

Ensayos

Análisis de estructura fina por absorción de rayos x usando radiación de sincrotrón para $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

Resumen

Se presentan resultados experimentales de la técnica espectroscópica EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, aplicada al material cerámico niobato de litio dopado con zinc. El zinc dentro de este cristal cerámico modifica fuertemente sus propiedades ópticas y eléctricas por lo que es de gran interés tecnológico. Debido a que existe controversia acerca del sitio que ocupa el zinc dentro de la red cristalina es necesario analizar por espectroscopía de sitios la localización de los átomos de zinc, con el fin de controlar la respuesta eléctrica y óptica de este material, cuando está bajo la influencia de campos eléctricos continuos y electromagnéticos en la región visible del espectro. Las mediciones se realizaron en las instalaciones de SSRL-Stanford Synchrotron Radiation Lightsource. Se concluyó que los átomos de zinc ocupan los lugares de litio en la red, independientemente de la concentración de zinc.

Abstract

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) measurements of zinc-doped lithium niobate ceramic material are presented. When doped with zinc, the optical and electrical properties of this ceramic crystal are strikingly modified making it of great interest in the optoelectronic industry. Due to controversy about the site occupied by zinc within the crystallographic lattice, it is necessary to study the location of this kind of doping by means of site spectroscopy, in order to control the response of this material under electromagnetic and continuous electrical fields in the visible spectrum range. The measurements were carried out at SSRL-Stanford Synchrotron Radiation Lightsource. It was found that the zinc atoms occupy the lithium sites in the lattice, independently of the zinc concentration.

Résumé

On présente ici les résultats expérimentaux de la technique par spectroscopie EXAFS Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, appliquée au matériel de céramique de niobate de lithium dopé au zinc. Le zinc, à l'intérieur de ce cristal céramique, modifie fortement ses propriétés optiques et électriques et ceci est d'un grand intérêt technologique. Comme il existe une controverse sur la position occupée par le zinc dans le réseau cristallin, il est nécessaire d'analyser par spectroscopie la localisation des atomes de zinc, afin de contrôler la réponse électrique et optique de ce matériel, quand il est sous l'influence de champs électriques continus et électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les mesures ont été réalisées dans les installations de SSRL-Stanford Synchrotron Radiation Lightsource. On a conclu que les atomes de zinc occupent la place du lithium dans le réseau, indépendamment de la concentration en zinc.

* Jaime Castillo Torres

Palabras clave: EXAFS, niobato de litio, zinc

Introducción

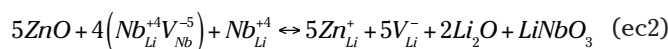
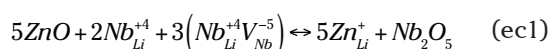
El niobato de litio LiNbO_3 es uno de los materiales tecnológicamente más relevantes para aplicaciones en la óptica y la acusto-óptica. El LiNbO_3 es un cerámico dieléctrico muy versátil debido a los elevados valores de sus coeficientes piezoeléctricos, acusto-ópticos, piro-eléctricos, electro-ópticos, fotoconductivos, ferroeléctricos, fotorrefractivos y ópticos no lineales (Xin 2010). A este material se le ha llamado el "silicio" de la óptica, ya que ha sido empleado en varios campos de aplicación, tales como dispositivos fotorrefractivos, láseres de estado sólido, guías de onda, almacenamiento óptico, moduladores, interruptores, filtros,

* Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Tecnológica de la Mixteca.

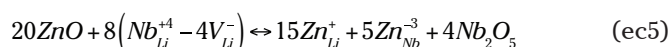
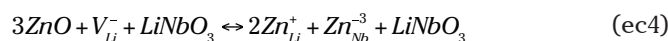
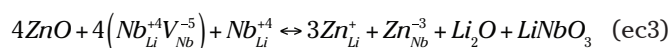
entre otros (Volk 2008). Algunos elementos dopantes como Mg, Zn, In, Hf pueden incrementar su resistencia al daño óptico (Yatsenko 2010), esto es, aparece una disminución en su respuesta fotorrefractiva, pudiéndose aprovechar sus otras propiedades ópticas, tal es el caso de la conversión de frecuencias ópticas (Abdi 2009). Para entender el mecanismo a nivel microscópico, por ejemplo del efecto fotorrefractivo, y determinar la naturaleza de los aceptores y donadores de carga eléctrica es deseable estudiar la localización dentro de la red cristalina de dichos metales de transición, con el fin de determinar la carga efectiva de los dopantes y predecir las capacidades de interacción que tendrían los donadores y aceptores. La presencia de defectos no estequiométricos es una de las razones que permite que $LiNbO_3$ el pueda tolerar una considerable incorporación de dopantes no isovalentes en los sitios Li^+ y Nb^{+5} . Anteriormente se han investigado los mecanismos de incorporación y las posiciones que ocupan los dopantes mencionados arriba dentro de la red cristalina cerca del llamado valor umbral de concentración (Tsai 2009, Fang 2009, Chernaya 2008, Kim 2002), en el cual el material sufre anomalías en sus propiedades ópticas y eléctricas, tales como su fotorrefracción, efecto electro-óptico, birrefringencia, temperaturas de igualación de fase en la generación de segundo armónico, en su espectro de absorción infrarroja, entre otras. En este trabajo se ha aplicado la técnica espectroscópica EXAFS para determinar la localización de los átomos de zinc en el material niobato de litio.

Modelos de sustitución

En algunos trabajos se ha propuesto una incorporación de Zn dentro de los sitios Li y Nb cuando el valor de la concentración esta por arriba del valor umbral del daño óptico (Sulyanov 2002, Zhang 2001), valor en el cual se inhibe la respuesta fotorrefractiva, mientras que en otros se ha sugerido una sustitución únicamente en los sitios de Li (Tsai 2008). En ambas propuestas se considera que los oxígenos permanecen inalterados. Para pequeñas concentraciones de Zn, los siguientes posibles mecanismos de solución se han propuesto (Donnenberg 1991)



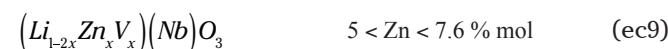
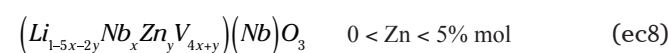
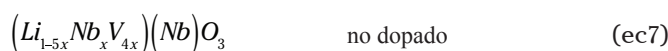
Donde $(Nb_{Li}^{+4}V_{Nb}^{-5})$ y Nb_{Li}^{+4} son los reactantes en las reacciones de solución de impurezas y V representa las vacancias. Aunque el primer defecto mencionado es energéticamente menos favorable que el segundo, para resolverlo se puede suponer la existencia de una secuencia de apilamiento tipo ilmenita. Para altas concentraciones de Zn, los posibles mecanismos de solución son (Volk 1994, Araujo 2007, Abdi 1999, Volk 2003)



En estas últimas reacciones se propone que existe un mecanismo de auto-compensación, esto es, una incorporación simultánea de Zn sobre los sitios de Li y Nb. Se piensa que para 8.2% mol de Zn sólo el 60% de los iones de Zn, es decir un 5.9% mol, ocuparán los sitios de Li y el resto se incorporará en los sitios de Nb (Abdi 1999). Mas aún, para 7.6% mol de Zn ya se forman las sustituciones Zn_{Nb} (Chernaya 2001) y para la auto-compensación las sustituciones Zn_{Nb}^{-3} se compensan mediante $3Zn_{Li}^{+}$ cuya fórmula está dada por



Adicionalmente, se ha propuesto otro mecanismo de incorporación



Para $LiNbO_3$ no dopado, es decir, ec. (7), cada antisitio Nb_{Li}^{+4} se compensa mediante $4V_{Li}^{-}$. Para el primer intervalo de impurezas de Zn, ec. (8), los iones de Zn sustituyen a los antisitios Nb_{Li}^{+4} y en menor

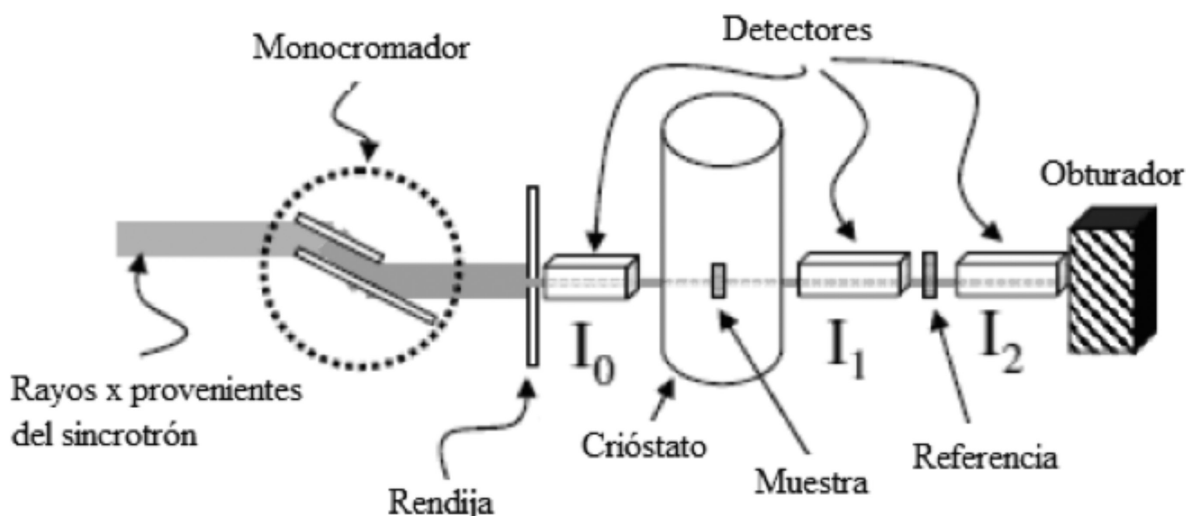


FIGURA 1. ARREGLO EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA EXAFS.

medida los átomos de Li se compensan mediante V_{Li}^- . Para el segundo intervalo, ec. (9), ya no existen Nb_{Li}^{+4} y las vacancias de litio V_{Li}^- disminuyen fuertemente. Finalmente, para altas concentraciones de Zn estos empiezan a entrar en las posiciones de Nb así como en los sitios de Li de acuerdo con ec. (6). Sin embargo, mediciones de campos eléctricos de coerción no coinciden con ningún modelo de compensación y la formación de defectos pseudo-Schottky, es decir, vacancias de Li^+ y O^{2-} simultáneamente, no está descartada (Chia 2005, Zhao 2004).EXAFS

Una de las técnicas espectroscópicas que involucra rayos x es la denominada técnica de estructura fina por absorción de rayos x extendida, EXAFS por sus siglas Extended X-ray Absorption Fine Structure, la cual se emplea para analizar en detalle la absorción de rayos x, con energías cerca y por arriba de las energías asociadas a los enlaces electrónicos de las primeras capas de un cierto átomo dentro de un material. Al aumentar la energía de los rayos x incidentes sobre el material, la probabilidad de absorción se alterará y el coeficiente de absorción sufrirá una modulación, debido a que los fotoelectrones liberados provenientes del átomo en cuestión experimentarán una retro-dispersión causada por los átomos vecinos circundantes.

Los espectros de absorción que se obtienen con esta técnica pueden aportar información acerca del estado de oxidación del átomo, de la química de coordinación, de las distancias a los primeros y segundos vecinos, del número de coordinación y del tipo de átomos circundantes al elemento seleccio-

nado. Un sincrotrón es un dispositivo que se emplea rutinariamente para generar rayos x, en un intervalo de energía en modo continuo cerca de las energías de excitación de los electrones nucleares de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. En la práctica, los sincrotrones generan rayos x de alta energía y la técnica EXAFS se aplica no solamente en la ciencia de los materiales, sino también en otros ámbitos de las áreas científicas, incluyendo la biología, la medicina, las ciencias ambientales, la investigación de reliquias, etc. Los intervalos de energía de rayos x que se emplearon en este trabajo fueron de valores cerca de las energías de enlace electrónico de la subcapa $K-1s$ para el elemento dopante Zn. A diferencia del modelo de los sitios de oxígeno completamente llenos, el ajuste de las curvas de los espectros EXAFS sugiere que los iones Zn no generan vacancias de átomos de niobio, pero producen deficiencias de oxígeno de sus posiciones base, ya sea como vacancias o bien como desplazamiento de aniones. Todas las mediciones se realizaron en las instalaciones de SSRL, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource.

Experimento

Los datos EXAFS se obtuvieron en modo de transmisión y en modo de fluorescencia empleando energías próximas a la capa K del Zn, y sobre un intervalo de temperaturas desde 4 hasta 300 K mediante un criostato de He, de la marca Oxford. Para obtener las energías necesarias de excitación de la capa K del Zn se usó un monocromador de silicio en orientación (111). El tamaño de rendija rectangular de salida

de rayos x fue de $0.5 \times 10 \text{ mm}^2$ proporcionando una resolución en energía de 1.2 eV. La figura 1 muestra el arreglo experimental.

Con el fin de reducir la intensidad de los armónicos del haz de radiación, procedimos a desorientar ligeramente los cristales del monocromador de doble cristal al 50% para una energía de 9800 eV. Los cristales de LiNbO_3 dopados con Zn se adquirieron en la compañía Impex High-Tech, Alemania, con concentraciones nominales desde 5, 7 y 9% mol, ya que deseamos analizar los posibles cambios estructurales en presencia de dicho dopaje cerca del valor umbral del daño óptico, el cual ocurre alrededor de 7% mol (Volk 1994). Para preparar las muestras para los experimentos de EXAFS pequeñas porciones de cada cristal se cortaron y se pulverizaron finamente. Los polvos se filtraron con un tamiz de 25 micras. El polvo filtrado se esparció sobre una cinta adhesiva usando una brocha. Por tanto, el tamaño promedio de partícula sobre la cinta fue menor a 25 micras. Con el fin de aumentar la intensidad de la señal registrada en los detectores, es decir, para incrementar el cociente de señal-ruido, diversas capas de cinta adhesiva recubiertas con el polvo filtrado se apilaron para emplearlas en las mediciones; esto se llevó a cabo por separado para cada concentración de dopaje. Posteriormente, se aplicó una transformada de Fourier a la señal detectada, esto

es, a la intensidad de rayos x transmitida, con el objeto de obtener espectros de absorción en el espacio real, figuras 3 y 4. Finalmente, se llevó a cabo un procedimiento de ajuste empleando la siguiente expresión de la función de estructura fina EXAFS

$$\chi(\kappa) = \text{Im} \sum_i A_i \int_0^\infty F_i(\kappa, r) \frac{g_i(r_{0i}, r) \exp i [2\kappa r + 2\delta_c(\kappa) + \delta_i(\kappa)]}{r^2} dr \quad (\text{ec10})$$

Donde $g_i(r_{0i}, r)$ es la i -ésima capa o función de distribución de parejas a una distancia r_{0i} , $F_i(\kappa, r)$ es la amplitud de retro-dispersión, $\delta_c(\kappa)$ y $\delta_i(\kappa)$ son los corrimientos de fase de los potenciales de los átomos centrales y de retro-dispersión, respectivamente. La amplitud A_i es el producto del número de coordinación N_i con S_0^2 el factor de reducción de amplitud, la cual se incluye para corregir los efectos multi-electrónicos.

Resultados y discusión

La figura 2 despliega las posiciones de los átomos dentro de la red cristalográfica para LiNbO_3 sin dopar. En la figura 3 se muestra una simulación numérica de EXAFS considerando que los iones Zn se posicionen en diferentes lugares en la misma estructura de la figura 2.

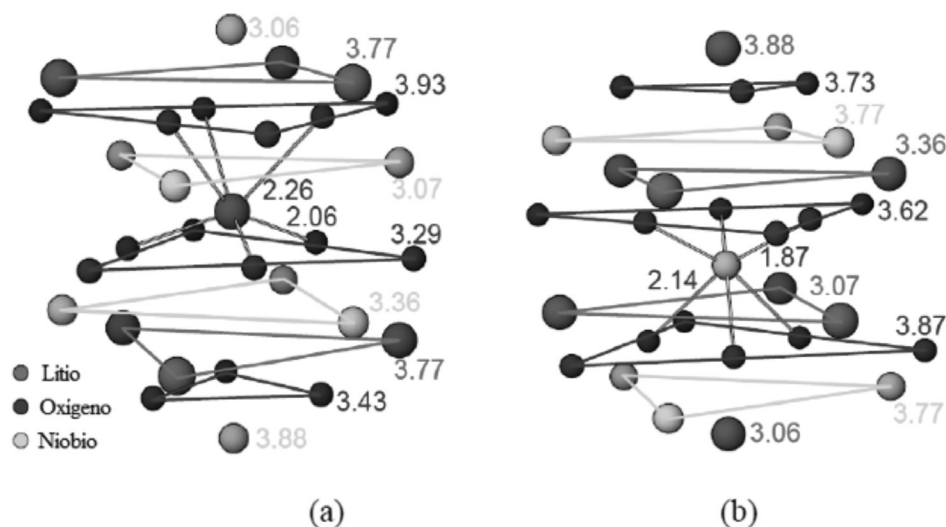


FIGURA 2. ENTORNO DE LOS PRIMEROS VECINOS CONSIDERANDO (A) LI COMO EL ÁTOMO CENTRAL, (B) NB COMO EL ÁTOMO CENTRAL

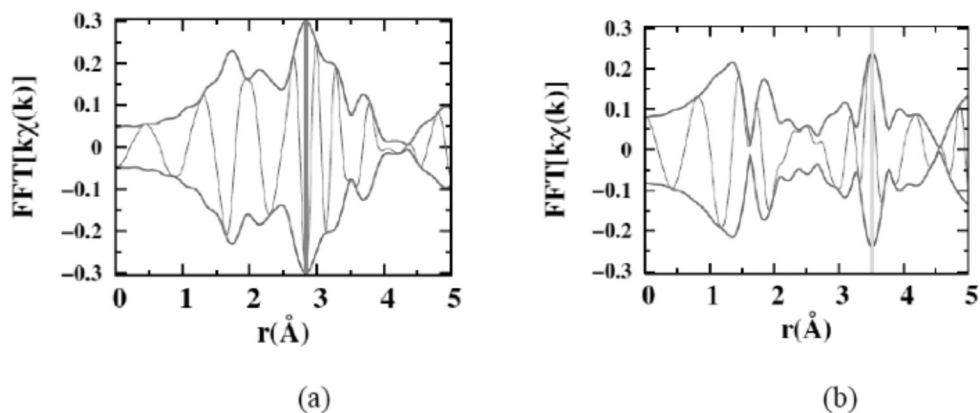


FIGURA 3. TRANSFORMADA DE FOURIER (FFT) COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA r DESDE EL ÁTOMO CENTRAL, OBTENIDAS POR SIMULACIÓN NUMÉRICA Y CONSIDERANDO LAS POSICIONES PARA LiNbO_3 DOPADO CON ZN. (A) ZN EN SITIO DE LI Y (B) ZN EN SITIO DE NB.

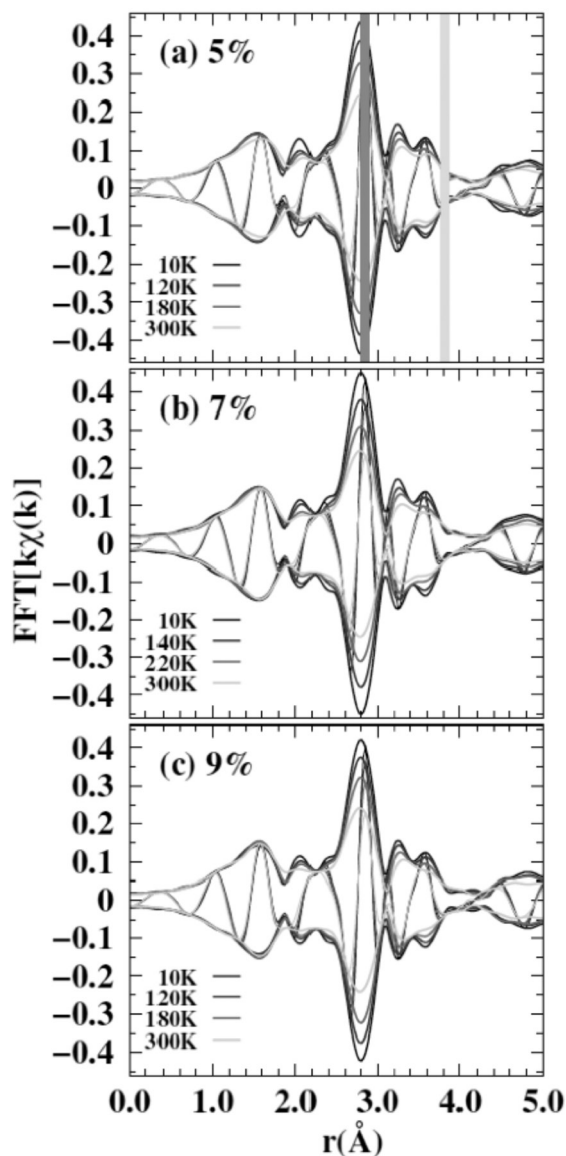


FIGURA 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE EXAFS PARA LiNbO_3 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE DOPAJE Y A DISTINTAS TEMPERATURAS.

En la figura 4 se observan los resultados experimentales de EXAFS, después de haber realizado una reducción de datos y aplicado la transformada de Fourier, ec. (10). Los datos fueron obtenidos a diferentes temperaturas y concentraciones de Zn.

Comparando las Figuras 4 y 3 se observa claramente que los iones zinc se posicionan únicamente en los sitios de litio. Esto significa que no se genera ningún mecanismo importante de auto-compensación como se había tratado en la literatura. Los procesos de mecanismo a baja concentración de dopaje, ecs. (1), (2), (7), (8) y (9), concuerdan con los resultados EXAFS. Sin embargo, para altas concentraciones de Zn, las ecuaciones (3) a (6) deben descartarse en definitiva, ya que no hay sustitución de átomos de zinc en los sitios de niobio como lo indican los resultados EXAFS. Por tanto, es necesario un nuevo modelo de defectos para altas concentraciones de Zn y que probablemente se deba tomar en cuenta los defectos tipo pseudo-Schottky, el cual ya está en proceso.

Conclusión

Los espectros EXAFS para LiNbO_3 muestran que los iones Zn se incorporan en los sitios de Li inclusive para valores de concentración de zinc por arriba del valor umbral del daño óptico. Cualquier formación de Zn dentro de la sub-red de Nb debe ser menor al 5% del total de átomos de Zn incorporados dentro de la red cristalográfica. La conformación de defectos de Zn al parecer es pequeña y es probable que para concentraciones altas de Zn se generen ausencias de átomos de oxígeno de sus posiciones base.

Agradecimiento

Se agradece el apoyo otorgado por la fundación UC MEXUS-CONACYT proyecto CN/09-332 

Bibliografía

- Abdi F. 1999 Appl. Phys. B **68**, 795
Abdi F. 2009 J. Appl. Phys. **106**, 033519
Araujo R. M. 2007 J. Phys. Condes. Matter. **19**, 046211
Chernaya T. S. 2001 JETP Lett. **73**, 103
Chernaya T. S. 2008 Cryst. Rep. **53**, 573
Chia C. T. 2005 Appl. Phys. Lett. **86**, 182901
Donnenberg H. 1991 Phys. Rev. B **44**, 4877
Fang S. 2009 Cryst. Res. Technol. **44**, 1211
Kim K. H. 2002 Mater. Lett. **55**, 116
Sulyanov S. 2002 Appl. Phys. A **74**, S1031
Tsai P. C. 2009 Appl. Phys. Lett. **94**, 081909
Tsai P. C. 2008 Appl. Phys. Lett. **92**, 161902
Volk T. 1994 J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1681
Volk T. 2003 Opt. Mat. **23**, 229
Volk T. 2008 Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Springer-Verlag. Berlin. 241p
Xin F. 2010 J. Appl. Phys. **107**, 033113
Yatsenko A. V. 2010 Acta Phys. Pol. A **117**, 166
Zhang Y. 2001 J. Cryst. Growth **233**, 537
Zhao L. 2004 Appl. Phys. B **78**, 769