreciar el mismo efecto con pequeñas variaciones en la longitud de onda de emisión (592, 584, 596 nm) lo que indica que existen diferentes sitios luminiscentes para el Eu^{3+} .

Así mismo, el ancho de la banda de transferencia de carga del

compuesto no estequiométrico aumenta sensiblemente al excitar con longitudes de onda entre 618 y 626, debido a los diversos sitios creados por la deficiencia de Li^+ para el Eu^{3+} .

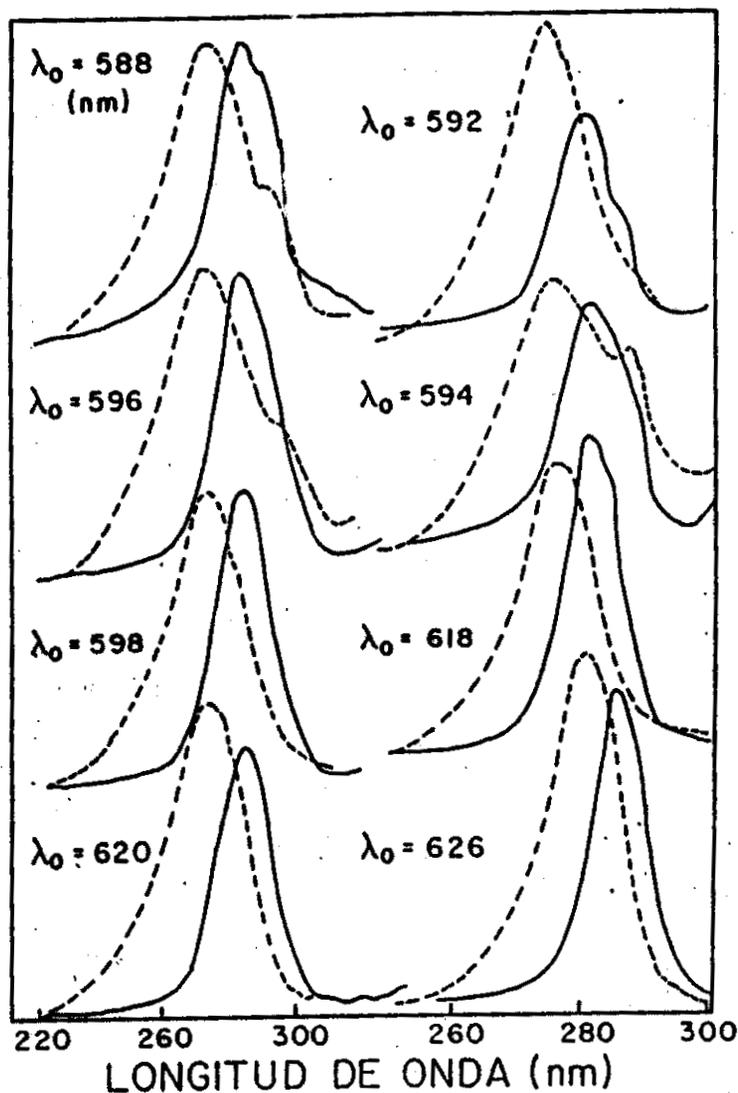
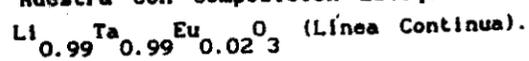


FIG.V.41. Espectro de Excitación a 80°K de la Banda de Transferencia de Carga en Función de Diferentes Longitudes de Onda de Emisión de:

a) Muestra con Composición Estequiométrica:



b) Muestra Deficiente en Li, $\text{Li}_{0.97} \text{Ta}_{1.01} \text{Eu}_{0.02} \text{O}_3$
(línea discontinua).

Los datos obtenidos a partir de las mediciones de los tiempos de vida media de los estados excitados ayudan a la caracterización de un material, y son importantes para detectar el tipo de aplicaciones que puede tener éste. Ejemplo de estos son: medios activos de radiación laser, como detectores de radiación o en pantallas de televisión. Así mismo, la forma de la curva $\ln I/I_0$ versus t aporta datos sobre los procesos involucrados en el decaimiento de luz y de la posible distribución de los cationes en la red.

Los tiempos de vida media (τ) de las emisiones de Eu^{3+} en las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} se determinaron a temperatura ambiente.

Los datos obtenidos se muestran en las Tablas V.1 y V.II.

En todos los casos, el valor de τ está asociado con decaimientos exponenciales simples y los valores obtenidos no dependen de la concentración del Eu^{3+} incorporado en las soluciones sólidas. Que éste valor no cambie con el aumento de la concentración de Eu^{3+} , dentro del límite de solubilidad propuesto, es una prueba de que no existen cúmulos $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ en las redes y por lo tanto, refuerza el mecanismo de formación de las soluciones sólidas propuesto, en el cual la distribución de los cationes no es al azar sino que dos iones Eu^{3+} substituyen a un Li^+ y a un Li^{5+} .

Las figuras siguientes muestran la variación del \ln de la intensidad con el tiempo para la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en: dos muestras estequiométricas de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu (Figuras V.42 y V.43) y dos muestras de ambas soluciones sólidas deficientes en Li (V.44 y V.45).

El valor obtenido para τ en la muestras no estequiométricas es menor que en las estequiométricas. Esto puede explicarse tomando en cuenta que los defectos creados por la no

estequiometría alteran las probabilidades de transición, además de que existe una mayor probabilidad en la formación de algunos cúmulos de Eu^{3+} entre los cuales puede migrar fácilmente la energía y así reducir el tiempo de decaimiento.

El valor de τ en todos los casos es del orden de magnitud esperado para transiciones ópticas forzadas del tipo f-f como las que se observan para el ión Eu^{3+} .

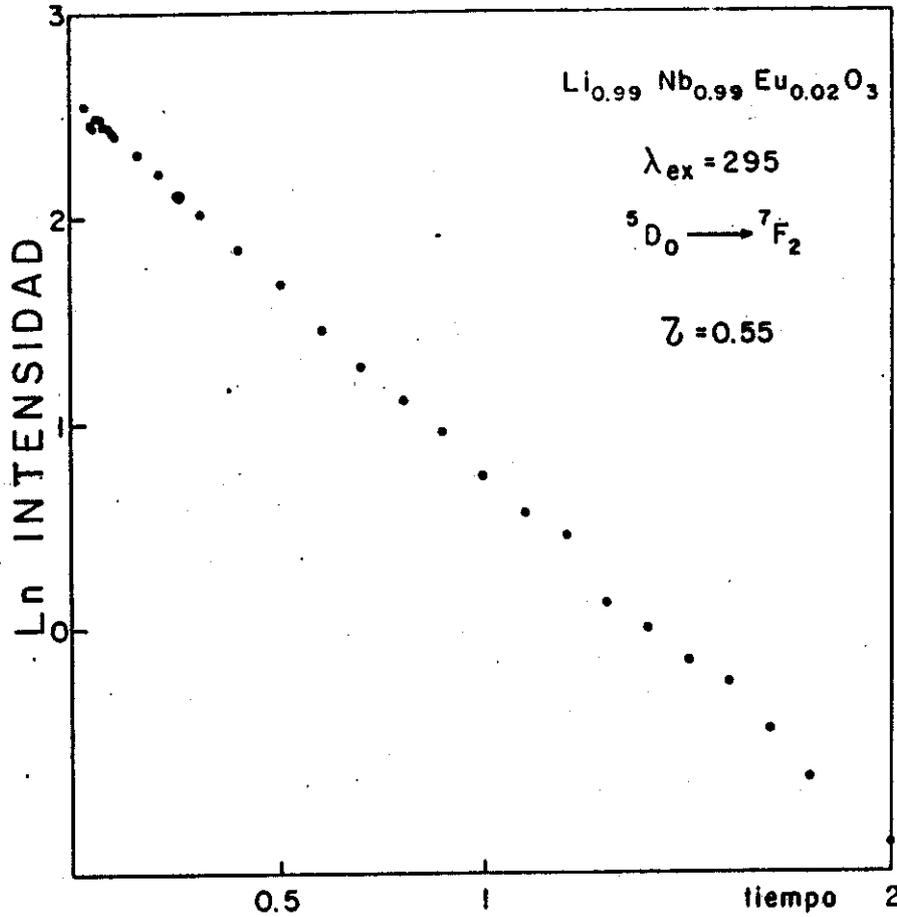


FIG. V. 42. Curvas de Tiempo de Decaimiento de la Emisión del Eu^{3+} , en Función del Tiempo, Medidas a Temperatura Ambiente de $\text{Li}_{0.99} \text{Nb}_{0.99} \text{Eu}_{0.02} \text{O}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$).



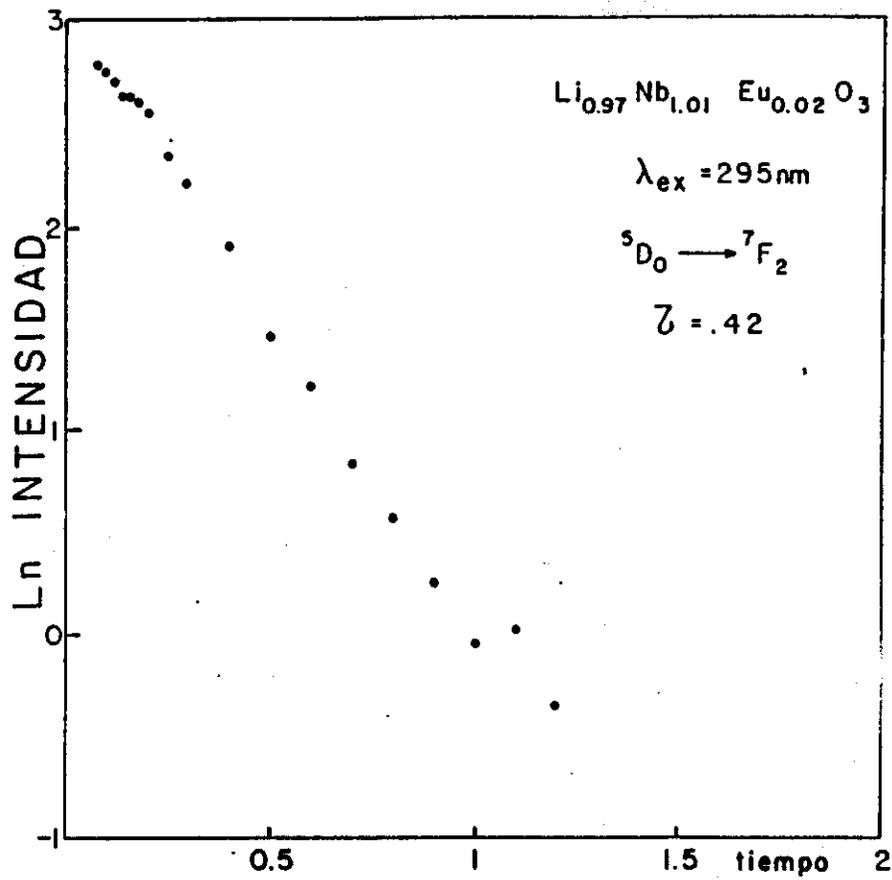


FIG.V.43. Gráfica de tiempo de decaimiento de la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{1.02}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 295\text{ nm}$).

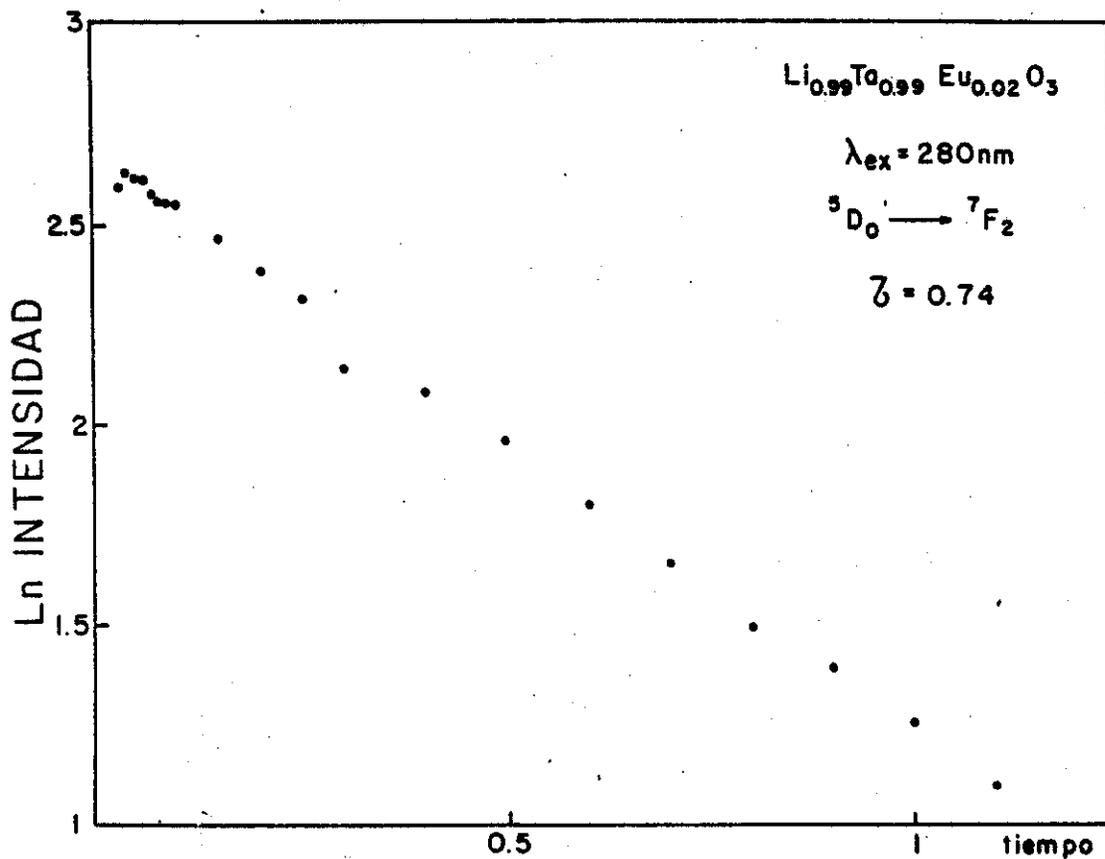


FIG.V.44. Gráfica de tiempo de decaimiento de la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 280\text{ nm}$).

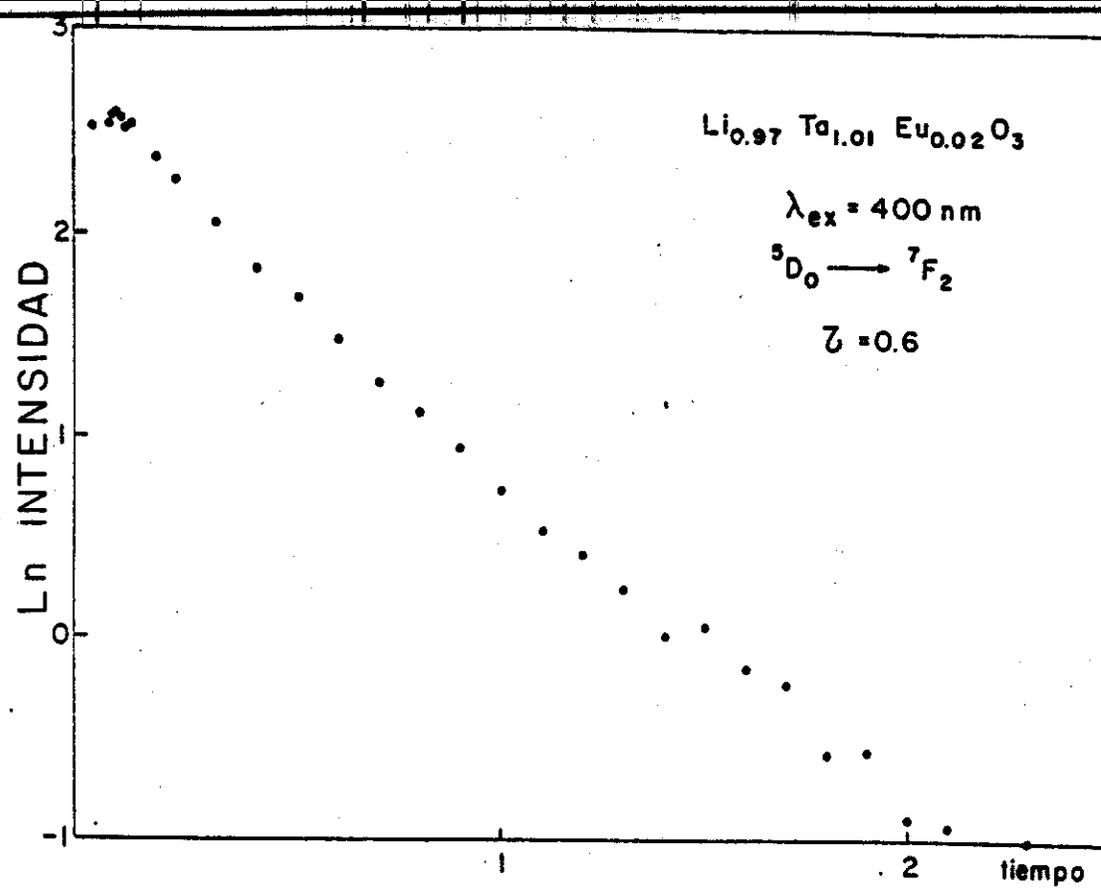


FIG.V.45. Gráfica de tiempo de decaimiento de la emisión

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de $\text{Li}_{0.97} \text{Ta}_{1.01} \text{Eu}_{0.02} \text{O}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$).

T A B L A V. 1

SISTEMA	λ_{exc} (nm)	λ_o (nm)	TRANSICION	VIDA MEDIA DEL ESTADO EXCITADO				
LiNbO ₃ :Eu(1%)	295	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.56 (ms)				
		599	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.55				
		618	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.57				
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.55				
		656	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_3$	0.73				
		694	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$	0.69				
		702	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$	0.60				
	400	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.52				
		599	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.5				
		618	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.6				
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.56				
		LiNbO ₃ :Eu(0.05%)	295	626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.56		
				LiNbO ₃ :Eu(0.75%)	295	626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.52
						Li _{0.98} Nb _{1.02} O ₃ : Eu(1%)	295	591
599	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.42						
618	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.39						
400	591	626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.42				
		591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.31				
		618	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.34				
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.27				

EL
DO

T A B L A V. 2

SISTEMA	λ_{exc} (nm)	λ_o (nm)	TRANSICION	VIDA MEDIA DEL ESTADO EXCITADO
LiTaO ₃ :Eu(1%)	280	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.75
		600	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.78
		620	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.74
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.74
		656	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_3$	0.62
		695	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$	0.73
		702	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$	0.71
	400	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.87
		600	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.76
		620	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.75
Li _{0.98} Ta _{1.02} O ₃ :Eu(1%)	280	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.65
		600	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.66
		620	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.63
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.59
	400	591	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.55
		600	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	0.58
		620	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.56
		626	$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	0.60

V.2.e Estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica de las

Soluciones Sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$.

Uno de los objetivos planteados para este trabajo, era el inducir un proceso de transferencia de energía utilizando al ión Mn^{2+} como activador y escoger un ión apropiado como sensor. No obstante, para comprender un proceso de transferencia de energía, es necesario determinar primero los sitios que ocupan los iones sensores y activadores al introducirse en estas redes. Como el ión de Mn^{2+} es una excelente sonda paramagnética, se llevaron a cabo estudios de resonancia paramagnética electrónica en muestras de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con este ión, con el fin de aportar datos sobre la ocupación de este catión en estas redes. Desafortunadamente no fue posible obtener resultados claros debido a que la interacción espín-espín, entre los iones de Mn incorporados en nuestros sistemas a concentraciones bajas, causaba un aumento importante en el ancho de las bandas de resonancia. En consecuencia no fue posible establecer el origen preciso de dichas bandas y asignarlas unívocamente a iones de Mn en sitios específicos de la red. Por estas razones no fué posible llevar a cabo el estudio de inducción de procesos de transferencia de energía en estas redes usando el Mn^{2+} como activador.

VI. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden discutir desde dos puntos de vista, el cristalógico y el óptico. En el primero se analizan los efectos de la sustitución del Eu^{3+} y del Mn^{2+} en las propiedades estructurales del LiNbO_3 y LiTaO_3 , el límite de solubilidad, etc. Y en el segundo se analiza el efecto que produce esta sustitución en las propiedades ópticas de las soluciones sólidas con Eu^{3+} . Este es el primer trabajo en la literatura en donde se analizan ambos aspectos de manera conjunta; los datos de las propiedades cristalógicas y de las propiedades ópticas en paralelo. Siendo este el elemento más importante e interesante del trabajo ya que un estudio interdisciplinario de este tipo proporciona una base más sólida para obtener un conocimiento más preciso del sistema estudiado.

Como primer punto se abordará el estudio cristalógico de LiNbO_3 y LiTaO_3 contaminado con diferentes cationes.

VI.1. SOLUCIONES SÓLIDAS DE LiNbO_3 Y LiTaO_3 .

VI.1.a. Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 formadas con diferentes cationes.

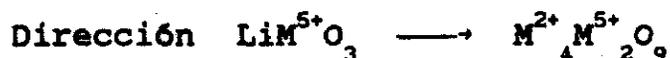
Como se expuso en el Capítulo II, las redes isoestructurales de LiNbO_3 y LiTaO_3 tienen la propiedad poco frecuente de aceptar en solución sólida una gran variedad de cationes, con diferentes cargas eléctricas y diversos radios iónicos.

De los resultados recopilados en la revisión bibliográfica y los obtenidos experimentalmente por nosotros, se puede concluir:

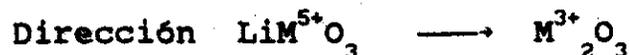
a) Las soluciones sólidas formadas por LiTaO_3 con diferentes cationes, tienen un mayor límite de solubilidad que las de LiNbO_3 . Esto se explica por el hecho de que la temperatura de fusión de LiTaO_3 es $\sim 1400^\circ\text{C}$) y la de LiNbO_3 es $\sim 1200^\circ\text{C}$. Por lo cual las reacciones en estado sólido con compuestos de LiTaO_3 se pueden realizar a mayor temperatura que las que involucren LiNbO_3 . Esta podría ser una razón que justifique esa tendencia del LiTaO_3 a tener un mayor límite de solubilidad.

b) Para cada catión se propone una serie de mecanismos diferentes de sustitución de cationes, que se esquematizan en cada uno de los diagramas ternarios de fases. La determinación experimental, establece una dirección preferente, en la cual, el límite de solubilidad es mayor que en las otras. Cada línea corresponde a un mecanismo propuesto para la formación de las soluciones sólidas. Los mecanismos de sustitución propuestos, dependiendo de la carga de los cationes huéspedes, son:

Cationes divalentes:



Cationes trivalentes:

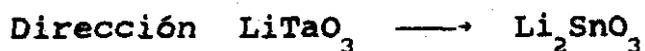


Cationes tetravalentes:

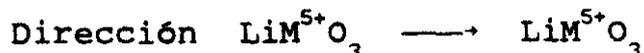
En este caso los resultados varían con cada catión. Para el Ti^{4+} , la dirección preferente es: $\text{LiM}^{5+}\text{O}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$



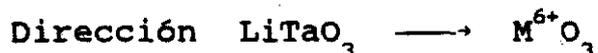
Para el Sn^{4+} :



Cationes pentavalentes:



Cationes hexavalentes:



Se puede concluir que salvo algunas excepciones, la línea que corresponde al mecanismo de sustitución estequiométrica, es decir en donde el número y la carga de los cationes huéspedes sea igual al número y la carga de los cationes substituídos, casi siempre tiene un mayor límite de solubilidad que las líneas en las que se proponen mecanismos que involucren la formación de defectos, ya sea vacancias o intersticiales.

c) El tamaño del catión huésped es un factor importante que afecta el límite de solubilidad. La solubilidad es mayor si el radio iónico del catión que se introduce en el material es semejante al de los cationes de la red del Li^+ (0.74 y Nb (0.69) o Ta (0.64)^{46,47}. El tamaño del catión puede también expresarse en

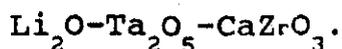
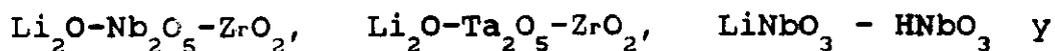
base a la distancia de la unión⁴⁹ metal-oxígeno $M - O$, esto es, $Li^+ - O^{2-}$ (2.14 Å), $Nb^{5+} - O^{2-}$ (2.04 Å) y $Ta^{5+} - O^{2-}$ (2.04 Å). Los cationes que al introducirse en estas redes forman soluciones sólidas con mayor límite de solubilidad tienen los siguientes valores de distancias de unión: $Mn^{2+} - O^{2-}$ (2.10 Å), $Fe^{3+} - O^{2-}$ (2.025 Å), $Al^{3+} - O^-$ (1.93 Å), $Ti^{4+} - O^{2-}$ (2.01 Å) y $W^{6+} - O^{2-}$ (1.98 Å).

d) La sustitución por pares de iones diferentes y en especial la combinación de un ión divalente (M^{2+}) con un tetravalente (M^{4+}), favorece el aumento del límite de solubilidad.

e) Al introducir los cationes huéspedes en las redes de $LiNbO_3$ y $LiTaO_3$, los parámetros de ésta cambian. La tendencia general, es que ambos parámetros a y c aumentan al incrementar la cantidad del catión incorporado. La solución sólida de $LiTaO_3$ con Fe^{3+} , presenta una conducta anómala, que se ha descrito en el capítulo II. Diversos autores^{88,90} han tratado de establecer una relación entre este cambio y el lugar que ocupan estos cationes en la red.

f) Los sitios que ocupan el Li y el Nb o Ta en la red están bien definidos, sin embargo un ligero cambio en la relación Li/Nb y Li/Ta. provoca la formación de dos diferentes series de soluciones sólidas, una con exceso del Nb o Ta, y otra con exceso de Li (ver tablas II.1 y II.2). Esto ocasiona alteración en los sitios que ocupan ambos cationes en la red, es decir, si hay exceso de Nb o Ta, éste ocupará los sitios de Li (llamados antisitios). Experimentalmente es importante tomar en cuenta las condiciones de reacción, ya que el Li es sumamente volátil y fácilmente se puede provocar deficiencia de este elemento de manera no controlada. Sin embargo, si se controla esta relación Li/Nb o Ta, es posible obtener información estructural confiable, sobre la ocupancia de los sitios de la red.

g) Con algunos cationes se han encontrado nuevas fases, en los diagramas de fases con composiciones cercanas a las de la región de soluciones sólidas de LiTaO_3 y LiNbO_3 . Por ejemplo, la sintetizada en el sistema: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. A su vez, se han encontrado fases nuevas estructuralmente semejantes como por ejemplo, las sintetizadas en los sistemas:



Como se mencionó en el Capítulo II, sería interesante el estudio estructural y de las propiedades de esta familia de fases, para establecer una posible relación con las respectivas soluciones sólidas.

h) LiNbO_3 y LiTaO_3 son materiales ferroeléctricos, con una temperatura de Curie (T_c) de 1210 y 680°C respectivamente. El valor de T_c se modifica considerablemente al introducir diferentes cationes en estas redes. Por ejemplo, en las soluciones sólidas de LiTaO_3 en el límite de solubilidad, T_c alcanza los siguientes valores: con Ti^{4+} (340°C)^{57,105-108}, Zn^{2+} (520°C)^{68,70}, Zr^{4+} (590°C)^{107,109,112}, W^{6+} (586°C)¹¹⁴⁻¹¹⁶, Fe^{3+} (600°C)^{51,90,91}, Sn^{4+} (600°C)¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ y Mg^{2+} (730°C)^{56,57}. Sólo hay un valor reportado para el caso de soluciones sólidas de LiNbO_3 con Ti^{4+} (1140°C)^{104,109}.

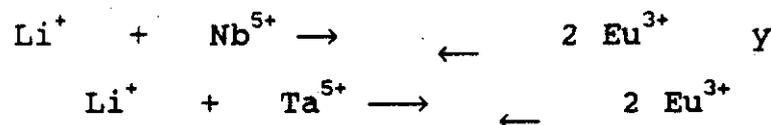
VI.1.b Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} .

Los resultados obtenidos en este trabajo relacionado con las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} , van de acuerdo con estas consideraciones:

i) El niobato de litio forma con Eu_2O_3 un intervalo muy limitado de soluciones sólidas ($x \leq .01$). Este

resultado era de esperar, pues el ión de Eu^{3+} tiene un radio iónico (0.947 Å) mucho mayor que los de Li^+ , Nb^{5+} y Ta^{5+} y la distancia $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ (2.35 Å), es mucho mayor que las distancias $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ (2.14 Å), $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$ (2.04 Å) y $\text{Ta}^{5+} - \text{O}^{2-}$ (2.04 Å).

- ii) El límite de solubilidad de las soluciones sólidas de tantalato de litio con Eu^{3+} , es el doble del encontrado en las soluciones sólidas de niobato de litio con Eu^{3+} .
- iii) El mecanismo de reemplazamiento de cationes propuesto es el de sustitución estequiométrica y es apoyado por los resultados de las mediciones de densidad:

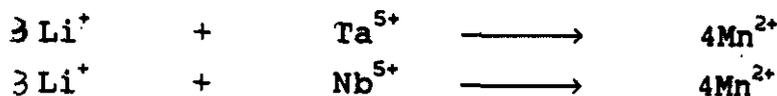


- iv) Dentro del intervalo de composiciones de las soluciones sólidas, el volumen de la celda aumenta, al aumentar la concentración de Eu_2O_3 . Esto también va de acuerdo al tamaño del ión Eu^{3+} que al substituir a los dos iones Li^+ y Nb^{5+} (o Ta^{5+}) mas pequeños, provoca dicha expansión. En ambas soluciones el parámetro a permanece casi constante mientras que el aumento de c es el más significativo. Observándose que la relación c/a desciende linealmente con el aumento de la concentración del soluto.
- v) Aunque la región de soluciones sólidas no se delimitó con precisión, experimentalmente se encontró que existe una región, fuera de la línea estequiométrica, deficiente en Li^+ y otra región deficiente en Nb^{5+} o Ta^{5+} . Con especímenes preparados en esta región no estequiométrica se obtuvieron interesantes evidencias espectroscópicas acerca de los defectos producidos en la red por la no estequiometría.

VI.1.c Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Mn^{2+} .

Respecto a las soluciones sólidas formadas con MnO , se puede concluir:

- i) Dentro de todas las soluciones sólidas de diferentes cationes en las redes de LiTaO_3 y LiNbO_3 (Capítulo II), las de Mn poseen el mayor límite de solubilidad. Este resultado era predecible debido a la semejanza entre las distancias del enlace catión - oxígeno, $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ (2.14 Å).
- ii) El límite de solubilidad es mucho mayor en las soluciones sólidas de LiTaO_3 que en las de LiNbO_3 .
- iii) El mecanismo de sustitución, apoyado por los resultados de las medidas de densidad y por la forma de la zona de solubilidad en el diagrama ternario de fases, es el de sustitución estequiométrica:



Mediante las técnicas utilizadas no es posible determinar el estado de oxidación del manganeso, pero basados en los resultados de las mediciones de densidad y en la aparente dirección de la zona de solubilidad, se puede proponer un estado de oxidación 2+ para el manganeso en las soluciones sólidas que se encuentran en la línea estequiométrica ($\text{LiNbO}_3 - \text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ o $\text{LiTaO}_3 - \text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$).

- iv) Al aumentar la concentración de MnO , el cambio en los parámetros de la red es muy significativo, el volumen de la celda unitaria aumenta considerablemente. Para las

soluciones sólidas en LiNbO_3 , la densidad aumenta mientras que en las de LiTaO_3 esta disminuye (Figs. V.12 y V.13). Esto se debe a que en estas últimas hay un aumento considerable del volumen al aumentar la concentración de MnO .

VI.2. PROPIEDADES OPTICAS.

VI.2.a LiNbO_3 Y LiTaO_3 .

Las propiedades ópticas de LiNbO_3 y de LiTaO_3 se explicarán en función de las variaciones de la composición de las diferentes muestras. Sobre la luminiscencia de LiNbO_3 , se expondrán a continuación los principales resultados obtenidos por Krol et al¹⁸, posteriormente se discutirán nuestros resultados experimentales sobre la luminiscencia de LiTaO_3 .

La luminiscencia del polvo de LiNbO_3 con exceso de litio, (figura V.16) se caracteriza por una banda ancha, con un máximo en 440 nm y se atribuye a la emisión intrínseca del grupo niobato. Esta afirmación se basa en la posición de la banda de excitación (260 nm) que por su posición en el ultravioleta puede atribuirse a a absorción intrínseca del grupo niobato. Además, el corrimiento e Stokes (15700 cm^{-1}) corresponde al observado para el grupo niobato en otros compuestos.

La banda de emisión a 520 nm, que se observa en el compuesto con exceso de niobio y en el monocristal, tal vez se deba a un segundo tipo de grupo niobato. Se supone que estos grupos niobatos ocupan algunos sitios de litio y es posible que sean los responsables de la emisión a 520 nm.

En el monocristal de LiNbO_3 , aun a excitaciones a 260 nm., no se observó la emisión intrínseca. Este hecho podría explicarse

suponiendo un proceso de transferencia de energía de los sitios intrínsecos a otros defectos no luminiscentes. La intensidad "I" de la luminiscencia de la emisión intrínseca decrece de acuerdo con la siguiente secuencia:

I (muestra con exceso de litio) $>$ I (muestra con exceso de niobio) $>$ I (monocristal). Esto indica que la concentración de centros no luminiscentes aumenta en la misma secuencia. Y es debido que una mayor desviación de la estequiometría provocaría la formación de un mayor número de defectos y en consecuencia generaría una transferencia de energía de los sitios intrínsecos a otros sitios no luminiscentes formados por la aparición de estos defectos.

Para monocristales, obtenidos con la composición de la fusión congruente, esta desviación de la estequiometría permite una eliminación completa de la emisión intrínseca. En estos cristales se observa solamente una débil emisión de los defectos provocados por los grupos niobatos en exceso. La emisión intrínseca ocurre en materiales estequiométricos y muestra las mismas características observadas en otros niobatos.

Como en el caso de LiNbO_3 , la conducta luminiscente del LiTaO_3 se puede describir en términos de la variación de su composición.

Por los datos espectroscópicos, se puede proponer que existen al menos tres diferentes clases de especies luminiscentes en muestras de LiTaO_3 , responsables de las bandas de emisión anchas centradas en 360, 430 y 530nm.

La banda luminiscente centrada en 430nm, puede atribuirse a la emisión intrínseca del grupo tantalato.

Esta aseveración se basa en lo siguiente:

a) Esta banda se observa predominantemente en el espectro

de emisión de las $m\mu$ con composición muy cercana a la estequiométrica.

- b) La posición de su correspondiente banda de excitación ($\sim 280\text{nm}$), se sitúa en la región del ultravioleta del espectro electromagnético, lo cual es característico de la absorción del grupo tantalato.
- c) El valor obtenido ($\sim 12500\text{ cm}^{-1}$) del corrimiento de Stokes, es similar a los reportados previamente para el grupo tantalato en otros compuestos.

La banda centrada cerca de los 530nm en el espectro de emisión de las muestras deficientes en litio, se debe probablemente a un segundo tipo de grupo tantalato. Se sabe que la no estequiometría introduce algunos defectos en la red de LiTaO_3 . Es posible que este segundo tipo de grupo tantalato sea uno perturbado por la presencia de defectos cercanos a él. Estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) realizados en un cristal único de LiNbO_3 , crecido con la composición congruente, revelan que cerca del 6% de los iones niobio en exceso ocupan los sitios de litio en este compuesto. Hasta ahora no se ha realizado un estudio semejante en muestras de LiTaO_3 deficientes en litio. Sin embargo, es razonable considerar que algunos de los iones tántalo en exceso pueden ocupar los sitios de litio. Más aún, es muy probable que pudieran ser responsables de la banda de emisión centrada en $\sim 530\text{nm}$.

Sería interesante realizar estudios de NMR en las muestras de LiTaO_3 deficientes de litio para obtener información que pudiera establecer el origen de la emisión centrada cerca de los 530 nm .

Además, un estudio de NMR de miembros de la solución sólida $\text{Li}_{1+5x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$, indica que el exceso de iones de Li^+ , en este tipo de soluciones ocupa sitios intersticiales tetraédricos. Se encontró además, una pequeña reducción en la temperatura de Curie cuando X se incrementa.

Para explicar este fenómeno, Zriouil et al.⁵⁷ sugieren que el exceso de iones de litio intersticiales se encuentran aglomerados, perturbando a algunos de los iones de Li^+ colocados en sitios normales. Este modelo de iones de Li^+ aglomerados se propuso por el hecho de que la Tc es relativamente independiente de la composición. Basados en esta información, se puede sugerir que la banda de emisión situada en 360nm, observada en las muestras ricas en Li, está asociada con un grupo tantalato, el cual está perturbado por la proximidad de un aglomerado de litio.

Es interesante hacer notar que no se ha reportado un trabajo sobre una emisión que pudiera asociarse a un grupo niobato perturbado por un aglomerado de litio en la red de LiNbO_3 . No obstante se ha encontrado a través de un trabajo de NMR, que la carga del Nb en LiNbO_3 es mayor que la de Ta en LiTaO_3 . De acuerdo con Zriouil et al, este hecho es suficiente para destruir la estabilidad de los aglomerados de Li^+ en la red de LiNbO_3 .

También es importante señalar que el espectro de emisión de las muestras de LiTaO_3 consiste de dos bandas, debidas a la luminiscencia de iones tántalo intrínsecos y perturbados. Esto no va de acuerdo con lo reportado por Krol et al.¹³ en cristal único de LiNbO_3 , crecido en la composición congruente. De hecho, para esta clase de cristales solo se detectó la emisión de los iones de niobio perturbado. Para explicar este hecho, dichos autores consideraron que la no estequiometría permitía una completa destrucción de la luminiscencia intrínseca por medio de un proceso de transferencia de energía, de los centros intrínsecos a otros defectos no luminiscentes, creados por la deficiencia de litio.

Los datos espectroscópicos obtenidos en este trabajo sugieren que existe un proceso similar en los monocristales de LiTaO_3 , pero este proceso es menos eficiente que el que se lleva a cabo en monocristales de LiNbO_3 .

Se detectaron tres bandas en el espectro de emisión de varias muestras. Tentativamente se pueden atribuir a la emisión de grupos tantalatos, intrínsecos y perturbados.

Se puede concluir que la conducta luminiscente de LiNbO_3 y LiTaO_3 es muy sensible a las desviaciones de la estequiometría, por lo que la magnitud de la relación Li/Nb o Li/Ta juega un papel muy importante en la conducta luminiscente del niobato y del tantalato de litio.

VI.2.b Soluciones Sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} .

Aunque las soluciones sólidas estudiadas tienen un intervalo limitado de solubilidad, la cantidad de Eu^{3+} incorporado en ellas, es mas que suficiente para el análisis de los datos espectroscópicos obtenidos.

Como se discutió en el Capítulo III, cada nivel del Europio en estado de ión libre (Eu^{3+}) se encuentra $(2J + 1)$ degenerado. Sin embargo, cuando este se introduce en un medio cristalino, la degeneración de cada nivel puede romperse debido a la influencia del campo cristalino en el lugar que ocupa el ión de europio.

La manera como ocurre el desdoblamiento, depende básicamente del sitio de simetría que ocupa el ión en la red y puede determinarse por consideraciones teóricas. Por lo tanto, existe en principio, una correspondencia uno a uno entre el número de bandas en los espectros de emisión y excitación y el número de sitios distintos que ocupa el ión Eu^{3+} en la red del sólido.

En los espectros de emisión de las muestras con composición estequiométrica $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.99}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$, (Figura V.16 y V.28), la emisión principal es la de la transición dipolo eléctrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ la cual es prohibida por paridad.

También están presentes transiciones dipolo magnético $\Delta J = 0, \pm 1$ excepto $0 \rightarrow 0$), aunque sus intensidades son menores que las de las transiciones dipolo eléctrico. Esto indica que los sitios cristalográficos ocupados por los iones Eu^{3+} en las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x < 0.01$) y $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x < 0.02$) carecen de centro de inversión.

La conclusión anterior está respaldada por la observación de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ en el espectro de emisión de las muestras estequiométricas. Esta transición es dipolarmente prohibida, pero puede observarse si el ión Eu^{3+} ocupa un sitio descrito por un grupo puntual de simetría, el cual permita un término de campo cristalino lineal. Esto ocurriría si los iones Eu^{3+} ocuparan los sitios del Li^+ y los del Nb^{5+} o Ta^{5+} , en las redes de LiNbO_3 o LiTaO_3 , ya que ambos tienen el mismo grupo puntual de simetría C_3 .

Otra evidencia importante es el resultado obtenido de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Dado que esta transición no puede desdoblarse por ningún efecto, la observación de dos bandas de emisión en el espectro tomado en segunda derivada bajo condiciones de alta resolución, puede considerarse como una evidencia de la existencia de dos especies fluorescentes de Eu^{3+} , igualmente abundantes, en las muestras con composición estequiométrica de ambas series de soluciones sólidas. Además, son la causa de que las series de transiciones luminiscentes estén superpuestas.

Esta conclusión se puede apoyar en los siguientes hechos:

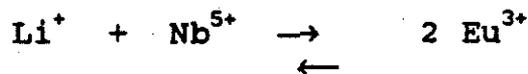
a) El nivel ${}^7\text{F}_1$, puede encontrarse degenerado en tres niveles, mientras que el nivel ${}^5\text{D}_0$ es no degenerado. Esto indica que la emisión asociada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, puede desdoblarse a lo más en tres bandas. Los datos mostrados en las figuras V.25 y V.37, denotan claramente que la emisión de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, manifiesta que existen en estos compuestos dos especies de iones Eu^{3+} igualmente abundantes.

b) La segunda derivada de la banda de transferencia de carga entre los iones de Eu^{3+} y O^{-2} , en el espectro de excitación

correspondiente a la emisión de la transición principal ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Figuras V.27 y V.38), revela que en realidad esta banda está compuesta por dos bandas de excitación superpuestas, cada una de ellas asociada con diferentes centros de Eu^{3+} en las redes de LiNbO_3 y LiTaO_3 .

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, en la red de LiNbO_3 y LiTaO_3 , existen tres sitios similares para los cationes huéspedes, uno de Li^+ , otro de Nb^{5+} o Ta^{5+} y una vacancia estructural. Con base en las diferencias de carga del ión Eu^{3+} es de suponerse que éste entra preferentemente en los sitios de Li^+ y Nb^{5+} (o Ta^{5+}), en lugar de los sitios vacantes.

A partir de los datos ópticos obtenidos experimentalmente en este trabajo, se puede concluir que dentro del intervalo de composición de las soluciones sólidas, los iones Eu^{3+} ocupan ambos sitios en las muestras con composición estequiométrica de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Esta conclusión puede apoyarse en el análisis de la formación de las soluciones sólidas, en la cual se propone el mecanismo de sustitución del europio:



El aumento en el volumen de la celda unitaria producido por la incorporación del europio en las series de soluciones sólidas, no produce cambios significativos en las posiciones y anchos de las bandas observadas en los espectros de emisión y excitación de las series de compuestos de ambas soluciones sólidas con composición estequiométrica. Esto puede explicarse considerando que los electrones 4f en el ión de la tierra rara, están bajo el efecto pantalla, parcialmente aislados del campo cristalino. Por lo tanto, se puede esperar que las posiciones de las transiciones 4f \rightarrow 4f y sus anchos asociados no sean muy sensibles al efecto del campo cristalino.

Los resultados de las mediciones de los tiempos de vida media, mostraron que los decaimientos son del tipo exponencial simple. Además, el valor de τ asociado a cada curva no depende de la concentración de Eu^{3+} en las muestras. Esto es una prueba de que no existen cúmulos de cationes y va de acuerdo con el mecanismo de formación de las soluciones sólidas, que propone una distribución uniforme de los cationes en la red. Por otra parte, el valor de τ disminuye en muestras no estequiométricas debido a la creación de defectos, es decir, se alteran las probabilidades de transición ya que existen otros sitios que pueden ser ocupados por los cationes, y se podría provocar la formación de algunos cúmulos Eu^{3+} - Eu^{3+} por entre los cuales puede migrar la energía y por lo tanto el tiempo de decaimiento se reduce.

Finalmente, los resultados más significativos obtenidos en la presente investigación se pueden resumir de la siguiente manera:

a) Se encontró la existencia de dos especies luminiscentes de Eu^{3+} en los especímenes con composición estequiométrica de las series de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Estos corresponden a los iones Eu^{3+} ocupando los sitios de Li^+ y Nb^{5+} (o Ta^{5+}), de acuerdo con el mecanismo de formación de las soluciones sólidas propuesto por las medidas de densidad.

b) Se encontraron otras especies luminiscentes de Eu^{3+} en las muestras con composición no estequiométrica, deficiente de Li^+ , aparte de aquellas presentes en las muestras estequiométricas. Estas especies luminiscentes adicionales, parecen estar asociadas con los defectos que se crean por la deficiencia de Li . Desafortunadamente, la naturaleza de estos centros luminiscentes adicionales de Eu^{3+} no pueden determinarse solamente de los datos obtenidos experimentalmente.

Aunque existen trabajos previos^{34,33} en monocristales de LiNbO_3 con Eu^{3+} basados en el análisis de datos espectroscópicos, se reporta que el Eu^{3+} ocupa los sitios de Li^+ y de Nb^{5+} , ya que

Los resultados de las mediciones de los tiempos de vida media, mostraron que los decaimientos son del tipo exponencial simple. Además, el valor de τ asociado a cada curva no depende de la concentración de Eu^{3+} en las muestras. Esto es una prueba de que no existen cúmulos de cationes y va de acuerdo con el mecanismo de formación de las soluciones sólidas, que propone una distribución uniforme de los cationes en la red. Por otra parte, el valor de τ disminuye en muestras no estequiométricas debido a la creación de defectos, es decir, se alteran las probabilidades de transición ya que existen otros sitios que pueden ser ocupados por los cationes, y se podría provocar la formación de algunos cúmulos Eu^{3+} - Eu^{3+} por entre los cuales puede migrar la energía y por lo tanto el tiempo de decaimiento se reduce.

Finalmente, los resultados más significativos obtenidos en la presente investigación se pueden resumir de la siguiente manera:

a) Se encontró la existencia de dos especies luminiscentes de Eu^{3+} en los especímenes con composición estequiométrica de las series de soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Estos corresponden a los iones Eu^{3+} ocupando los sitios de Li^+ y Nb^{5+} (o Ta^{5+}), de acuerdo con el mecanismo de formación de las soluciones sólidas propuesto por las medidas de densidad.

b) Se encontraron otras especies luminiscentes de Eu^{3+} en las muestras con composición no estequiométrica, deficiente de Li^+ , aparte de aquellas presentes en las muestras estequiométricas. Estas especies luminiscentes adicionales, parecen estar asociadas con los defectos que se crean por la deficiencia de Li. Desafortunadamente, la naturaleza de estos centros luminiscentes adicionales de Eu^{3+} no pueden determinarse solamente de los datos obtenidos experimentalmente.

Aunque existen trabajos previos^{31,32} en monocristales de LiNbO_3 con Eu^{3+} basados en el análisis de datos espectroscópicos, se reporta que el Eu^{3+} ocupa los sitios de Li^+ y de Nb^{5+} , ya que

sólo se encontraron dos ~~clases~~ luminiscentes diferentes de Eu^{3+} en la red de LiNbO_3 . Esta información es sorprendente, ya que como se mencionó anteriormente, el monocristal crece con la composición de la fusión congruente, no estequiométrica, por lo que existen defectos adicionales en la red lo que hace suponer que los iones de Eu^{3+} ocuparan diferentes sitios, además de los normales de Li^+ y Nb^{5+} ; los sitios creados por la deficiencia de Li . Además en estos estudios no se determinó el límite de solubilidad ni se realizó un estudio formal de las soluciones sólidas obtenidas.

En resumen, los estudios realizados en las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} y Mn^{2+} aportaron datos sobre los límites de solubilidad y los mecanismos de formación de estas soluciones sólidas. No fué posible obtener resultados de los estudios de EPR efectuados en las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Mn^{2+} . Por esta razón, no se continuó la parte del proyecto en donde se intentaba estudiar un proceso de transferencia de energía utilizando el Mn^{2+} como elemento activador y a los iones de Ce^{3+} o Eu^{2+} como absorbedores. No obstante, el estudio cristalquímico de las soluciones sólidas con Mn^{2+} , proporcionó resultados sumamente interesantes; como por ejemplo que el límite de solubilidad de estas soluciones, es el mayor de los reportados anteriormente, así como los cambios tan significativos en los parámetros de la red.

El análisis de la luminiscencia intrínseca de LiNbO_3 y LiTaO_3 mostró que existen al menos tres diferentes clases de especies luminiscentes en estas redes y que la conducta lumniscente de ambos compuestos es muy sensible a la variación de la relación Li/Nb y Li/Ta .

Los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades ópticas de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} son consistentes con los obtenidos en el estudio cristalquímico, es decir que el ión Eu^{3+} al entrar en estas redes ocupa preferentemente los sitios de Li^+ y Nb^{5+} o Ta^{5+} en las muestras

con composición estequiométrica, mientras que en las muestras con composición estequiométrica se encontró la formación de defectos producidos por cambios en la ocupación de los sitios en ambas redes.

Por último, después de exponer las principales conclusiones del estudio de las propiedades cristal químicas y ópticas de las soluciones sólidas de LiNbO_3 y LiTaO_3 con Eu^{3+} y de LiTaO_3 variando la relación Li/Nb(Ta) , se puede resumir que los datos presentados en esta tesis, aportan una considerable cantidad de conocimientos acerca de los efectos de la sustitución de Eu^{3+} en la solubilidad cristalina, cambios estructurales y propiedades ópticas de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Así como los efectos de la influencia de la relación Li/Nb(Ta) en sus propiedades estructurales y ópticas.

Los resultados obtenidos indican la importancia que tiene el efectuar mediciones químicas y espectroscópicas en paralelo para obtener una caracterización confiable de los sitios ocupados, ya sea por cationes huéspedes o por cationes en exceso, introducidos por desviaciones de la estequiometría, que nos permitan entender las relaciones de los defectos estructurales con propiedades específicas.

BIBLIOGRAFIA

1. W. H. Zachariassen, Skr. Norske Vid. Ada. Oslo, Mat. Naturv. No. 4 (1928).
2. B. T. Matthias and J. P. Remuka, Phys. Rev. 76, 1886 (1949).
3. A.A. Ballman. J. Am Soc. 48, 112 (1965).
4. Räuber. "Chemistry and Physics of Lithium Niobate". Current Topics in Materials Science. Vol I. North Holland Publ. Co. (1978).
5. S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein. J. Phys Chem. Solids. 27, 997-1012. (1966).
6. L. O. Svaasand, M. E. Riksrud, G. Nakken. A. P. Grande and F. Mo. J. Crystal Growth 18, 179 (1973).
7. J. R. Carruthers, G. E. Peterson and M. Grasso. J. Appl Phys 42, 5, (1975).
8. L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken and A. P. Grande. J. Cryst. Growth 22, 230 (1974).
9. H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle. J. Am. Ceram. Soc. 68.9, 493-496 (1985).
10. R. S. Roth, H. S. Parker, W. S. Brower and J. L. Waring. Ed. W. Van Gool, North Holland, 217, 1973.
11. D. C. Sinclair and A. R. West. Phys Rev. B, 39, 18 13846-13492, (1989).
12. P. Lerner, C. Legras and P. Dumas. J. Cryst. Growth 3, 4, 231-235 (1968).

13. D. M. Krol, G. Bl... and R. C. Powell.
J. Chem. Phys 73 (1) (1980).
14. D. A. Brayon, R. Gerson and H. E. Tomaschke.
Appl. Phys. Lett 44, 847 (1984).
15. K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Braya, R.R. Rice,
R. Gerson and H. E. Tomaschke.
J. Appl. Phys 57, 4 (1985).
16. E. K. Chang, A. Mehta and D. M. Smyth.
Advances in Ceramics 23, 351 (1987).
17. A. García-Cabañes, J. A. Sanz García, J. M. Cabrera,
F. Agullo-López, C. Zaldo, R. Pareja, K. Polgar,
K. Raksáangi and I. Fölvari.
Phys. Rev. B37, 6085 (1988).
18. J. Wen, L. Wang, Y Tang and H. Wang.
Appl. Phys. Lett. 53, 4, 1988.
19. L. Arizmendi
J. Appl. Phys. 64, 9, (1988).
20. P. Cordier, B. Boulogne, N. Doukhan and J. C. Doukhan.
Phys. Stat. Sol. 112, 493 (1989).
21. V V. Chakalova, V. S. Bondarenki, LS.
Fokena and F. N. Strikheuskaya.
Izv. Akad, Nauk. SSSR. Ser Fiz 35, 1886 (1971).
22. Z. I. Shapiro, S. A. Fedylov and Yu. P. Veneutsev.
Izv. Akad, Nauk SSSR Neorg Mater 3, 208 (1965).
23. R. C. Miller and A. Savage.
Appl. Phys. Lett. 9, 169 (1966).
24. V. K. Semenchenko, I. T. Bodar and V. P. Yurimichev.
Opt. Spectroscop (U.S.S.R.) 54, 405 (1983).
25. V. E. Vasil'ev, B. B. Ped'Ko, and V. M. Rudyak.
Sov. Phys. Solid State 29, 1474 (1987).

26. H. H. Towner, Y. M. Kim and H. S. Story.
J. Chem Phys 56, 7. 3676-3679 (1972).
27. J. B. Herrington, B. Dischler and J. Schneider.
Sol. St. Comm. 10, 509-511 (1972).
28. G. I. Malovichko, V. G. Grachev and S. N. Lukins.
Sov. Phys. Solid State 28 (4) 553-557 (1986).
29. V. G. Grachev, G. I. Malovichko and V. V. Troitskií.
Sov. Phys Solid State 29 (2) 349 - 350 (1987).
30. D. F. Baisa and A. V. Boby'l.
Sov Phys Solid State 27 (2). 313 - 316 (1985).
31. L. Hafid, F. M. Michel-Clendini.
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 97 - 102 (1987).
32. M. G. Clark, F. J. Di Salvo, A. M. Glass and G. E. Peterson.
J. Chem. Phys 59, 12, 6209 - 6219 (1973).
33. L. Arizmendi and J. M. Cabrera.
Phys Rev. B 31, 11, 7138-45 (1984).
34. L. Arizmendi, F. Abella and J. M. Cabrera.
Ferroelectrics 56, 75 - 78 (1984).
35. J. Rubio O.
Revista Mexicana de Física 35, 4, 552-596 (1989).
36. G. Muñoz, J. Rubio O.
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 18, 557-568 (1989).
37. A. Muñoz F., J. Rubio O., J. Hernández and H. Murrieta S.
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 18, 479-487 (1989).
38. C. Zaldo, J. Rubio O., H. Murrieta S., F.J. López and J. García Solé.
J. of Luminiscence 33, 301-313 (1985).
39. U. Caldiño B., C. de la Cruz, G. Muñoz H. and J. Rubio O.
Sol. St. Comm. 67, 4, 347-351 (1989).

40. E. Camarillo and J. Rubio O.
J. Phys; Condens Matter I 4873-4883, (1989).
41. J. Rubio O., A. Muñoz F., G. Muñoz H. and M.E. López-Morales.
J. Phys. C:Solid State Phys. 21, 2059-2066 (1988).
42. J. Rubio O.
Phys Rev B. 39, 3, 1962-1963 (1989).
43. J. Rubio O., A. Muñoz F. and J. García M.
Phys Rev B 36, 15, 8115-8121 (1987).
44. A. Muñoz F., G. Muñoz H. and J. Rubio O.
Phys Rev. B. 41, 15, 10830-10834 (1990).
45. A. R. West. "Solid State Chemistry and its Applications".
Ed. Wiley & Sons, 1984.
46. R. D. Shannon and C. T. Prewitt.
Acta Cryst B 25, 925 (1969).
47. R. D. Shannon and C. T. Prewitt.
Acta Cryst. B26, 1046 (1970).
48. R. Garavito, M. E. Villafuerte-Castrejón,
R. Valenzuela and A. R. West.
Br. Ceram. Trans J. 84, 104-108, 1985.
49. R. R. Neurgaonkar, T. C. Lim. and L. E. Cross.
Ferroelectrics, 27. 63 - 66 (1980).
50. S. Kawakami, E. Ishi, A. Tsuzuki, T. Sekeya and Y. Torii.
Mat. Res. Bull. 21, 463-468 (1986).
51. Gi-Tae Joo, J. Ravez and P. Hagenmuller.
Revue de Chem. Min. 22, 18 (1985).
52. Maron and Prutton. Fundamentos de Fisicoquímica.
Ed. Limusa, 1974.
53. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie.
"Phase Diagrams for Ceramist"
The American Ceramic Society, Inc. 1964.

54. F. Abbatista, M. Vallino and D. Mazza.
Mat. Res. Bull, 22, 1019-1027 (1987).
55. B. D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction".
Addison-Wesley Publ. Co. Inc. (1967).
56. P. Ander and A. J. Sonnessa. "Principles of Chemistry".
Cullier-MacMillan Lim. New York-London.
57. M. Zriouil, J. Senegas, B. Elouadi and B. J. B. Goodenough.
Mat. Res. Bull 20, 679-686 (1985).
58. R. von der Muhll, A. Sadel, J. Ravez et P. Hagenmuller
Sol. St. Comm. 31, 151-156 (1979).
59. A. Sadel, R. Von der Mühll, J. Ravez.
J.P. Chaminade et. P. Hagenmuller.
Sol. St. Comm. 44, 33, 345 - 349 (1982).
60. C. Kus, M. J. Dambekalne, I. V. Brante.
K. J. Bormanis and A. V. Plaude.
Ferroelectrics 81, 281-284 (1988).
61. A. Sadel, R. Von der Muhll et J. Ravez.
Mat Res Bull 18, 45-51 (1983).
62. G. Korradi, K. Polgar, A. A. Bugni. I. M. Zaritskii, L. G.
Rakitina. V. G. Grachev and N. I. Denjugina.
Sov Phys Solid State 28 (3) (1986).
63. C. E. Rice and J. L. Jackel.
Mat Res. Bull. 19, 591 - 597 (1984).
64. C. E. Rice.
J. Sol. St. Chem 64, 188 - 199. (1986).
65. G. Burns, F. H. Dacal, J. J. De Yoreo,
R. O. Phol and D. A. Bryan.
Proceedings of the Sixth International Meeting on
Ferroelectricity. Kobe 1985.
Jap. J. of Appl. Phys. 24 Supl. 24-2. 977 - 978 (1985).

66. Ch. Jeaping and W. Lamel.
 Proceedings of the Sixth International Meeting
 on Ferroelectricity, Kobe 1985.
 Jap J of Appl Phys 24 Supplement 24-2, 248-249 (1985).
67. R. J. Holmes, Y. S. Kim, C. D. Brandle and D. M. Smyth.
 Ferroelectrics 51, 41-45 (1983).
68. Y. Torii, I. T. Sekiya, T. Yamamoto, K. Koyabashi and Y. Abe.
 Mat. Res Bull 18, 1569-1574 (1983).
69. J. Ravez, G. T. Joo, J. Senegas and P. Hagemuller.
 Proceedings of the Sixth International Meeting on
 Ferroelectricity, Kobe 1985.
 Jap J. of Applied Physics 24.
 Supplement 24 - 2, 1000-1002 (1985).
70. G. T. Joo, J. Senegas, J. Ravez and P. Hagemuller.
 J. Sol. St. Chem. 68, 247-254 (1987).
71. D. G. Rexford, Y. M. Kim and H. S. Story.
 J. Chem. Phys 52, 2. 860-863 (1970).
72. B. Dischler, J. R. Herrington, A. Räuber and J. Schneider.
 Sol. St. Com. 12, 737-740, (1973).
73. G.I. Malovichko, A. A. Karmuzin, I. P. Bykov,
 V. V. Layuta and V. P. Yarunichev.
 Sov Phys, Solid State 25 (12) 2038-2041 (1983).
74. G. I. Malovichko, M. D. Glinchuk, A. A. Karmazin,
 I. P. Bykov and V. P. Yarumichev.
 Sov. Phys. Solid State 27, (1) 97-100 (1985).
75. V. G. Grachev and G. I. Malovichko.
 Sov. Phys Solid State 27 (3) 424-426 (1985).
76. G. I. Malovichko, V. G. Gracher, U. T. Gabrielgan and
 E. P. Kokanyan.
 Sov. Phys Solid State 28 (9) 1453-1455 (1986).
77. G. I. Malovichko and V. G. Gracker.
 Sov. Phys Solid. State 27 (9) 1678 - 1679 (1985).

78. A. García-Cabañes, L. Arizmendi, J. M. Cabrera and F. Agulló-López.
Cryst. Latt Def. and Amorph. Mat 15, 131-135 (1987).
79. A. M. Glass.
J. of Chem Phys 50, 4 1501 - 1510 (1968).
80. B. Dischler, J. R. Herrington, A. Räuber and H. Kurz.
Sol. St. Comm. 14, 1233 - 1236 (1974).
81. R. C. Powell and E. E. Freed.
J. Chem Phys 70 (10) 4681 - 4685 (1979).
82. H. G. Brittain and W. A. McAllister
Spectrochimica Acta. 41, 9 1041-1046 (1985).
83. K. Polgar and A. P. Skvortsov.
Opt. Spectrosc (USSR) 58, 1 140 - 141 (1985).
84. Kh. S. Bagdasarov, N. Ya Bodanov.
E. M. Uyukin and M. N. Filippov.
Sov Phys Solid State 29 (8) 1370 - 1374 (1987).
85. J. P. Vitton, A. Ouedraogo and G. Ghanussot.
Ferroelectrics 29, 91 - 94 (1980).
86. F. M. Michel-Calendini, P. Moretti and H. Chermette.
Cryst. Latt. Def and Amorph. Mat, 15, 65 - 69 (1987).
87. F. Agulló-López and K. A. Müller
Crist. Latt. Def. and Amorph. Mat. 89 - 95 (1987).
88. H. Takei and T. Katsumata
Mat. Res. Bull 17, 111-116 (1982).
89. W. Keune, S. K. Date, I. Dezsi and U. Gonser.
J. Appl. Phys 46, 9. 3914-3924 (1975).
90. B. Elouadi and F.E. Mouahid.
Phase Transitions 9, 221 - 224 (1987).
91. B. Elouadi and F.E. Mouahid.
Mat. Res Bull 23, 241-248 (1988).

92. T. P. Pearsall, S. Chiang and R. V. Schumudt.
J. Appl Phys 47, 11. 4794 - 4797 (1976).
93. M. Fikuma, J. Noda and H. Iwasaki.
J. Appl Phys 49 (7) 3693-3698 (1978).
94. K. Sugii, M. Fukuma and H. Iwasaki.
J. Mat Sc. 13, 523-533 (1978).
95. M. Minakata, S. Saito, M. Shibita and S. Miyazawa
J. Appl. Phys 49 (9) 4677 - 4682 (1978).
96. M. Minakata, S. Saito and M. Shibata.
J. Appl. Phys. 50 (5) 3063-3067 (1979).
97. S. Miyazawa.
J. Appl. Phys 50(7) 4599-4603 (1979).
98. W. K. Burns, P. H. Klein, E. J. West and L. E. Plew.
J. Appl. Phys 50(10) 6175-6182 (1979).
99. M. N. Armenise, C. Canali, M. De Sario.
A Carnera, P. Mazzoldi and G. Celotti.
J. Appl. Phys 54 (11) 6223-6231 (1983).
- 100 R. J. Holmes and D. M. Smyth.
J. Appl. Phys. 55(10) 3531-3534 (1984).
101. P. Skeath, W. T. Ealm, W. K. Burns,
F. A. Stevie and T. H. Briggs.
Phys Rev. Lett. 59 (17) 1950-1953 (1987).
102. K. K. Deb.
J. Mater Res. 2 (5) 588-594 (1987).
103. J. Ravez, R. Von der Mühl, B. Elouadi and M. Zriouil.
Mat. Res. Bull 15, 483 - 487 (1980).
104. B. Guenais, M. Baudet, M. Minier. M. Le Cun
Mat. Res. Bull 16 643-653 (1981).
105. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmuller.
Ferroelectrics 38, 793- 793 (1981).

106. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmuller.
Mat. Res. Bull 16, 1099-1099-1106 (1981).
107. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmuller.
Ferroelectrics 56, 2124 (1984).
108. B. Elouadi, M. Zriouil.
J. Sol. St. Chem 64, 22-29 (1986).
109. B. Elouadi, M. Zriouil
Phase Transitions 9, 215 - 219 (1987).
110. M. E. Villafuerte-Castrejón, A. Aragón-Piña, R. Valenzuela
and A. R. West.
J. Sol. St. Chem. 71, 103-108 (1987).
111. M. E. Villafuerte Castrejón, C. Kuhliger,
R. Ovando, R.I. Smith and A. R. West.
J. Mat. Chem. In Press.
112. M. Zriouil, B. Elouadi, J. Ravez and P. Hagenmuller.
J. Sol. St. Chem 51, 53-58 (1984).
113. J. Senegas et M. Zriouil.
J. Sol. St. Chem. 58, 2 137 - 142 (1985).
114. S. Kawakami, A. T. Suzuki, T. Sekiya.
T. Ishikuro, M. Masuda and Y. Torii
Mat. Res. Bull 20, 1435 - 1440 (1985).
115. B. Elouadi and E. Lotfi.
J. Sol. St. Chem. 67 308 - 315 (1987).
116. G. T. Joo, J. Ravez and P. Hagenmüller.
Ferroelectrics Letters 4, 73 - 99 (1985).
117. R.R.Neurgaonkar, T.C.Lim and E.J.Staples
Mat.Res Bull. 13,635-642 (1978).
118. P. Mouron, P. Odier and J. Choisnet
Mat. Res Bull 24, 1329 - 1336 (1989).
119. J. Ravez, G. T. Joo and J. P. Bonnet.
Ferroelectrics 81, 305 - 308 (1988).

120. J. Rubio O., H. Murrieta S., R.C. Powell and W.A. Sibley
Phys. Rev. B 31,1, 59-67 (1985).
121. J. García Solé, C. Zaldo, J. Hernández A.,
H. Murrieta S. and J. Rubio O.
Sol. St. Comm. 54, 12, 1021-1024 (1985).
122. P.J. Botden
Philips Res. Rep.7, 197-235 (1952).
123. F. Jaque, C. Zaldo, F. Cussó and F. Agulló-López
Sol. St. Comm. 43, 2, 123-125 (1982).
124. M.D.. Shinn and W.A. Sibley
Phys. Rev. B 29, 3834-3842 (1984).
125. T.L. Barry
J. Electrochem. Soc. 115,733-738 (1958).
126. J. Rubio Oca.
Ciencia 37, 169 - 184 (1986).
127. Ferd Williams
Luminiscence of Inorganic Solids.
Ed. by Paul Goldberg Academic Press 1966.
128. Clifford C. Klick and James H. Shulman.
Vol. 5. Solid State Physics.
Advances in Research and Application.
Ed. Frederick Seitz and David Turnbull Academic Press
Inc - Publ, New York 1957.
129. B. Di Bartolo. "Optical Interaction in Solids".
John Wiley and Sons, Inc.
130. A. Muñoz.
"Procesos de Transferencia de Energía entre Impurezas
Metálicas Divalentes Incorporadas en Cristales Iónicos".
Tesis Doctoral. UAM-I 1988.
131. D. Sutton.
Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de
Transición.
Editorial Reverté, S. A. (1975).

132. F. A. Cotton y G. Wilkinson.
Química Inorgánica Avanzada.
Ed. Limusa México, 1975.

133. H. Semat.
Introduction to Atomic and Nuclear Physics.
Fourth Edition. Holt, Rinehart and Winston 1962.

134. J. K. Tyminski. C. M. Lawson and R. Powell.
J. Chem Phys 77 (9) 4318-4325 (1982).

135. G. Blasse "Luminescence of Inorganic Solids".
p. 457, B. Di Bartolo (Ed.). Plenum Press, New York, 1978.

136. G. Blasse, A. Brill and W. C. Nieuwpoort.
J. Phys. Chem. Solids 27, 1587 - 1592 (1966).

137. G. Blasse and A. Brill.
Philips Research Reports 21, 368 (1966).

138. J. D. Kingsley and J. S. Prener.
Phys Rev. 126, 7, 458 - 465 (1962).

139. J. P. Jouart, C. Bissieux, M. Egee, G. Mary and J. Phys C.
Sol. St. Phys, 14, M. de Murcia 4923-4935 (1981).

140. J. A. Koningstein.
Phys. Rev. 136, 3A, A717-725 (1964).

141. J. A. Koningstein.
J. Chem. Phys. 42, 9, 3195 - 3200 (1965).

142. L. G. De Shazer and G. H. Dieke.
J. Chem Phys 38, 9, 2190 - 2199 (1963).

143. P. Valon, J. C. Gacon, A. Vedrine, et. G. B. Oulou.
J. Sol. St. Chem. 21, 357 - 369 (1977).

144. C. Brecker, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley and T. Pate.
Phys Rev. 155, 2, 178 - 187 (1967).

145. N. C. Chang and J. B. Gruber.
J. Chem Phys 41, 10, 3227-3233 (1964).

146. H. E. Hoefdraad.
J. Sol. St. Chem 15, 175 - 177 (1975).
147. G. Blasse and Brill
J. Chem. Phys 45, 9, 3327 - 3332 (1966.).
148. G. Blasse.
J. Chem. Phys, 45, 7, 2356-2360 (1966).
149. M. J. Weber
Phys. Rev. B 4, 9, 2932-2938 (1971).
150. J.Senegas, G.T.Joo and J. Ravez
Proceedings of The High Tech Ceramics. Milan Italy (1986).
151. Kh.S. Bagdasarov, B.N. Grechushnikov, V.F. Karyagin and
E.M.Uyukin
Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 11, 420-423 (1985)
152. A.A. Mirzokhanyan and A.K. Petrosyan
Sov.Phys.Sol. St.28, 5, (1986).
153. D.G.Rexford and Y.M. Kim
J. Chem. Phys 57,8, 3094-3098 (1972).
154. V.N. Belogurov, V.A. Bylinkin, I.V. Gotlib, N.M.Rubinina and
P.E. Sen'Kov.
Sov. Phys. Sol.St. 18,1, 80-82 (1976).
155. A. Kojima and F. Akab.
Jap.J. Appl.Phys.19,3, 467-470 (1980).
156. L.B. Schein and P.J. Cressman and L.E. Cross.
Ferroelectrics 22, 945-948 (1979).
157. J. Llopis, C. Ballesteros, R. González and Y.Chen.
J. Appl. Phys.56,2, 460-462 (1984).
158. V.A.Klimenko, P.A. Korotov and G.S. Felinskii
Opt. Spectrosc. (USSR) 54, 3, 281-284 (1983).
159. J.Jackel, A.M.Glass, G.E. Peterson, C.E.Rice, D.H. Olson
and J.J. Veselka.
J.Appl.Phys. 55, 1, 269-270 (1984).

160. G.E. Peterson and P.M. Bridenbaugh
J.Chem.Phys.48,8, 3402-3406 (1984).
161. I.Tomeno and S.Matsumura
Phys. Rev. B 38, 1, 606-614 (1988).
162. J.Chen, Q. Zhou, J. Hong, W. Wang, N.Ming, D.Feng
and Ch.Fang.
J. Appl. Phys. 66, 1, 336-341 (1989).
163. G.E. Peterson and A. Carnevale.
J. Chem.Phys. 56,10, 4848-4851 (1972).
164. G.I. Rozenman.
Sov. Phys. Sol. St. 30, 8, 1340-1342 (1988).
165. I.B. Barkan, V.N.Ischenko, S.A. Kochubei, D.I.Lumenok and
A.M.Razhev.
Appl. Phys. A 44,167-170 (1987).
166. P.J.Vella, G.I.Stegeman and V:M.Ristic
J. Appl. Phys.48,1, 82-85 (1977).
167. A.A.Zilenis, I.A.Gulbinas, E.K.Maldutis and S.V.Sakalauskas.
Izv. Ak. Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya,52,3, 604-607 (1986)
168. P.W.Haycock and P.D. Townsend.
Radiation Effects 98,243-298 (1986).
169. T.Kobayashi
Sol.ST. Comm. 33,95-97 (1980).
170. R.Courths, H.Hochst, P. Steiner and S.Hufner.
Ferroelectrics 26,745-748 (1980).
171. V.E.Risin, A.S.Sidorkin, V.S. Zal'tsberg and S.P. Gribkov.
Sov. Phys. Sol.St.30, 8, 1466-1467 (1988).
172. E.M.Avakian, K.G. Belabaev, A.A. Kamininskii and
V. KH. Sarkisov.
Phys. St. Sol. (a) 36,k25 (1976).

173. V.Ramachandran.
J. Phys. D:Appl. Phys. 11, 1445-1449 (1978).
174. M. Kitabakote, T.Mitsuya and K.Wasa
J. Appl. Phys. 56, 6, 1780-1784, (1984).
175. A. Huanosta and A.R. West.
J. Appl. Phys, 61, 2, 5386-5391 (1987).
176. F.Agulló-López and J.M. Cabrera.
"Properties of LiNbO_3 " Data Reviews Inspec (1989).
177. M.E. Villafuerte-Castrejón, A.Huanosta y M.A.Ladrón de Guevara
III Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractario. Bello Horizonte Brasil Mayo 1991 (Aceptado)