

DEDICATORIA

A mi esposo Juan Gerardo.

A mis padres Julio Sifuentes Gallegos y Maria de las Nieves Gallardo.

A mis hermanos y sobrinos Magdalena, Mayra, Erica, Fabiola y Julio,
Matxalen, Ivanna e Ivan

PREFACIO

Desde el descubrimiento de Jain y Lind [Beady *et al.* 1995] en el que encontraron respuesta rápida óptica no-lineal en vidrios dopados con semiconductores se ha puesto énfasis en el estudio de los sistemas de nanocristales semiconductores. Los nanocristales semiconductores incrustados producen materiales con propiedades físicas semiconductor y vidrio. Al igual que en un semiconductor el material tiene una curva de absorción pronunciada, sin embargo en éste caso está desplazada hacia el azul con respecto a la del material semiconductor bulk. Otra característica similar, al de un semiconductor bulk son los desplazamientos de la curva de absorción de su posición normal debido a los cambios de temperatura. Aparte los vidrios dopados con nanocristales semiconductores son de interés en los estudios fundamentales del confinamiento cuántico de la excitación de microcristales semiconductores en una matriz de vidrio y en aplicaciones potenciales en óptica aplicada [Peyghambarian *et al.* 1989]. La muy rápida respuesta no-lineal de estos vidrios los hace adecuados para su uso en optoelectrónica como medio activo para láseres de estado sólido y generación de segundo armónico, como medio de almacenamiento en memorias ópticas permanentes y temporales, en moduladores ópticos y dispositivos de switcheo óptico, y como elementos sensibles para sensores de fibra óptica. Entre los materiales disponibles se ha encontrado que los vidrios fosfatos son más flexibles que los silicatos, estos vidrios son adecuados para las síntesis de vidrios dopados con semiconductores con buenas cualidades ópticas, con alta concentración de nanocristales, y adecuados para la formación de fibras ópticas dopadas con nanocristales. El comportamiento de los nanocristales no ha sido estudiado por completo, y se tienen que

resolver varios problemas para su aplicación práctica. Entre los parámetros importantes es muy importante examinar la estabilidad del material en campos electromagnéticos muy fuertes para estimar el rango de aplicaciones potenciales. En particular, se sabe que la temperatura de fusión de los nanocrisales incrustados en una matriz de vidrio es mayor que la correspondiente a un material semiconductor en bulto. Esta propiedad y la dependencia de la temperatura del desplazamiento de la curva de absorción los hace adecuados para su uso como elementos sensibles en sensores de temperatura de fibra óptica.

La interpretación en mediciones de no-linealidades ópticas de materiales es complicada en algunos casos debido a la presencia o a la compensación de dos o más mecanismos no-lineales. En muchos casos las técnicas experimentales no pueden distinguir la diferencia entre estas no-linealidades. Se ha utilizado la técnica Z-scan para determinar el signo y la magnitud del índice de refracción no-lineal del material. Este es un método sencillo de un solo haz, el cual utiliza el fenómeno del auto enfoque o el auto desenfoque en materiales ópticos no lineales. Esta técnica es el único método que tiene una alta sensibilidad para medir no-linealidades ópticas.

La bacteriorodopsina (BR) es una proteína fotocromica que se encuentra en fragmentos de la membrana púrpura de la bacteria *Halobacterium Salsinarum*. Gracias a las características que la BR es un componente no-lineal muy activo, en investigaciones recientes [Werner *et al* 1990] se ha utilizado para implementar moduladores de luz en tiempo real y dispositivos de almacenamiento óptico. También se han implementado aplicaciones tales como reconocimiento de patrones, puertas lógicas ópticas [Cheng *et al* 1991], filtros espaciales [Okamoto *et al* 1997], interferometría [Millerd *et al* 1995], conjugación de fase y modulación de luz [Zang *et al* 1996].

Este trabajo se realizó con la colaboración de La Universidad Técnica Estatal de San Petersburgo y en especial con el Prof. Andrei A. Lipovskii, quien es uno de los expertos más reconocidos en el área de nanoestructuras, este trabajo presenta la fabricación y caracterización de vidrios fosfatos dopados con nanocristales semiconductores de CdS, CdSe y PbS. En el CIO, bajo la supervisión del Dr. Yuri O. Barmenkov se realizó la caracterización de las muestras de vidrios dopados con nanocristales semiconductores de CdS y CdSe, en particular los cambios en el espectro de absorción inducidos por temperatura. Utilizando estos materiales se implementó un sensor de temperatura.

La segunda parte del proyecto se realizó bajo la supervisión del Dr. Yuri Barmenkov y en colaboración con el Dr. Alexander Kir'yanov. En esta parte del proyecto se utilizó una película de polímero con bacteriorodopsina con la que se midieron cambios de índices de refracción lineal y no-lineal utilizando las técnicas de Z-scan y haces de fase modulada.

- [1] Beadie G., Sauvain E., Gomes A. S. L., Lawandy N. M., "Temperature dependence of carrier relaxation in semiconductor doped glasses". *Phys Rev. B* **51**, 2180 (1995).
- [2] Cheng Z., Lewis A., Takei H., and Nebenzahl I., *Appl. Opt.* **30**, 5188 (1991)
- [3] Millerd J., Brock N., and DeBarber P., *Opt. Lett.* **20**, 626 (1995)
- [4] Okamoto T., Yamaguchi I., and Yamagata K., *Opt. Lett.* **22**, 337 (1997)
- [5] Peyghambarian P., Fluegel B., Hulin D., Migus A., Joffe M., Antonetti A., Koch S. W., and Lindberg M., "Femtosecond Optical Nonlinearities of CdSe Quantum Dots". *IEEE J. Quantum Electron.*, vol 25, N° 12, 1989.
- [6] Zang D. Y., and Millerd J. E. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3143 (1996).

INTRODUCCION

Con el rápido desarrollo y crecimiento de la tecnología fotónica, se han realizado grandes esfuerzos dirigidos hacia el desarrollo de nuevos materiales. Se necesitan mejores materiales para la implementación de ideas y dispositivos que puedan mejorar el funcionamiento de los sistemas, así como bajar sus costos. Las investigaciones realizadas hasta ahora han abarcado algunos tipos de materiales como los semiconductores pues estos han ayudado al desarrollo a pasos agigantados de la industria electrónica. En las investigaciones también están incluidos materiales orgánicos inusuales y también membranas bacterianas, los cuales se están utilizando para la generación de segundo armónico, holografía dinámica y otras aplicaciones.

Algunas de las aplicaciones potenciales más excitantes de los semiconductores para propósitos ópticos y electrónicos resultan del hecho de que el crecimiento de estos materiales puede manipularse para producir nuevas combinaciones de estos, con dimensiones extremadamente pequeñas y con características predecibles. Los recientes avances en las técnicas de crecimiento de cristales han hecho posible realizar nanoestructuras semiconductoras, las cuales son tan pequeñas que sus propiedades ópticas y electrónicas se desvían substancialmente de las del material bulk. En las nanoestructuras las funciones de onda de los electrones y los huecos se encuentran confinadas dentro de material, originando la aparición del llamado efecto de confinamiento cuántico.

La más común de estas estructuras semiconductoras son los pozos cuánticos, en los cuales los electrones se encuentran confinados en una sola dimensión del espacio. Si se introduce el confinamiento en dos dimensiones la estructura resultante es llamada alambre cuántico, pero si el confinamiento existe en las tres dimensiones, entonces hablamos de un punto cuántico.

En numerosos laboratorios se fabrican puntos cuánticos usando varias técnicas, incluyendo suspensiones coloidales, litografía de haz de electrones y microcristales semiconductores en matrices de vidrio. Algunas de las aplicaciones de los puntos cuánticos incluyen switcheo óptico, procesamiento de señales, sensores, etc.

Se han desarrollado algunas técnicas experimentales tendientes a determinar la dinámica refractiva en materiales optoelectrónicos. Uno de los métodos experimentales más exitosos es la técnica Z-scan. La técnica Z-scan explota el hecho de que un haz con intensidad espacialmente Gaussiano puede inducir cambios en el índice de refracción, de este modo se genera el efecto de una lente que causa el haz al enfocar o desenfocar. La esencia de esta técnica se basa en la concentración de un solo haz Gaussiano en una muestra muy delgada. De esta forma la muestra no-lineal imita una lente y se observan cambios en la transmitancia en el campo lejano conforme se mueve la muestra a través del plano focal; de esta forma se observa un pico y un valle característico al examinar la muestra a lo largo de la cintura del haz.

1 OBJETIVOS

1. Estudiar el comportamiento térmico de las matrices de vidrio fosfatos dopados con nanocristales semiconductores de CdS y CdSe tomando como base el corrimiento de la curva de absorción inducida por los cambios de temperatura, estos cambios pueden depender del tamaño de los nanocristales.
2. Desarrollar el prototipo de un sensor de temperatura de fibra óptica altamente sensible el cual utilice los vidrios dopados con nanocristales de semiconductores como elemento sensible.
3. Aplicar la técnica de Z-scan para medir los índices fotorefractivos n_1 y n_2 en un medio absorbente, en este caso se utiliza una película de polímero que contiene bacteriorodopsina (bR), de los estados base y excitado simultáneamente bajo condiciones de saturación.
4. Aplicar la técnica de haces modulados en fase (PMB) para comprobar los resultados obtenidos con la técnica de Z-scan.

11 CONTENIDO Y DISTRIBUCION DE LA TESIS

Este trabajo de tesis está dividido de la siguiente forma:

En el Capítulo I se presenta una breve revisión de la teoría de los semiconductores para poder analizar la diferencia de las características entre un material bulk y una estructura de escalas nanométricas. También se explica en qué consiste el confinamiento cuántico así como los tipos que existen. Se da una explicación sobre los materiales que se utilizaron para el experimento.

En el Capítulo II se describe la fase de caracterización de los dos tipos de materiales con los que se contaba. Se explican las dos fases en las que se dividió esta caracterización. Se presentan los resultados experimentales así como el análisis de estos y también el diagrama del arreglo utilizado durante el experimento. Después de la caracterización y del análisis del material se determina que material es el más adecuado para continuar con el proyecto.

En el Capítulo III se presenta la implementación de un sensor de temperatura basado en el material elegido gracias al proceso de caracterización realizado. Se presenta el esquema de detección utilizado así como el rango de operación del sensor. También se muestra el arreglo experimental propuesto para el sensor y el análisis de los resultados.

En el Capítulo IV se presenta una breve explicación del funcionamiento de la técnica Z-scan, así como de PMB. También se da la explicación teórica y experimental de las correcciones a la técnica Z-scan cuando se tiene un material que presenta saturación. Para la parte experimental se utilizó una película de polímero que contiene bacteriorodopsina (bR). En este caso se utiliza la técnica PMB para comparar los resultados obtenidos con la técnica Z-scan.

En el Capítulo V se presentan las conclusiones de este trabajo, sus limitaciones, alcances y el trabajo futuro de estos materiales.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1.1 Función de distribución de Fermi-Dirac $f(\epsilon)$, como una función de ϵ/k_B para tres diferentes temperaturas.

Figura 1.2 Densidad de energía de estados para electrones.

Capítulo II

Figura 2.1

Figura 2.2 Arreglo experimental para la caracterización de las muestras de los materiales de CdS y CdSe.

Figura 2.3 Espectro de emisión de la fuente de luz blanca.

Figura 2.4 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para muestra de CdSe. Las curvas corresponden a las temperaturas de 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C y 200°C de izquierda a derecha.

Figura 2.5 Desplazamiento del espectro de transmitancia con la temperatura para la muestra de CdS. Las curvas corresponden a las temperaturas de 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C y 200°C de izquierda a derecha.

Figura 2.6 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdSe a 390°C.

Figura 2.7 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdSe a 400°C.

Figura 2.8 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdSe a 410°C.

Figura 2.9 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdSe a 420°C.

Figura 2.10 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdS a 380°C.

Figura 2.11 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdS a 400°C.

Figura 2.12 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdS a 410°C.

Figura 3.13 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdS a 420°C.

Capítulo III

Figura 3.1 Corrimiento del espectro de transmisión con respecto a la temperatura para una muestra recocida 120 min. Las líneas sólidas corresponden a la transmitancia, las curvas corresponden a las temperaturas de 10°C, 35°C, 67°C, 80°C, 116°C, 140°C de izquierda a derecha. La línea punteada corresponde al espectro del LED.

Figura 3.2 a) Diagrama esquemático del sensor. **b)** Esquema de detección directa de intensidad.

Figura 3.3 Transformación del espectro del LED dependiente de la temperatura. La línea sólida corresponde a 0°C, la línea punteada a 100°C.

Figura 3.4 Señal detectada en función de la temperatura para el esquema de detección directa (cuadros, escala derecha) y para el esquema de sensibilidad (círculos, escala izquierda).

Figura 3.5 Diagrama esquemático del fotodetector de dos celdas usado para procesar la señal proveniente de la cabeza sensora.

Capítulo IV

Figura 4.1 Arreglo experimental para la técnica Z-scan. La posición de la muestra z , varía con respecto al plano focal de la lente y en cada posición se va midiendo la transmitancia.

Figura 4.2 Comportamiento teórico de la transmitancia en una medición de cambios de índice de refracción negativo (curva sólida) y positivo (curva punteada) utilizando Z-scan.

Figura 4.3 Diagrama del fotociclo de la Bacteriorodopsina

Figura 4.4 Transmisión contra tiempo para una película de polímero que contiene bR excitada a las longitudes de onda de $\lambda=543\text{nm}$ (curva "Verde") y $\lambda=633\text{nm}$ (curva "roja"), $I=500\text{nW/cm}^2$.

Figura 4.5 Esquema del fotociclo para una muestra de bR.

Figura 4.6 Geometría de la técnica Z-scan.

Figura 4.7 Resultados experimentales usando Z-scans para una película de bR para las longitudes de onda de 543 nm (a) y 633 nm (b). La intensidad de incidencia del haz de prueba es de 1 y 4 mW/cm^2 (curva 1); 5 y 25 mW/cm^2 (curva 2); 120 y 250 mW/cm^2 (curva 3), respectivamente.

Figura 4.8 Z-scans teóricos para el funcionamiento de un medio absorbente usando el fotociclo que se muestra en la Fig. 4.5: Susceptibilidades $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ del signo opuesto (a) y del mismo signo (b). Los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_i .

Figura 4.9 Valores teóricos de Δn calculados aplicando la fórmula de la técnica de Z-scan y tomando las susceptibilidades $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ del signo opuesto (a) y del mismo signo (b). a) Curvas 1 y 2 corresponden a las foto-respuestas positivas y negativas, respectivamente.

Figura 4.10 Distorsión de la lente autoinducida en una película de bR: $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ son de Signo opuesto (a) y del mismo signo (b). Los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_i .

Figura 4.11 Diagrama esquemático de la técnica PMB.

Figura 4.12 Dependencia experimental de la profundidad de modulación del haz de salida contra la intensidad del haz de entrada para $\lambda=543\text{ nm}$ (a) y $\lambda=633\text{ nm}$ (b). El recuadro muestra el carácter de la modulación del haz de salida. Las curvas superiores nos dan el voltaje de salida del generador y las curvas inferiores, la señal del fotodetector.

Figura 4.13 (a,b): Distorsión de la rejilla de fase para la mezcla de las 2 ondas, cuando $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ son del signo opuesto (a) y del mismo signo (b) (los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_i). c) Dependencia de la amplitud de la rejilla con el parámetro de saturación S_i (las curvas 1 y 2 corresponden al signo opuesto y al mismo signo de $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ respectivamente). Los valores negativos de n_i responden a la foto-respuesta negativa.

LISTA DE TABLAS

Capítulo II

- Tabla 2.1** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdSe a 400°C.
- Tabla 2.2** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdSe a 410°C.
- Tabla 3.3** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdSe a 420°C.
- Tabla 3.4** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 380°C.
- Tabla 3.5** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 400°C.
- Tabla 3.6** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 410°C.
- Tabla 3.7** Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 420°C.

Capítulo IV

- Tabla 4.1** Índices refractivos Δn y n_2 obtenidos utilizando la técnica Z-scan.

INDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
PREFACIO	iii
INTRODUCCION	vii
Objetivos	ix
Contenido y Distribución.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABLAS.....	xiv
CONTENIDO.....	xv

CAPITULO I FUNDAMENTO DE SEMICONDUCTORES Y CONFINAMIENTO CUANTICO

1.1	Introducción.....	1
1.2	Propiedades de semiconductores.....	3
1.3	Distribución de Fermi-Dirac.....	4
1.4	Estructuras semiconductoras de baja dimensionalidad.....	6
	1.4.1. Regímenes de confinamiento cuántico.....	7
1.5	Dependencia de la temperatura del gap de energía	9
1.6	Vidrios dopados con nanocristales semiconductores.....	11
	1.6.1. Vidrios fosfatos.....	11
	Referencias del capítulo I.....	14

**CAPITULO II CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS
DOPADOS CON NANOCRISTALES DE
SEMICONDUCTORES DE CdS Y CdSe**

2.1	Introducción.....	16
2.2	Vidrios de fosfato.....	18
2.3	Crecimiento de los materiales.....	19
2.4	Caracterización de los materiales.....	20
	Referencias del capítulo II.....	36

CAPITULO III SENSOR DE TEMPERATURA DE FIBRA OPTICA

3.1	Introducción.....	37
3.2	Elección del material e implementación del sensor.....	38
3.3	Sensibilidad del sensor.....	44
	3.3.1 Ruido.....	44
	3.3.2 Sensibilidad.....	46
	Referencias del capítulo III.....	49

**CAPITULO IV DESARROLLO DE LAS TECNICAS Z-SCAN Y HACES
MODULADOS EN FASE PARA EL ESTUDIO DE
PROPIEDADES EN LOS MATERIALES NO-LINEALES Y SU
APLICACION**

4.1	Introducción.....	50
4.2	Técnica Z-scan.....	52
4.3	Propiedades de la Bacteriorodopsina.....	57

4.4	Medición del índice no-lineal.....	60
4.4.1	Modelo del fotociclo.....	60
4.4.2	Técnica Z-scan modificada.....	65
4.4.3	Técnica de haces modulados en fase.....	73
	Referencias del capítulo IV.....	80

CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1	Conclusiones.....	82
5.2	Trabajo futuro.....	84
	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	85

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE SEMICONDUCTORES Y CONFINAMIENTO CUÁNTICO

1.1 INTRODUCCION

Los materiales sólidos consisten de aproximadamente 10^{23} átomos/cm³. De acuerdo a sus estructuras estos pueden dividirse en dos categorías: cristalinas y amorfas. Las estructuras cristalinas son arreglos periódicos de átomos o moléculas, mientras que los sólidos amorfos no tienen ninguna periodicidad [Peyghambarian 1993].

Otra forma útil de clasificar los sólidos es por sus propiedades eléctricas, dividiéndose en conductores y aislantes. Los metales son los conductores clásicos y los cristales iónicos los aislantes clásicos. Típicamente, al aplicar un voltaje a un conductor la corriente que es conducida por este será muy grande. Para un voltaje dado, la corriente que el metal puede conducir decrece conforme aumenta la temperatura. Por el contrario, un aislante conduce una corriente despreciable para voltajes similares. Entre estos dos extremos existen también los semiconductores. A bajas temperaturas un semiconductor se comporta como un aislante, pero conforme se incrementa la temperatura, aumenta la corriente que conduce, a un voltaje fijo [Harrison 1980].

Se sabe que las corrientes pueden fluir solo en cristales que contienen una banda parcialmente llena de electrones. Los electrones de una banda totalmente llena no pueden portar ninguna corriente. Un metal contiene siempre una banda parcialmente llena, y la ocupación de los estados se altera con facilidad para producir una corriente mediante la aplicación de un campo eléctrico. En los aislantes, a temperaturas hasta de varios cientos de grados Kelvin, y los semiconductores, a temperaturas cercanas al cero absoluto, todas las bandas están, por completo llenas o vacías. La banda llena más alta recibe el nombre de banda de valencia y banda vacía que queda inmediatamente por encima de ésta se denomina banda de conducción, la región que separa estas dos bandas se le llama comúnmente región prohibida E_g . Los valores de la región prohibida para metales es $E_g < 0.1$ eV, para los semiconductores la región prohibida abarca de $0.1 < E_g < 8$ eV, por ejemplo el Ge, Si, CdS y CdSe con $E_g = 0.7, 1, 2.5$ y 2.2 eV respectivamente, mientras que para los aislantes $E_g > 10$ eV, donde el ejemplo más común es el diamante con $E_g = 6$ eV.

Los metales, los aisladores y los semiconductores pueden distinguirse también por sus propiedades ópticas las cuales son únicas. Los aislantes y los semiconductores son ópticamente transparentes para energías debajo de las energías de la banda prohibida, E_g , y son absorbentes a energías mayores. Un fotón con energía menor que E_g no puede mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y por lo tanto el cristal es transparente. Por otro lado, energías mayores que E_g son absorbidas y pueden mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, este fenómeno se conoce como fotoconducción. En contraste, los metales, los cuales son buenos conductores de la electricidad, no transmiten la luz (excepto a muy altas frecuencias en el ultravioleta) [Peyghambarian 1993].

1.2 PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES

El semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía (relación energía-momento $E-k$) en la que una banda de estados electrónicos completamente llena está separada de otra que se encuentra totalmente vacía (a la temperatura del cero absoluto) por medio de una región angosta de energías prohibidas. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislador perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de pasar a la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden también contribuir a la conductividad comportándose como huecos cargados positivamente. Es evidente que el número de electrones de conducción y el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura [MacKelvey 1987].

Es común distinguir entre dos grandes grupos de semiconductores que tienen bandas prohibidas directas o indirectas. Un semiconductor de banda prohibida directa es aquel en el que el mínimo de la banda de conducción ocurre en el mismo punto del espacio k que el máximo de la banda de valencia. Por otro lado, cuando el mínimo de la banda de conducción ocurre en un punto diferente del espacio k que el máximo de la banda de valencia se tiene un semiconductor de banda prohibida indirecta [Peyghambarian 1993].

1.3 DISTRIBUCION DE FERMI-DIRAC

En equilibrio termodinámico, los electrones están descritos por la distribución de Fermi-Dirac, la cual para temperaturas típicas da bandas de valencia llenas y bandas de conducción vacías, esto es, un semiconductor en estado base.

Al aplicar el principio de exclusión de Pauli, se establece que debe existir, como máximo, una partícula por estado cuántico, esto es, que la probabilidad de que el estado este ocupado a una temperatura T puede variar únicamente entre cero y uno. La función de distribución de Fermi-Dirac esta dada por

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \epsilon_f}{k_B T}\right]} \quad (1.1)$$

donde ϵ_f es el nivel de Fermi, k_B es la cte. de Boltzman y T es una temperatura absoluta.

Esta distribución tiene una importancia enorme, ya que describe la conducta estadística de los electrones libres en los metales y los semiconductores; además, muchas propiedades eléctricas y térmicas de los sólidos que no se pueden comprender en absoluto a la luz de lo establecido con las estadísticas clásicas, se deducen como una consecuencia directa de la estadística de Fermi-Dirac.

Puesto que una partícula solo puede ocupar un estado cuántico dado, el valor de $f(\epsilon)$ para una distribución de Fermi a una energía en particular es justamente igual a la probabilidad de que un estado cuántico de dicha energía esté ocupado. En el cero absoluto, la distribución de Fermi se convierte sencillamente en una función de escalón

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & (\epsilon < \epsilon_f) \\ 0 & (\epsilon > \epsilon_f) \end{cases} \quad (1.2)$$

Conforme aumenta la temperatura, los bordes del escalón se redondean y la función de distribución varía rápidamente desde casi la unidad hasta casi cero sobre un rango de energía de algunos múltiplos de $k_B T$ alrededor del valor $\epsilon = \epsilon_f$. Al mismo tiempo, el valor de ϵ_f cambia como se puede ver en la Fig. 1.1 donde se grafica la función de Fermi para tres diferentes temperaturas.

Las energías prohibidas en los semiconductores cambian con la temperatura. Los niveles de energía de un cristal son claramente funciones de las distancias interatómicas, así que cuando la temperatura cambia, la distancia interatómica, el nivel de energía y E_g también cambian como resultado de todo esto es que se observan cambios en el espectro de absorción de los semiconductores cuando son sometidos a cambios de temperatura

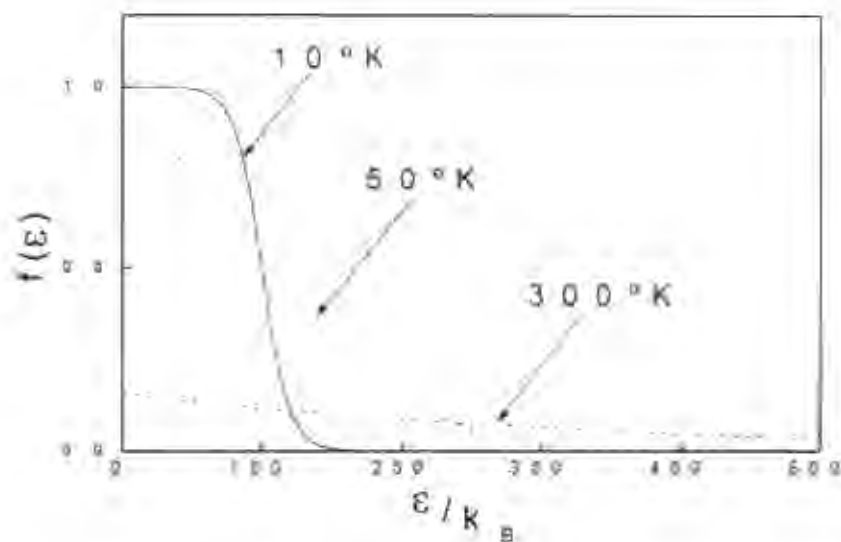


Figura 2.1 Función de distribución de Fermi-Dirac, $f(\epsilon)$, como una función de ϵ/k_B para tres diferentes temperatura.

El concepto de densidad de estados es importante para entender la respuesta óptica de los semiconductores. Este expresa cuántos estados son permitidos en el sistema en un intervalo de energía comprendido entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. La densidad de estados se grafica en la Fig. 1.2

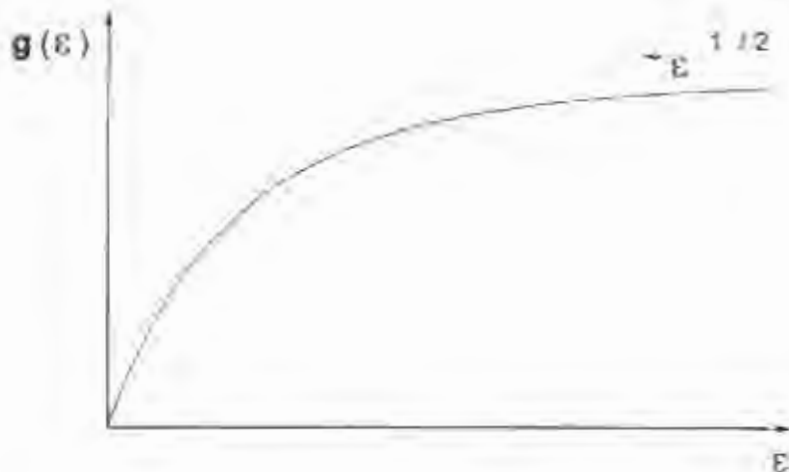


Figura 1.2 Densidad de energía de estados para electrones

1.4 ESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS DE BAJA DIMENSIONALIDAD

Gracias a las técnicas de crecimiento de cristales se puede no solo determinar la composición de semiconductores con gran precisión, sino también su forma en la escala atómica. En particular, es posible fabricar microestructuras tan pequeñas que sus propiedades eléctricas y ópticas cambian sustancialmente en comparación con las de los materiales bulk. Se dice que ocurre confinamiento cuántico cuando una o más dimensiones de una estructura llegan a ser comparables con la longitud característica de la excitación elemental. El confinamiento cuántico puede ser en una dimensión del espacio, en este caso

a la estructura se le conoce como pozo cuántico, en dos dimensiones en cuyo caso sería un alambre cuántico y cuando el confinamiento es en tres dimensiones la estructura se conoce como punto cuántico [Chow *et al.* 1994].

Un punto cuántico es por definición un sistema, donde el movimiento de los portadores está confinado en tres dimensiones. En esta situación la simetría de traslación del material bulk se pierde por completo y la forma del continuo de niveles de energía se divide en niveles de energía discretos. Este cambio del espectro de niveles de energía tiene profundas consecuencias en las propiedades ópticas y dinámicas y existen diversas predicciones que los puntos cuánticos pueden ser muy útiles para varias aplicaciones [Dingle *et al.* 1974].

1.4.1 REGIMENES DE CONFINAMIENTO CUANTICO

El tamaño finito de los microcristales conduce a un incremento de la energía cinética de las partículas confinadas tales como los excitones creados por la absorción de un fotón con la energía apropiada, además hay un corrimiento de la energía del estado base del par electrón-hueco hacia valores más altos, el llamado corrimiento hacia el azul. Aquí se consideran bandas parabólicas y barreras de potencial infinito en un microcristal esférico y así los regímenes de confinamiento de interés son como siguen. Primero, el llamado régimen de confinamiento débil donde R , que es el radio del microcristal, es más grande que el radio del excitón de Bohr a_B . Segundo, el régimen de confinamiento moderado en el cual $R = a_B$, y $a_h < R < a_e$, donde a_h y a_e son los radios de Bohr del hueco y del electrón respectivamente. Finalmente, el régimen de confinamiento fuerte, donde $R < a_h$ y $R < a_e$ [Stöcker *et al.* 1994, Yaffe *et al.* 1993]

- a) **Confinamiento débil ($R \gg a_B$).** Este es el caso en donde el radio del excitón de Bohr en el material bulk tiene un radio a_B aproximadamente de 8\AA . Con confinamiento débil se preserva el carácter de cuasi-partícula del excitón, y entonces los grados de libertad translacionales del excitón son los que se modifican debido a la cuantización del tamaño de los excitones. El resultado de esto es un pequeño incremento en la energía del excitón y esto resulta en un ligero corrimiento del espectro óptico hacia el azul [Efros *et al.* 1982]
- b) **Confinamiento medio ($a_B < R < a_c$).** En este caso el radio del electrón de Bohr es mucho más grande que el radio del microcristal, pero no el radio de Bohr del hueco. Esta es una situación que se presenta en algunos semiconductores de banda directa, tal como en los compuestos de los grupos II-VI, donde la energía de enlace del excitón E_b no es muy grande y a_B puede ser apreciable. Además, m_h^* (masa efectiva del hueco) en general es más grande que m_e^* (masa efectiva del electrón). En este caso, se considera que el confinamiento es importante para el movimiento de los electrones, pero las fuerzas de Coulomb entre electrones y huecos va a influenciar el movimiento de los huecos. Los huecos se mueven esencialmente en una nube de electrones fuertemente confinados lo cual produce un importante potencial coulombiano. El desplazamiento hacia el azul de la posición del máximo del coeficiente de absorción óptico en consecuencia variará aproximadamente como $\hbar^2 \epsilon_1 / m_e^* R^2$, donde $\hbar = h/2\pi$ y ϵ_1 es la constante dieléctrica del cristalito. Las escalas de longitud apropiadas para el confinamiento medio son $a_c = \hbar^2 \epsilon_2 / m_e^* e^2$ [Efros *et al.* 1982].

- **c) Confinamiento fuerte ($R \ll a_e, a_h$).** En este caso los electrones y los huecos están cuantizados de forma separada, y existe una pequeña correlación espacial entre ellos. Aquí la energía de confinamiento es el término mayor, y la energía de Coulomb es relativamente pequeña por lo que se desprecia. Para este caso se trata con niveles de energía discretos escalonados, como en sistemas moleculares, en vez de bandas de energía. Los electrones y huecos se tratan como partículas independientes y para estados excitados nos referimos a pares electron-hueco en vez de excitones. Los materiales adecuados para la investigación en este régimen son los semiconductores II-VI, y también el GaAs y el Ge, para los cuales a_h es relativamente grande [Efros *et al* 1982].

1.5 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL GAP DE ENERGÍA

La energía prohibida en los semiconductores tiende a decrecer conforme se incrementa la temperatura. Este comportamiento puede entenderse mejor si se considera que el espaciamiento interatómico se incrementa cuando la amplitud de las vibraciones atómicas se incrementan debido al aumento de la energía térmica. Este efecto se cuantifica por el coeficiente de expansión lineal de cada material. Un incremento del espaciamiento interatómico a su vez decrece el potencial visto por los electrones en el material, el cual a su vez reduce el tamaño de las bandas de energía [Peyghambarian 1993].

Se cree que la variación de la energía prohibida con la temperatura se origina principalmente debido a los siguientes dos mecanismos:

- 1) Un desplazamiento en la posición relativa de las bandas de conducción y valencia debido a la dilatación de la red cristalina dependiente de la temperatura. Cálculos teóricos demostraron que el efecto es lineal con la temperatura a altas temperaturas. En esta región este efecto toma en cuenta solo una fracción (alrededor de .25) de la variación total de la energía prohibida con la temperatura. A bajas temperaturas el coeficiente de expansión térmica es no-lineal en T; claramente para algunos sólidos de estructura de diamante este puede hacerse negativo en cierto intervalo de temperatura. Entonces el efecto de dilatación de la energía prohibida es también no-lineal.
- 2) La mayor contribución viene de un desplazamiento de la posición relativa de las bandas de conducción y valencia debido a una interacción electrón-red cristalina dependiente de la temperatura [Yükselci *et al* 1996].

La dependencia de la temperatura de la energía prohibida de muchos semiconductores ha sido empíricamente adecuada a la siguiente fórmula:

$$E_G(T) = E_0 - \frac{AT^2}{T+B} \quad (1.3)$$

donde E_G es la energía prohibida la cual puede ser directa (E_{Gd}) o indirecta (E_{Gi}), E_0 es el valor de la energía para 0 K, A es una constante y B es una constante del orden de la temperatura de Debye [Varshni 1967]. Para altas temperaturas ($T \gg B$) el cambio en la energía prohibida es casi lineal.

1.6 VIDRIOS DOPADOS CON NANOCRISTALES SEMICONDUCTORES

Recientemente han aparecido varios artículos que tratan de las propiedades ópticas de pequeños microcristales no metálicos ($\leq 100 \text{ \AA}$). Se ha puesto especial atención a los vidrios silicatos, borosilicatos y fosfatos donde se desarrolla térmicamente la fase microcristalina. Estos vidrios son la base para un conjunto de filtros de corte del amarillo al rojo originalmente fabricados por Corning Glass Works. El interés renovado se originó por el comportamiento óptico observado cuando el tamaño de los cristales se hace suficientemente pequeño como para restringir los niveles de energía electrónicamente permitidos [Borelli *et. al.* 1987].

1.6.1 VIDRIOS FOSFATOS

La mayoría de los vidrios dopados con nanocristales son adecuados para longitudes de onda por debajo de 1000 nm debido a que se utilizan semiconductores II-VI con una banda prohibida muy amplia para la formación de puntos cuánticos. La excepción son vidrios dopados con PbTe. En los primeros experimentos se utilizaron vidrios silicatos de alta calidad óptica y alta concentración de impurezas semiconductoras producidos con técnicas químicas. Los puntos cuánticos formados mediante técnicas químicas se difunden muy poco a través del vidrio, pero son ampliamente usados para formar muestras bulk de alta calidad óptica confiables para usarse en óptica no-lineal. Por el contrario los vidrios hechos con técnicas estándar no pueden contener más de 0.1 wt.% de semiconductores II-VI debido a la pobre solubilidad de los semiconductores en matrices de vidrios silicatos. Esto restringe los valores de las no linealidades del medio puesto que las propiedades no

lineales del vidrio son inducidas por los nanocristales. La distribución del tamaño de las nanopartículas en los vidrios es generalmente grande, y las muestras de estos vidrios son menos adecuadas para estudiar las transiciones cuánticas en nanocristales comparativamente con muestras preparadas con otras técnicas, por ejemplo las muestras coloidales. También las condiciones del tratamiento térmico de los vidrios para crecer los cristales semiconductores son aún más difíciles debido a que los vidrios silicatos convencionales tienen que ser recocidos durante decenas de horas a temperaturas que varían entre los 600 y 650°C [Lipovskii *et al.* 1996].

El uso de matrices de vidrios fosfatos para doparse con nanocristales semiconductores abre amplias perspectivas para incrementar la concentración de nanocristales de alrededor de 0.1 wt.% a arriba de 1 - 1.2 wt.% en comparación con los vidrios silicatos, debido a la mejor solubilidad de los compuestos II-VI en los vidrios fosfatos y la menor volatilidad de los chalcogenidos durante la síntesis del vidrio. Lo anterior se debe a la menor temperatura de síntesis de los vidrios fosfatos (aproximadamente 1200°C) en comparación con los vidrios silicatos. Después del enfriado del vidrio, este es superenfriado fuera de equilibrio termodinámico, y el sistema pasa a ser una solución sólida sobresaturada de semiconductores en el vidrio. Subsecuentemente el recocido del vidrio conduce a la fase de descomposición de la solución sobresaturada y las no-uniformidades microscópicas del vidrio son precursores de la aparición de núcleos nanocristalinos. Una mayor concentración de semiconductores en los vidrios fosfatos lleva a la formación de mayor número de núcleos en comparación con los vidrios silicatos y la distribución del tamaño de los nanocristalitos se hace mucho más angosta. Estas características de los vidrios fosfatos proveen una curva de absorción óptica mucho más pronunciada, lo que da como resultado en una mayor sensibilidad a los cambios de

temperatura. Recientemente, la incrustación de diferentes semiconductores (CdS, SdSe, CdTe, ZnSe) en vidrios de fosfato abren la posibilidad de variar el rango espectral de las fuentes de luz para utilizarse en sensores de temperatura ya que el uso de diferentes impurezas permite escoger la posición de la curva de absorción [Barmenkov *et al.* 1998].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] | Barmenkov Yu. O. and Starodumov A. N., Lipovskii A. A., "Temperature fiber sensor based on semiconductor nanocrystallite-doped phosphate glasses", *App. Phys. Lett.* 23(4), pp. 541-543 (1998).
- [2] Borrelli N. F., Hall D. W., Holland H. J., and Smith D. W. "Quantum confinement effects of semiconductors microcrystallites in glass", *J. Appl. Phys.*, **61**(12), pp. 5399-5409 (1987).
- [3] Weng W. Chow W. W., Koch S. W., Sargent III M., "Semiconductor-Laser Physics", Springer-Verlag (1994).
- [4] Dingle R, Wiegmann W. and Henry C. H., *Phys. Rev. Lett.*, 33,827 (1974).
- [5] Efros, AL. L. And Efros, A. L., *Soviet Phys. Semicond...* 16,772 (1982).
- [6] Harrison W. A., "Solid State Theory", Dover Publications, Inc. (1980).
- [7] Lipovskii A. A., Kolobkova E. V., and Petrikov V. D., *Proc. SPIE* 2967, 30 (1996).
- [8] MacKelvey J. P., "Física del estado sólido y de semiconductores", Limusa (1987).
- [9] Nasser Peyghambarian, Stephan W. Koch, Andre Mysyrowicz, "Introduction to Semiconductors optics", Prentice Hall (1993).
- [10] Stocker J. E., Leburton J. P., Noguchi H. and Sakani H., "Acoustic-phonon limited mobility in periodically modulated quantum wires", *J. Appl. Phys.*, 76(7), 4231-4236 (1994).
- [11] Varshni Y. P., "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", *Physica* 34, 149-154 (1967).

[12] Yaffe A. D., *Advances in Physics*, 42(2), 173-266 (1993).

[13] Yükselci H., Persans P. D., "High temperature optical properties of CdS crystals in borosilicate glass", *J. Of Non-Crystalline Solids*, 203, 206-210 (1996).

CAPITULO II

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS DOPADOS CON NANOCRISTALES DE SEMICONDUCTORES DE CdS Y CdSe

2.1 INTRODUCCION

Una de las principales motivaciones para el estudio de cristales semiconductores de escala nanométrica denominados puntos cuánticos (o quantum dots) es entender como influye el tamaño del material semiconductor en las propiedades electrónicas. Los puntos cuánticos proporcionan la oportunidad de estudiar la evolución del comportamiento electrónico y óptico en un régimen de tamaño de la materia que se encuentra entre los límites molecular y de bulk. En estos materiales, la fuerte dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño del material se acentúa cuando el punto cuántico es pequeño en comparación con la escala de longitud natural del par electrón-hueco (el radio del excitón de Bohr). En este límite, denominado régimen de confinamiento fuerte, las funciones de onda del electrón y el hueco experimentan un confinamiento cuántico tridimensional inducido por el material en el que se encuentra incrustado el punto cuántico. El confinamiento modifica las bandas electrónicas del material bulk de forma tal que

aparecen transiciones electrónicas discretas que se desplazan hacia energías mayores conforme disminuye el tamaño. Estas propiedades básicas han sido demostradas mediante numerosos estudios ópticos sobre puntos cuánticos de semiconductores del tipo II-VI [Norris *et al.* 1990].

Aplicando la aproximación de la masa efectiva, se analizaron los efectos de confinamiento cuántico para pares electrón-hueco dentro de una microesfera de semiconductor. La absorción entre bandas se calculó para varios radios de la esfera semiconductor y varias condiciones de confinamiento dieléctrico. De acuerdo con estos cálculos, se espera que el espectro de absorción lineal consista de una serie de líneas, las cuales pueden asignarse a transiciones desde el estado base del cristal hacia varios estados cuantizados de pares electrón-hueco.

Un gran número de laboratorios trataron de fabricar puntos cuánticos para estudiar los efectos de confinamiento cuántico usando varias técnicas, las cuales incluyen suspensiones coloidales de partículas semiconductoras, grupos de semiconductores en polímeros orgánicos y microcristales semiconductores en matrices de vidrio. En lo que respecta a estos últimos, los materiales usados en las primeras investigaciones eran vidrios de silicatos [Parck *et al.* 1990].

En este capítulo se describirá la caracterización de vidrios de fosfato dopados con nanocristales de semiconductor de CdSe y CdS. La técnica usada para la caracterización de estos materiales está basada en la medición de las propiedades de absorción óptica y los cambios inducidos por la temperatura. En la primera sección se describe el proceso de preparación y crecimiento de los vidrios fosfatos dopados, posteriormente se describe el arreglo experimental utilizado a continuación se presentan los resultados experimentales y finalmente se hace un análisis de estos resultados.

2.2 VIDRIOS DE FOSFATO.

En este trabajo se utilizaron matrices de vidrio de fosfato $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3-Ga_2O_3$ dopado con CdS y $CdSe$. La ventaja de los sistemas de vidrios de fosfato es que son más flexibles en comparación con los sistemas de vidrios silicatos, lo cual permite incrementar la concentración de semiconductores en comparación con los vidrios silicatos de 0.1 wt.% hasta 1.0 - 1.2 wt.%; esto debido a la mejor solubilidad de los compuestos del tipo II-VI en las matrices de vidrio de fosfato y a la baja volatilidad de los chalcogenidos durante la síntesis del vidrio. Lo anterior se debe a la baja temperatura de síntesis del vidrio de fosfato (~ 1200 °C) comparativamente con los silicatos (~ 1500 °C). Al aumentar las concentraciones de semiconductores en los vidrios de fosfato se producen muchos más núcleos en comparación con los silicatos y a una distribución de tamaño más angosta de los cristales semiconductores que se crecieron. Estas características de los vidrios de fosfatos proveen una curva de absorción óptica más nítida [Lipovskii *et. al.* 1999].

Después de un rápido enfriamiento el vidrio sintetizado se enfría fuera de equilibrio termodinámico, entonces el sistema pasa a ser una solución sólida sobresaturada de semiconductor en el vidrio. El subsecuente recocido de el vidrio conduce a la fase de descomposición de la solución sólida sobresaturada de semiconductor y las no uniformidades microscópicas del vidrio son precursoras de la aparición de los núcleos de nanocristales. El recocido del vidrio provoca su color característico. El color depende de la temperatura y la duración del recocido, así como el tamaño de los nanocristales, al aumentar de tamaño los cristalitas van cambiando el color del cristal. Este comportamiento es similar al de los silicatos convencionales y es influenciado en la misma forma por el

fenómeno de confinamiento cuántico que los nanocristales semiconductores II-VI incrustados en vidrios silicatos [Lipovskii *et al.* 1996]. Sin embargo las condiciones del recocido de los vidrios fosfatos son mucho más suaves en comparación a los silicatos: la temperatura es menor, y el recocido toma un tiempo menor (varios minutos y decenas de minutos en lugar de varias horas para vidrios silicatos). Esto se debe a la baja viscosidad y rápida difusión del semiconductor en el vidrio fosfato a la temperatura de recocido [Yükselici *et al.* 1995].

2.3 CRECIMIENTO DE LOS MATERIALES

En la preparación de estos materiales una matriz de vidrio se dopan con compuestos de cadmio, selenio y azufre (comúnmente CdO, Se y S). Bajo condiciones térmicas adecuadas (a temperaturas típicas de 1100 a 1200 °C) Los materiales Cd, Se y S se dispersan a través del vidrio en forma de iones aislados para formar una solución altamente saturada dentro de la matriz de vidrio. Como en el caso análogo de la solución acuosa la disminución de temperatura de esta solución saturada reduce la solubilidad de los materiales Cd, Se y S, incrementando su tendencia a precipitarse para formar cristales de $CdSe_xS_{1-x}$. Las temperaturas típicas de precipitación y crecimiento para cristales están dentro del rango de 400-440°C. A menores temperaturas las solubilidades de los materiales componentes de los cristales es aun baja; sin embargo, los coeficientes de difusión de los materiales también se reducen en gran medida y el crecimiento de los cristales no puede ocurrir en períodos normales de tiempo. En la preparación de las muestras el fundido inicial se enfrió rápidamente de 1200°C a temperatura ambiente removiendo rápidamente las muestras del horno. Bajo tales condiciones de preparación se obtiene un vidrio transparente

en el que ha ocurrido una nucleación y crecimiento del cristal despreciables. Así, todo el proceso de cristalización para estas muestras ocurre en la segunda etapa de calentamiento a una temperatura definida, permitiendo un estudio sistemático del proceso de crecimiento [Rodden *et al.* 1994]

Las muestras utilizadas en este experimento son matrices de vidrio de fosfato P_2O_5 - Na_2O - ZnO - AlF_3 - Ga_2O_3 dopadas con nanocristales semiconductores de CdS y CdSe. La matriz de vidrio fosfato se sintetizó a una temperatura de ~ 1150 . Después de la fase de sintetizado del vidrio, este se enfria rápidamente fuera del punto de equilibrio termodinámico. Por medio de mediciones de microscopía electrónica de transmisión se encontró que la concentración de los dopantes es igual a 1.2 wt.%. Esta concentración es aproximadamente un orden de magnitud 1.5 mayor que en comparación con un vidrio silicato fabricado convencionalmente. El vidrio es transparente después de la fase de sintetizado [Lipovskii *et al.* 1999]. En la Fig. 2.1 se presenta la imagen de vidrios dopados con nanocristales de CdSe obtenido por medio de TEM. Los nanocristales presentan una distribución caótica, el tamaño de los nanocristales es de 6 nm.

2.4 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

Para aplicar este tipo de materiales en cualquier dispositivo optoelectrónico es necesario determinar en primer lugar su comportamiento ante los cambios ambientales como la temperatura. En particular se debe conocer con precisión la temperatura a la cual cambian las características del material dopante de nanocristal a material en bulk. Esta temperatura se denomina temperatura de recocido. A esta temperatura el espectro de

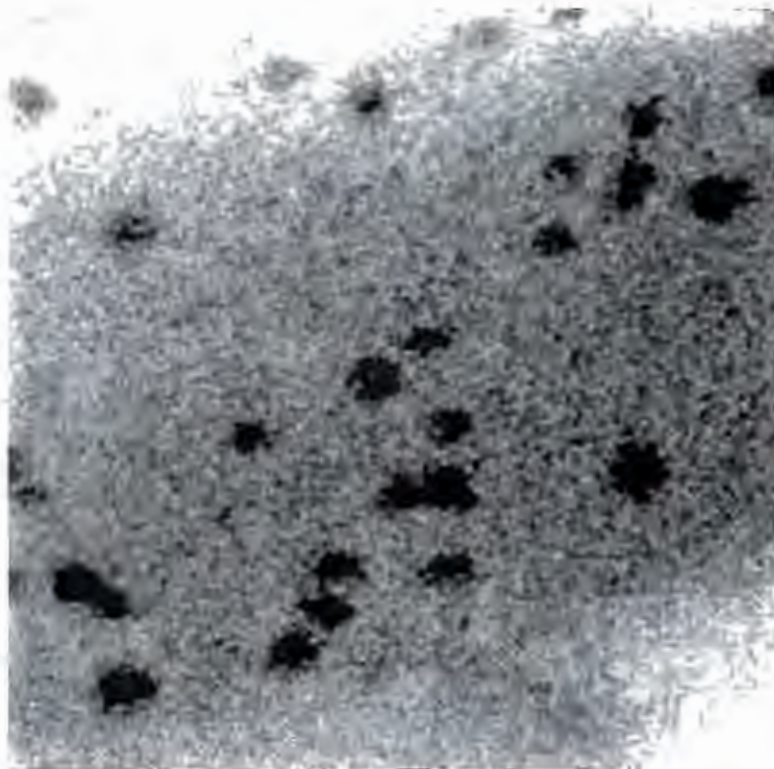


Figura 2.1 Imagen de nanocristales de CdSe en vidrios de fosfato obtenidos por medio de TEM. El tamaño del cristal es de alrededor de 6nm.

absorción (o transmitancia) del material se estabiliza adquiriendo las características del material en bulto.

El experimento se dividió en dos partes. Debido a que no se conocía el punto de estabilización de la curva de transmitancia de los materiales empezó a trabajar con temperaturas dentro del rango de 0 a 200°C. Debido a que la curva de transmitancia no se estabilizó para ninguno de los materiales, se optó por aumentar drásticamente la temperatura a un rango de 350 a 420°C, esta fue la segunda parte del experimento.

La Fig. 2.2 muestra el arreglo experimental utilizado para la caracterización de los materiales.

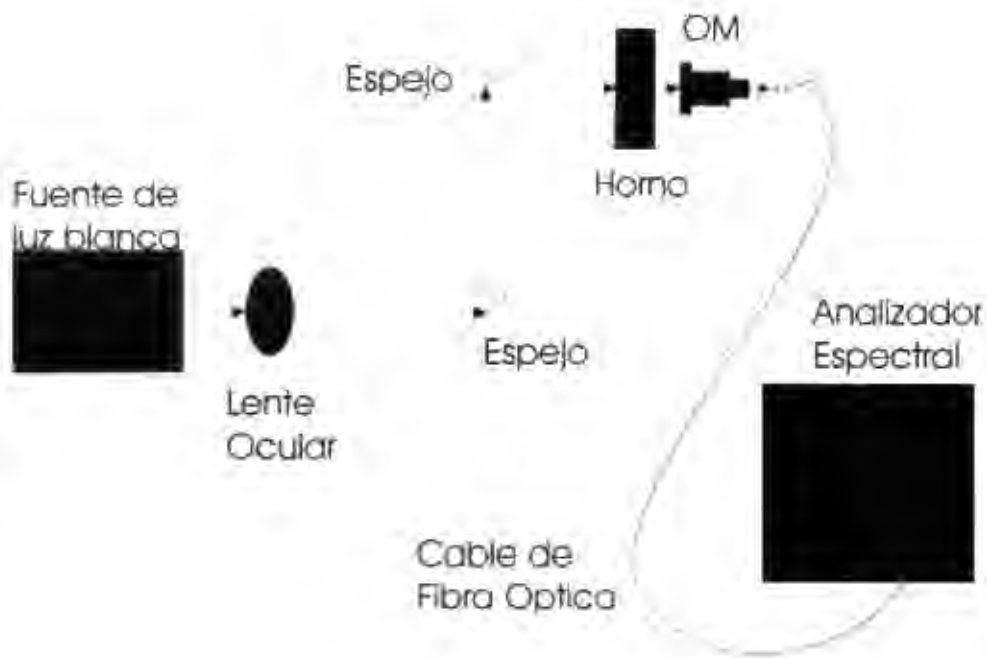


Figura 2.2 Arreglo experimental para caracterizar las muestras de los materiales de CdS y CdSe

Antes de comenzar la caracterización de los materiales se determinó el espectro de emisión de la fuente de luz blanca con un rango espectral de 400-1800nm (AQ-43303B, ANDO Electric), el cual se muestra en la Fig. 2.3

La primera parte del experimento comprendió un rango de temperaturas de aproximadamente 25°C (temperatura ambiente) hasta 200°C. Las muestra utilizadas son vidrios de fosfato dopados con nanocristales semiconductores de CdS y CdSe.

Se introduce una muestra del material a caracterizar dentro de un horno, el horno de laboratorio para tratamiento térmico está equipado con control de temperatura (electrónico), el cual se encuentra inicialmente a una temperatura de 25°C. El monitoreo de la temperatura dentro del horno se realiza mediante un PIROMETRO CÉLCIUS MOD THP

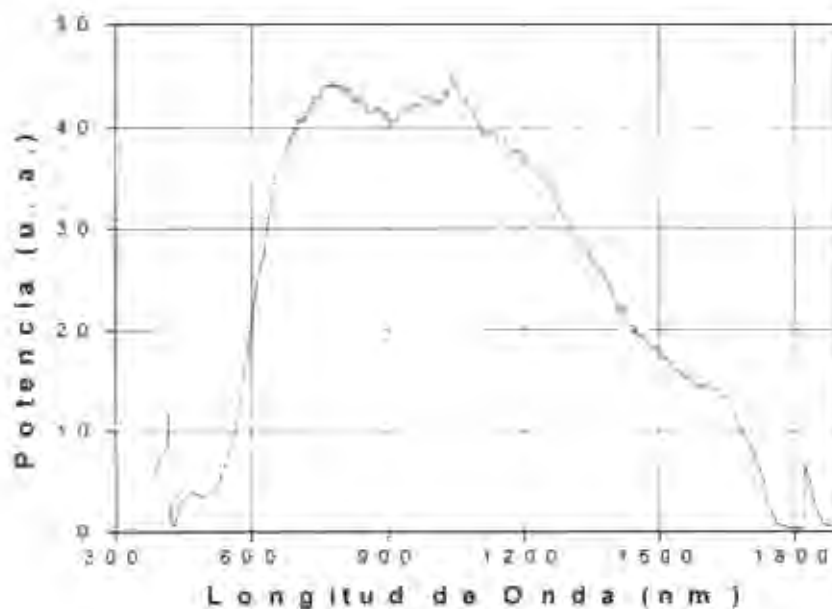


Figura 2.3. Espectro de emisión de la fuente de luz blanca.

482, con una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura se toma una lectura del espectro de absorción de la muestra mediante el analizador espectral (ANDO, AQ-6312B, 400-1750nm, 2pW a 1.2mW), el cual tiene una resolución máxima de 0.1nm. El siguiente paso consiste en incrementar la temperatura dentro del horno hasta 50°C , esperando el tiempo necesario para la estabilización de la temperatura (del orden de unos cuantos minutos), para luego tomar la lectura del espectro de absorción de la muestra. Este proceso se repite para temperaturas de 75°C , 100°C , 125°C , 150°C y 200°C . Las Figs. 2.4 y 2.5 se muestran los resultados obtenidos después de realizar experimentos utilizando muestras de los dos materiales CdSe y CdS.

A la muestra se le aplicó un tratamiento térmico durante 30 horas y se observó que la curva de la muestra no se estabilizó.

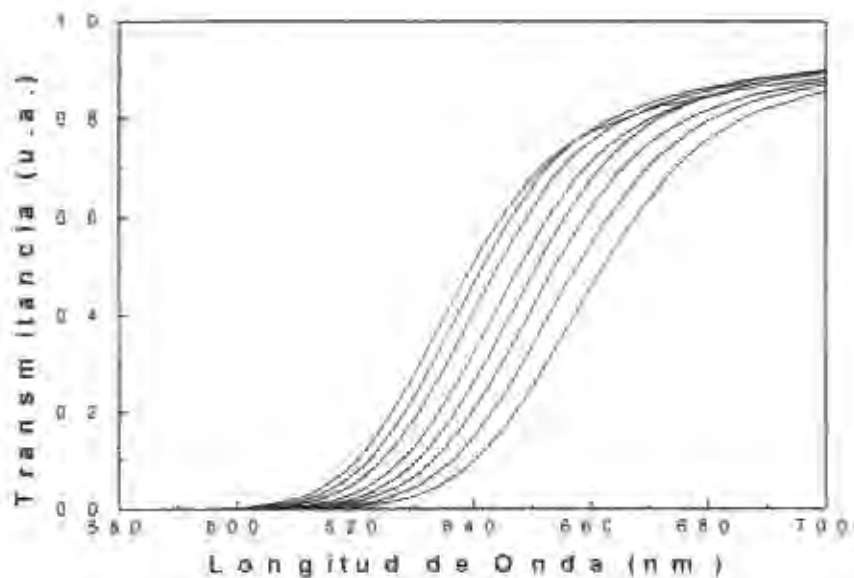


Figura 2.4 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para la muestra de CdSe. Las curvas corresponden a las temperaturas de 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200°C de izquierda a derecha.

Las curvas de transmitancia de las Figs. 2.4 y 2.5 están normalizadas con respecto al espectro de emisión de la fuente de luz blanca (Fig. 2.3) utilizada para realizar los experimentos.

Antes de introducir las muestras al horno, eran completamente transparentes, al terminar el experimento y sacarlas, las muestras de CdS presentaban un color amarillo pálido, mientras que las muestras de CdSe presentaron un color anaranjado tenue. El color adquirido por las muestras indican la formación de algunos microcristales.

La segunda parte del experimento comprendió un rango de altas temperaturas de aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 420°C. Las muestra utilizadas siguen siendo vidrios de fosfato dopados con nanocristales semiconductores de CdS y CdSe. En esta parte se pudo determinar el punto en el cual la curva de transmitancia del material se estabiliza y por lo tanto la temperatura de recocido de los materiales.

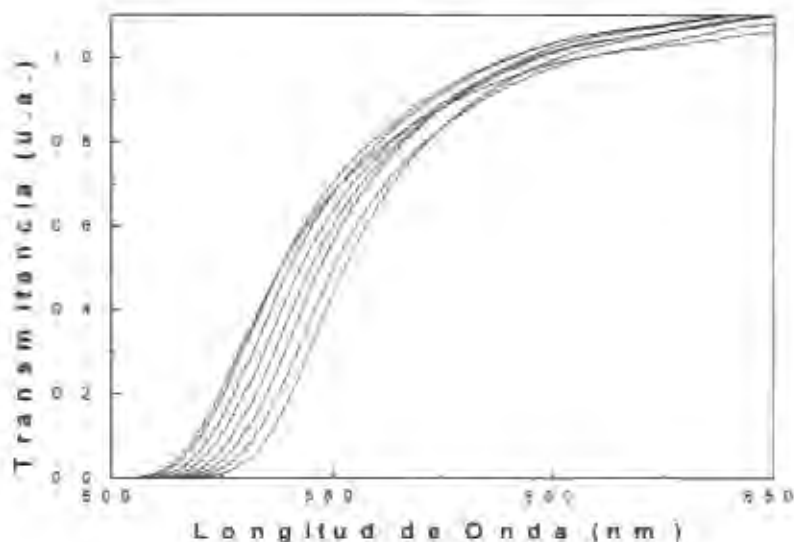


Figura 2.5 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para la muestra de CdS. Las curvas corresponden a las temperaturas de 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200°C de izquierda a derecha.

La Fig. 2.6 muestra el espectro de transmitancia de una muestra de CdSe a 390°C. A esta temperatura se pudo observar que después de un período de tiempo de 18 hrs la curva de transmitancia presentaba corrimientos cada vez menores con respecto al tiempo. Prolongando el tratamiento térmico por treinta horas se observó que los corrimientos de la curva, los cuales eran cada vez más pequeños, por lo que se determinó que esta temperatura era cercana a la de recocido. Cada curva en la Fig. 2.6 corresponde a una medición del espectro de transmitancia para esta temperatura tomada a diferente tiempo. Se puede observar que existe un corrimiento en el espectro de transmitancia con respecto al tiempo.

La Fig. 2.7 muestra el espectro de transmitancia de una muestra de CdSe a 400°C. A esta temperatura se observó una estabilización de la curva de transmitancia en un periodo de tiempo más corto que para la muestra anterior pero el tratamiento térmico se prolongó hasta cerca de 3 horas para seguir observando que otros cambios ocurrían. La muestra

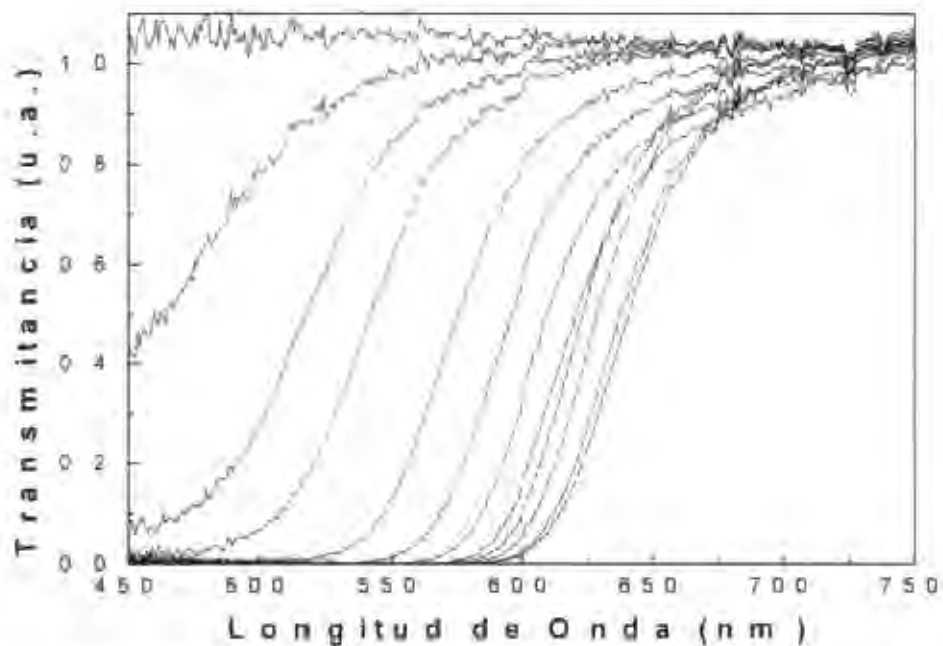


Figura 2.6 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdSe a 390°C

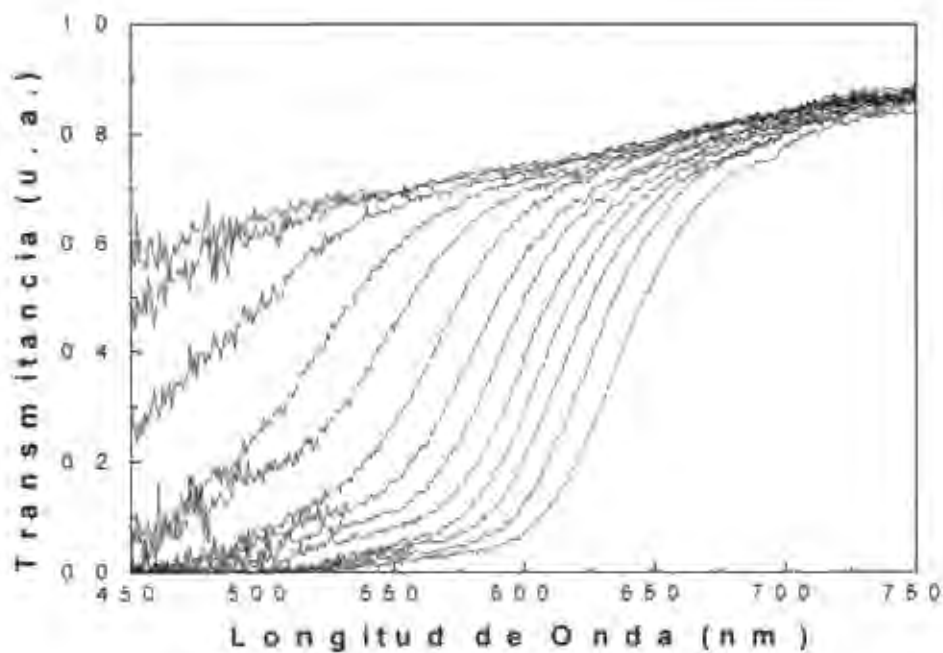


Figura 2.7 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdSe a 400°C

adquirió un color rojo fuerte. La Tabla 3.1 muestra los tiempo exactos a los cuales se tomaron las mediciones.

Tiempo (hrs)	Tiempo (mins)
0	0
0	8
0	18
0	28
0	38
0	48
0	58
1	8
1	18
1	28
1	43
2	10
2	50

Tabla 3.1 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdSe a 400°C

La Fig. 2.8 muestra el espectro de transmitancia de un muestra de CdSe a 410°C.

Para esta medición el tiempo necesario para que se estabilice el espectro de transmitancia

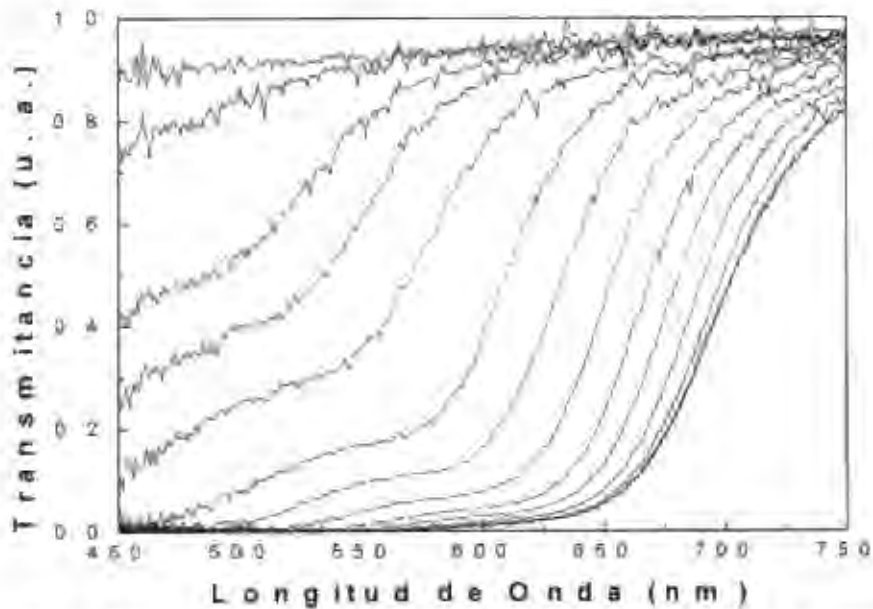


Figura 2.8 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdSe a 410°C

fue aun mas corto, cerca de una hora, en esta medición los cambios eran casi imperceptibles. La muestra de vidrio adquirió un color rojo intenso.

Tiempo (hrs)	Tiempo (mins)
0	0
0	3
0	5
0	7
0	15
0	17
0	31
0	41
1	01
1	50
2	50
3	40

Tabla 2.2 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdSe a 410°C

La Fig. 2.9 muestra el espectro de la última muestra de CdSe que se utilizó, la cual se calentó a una temperatura de 420°C, a esta temperatura la curva del espectro de transmitancia se estabilizó muy rápido en aproximadamente 45 minutos y después de cerca de 15 horas de calentamiento ya no se detectaron cambios. Después del tiempo de tratamiento térmico la muestra adquirió un color rojo muy intenso, esto nos indica la formación de microcristales en gran cantidad. Es en este punto donde los nanocristales comienzan a crecer y se presenta un corrimiento definitivo de la curva de transmitancia hacia el infrarrojo. Con todo lo anterior se puede concluir que la temperatura de recocido

para el vidrio de fosfato dopado con nanocrisales de semiconductores de CdSe está alrededor de 420°C.

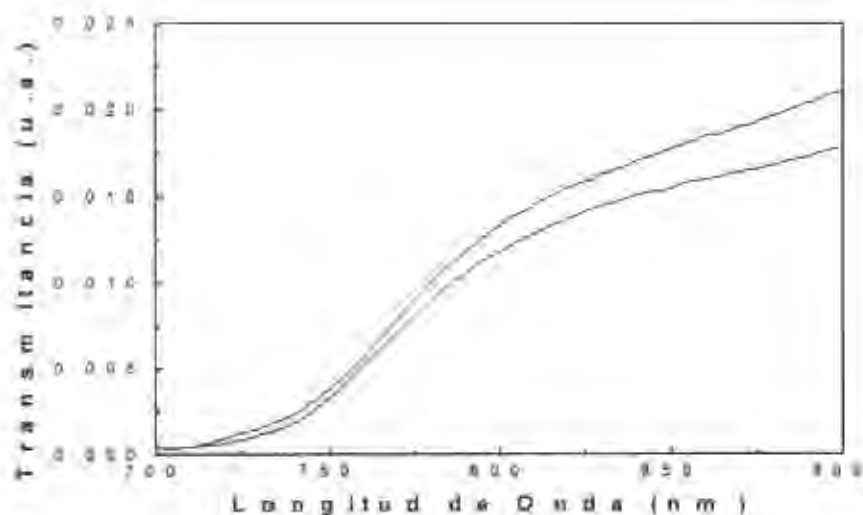


Figura 2.9 Desplazamiento del espectro de transmancia con respecto al tiempo para una muestra de CdS a 420°C

Tiempo (Hrs)	Tiempo (mins)
12	50
15	15

Tabla 2.3 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmancia, para la muestra de CdS a 420°C

Para las muestras de nanocrisales de CdS se siguió el mismo procedimiento que para las muestras de CdSe. Para una muestra de CdS, después de un tratamiento térmico a 380° C durante 7 horas se observó que la curva de transmitancia presentaba cierto grado de estabilidad, por lo que esta temperatura se tomó como punto de partida para encontrar la temperatura de recocido del CdS. La muestra en este punto presentó un color amarillo fuerte. Fig. 2.10

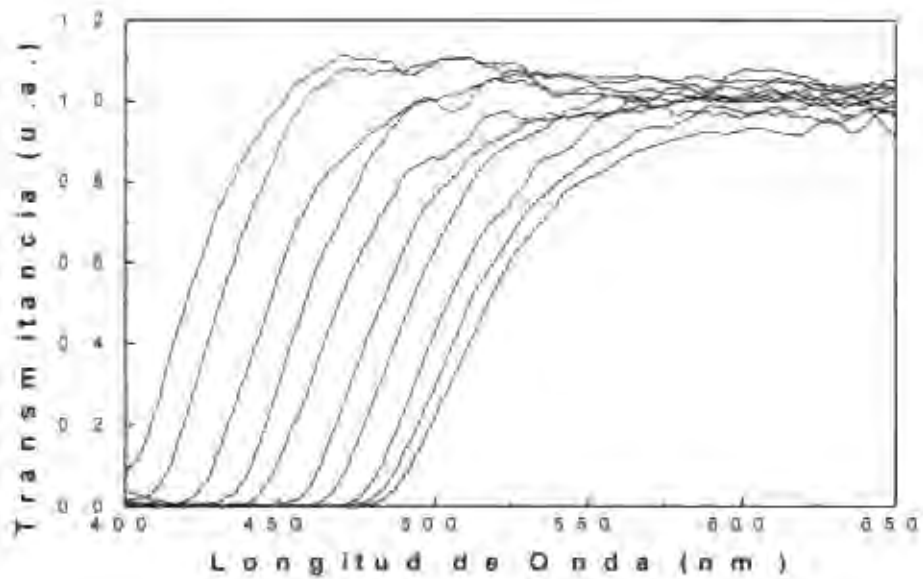


Figura 2.10 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdS a 360°C

Tiempo (Hrs)	Tiempo(mins)
1	0
1	15
1	30
1	50
2	10
3	0
3	40
5	0
6	0
7	0

Tabla 2.4 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 380°C

La Fig. 2.11 muestra el espectro de transmitancia de una muestra de CdS a la cual se le aplicó un tratamiento térmico a 400°C durante una hora y 48 minutos, donde se observa

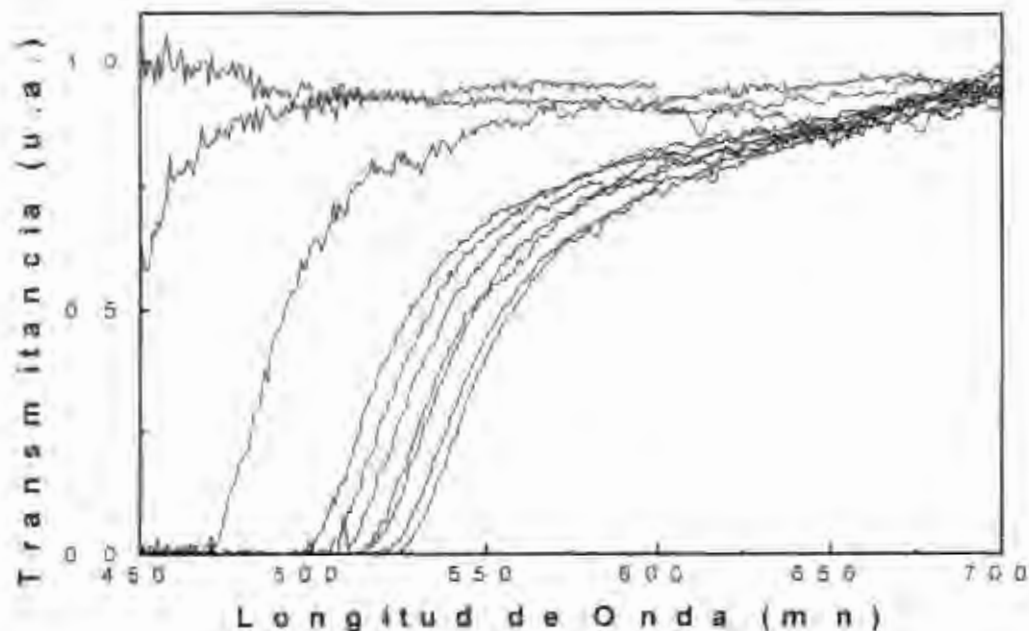


Figura 2.11 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdS a 400°C

que a esta temperatura la curva del espectro de transmitancia alcanzó cierto grado de estabilidad en un periodo de tiempo relativamente corto. La muestra después del tratamiento térmico presentó un color anaranjado tenue.

Tiempo (hrs)	Tiempo (mins)
0	4
0	8
0	13
0	23
0	28
0	33
0	43
0	53
1	13
1	48

Tabla 2.5 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 400°C

Para un tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C, el tiempo requerido para que el espectro de transmitancia se aproximara a su punto de estabilidad fue de aproximadamente una hora. La duración total del tratamiento térmico fue de una hora y 47 minutos. Los cambios en la transmitancia del material en función del tiempo de recocido se muestra en la Fig. 2.12. En este caso, al terminar el tratamiento térmico, la muestra adquirió un color anaranjado ligeramente más fuerte que el de la muestra anterior. Los tiempos exactos a los cuales se tomaron las mediciones se muestran en la Tabla 3.6,

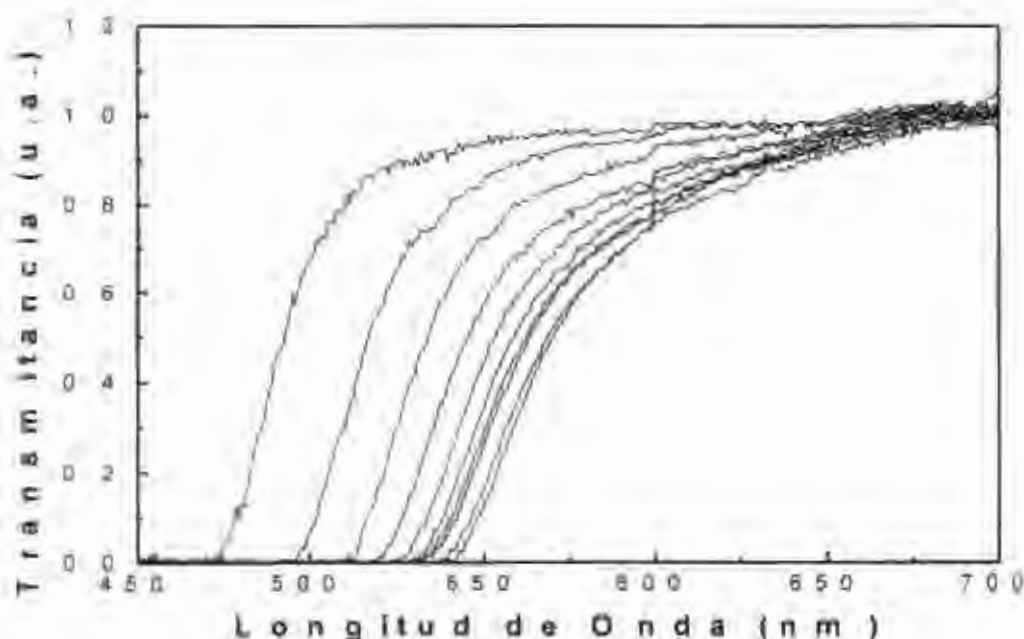


Figura 2.12 Desplazamiento del espectro de transmisión con respecto al tiempo para una muestra de CdS a 410°C

Tiempo(Hrs)	Tiempo(mins)
0	6
0	8
0	10
0	12
0	15
0	18
0	21
0	24
0	42
1	47

Tabla 2.6 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 410°C

Finalmente, se le aplicó tratamiento térmico a la última muestra a una temperatura de 420°C. El espectro de transmitancia al igual que las muestras anteriores se estabilizó en

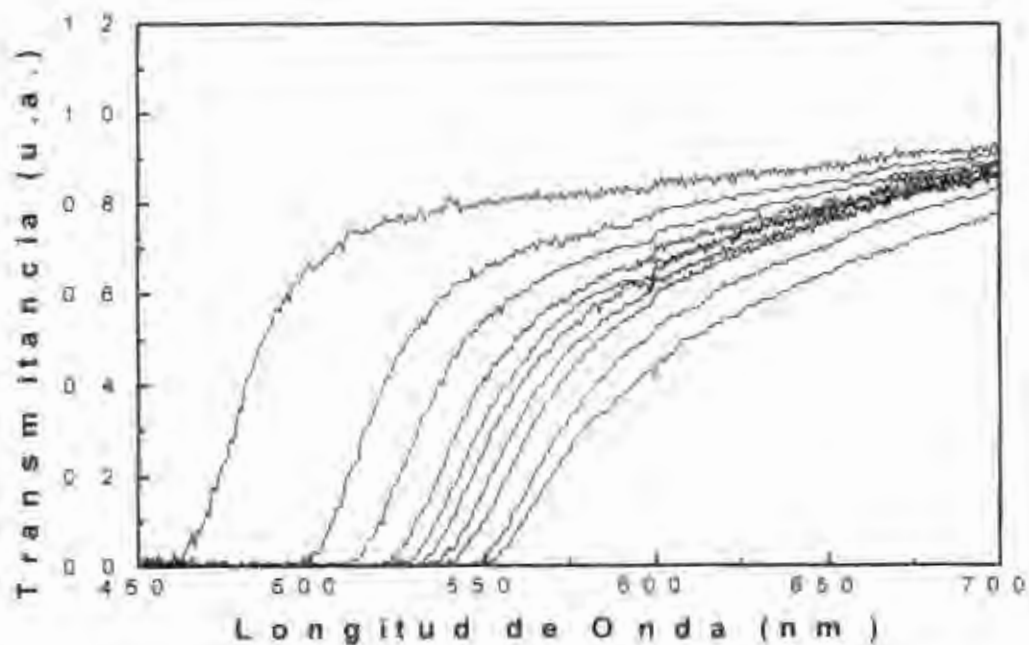


Figura 2.12 Desplazamiento del espectro de transmisión con la temperatura para una muestra de CdS a 420°C

aproximadamente una hora y el total del tratamiento térmico fue de una hora 47 minutos. En este caso la muestra adquirió un color anaranjado aún más intenso. Al igual que en el material anterior el color es un indicativo de la formación de una gran cantidad de microcristales. Fig. 2.13.

Tiempo(hrs)	Tiempo(min)
0	3
0	4
0	5
0	6
0	7
0	8
0	10
0	14
1	9
1	49

Tabla 2.7 Tiempo transcurrido entre cada lectura del espectro de transmitancia, para la muestra de CdS a 420°C

Del análisis de los resultados obtenidos observamos que en ambos tipos de cristales utilizados en los experimentos, en el rango de temperaturas de 0 a 200°C no se presentan cambios permanentes en sus características de absorción óptica (o transmitancia), es decir en este rango los desplazamientos del espectro de transmitancia inducidos por los cambios de temperatura son reversibles. Por otro lado, a temperaturas mayores de 400°C los desplazamientos del espectro de transmitancia inducidos por la temperatura fueron permanentes, lo que indica que la temperatura de recocido para ambos materiales se encuentra dentro de este rango.

En particular para el CdSe se estimó una temperatura de recocido de 420°C. A esta temperatura se estabilizó el espectro de transmitancia y ya no se observaron cambios, en

este punto el desplazamiento de la curva del espectro es irreversible y se encuentra en el rango del infrarrojo cercano (~ 750-800 nm). El color adquirido por la muestra después del tratamiento a la temperatura de recocido fue rojo intenso, esto también es un indicador de un cambio permanente en las propiedades ópticas del cristal debido a la formación de un gran número de microcristales y su crecimiento.

En el caso del CdS no se llegó al punto exacto en el cual al estabilizarse el espectro de transmitancia ya no se observarían cambios, sin embargo los cambios en el último experimento a 420°C eran mínimos, de esto podemos inferir que la temperatura de recocido de este material se encuentra alrededor de 430-450°C. En este caso el máximo desplazamiento del espectro se encuentra aun en el rango visible (~570nm). Después del tratamiento térmico la muestra adquirió un color anaranjado fuerte, lo cual también nos indica un cambio en las propiedades ópticas del material así como la formación y crecimiento de microcristales de CdS.

Nuestro principal interés es en el rango de bajas temperaturas de hasta 350°C ya que en este rango los cambios de temperatura son reversible lo cual en principio permitiría su aplicación en dispositivos para el sensado de cambios de temperatura. Después del análisis de los resultados se ha determinado con bastante exactitud los rangos de trabajo de estos materiales para esta aplicación en específico. En el siguiente capítulo se describirá la aplicación de uno de estos materiales en la implementación de un sensor de temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]Lipovskii A. A. and Kolobkova E. V., "Hole spectrum in CdS quantum dots", Proc SPIE, vol. 2968, 114-118(1996).
- [2]Lipovskii A. A., Kolobkova E. V., Petrikov V. D., "Growth and Optical Properties of CdS_xSe_{1-x} nanocrystals embedded in a novel phosphate glass", Journal of Material Science, 34, 887-890(1999).
- [3]Norris D. J. and Bawendi M. G., "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots", Physical Review B Vol 53, Nº24 338-346.
- [4]Parck S. H., Morgan R. A., Hu Y. Z., Lindberg M., Koch S. W., and Peyghambarian N., "Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites", J. Opt. Soc. Am. B, Vol 7, Nº 10, 2097-2105 (1990).
- [5]Rodden W. S., Ironside C. N. and Sotomayor Torres C. M., "A study of the growth of CdSe_xSi_{1-x} crystallites within a glass matrix", 1839-1842 (1994).
- [6]Yükselici H., Persans P. D. and Hayes T. M., "Optical Studies of the growth of Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals in borosilicate glass", Physical Review B Vol 52, Nº 16, 763-772 (1995).

CAPITULO III

SENSOR DE TEMPERATURA DE FIBRA OPTICA

3.1.- INTRODUCCIÓN

Uno de los requisitos de los sensores de temperatura de fibra óptica es producir una perturbación mínima al parámetro medido, son pasivos, inmunes a la interferencia eléctrica, y por lo tanto son de gran interés por sus numerosas aplicaciones industriales. Los sensores de fibra interferométricos, donde la temperatura se mide mediante el desplazamiento de las franjas de interferencia, han encontrado muchas aplicaciones científicas debido a su alta sensibilidad [Ford *et al* 1993]. Se han reportado desplazamientos de franjas inducidos por temperatura de 1 nm/K en interferómetros basados en fibra birrefringente [Starodumov *et al* 1997]. Sin embargo, el rango de medición de estos sensores está limitado a un periodo de la función de transferencia del interferómetro. Recientemente han aparecido los sensores de fibra basados en rejillas de Bragg fotoinducidas [Ball *et al* 1993, Kersey *et al* 1993]. Estos sensores miden la temperatura en el dominio espectral a través de un desplazamiento de frecuencia dependiente de la temperatura en lugar del desplazamiento de fase. Estos sensores proporcionan una capacidad de sensado cuasi-puntual y son particularmente atractivos para sensado distribuido ya que se pueden grabar muchas rejillas en una sola

fibra. Comparados con los sensores de fibra interferométricos los sensores de rejilla de Bragg tienen mucho menor desplazamiento de longitud de onda inducido por cambios de temperatura (0.01 nm/K en el infrarrojo cercano). Los sensores de fibra interferométricos y de rejilla de Bragg requieren un complejo esquema de detección, lo cual aumenta el costo del sistema [Sirkis 1993, Morey *et al* 1990].¹⁻⁵ Otro tipo de sensores de temperatura de fibra óptica son los sensores basados en fibras dopadas con tierras raras, en las cuales sus propiedades de absorción y emisión son dependientes de la temperatura. Este comportamiento se debe al ensanchamiento del ancho de línea homogéneo y al cambio de la población de los sub-niveles de energía con la temperatura [Grattan *et al* 1995, Maurice *et al* 1995, Baxter *et al* 1996]. Se han observado mayores desplazamientos espectrales inducidos por temperatura en cristales semiconductores (0.1 nm/K) en comparación con sensores de fibra de rejilla de Bragg y de fibras dopadas con tierras raras. Recientemente, se ha propuesto el uso de vidrios fosfatos dopados con nanocristales semiconductores para la implementación de sensores de temperatura [Barmenkov *et al* 1998].

En este capítulo se describe la implementación de un sensor de temperatura de fibra óptica basado en un vidrio fosfato dopado con nanocristales semiconductores.

3.2 ELECCION DEL MATERIAL E IMPLEMENTACION DEL SENSOR

En los estudios más recientes la incrustación de semiconductores en vidrios de fosfato ha abierto un camino para variar el rango espectral y usar diferentes tipos de fuentes de iluminación. Mediante el uso de diferentes impurezas es posible escoger la posición de la curva de absorción. Los materiales adecuados para este tipo de investigación son los semiconductores de los grupos II y VI especialmente CdS, CdSe, Cd_xSe_{1-x} , CdTe y ZnSe.

debido a su ancho de banda. El corrimiento de la banda de absorción inducido por cambios de temperatura en este tipo de materiales depende fuertemente del tamaño y la composición de los nanocristales. El calentamiento excesivo de los cristales puede causar un crecimiento de los nanocristales y como consecuencia un corrimiento permanente de la curva de absorción hacia la correspondiente a un semiconductor en bulk. El crecimiento limita posibles aplicaciones de estos materiales como sensores, por lo cual no pueden usarse a temperaturas mayores de la temperatura de recocido, que es la temperatura a la cual la curva de absorción se estabiliza permanentemente. Esto nos permite determinar el rango de operación en el cual va a trabajar el sensor.

Tomando como base los resultados del capítulo anterior se encontró que el material CdSe es el más indicado para nuestras necesidades. Conociendo la temperatura de recocido del material, a la cual se estabiliza la curva de absorción de forma permanente, se puede determinar el rango de operación del cristal. Para este cristal se determinó que la temperatura es de 410°C. Además, la parte más lineal de las curvas del espectro de absorción del material coinciden con la longitud de emisión de nuestra fuente de luz. La Fig. 3.1 muestra el desplazamiento en el espectro de transmisión con la temperatura. Como se ve en esta figura 3.1, cada curva muestra un crecimiento lineal en el rango de longitud de onda de 625 a 645 nm.

Como elemento sensible se utilizó una placa de vidrio fosfato dopada con CdSe, de espesor de 0.6mm. La concentración de CdSe fue de 0.9wt%, que se determinó utilizando un microanalizador de sonda electrónica (electron probe microanalyzer). Se formaron nanocristales con un diámetro promedio de 6nm (menor que el tamaño del excitón del CdSe) mediante el tratamiento térmico de la placa para desplazar la línea de absorción a

635nm. El diámetro de los nanocristales se midió mediante microscopía electrónica de transmisión.

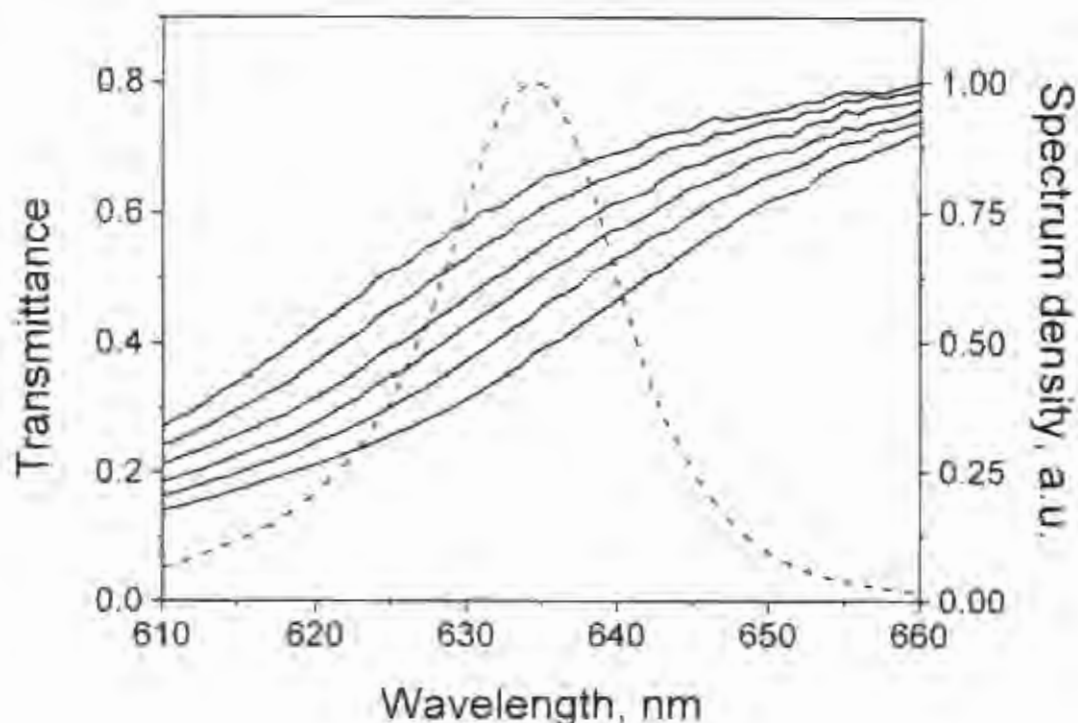
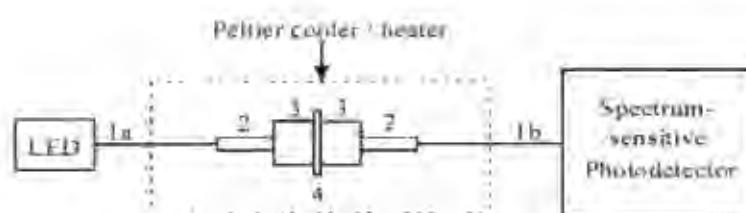


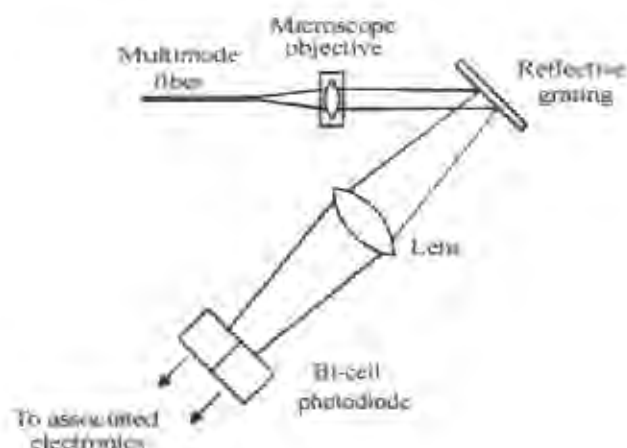
Figura 3.1 Corrimiento del espectro de transmisión con respecto a la temperatura para una muestra recocida (120nm). Las líneas sólidas corresponden a la transmittancia, las curvas corresponden a las temperaturas de 10°C, 35°C, 67°C, 80°C, 116°C, 140°C de izquierda a derecha. La línea punteada corresponde al espectro del LED.

Para el arreglo experimental se utilizó como fuente de luz un LED acoplado por fibra con control de temperatura a 635nm con un ancho espectral de alrededor de 30nm y una potencia de salida de 40mW. La luz del LED se transmitió a la cabeza sensora mediante una fibra multimodal con un diámetro de núcleo de 50 μ m. Para colimar la luz de la fibra se pegó uno de sus extremos pulido a una lente de índice gradiente con pegamento óptico (Poxipol). La placa sensora se colocó entre dos lentes de índice gradiente. Para coleccionar la luz de la placa y transmitirla a la cabeza sensora y al esquema de detección se

utilizó una segunda fibra multimodal con un núcleo de 300 μ m de diámetro. La cabeza sensora se montó sobre un enfriador/calentador Peltier para permitir cambiar la temperatura en un rango de -20 a 120°C. Todos los elementos de la cabeza sensora (fibras, placa de vidrio dopada con semiconductor y las lentes gradientes) se unieron con pegamento para formar una unidad y así tratar de evitar movimientos que desalinearan las fibras que transportan la señal. El arreglo del sensor se muestra en la Fig. 3.2. La cabeza sensora produce la transformación dependiente de la temperatura del espectro de la señal irradiada por el LED, lo cual se muestra en la Fig. 3.3. Para probar la estabilidad mecánica de la cabeza sensora con los cambios de temperatura, se utilizó un esquema muy simple de detección directa de intensidad y un estabilizador de temperatura para el LED.



a



b

Figura 3.2 a) Diagrama esquemático del sensor. b) Esquema de detección directa de intensidad.

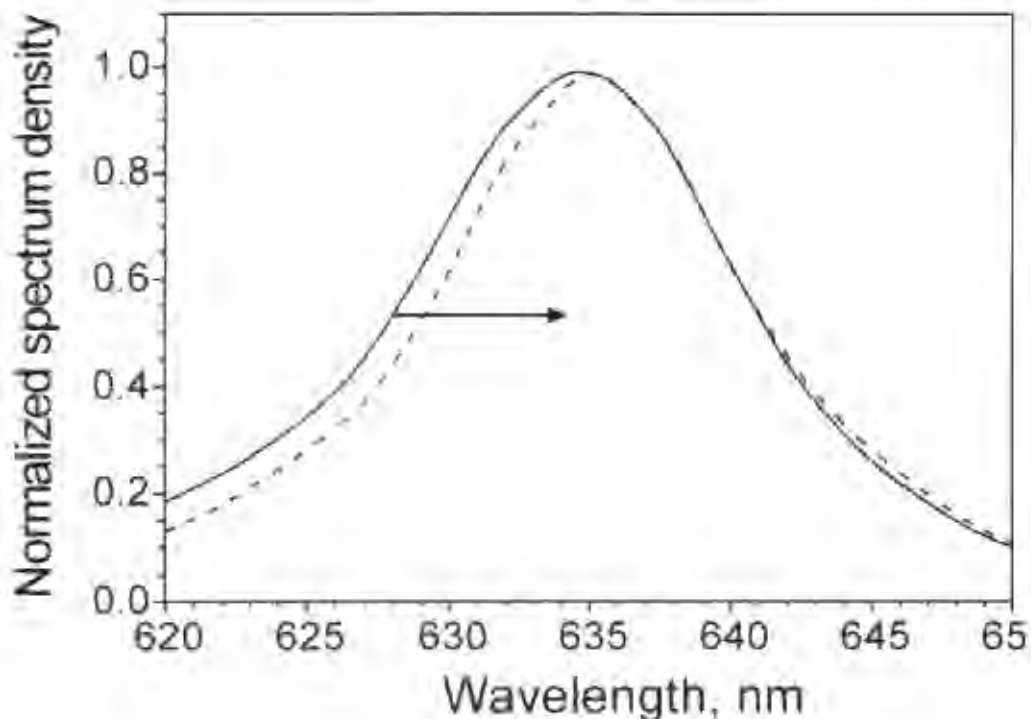


Figura 3.3 Transformación del espectro del LED a la salida de la placa dependiente de la temperatura. La línea sólida corresponde a 0°C, la línea punteada a 100°C.

La fig. 3.4 muestra una dependencia no-lineal de esta señal en la cabeza sensora. El cambio de temperatura provoca esfuerzos mecánicos en la cabeza sensora lo cual causa desalineamientos en los componentes ópticos y por lo tanto pérdidas adicionales.

Para eliminar los efectos del esfuerzo mecánico en la cabeza sensora se empleó un esquema de detección de longitud de onda de referencia dual. La ventaja más importante de usar dos longitudes de onda es que ambas señales siguen el mismo patrón óptico y están sujetas a las mismas perturbaciones. El esquema de detección de longitud de onda de referencia dual se puede implementar utilizando una sola fuente o dos fuentes separadas. Sin embargo, ya que la salida de una fuente puede variar considerablemente debido a las fluctuaciones de la temperatura, una configuración de una sola fuente es mejor para evitar los efectos por variaciones fuente a fuente o interferencia óptica. La configuración de una

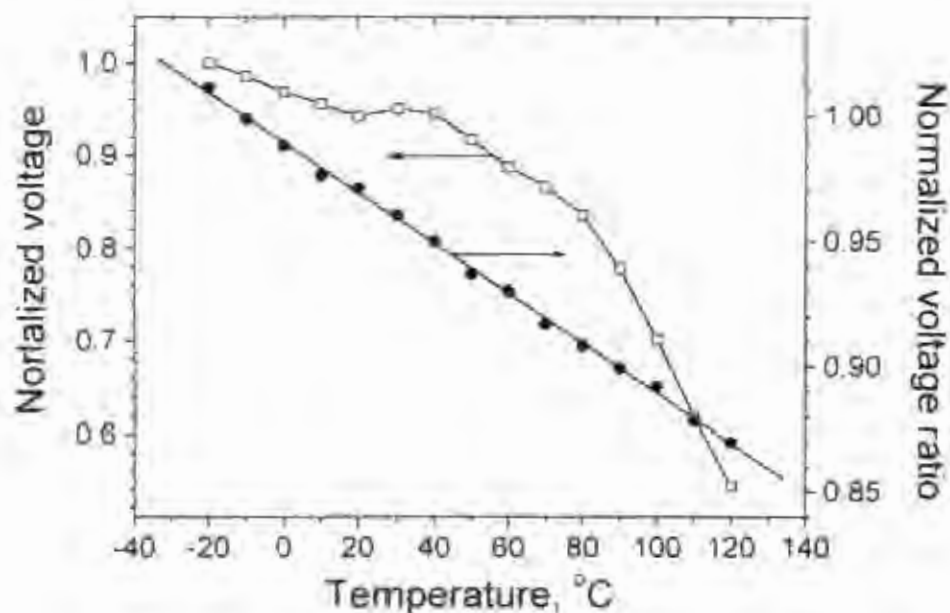


Figura 3.4 Señal detectada en función de la temperatura para el esquema de detección directa (cuadros, escala derecha) y para el esquema de sensibilidad (círculos, escala izquierda).

sola fuente requiere de la estabilización de la temperatura de la fuente para minimizar los efectos de la variación del espectro debido a las fluctuaciones de la temperatura.

Para tener los resultados más confiables se utilizó una sola fuente y un esquema de detección espectralmente sensible el cual está basado en una rejilla reflectora y un fotodiodo dual, SD 385-24-21-041 de Advanced Photonic Inc, USA, cuyo esquema se muestra en la Fig. 3.5. Utilizando la rejilla reflectora, se extrajeron dos señales de longitudes de onda de ancho de banda muy estrecho del ancho de banda de la emisión del LED. El voltaje de salida de los dos componentes del fotodetector corresponden a dos componentes espectrales diferentes de la radiación del LED después de propagarse a través del elemento sensible.

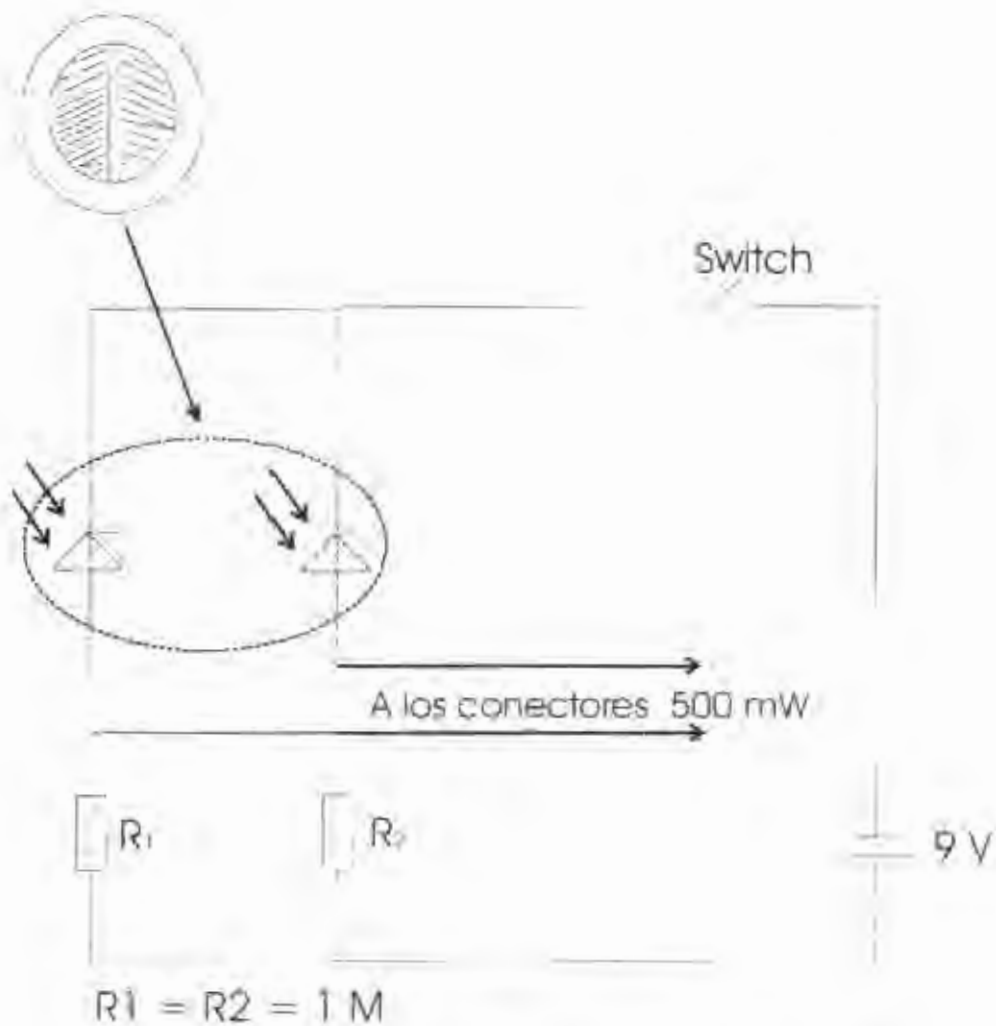


Figura 3.5 Diagrama esquemático del fotodetector de dos celdas usado para procesar la señal proveniente de la cabeza sensora.

3.3 SENSIBILIDAD

3.3.1 RUIDO

El ruido es un fenómeno que siempre está presente en un detector que limita su funcionamiento. El ruido del detector degrada la señal y deteriora el funcionamiento del sistema. Los dos mecanismos más importantes de ruido en un circuito fotodetector son el ruido de disparo y el ruido térmico.

En el proceso de detección directa donde la corriente de salida de un fotodetector es función lineal de la potencia óptica incidente, el ruido es principalmente ruido de disparo. Este consiste del ruido cuántico, el ruido debido a la corriente de oscuro y el ruido debido a la corriente que sale de la superficie. El ruido de disparo aparece porque el proceso de producir corriente se debe a la incidencia de cargas discretas más que a un flujo de potencia continua. Conforme se crean los pares electrón-hueco, el flujo de corriente fluctúa, apareciendo así el llamado ruido de disparo. Este ruido aparece aún cuando no incide luz en el detector. Sin luz, se genera térmicamente una pequeña corriente, corriente de oscuro. El ruido se incrementa con la corriente y el ancho de banda. El ruido cuántico es fundamental en la naturaleza y determina la responsividad de los detectores. La corriente de oscuro se debe mantener en un mínimo para que pueda ser despreciable pero se debe tener cuidado pues aumenta con la temperatura.

El ruido térmico aparece debido a las fluctuaciones en el resistor de carga del detector. Los electrones en la resistencia no son estacionarios y su energía térmica les permite moverse. El movimiento de las cargas hacia un electrodo u otro genera corrientes aleatorias que aumentan y distorsionan la señal del fotodetector. Este tipo de ruido puede reducirse aumentando la resistencia del detector pero disminuye el ancho de banda.

El ruido de disparo y el ruido térmico existen en el detector independientemente de la potencia que les llegue. La contribución total de ruido es pues la suma de ruido de disparo y el ruido térmico.

3.3.2 SENSIBILIDAD

La sensibilidad se puede expresar como la cantidad de corriente eléctrica que puede producir al introducirle 1 watt de potencia óptica.

La responsividad cuantifica la ganancia fotoeléctrica de un detector. La responsividad de un fotodetector es la razón de fotocorriente (a través de una resistencia cero) generada por cada watt de potencia incidente, expresada en amps/watt. La responsividad depende directamente de la eficiencia cuántica. Se considera que la responsividad máxima que se puede obtener corresponde a la detección de todos y cada uno de los fotones incidentes (eficiencia cuántica unitaria). La energía transportada por cada fotón depende de su longitud de onda, $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia del fotón (inversamente proporcional a λ , su longitud de onda), y h es la constante de Planck. Por lo tanto, expresando la responsividad en amp/watt se obtiene un parámetro dependiente de la longitud de onda

$$R = \frac{q\eta\lambda}{hc}$$

Donde q es la carga de un electrón, η es la eficiencia cuántica, λ es longitud de onda, h la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Las dos señales extraídas del fotodetector dual se procesaron en un circuito electrónico donde la señal de una longitud de onda se dividió entre la señal de la otra longitud de onda. Se encontró que la razón de las dos señales es inmune al desalineamiento de los componentes ópticos producido por el estrés mecánico. También se observó una dependencia lineal de esta razón con la temperatura.

Para obtener la sensibilidad del sensor se sabe para 20°C los voltajes de las dos celdas del fotodetector, V_1 y V_2 , son iguales además se considera que los voltajes debidos al ruido, ΔV , también son iguales esto es $V_1 = V_2$, $V_{ruido1} = V_{ruido2}$. Al dividir las dos señales se puede ver que el voltaje es dependiente linealmente con respecto de los cambios de temperatura

$$\frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{V_2} - \frac{V_1 + \Delta V}{V_2 + \Delta V} \quad (3.1)$$

considerando $\Delta V \ll V_1$, haciendo una expansión de Taylor para la ec. 3.1

$$\frac{V_1}{V_2} - \frac{V_1 + \Delta V}{V_2 + \Delta V} \approx \frac{\Delta V}{V_2} \quad \Delta V \rightarrow V_{ruido} \quad (3.2)$$

los cambios mínimos de temperatura detectados por el sensor se pueden calcular utilizando la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{V_{ruido}}{V_2} \rightarrow \Delta T_{min} \quad (3.3)$$

Si se considera que la potencia media después del cristal es igual a 20μW entonces se asume que $P_1 = P_2 = 10\mu W$ en cada una de las celdas del fotodetector. Con lo anterior

$$V = IR = SPR \quad (3.4)$$

donde $S = 0.4 \text{ A/W}$, $P_1 = 10\mu W$ y R que es la resistencia del fotodetector tiene un valor de

$$V_{ruido} = i_{ruido} R \quad (3.5)$$

1×10^8 Ohms, con lo que $V = 4 \text{ V}$. Para obtener V_{ruido} utilizamos

$$i_{ruido} = \sqrt{2eI\Delta f} \quad (3.6)$$

donde e es la carga del electrón, I es la fotocorriente y Δf es el ancho de banda de la fuente de iluminación, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.7)$$

y por último la fotocorriente se obtiene

$$I = SP \quad (3.8)$$

para obtener el ancho de banda del láser se conoce $C = 1\text{pF}$ entonces $\Delta f = 159157.10\text{Hz}$, $I = 4 \times 10^{-8}\text{ A}$. Con los datos anteriores el valor de $V_{ruido} = 4.513 \times 10^{-10}\text{ V}$ y $V_{ruido} = 4.513 \times 10^{-4}\text{ V}$.

Al medir la pendiente de la curva se obtuvo el siguiente resultado $-9.9 \times 10^{-4}\text{ deg}^{-1}$, esto da como consecuencia que la sensibilidad del sensor sea de -10^{-3} grados limitada por el ruido cuántico del fotodetector.

De acuerdo a los resultados obtenidos y debido a la naturaleza dieléctrica del sensor permite el monitoreo de temperatura a distancia de equipo eléctrico peligroso tales como transformadores, generadores, o motores.

Además se observó que debido a las propiedades térmicas del polímero con el cual está cubierta la fibra se limitó el rango de temperatura en el que se caracterizó el sensor, se considera que mediante la adecuada elección del revestimiento de la fibra y de un LED con mayor ancho de banda es posible extender el rango de temperatura por encima de 300°C .

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ball G. A., Morey W. W., and Cheo P. K., "Single and multipoint fiber-laser sensors", *IEEE Photonics Technol. Lett.* **5**, 267-270 (1993).
- [2] Yu. O. Barmenkov and A. N. Starodumov, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 4, 541 (1998)
- [3] Baxter G., Wade S., and Collins S., "Rare-earth doped optical fibers for point temperature sensing", *Proc. SPIE2841*, 249-256 (1996).
- [4] Grattan K. T. and Zhang Z. Y., *Fibre Optic Fluorescence Thermometry*, Chapman and Hall, London (1995).
- [5] Kersey A. D. and Morey W. W., "Multi-element Bragg-gratingbased fiber-laser strain sensor" *Electron. Lett.* **29**, 964-966 (1993).
- [6] Maurice E. Monnom G., Ostrowsky D. B., and Baxter G. W., "High dynamic range temperature point sensor using green fluorescenceintensity ratio in erbium-doped silica fiber", *J. Lightwave Technol.* **13**, 1349-1353 (1995).
- [7] Morey W. W., Meltz G., and Glenn W. JI., "Fiber optic Bragg grating sensors", *Proc. SPIE 1169*, 98-107 (1990).
- [8] Sirkis J. S., "Unified approach to phase-strain-temperature models for smart structure interferometricoptical fiber sensor: part 1, development". *Pt. Eng.* **32**, 752-761 (1993).
- [9] Starodumov A. N., Zenteno L. A., Monzón D., De La Rosa E., "Fiber Sagnac interferometer temperature sensor", *Appl. Phys. Lett.* **70**(1), 19-21 (1997).

CAPITULO IV

DESARROLLO DE LAS TECNICAS Z-SCAN Y HACES MODULADOS EN FASE PARA EL ESTUDIO DE PROPIEDADES EN LOS MATERIALES NO-LINEALES Y SU APLICACION.

4.1 INTRODUCCION

La interpretación en las mediciones de no-linealidades ópticas en en amplia gama de materiales es en la mayoría de los casos complicada debido a la presencia de dos o más mecanismos causantes de no-linealidades. En muchos casos la técnica experimental no puede distinguir entre las diferentes no-linealidades [Peyghambarian 1993].

Se sabe de un método de un solo haz usado para medir el signo y la magnitud del índice de refracción no-lineal, el cual tiene una sensibilidad comparable a un método interferométrico. Esta técnica se conoce como Z-scan. La técnica de Z-scan es una técnica experimental muy utilizada para estudiar las no-linealidades ópticas en una amplia gama de medios fotorefractivos. Actualmente, esta técnica se aplica rutinariamente para medir el cambio en el índice de refracción Δn_1 , y el índice de refracción no-lineal n_2 en cristales fotorefractivos, materiales biológicos, fotopolímeros, etc [Wang *et al.* 1994, Bian 1997].

Por otro lado también se conoce de una técnica que utiliza varios haces la cual también es muy útil para medir el índice de refracción no-lineal. El método de haces modulados en fase (PMB) se basa en el análisis espectral de la modulación de intensidad de los haces de salida resultante del mezclado de dos haces con fase modulada usando un interferómetro holográfico. En un experimento simple, esta técnica permite determinar las amplitudes de fase y las rejillas de absorción grabadas en tiempo real así como la diferencia de fase entre el patrón de interferencia y la rejilla. Los haces incidentes se utilizan para registrar y leer simultáneamente de las rejillas. El método de haces con fase modulada se desarrolló originalmente para medir la fotorespuesta de medios fotorefractivos gruesos para los cuales se satisfacen las condiciones de Bragg para el mezclado de dos ondas. El valor de n_2 es directamente proporcional a la amplitud de la rejilla de fase [Gert *et al* 1987, Barmenkov *et al.* 1988].

La Bacteriorodopsina (bR) es un material biológico fotosensible que responde localmente a la luz en el visible. Esto hace posible usar la bR en holografía de tiempo real, almacenamiento óptico reutilizable, como moduladores de luz, como filtros espaciales, etc [Renner *et. al* 1993, Zang *et. al* 1996, Millerd *et. al.* 1995]. La molécula de bR está gobernada por un fotociclo activado con luz desde el verde al rojo. El fotociclo esta caracterizado por intensidades de saturación extremadamente bajas ($I_s \sim 1\text{-}5\text{mW/cm}^2$), siendo por un lado bastante atractivo usar la bR en ciertas aplicaciones pero por otro lado es difícil estudiar en sí la fotorespuesta [Barmenkov *et al.* 2000, Joseph *et. al.* 1998]. Uno de los parámetros ópticos que caracterizan la foto-respuesta de la bR es el cambio en el índice de refracción Δn y el índice de refracción no lineal n_2 . Existe una gran cantidad de datos experimentales sobre los valores de Δn y n_2 pero los valores están muy dispersos. Por lo

tanto existe la necesidad de utilizar métodos confiables y tan exactos como sea posible para medir la variación de Δn y n_2 .

En este capítulo se comparan los resultados de la aplicación de las técnicas de Z-scan y de haces con fase modulada para caracterizar las propiedades fotorefractivas de la bR.

4.2 TECNICA Z-SCAN

Las no linealidades de un material óptico como los semiconductores hacen que el material actúe como una lente, lo cual conduce al auto enfoque y auto desenfoque del haz del láser incidente. Si el cambio de índice no lineal es negativo, el material actuará como una lente divergente negativa con propiedades de desenfoque, mientras que para cambios de índice positivo, el material actuará como una lente convergente positiva con comportamiento de autoenfoque. Por lo tanto, el perfil espacial del haz incidente se distorsiona por las no-linealidades. Tal distorsión del haz permite medir el índice de refracción no lineal, a esta técnica se le llama Z-scan, esta permite medir el signo y la magnitud del cambio de índice no lineal [Sheik-Bahae *et. al.* 1989, Tremblay *et. al.* 1997].

El arreglo experimental para la técnica Z-scan se muestra en la Fig. 4.1. Un haz láser con un perfil Gaussiano es dirigido hacia la muestra después de pasar a través de una lente de fuerte enfoque L. La cantidad de luz transmitida a través de la muestra se detecta por el detector D_2 a través de una abertura finita, mientras que la intensidad incidente es detectada por otro detector D_1 . No se utilizan lentes adicionales después de la muestra, así que el perfil de campo lejano de la intensidad transmitida se puede medir con D_2 . La posición z de la muestra con respecto del plano focal de la lente varia, esto es el porque a la

técnica se le llama Z-scan, y para cada posición se mide la intensidad transmitida del haz láser. La intensidad transmitida a través de la apertura en función de la posición z esta relacionada al índice no-lineal. Lo anterior se puede dejar más en claro por medio del siguiente ejemplo. Se tiene una muestra de un material muy delgado con un índice de refracción no-lineal negativo y al cual se lo considera como una lente negativa. Inicialmente la muestra se coloca lejos del plano focal de la lente en el lado $-z$ de tal forma que se mueve hacia la dirección $+z$. La intensidad del láser dentro de la muestra es baja y por lo tanto la muestra no experimenta ningún cambio apreciable en el índice. La muestra se comporta como una placa delgada, la cual no modifica al perfil del haz. Por lo que la luz que llega a través de la apertura es baja, debido a la divergencia del haz y que la apertura no se encuentra en el plano focal de la lente. Conforme la muestra se mueve hacia el plano focal de la lente, la intensidad del haz láser en la muestra se incrementa, causando un cambio en el índice no-lineal. La muestra se comporta entonces como una lente negativa y se presenta el desenfoque del haz. La combinación del desenfoque debido a la muestra y el enfoque de la lente L tiende a colimar el haz todo el tiempo que la muestra se encuentre en la región $-z$. El haz colimado pasa a través de la apertura y da como resultado un incremento en la transmitancia. Cuando se examina la muestra para la posición $z > 0$, o sea después del plano focal de la lente, el efecto combinado del desenfoque por la muestra y por la lente produce el incremento de la divergencia del haz. Por lo tanto, para $z > 0$, la transmitancia es baja. El aumento de la transmitancia para $z < 0$ y la baja transmitancia para $z > 0$ sugiere que para $z = 0$ la transmitancia debe ser cero. En la Fig. 4.2, la curva sólida muestra esquemáticamente el comportamiento para una muestra con un cambio de índice negativo. Usando argumentos similares, se muestra que para un material con no-linealidades positivas, la posición del pico y el valle son inversas, como se muestra con la curva

punteada en la Fig. 4.2. En este caso, el pico de la transmitancia se presenta para el lado de $+z$, mientras que el valle se ve en el lado de $-z$.

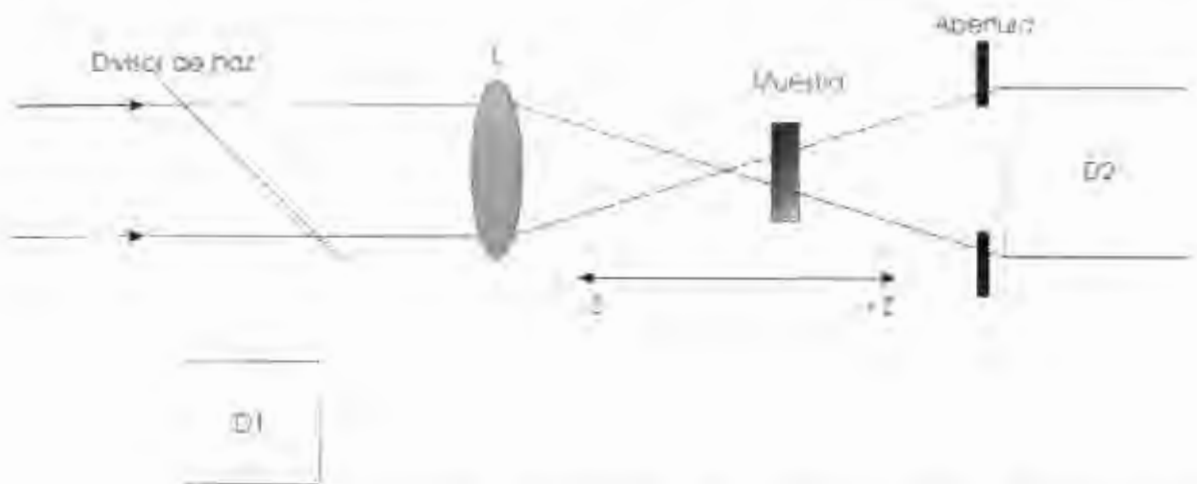


Figura 4.1 Arreglo experimental para la técnica Z-scan. La posición de la muestra z , varía con respecto al plano focal de la lente, y en cada posición se va midiendo la transmitancia.

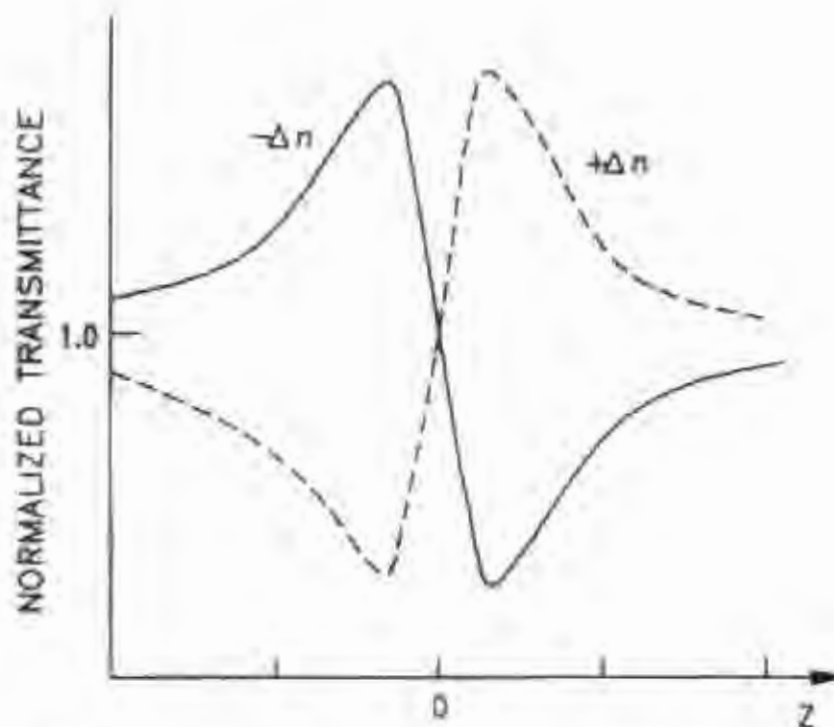


Figura 4.2 Comportamiento esquemático de la transmitancia en una medición de cambios de índice de refracción negativo (curva sólida) y positivo (curva punteada) utilizando Z-scan [Peyghambarian 1993]

Por lo que las localizaciones del pico y el valle de la transmitancia experimentalmente usando *Z*-scan revela inmediatamente el signo de la no linealidad. La magnitud del cambio de índice se obtiene analizando la transmitancia de *Z*-scan. La magnitud del cambio del índice no lineal $\Delta n_0(\omega)$ (en el eje y para el punto focal, $z = 0$) da un cambio de fase de

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0(\omega) d \quad (4.1)$$

donde d es la longitud efectiva de la muestra y λ es la longitud de onda del láser. El cambio de fase, y en consecuencia, el cambio de índice se obtienen de medir ΔT_m , la cual se define como la diferencia entre la transmitancia del pico y el valle,

$$\Delta T_m = T_p - T_v \quad (4.2)$$

donde T_p , T_v es la transmitancia del pico y del valle respectivamente.

Se sabe que

$$\Delta T_m \cong 0.405 \Delta\Phi_0 \quad \text{para} \quad \Delta\Phi_0 \leq \pi \quad (4.3)$$

El cambio de índice de refracción en el eje Δn_0 en la cintura del haz, toma la forma

$$\Delta n_0 = \frac{T_{eff}}{0.406(1-S)^{2.5}} k L_{eff} \quad (4.4)$$

donde $S = 1 - \exp[-(2r_s/w_0)^2]$ es la transmitancia lineal del diafragma (w_0 es el radio del haz y r_s es el radio del haz en el diafragma), $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda (λ es la longitud de onda), y L_{eff} es el grosor efectivo de la muestra, el cual se expresa como:

$$I_{\text{sat}} = (1 - \exp(-\alpha L)) / \alpha \quad (4.5)$$

donde α es el coeficiente de absorción y L es el grosor físico de la muestra.

Por lo tanto, la magnitud y el signo de las no linealidades se pueden determinar mediante la magnitud y la localización del pico y el valle de Z-scan [Peyghambarian 1993, Marquez *et al.* 1995, Sheik-Bahae *et al.* 1990].

Es necesario aclarar que las consideraciones anteriores se aplican solamente a no linealidades puramente refractivas donde se asume que no se presentan cambios en la absorción del material. Cuando las no linealidades debidas a la absorción se presentan, el perfil de Z-scan no es tan simple como el que se observa en la Fig. 4.2 y se pueden suprimir el pico o el valle. Cuando se presentan otros tipos de mecanismos de no linealidades, esta Z-scan no puede interpretarse tan fácilmente.

Como se mencionó anteriormente, muchos materiales con absorción presentan efectos de saturación, lo cual puede distorsionar las curvas de transmitancia ordinarias del Z-scan debido a desviaciones de su forma Gaussiana del perfil del índice de refracción radial $\Delta n(r)$. Por lo tanto fórmulas simples como las ees. (4) o (5) no se aplican en tales circunstancias, por otro lado, aparecen grandes discrepancias entre el valor actual y el valor calculado para Δn_0 .

Debido a lo expuesto anteriormente en las secciones posteriores se derivan fórmulas para la generalización de un sistema de tres niveles, describiendo los cambios de índice de refracción n bajo las condiciones de saturación por absorción, estas correcciones se utilizan para modificar la técnica Z-scan, donde no se tomó en cuenta la saturación del material. Lo anterior permite determinar los valores correctos del cambio de índice de refracción Δn_0 y

el índice de refracción no lineal n_2 utilizando los resultados experimentados obtenidos con películas de polímero que contienen bacteriorodopsina (bR) y al final comparar estos resultados con los datos que se obtengan al hacer las mediciones pero esta vez utilizando el método de haces modulados en fase (PMB).

4.3 PROPIEDADES DE LA BACTERIORODOPSINA

La Bacteriorodopsina (bR) es una molécula biológica única esto debido a que es la única encontrada en la naturaleza en una membrana cristalina. A esta membrana cristalina se le llama membrana púrpura y solo la proteína bR compone esta membrana producida por la bacteria *Halo bacterium Salinarum*. El rol fisiológico de bR es convertir la energía luminosa en un gradiente de protones (iones de Hidrógeno) a través de la membrana bacteriana. La energía almacenada en el gradiente de protones es subsecuentemente utilizada naturalmente para sintetizar el trifosfato de adenosina rico en energía. El cromóforo absorbedor de la luz en bR es el Retinal [aranda *et. al.* 1995]. En el proceso de bombeo de protones inducido por la luz bR experimenta una serie de rápidos cambios estructurales. Algunos de estos cambios estructurales se reflejan en alteraciones en la absorción de la molécula. Estos cambios son cíclicos y en condiciones fisiológicas regresan a la molécula a su estado inicial en 10 ms. Aunque aun existe desacuerdo sobre el funcionamiento detallado del fotociclo, la mayoría de los estados intermedios están bien establecidos [Renner *et. al.* 1993]¹. En la Fig. 4. 3 se muestra el esquema generalmente aceptado para el fotociclo de la bR [Renner *et. al.* 1993].

En menos de un pico segundo después de que bR absorbe un fotón este produce un estado intermedio con un corrimiento de la absorción máxima hacia el rojo llamado J [Hughes *et. al.* 1997, Zhao *et. al.* 1994]. Este es el único evento producido por luz dentro

del fotociclo. El resto de los pasos son procesos producidos térmicamente con K representando la primera forma de bR activada por luz que puede ser estabilizado reduciendo la temperatura a 90 K. El tiempo de decaimiento indicado en la Fig.4.3 es para temperatura ambiente.

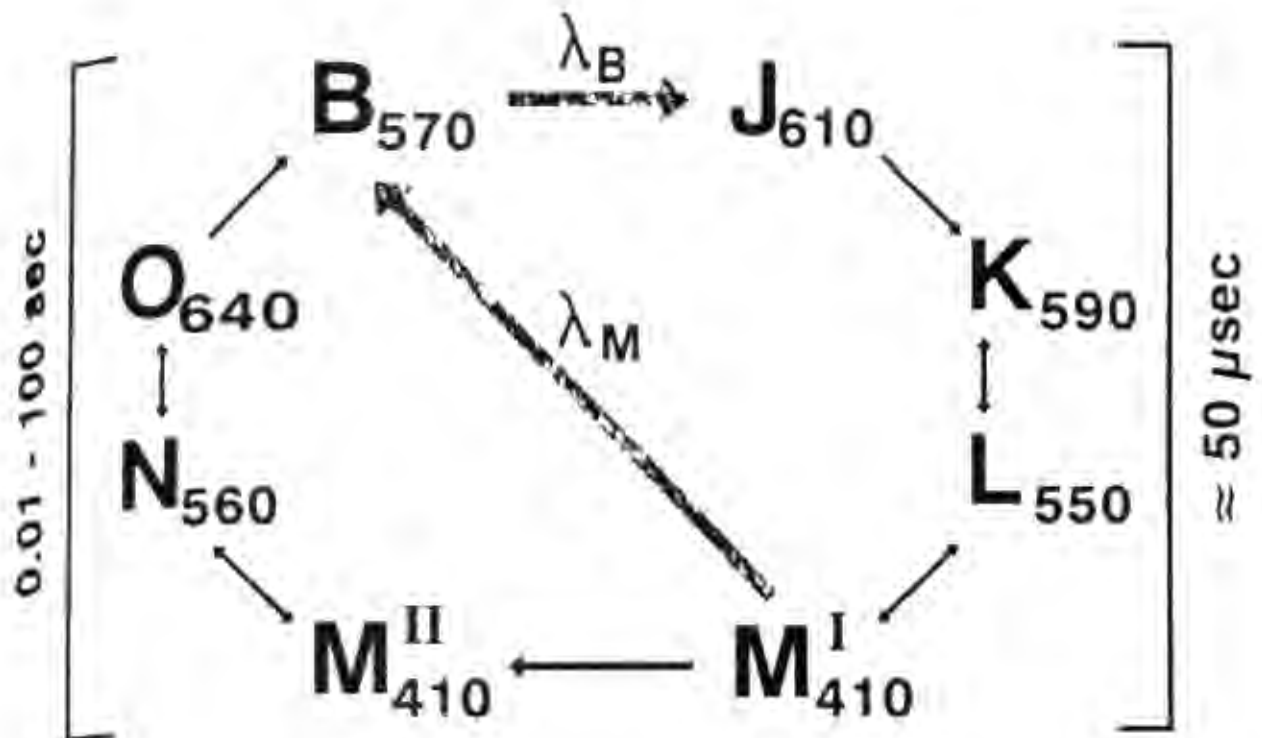


Figura 4.3 Diagrama del fotociclo de la Bacteriorodopsina.

Además de la temperatura, la proporción de decaimiento de los estados intermedios pueden alterarse drásticamente por la humedad. Los estados intermedios L y M son susceptibles particularmente a estos cambios químicos en la membrana. Una propiedad importante de todos los estados intermedios es su habilidad de conmutarse

fotoquímicamente al estado base B utilizando luz a una longitud de onda que corresponda a la absorción del estado intermedio en cuestión. Esta propiedad hace a bR un material ideal para almacenamiento óptico reutilizable [Chen *et al.* 1991].

Para procesos de almacenamiento de información y procesamiento los estados intermedios K y M son de especial interés. A 77 K, B y K pueden ser conmutados hacia adelante y hacia atrás utilizando la luz con longitud de onda correspondiente a la absorción máxima de estos estados intermedios. Los estados cuánticos para la fotorecreación hacia adelante y hacia atrás en este proceso de conmutación son de 0.3 y 0.7 respectivamente. El tiempo de conmutación es unos pocos picosegundos y esto hace a la bR atractiva para el procesamiento de información óptica. No obstante, esto requiere baja temperatura para estabilizar el estado K, además de que su espectro de absorción presenta un gran traslape con el espectro de absorción del estado B, lo cual reduce el porcentaje de contraste. Este traslape también causa un equilibrio fotoestacionario para existir a bajas temperaturas y así se evita la conmutación de todas las moléculas entre estos dos estados [Chen *et al.* 1991].

Debido a estas complicaciones experimentales, se han concentrado esfuerzos para utilizar el estado M el cual puede ser generado de B. El campo cuántico para la fotoreacción hacia adelante y hacia atrás es idéntico al que se utiliza para realizar la conmutación entre los estados B y K [Hampp *et al.* 1990]. Aunque el tiempo de conmutación no es tan rápido como para K, la banda de absorción de M es distinta de la de B, lo cual permite la conmutación completa de B a M y reduce la potencia necesaria para llevar a cabo la conmutación óptica. Además, la temperatura necesaria para estabilizar este estado es ~ 208 K, y esta es mucho más alta que para el estado K [Chen *et al.* 1991]. También se debe notar que el tiempo requerido para iniciar la transición entre B y M es mucho más corto que el tiempo actual de transición. Estos resultados se deben a que bR es

conmutada fotoquímicamente al estado fotoquímico primario J en <1 ps, todas las moléculas que alcanzaron el estado J van a relajarse térmicamente hacia el estado M automáticamente.

Además del gran rendimiento cuántico y las distintas absorciones de B y M, bR tiene algunas propiedades intrínsecas de gran importancia para aplicaciones en la ingeniería óptica. Primero, esta molécula presenta una gran absorción en su sección transversal. Segundo, la naturaleza cristalina y su adaptación en ambientes altamente salinos hacen a la membrana púrpura resistente contra la degradación por luz y por perturbaciones ambientales, por esto, a diferencia de otros materiales biológicos, no requiere almacenamiento especial [Chen *et al.* 1991]. Películas de membrana púrpura desecadas se han podido almacenar por varios años sin ninguna degradación. Además, B y M tienen grandes susceptibilidades no-lineales de segundo orden [Huang *et al.* 1989].

4.4 MEDICION DEL INDICE NO-LINEAL

4.4.1 MODELO DEL FOTOCICLO

La Bacteriorodopsina (bR) es el mayor componente de la membrana púrpura de la bacteria *Halobacterium Salinarum* [Zang *et al.* 1996]. El *H. Salinarum*, esta membrana contiene un bombeo de protones controlado por luz lo que produce un gradiente electroquímico a través de la membrana plasmática activado por luz. Usualmente la no-linealidad óptica de la bR se analiza en términos de un fotociclo simple y un modelo simplificado de dos niveles de las moléculas absorbentes [Werner *et al.* 1990, Thomas *et al.* 1991]. Según el modelo, después de la excitación con luz la molécula bR va desde el estado base, a través de varios estados intermedios de vida muy corta, hacia el estado

metaestable M (máximo de absorción 412 nm). De ahí que la molécula se relaje térmicamente o con iluminación adicional con luz azul hacia el estado inicial B (máximo de absorción a 570 nm). Una fotorespuesta local no-lineal de bR se debe a la diferencia de los momentos dipolares de la molécula de bR encontrada en los estados B y M, y se define por la concentración de moléculas excitadas.

Sin embargo, este esquema simplificado del fotociclo no puede describir completamente el proceso de fotoexcitación (Fig.4.4).

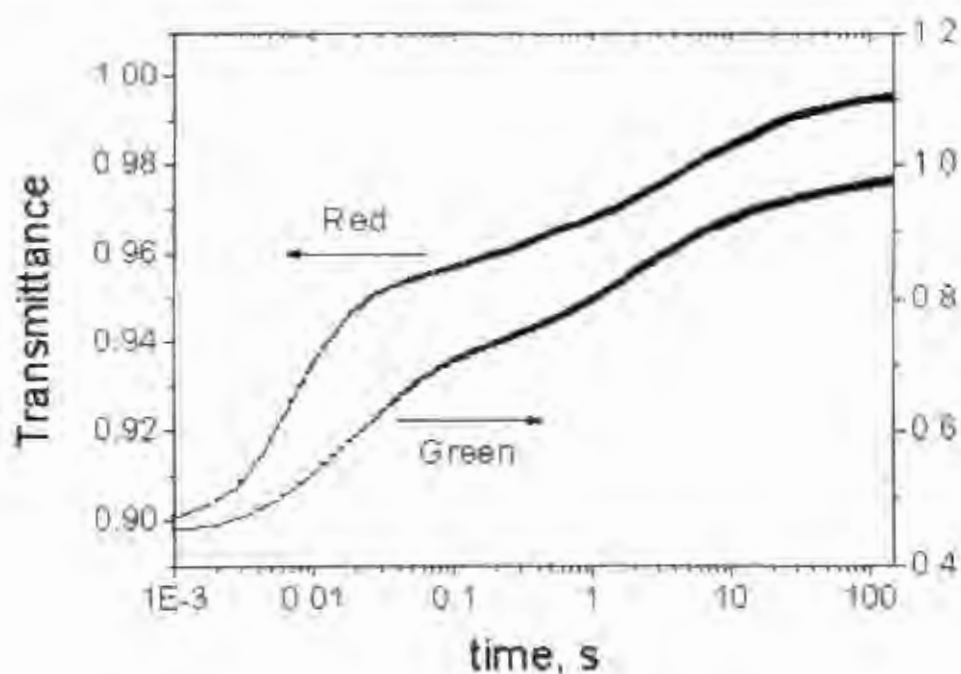


Figura 4.4 Transmittancia contra tiempo para una película de polímero que contiene bR excitada a las longitudes de onda de $\lambda=543\text{nm}$ (curva "Verde") y $\lambda=633\text{nm}$ (curva "roja"), $I=500\text{ nW/cm}^2$.

Hemos investigado experimentalmente el comportamiento temporal del fotoblanqueado de una muestra de WT-bR bajo excitación mediante un láser de He-Ne para dos longitudes de onda, 543 y 633 nm. En ambos casos se ven claramente dos áreas donde estan

ssaturadas las curvas de blanqueado, las cuales estan desplazadas en el dominio del tiempo de dos a tres ordenes (experimentalmente las curvas de blanqueado se registraron aplicando el equipo de LabVIEW). Este fenómeno, no se puede explicar por dos mecanismos diferentes, lo cual se considera que es saturación de bR y blanqueo por absorción polarizada. Se comprobó que no cambiará la polarización del haz de salida para las dos longitudes de onda de excitación y todas las potencias incidentes, linealmente polarizadas. Esta observación nos permite concluir que hay un esquema más complicado para el fotociclo de WT-bR que el aceptado tradicionalmente. Más probablemente uno puede relacionar tal comportamiento de las curvas de blanqueado con la saturación de las transiciones de absorción del estado base y la absorción del estado excitado. Por lo que el fotociclo de bR debe tratarse como una combinación de al menos dos niveles de energía metaestables con tiempos de vida significativamente diferentes. Basándonos en las observaciones experimentales (Fig. 4.4), se propuso un modelo mejorado del fotociclo de WT-bR, que implica un modelo de energía de tres niveles, donde ambas transiciones $0 \rightarrow 1$

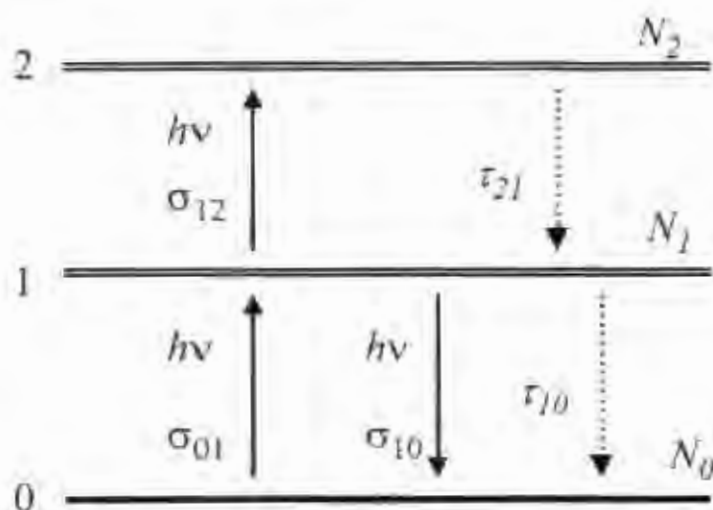


Figura 4.5 Esquema del foto-ciclo para una muestra de bR

y $1 \rightarrow 2$ están saturadas (Fig. 4.5)

La molécula de bR que pasa a través del fotociclo ilustrado en la Fig. 4.5 esta

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -\frac{N_0 \sigma_{01} I}{h\nu} + \frac{N_1 \sigma_{10} I}{h\nu} + \frac{N_1}{\tau_{10}} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{N_0 \sigma_{01} I}{h\nu} - \frac{N_1}{\tau_{10}} - \frac{N_1}{\tau_{21}} - \frac{N_1 \sigma_{11} I}{h\nu} - \frac{N_1 \sigma_{12} I}{h\nu} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \frac{N_1 \sigma_{12} I}{h\nu} - \frac{N_2}{\tau_{21}} \quad (4.8)$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \quad (4.9)$$

gobernadas por el siguiente sistema de ecuaciones de balance:

donde $N_{0,1,2}$ son las concentraciones de moléculas de bR en el estado base (0) y en los dos estados excitados (1,2), $\sigma_{01,10,12}$ son las secciones transversales de absorción para las transiciones $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 0$, y $1 \rightarrow 2$ [Kir'yanov *et al* 2000], respectivamente, I es la intensidad de la luz, $\tau_{10,21}$ son los tiempos de relajación correspondientes de los primero y segundo estados excitados, respectivamente, $h\nu$ es la energía de un fotón, y N es la concentración total de moléculas de bR. La solución de estado estable de las ecuaciones 4.6 - 4.9 es:

$$N_0 = \frac{1 + S_{10}}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} N \quad (4.10)$$

$$N_1 = \frac{S_{01}}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} N \quad (4.11)$$

$$N_2 = \frac{S_{10} S_{12}}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} N \quad (4.12)$$

donde $S_q = I/I_{S0}$ son los parámetros de saturación ($I_{S0} = h\nu/\sigma_q\tau_q$ son las correspondientes intensidades de saturación para el fotociclo mostrado en la Fig. 4.5).

En estas ecuaciones se supuso que la bR posee susceptibilidades parciales $\chi_{0,1,2}$ en los estados 0,1 y 2, respectivamente. Usando la aproximación $\Delta\chi = [S/(1+S)](\chi_1 - \chi_0)$

$$\Delta\chi = \frac{\Delta\chi_{10}S_{01} + \Delta\chi_{20}S_{01}S_{12}}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} \quad (4.13)$$

[Cañunda *et al.* 1991] y tomando en cuenta las relaciones 4.10 - 4.12, puede obtenerse la variación total de la susceptibilidad de primer orden como:

donde $\Delta\chi_0 = \chi_0 - \chi_0$ y $\Delta\chi_{21} = \chi_2 - \chi_0$

Tomando en cuenta la ecuación de Clausius-Mosotti que relaciona a n y χ

$$\chi = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] \quad (4.14)$$

se obtiene los cambios en el coeficiente de absorción y en el índice de refracción, $\Delta\alpha$ y Δn , como:

$$\Delta\alpha = \alpha_p \frac{S_{10} - S_{01} - S_{12} \left[\frac{\tau_{10}}{\tau_{21}} \right]}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} \quad (4.15)$$

$$\Delta n = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2}{9n} \chi \frac{\Delta\chi_{10}S_{01} + \Delta\chi_{20}S_{01}S_{12}}{1 + S_{10} + S_{01}(1 + S_{12})} \quad (4.16)$$

Se debe aplicar las fórmulas (4.15) y (4.16) para explicar las características de las técnicas de Z-scan y haces modulados en fase para la aproximación de estado estable

4.4.2 TÉCNICA DE Z-SCAN MODIFICADA

La fotorespuesta de una muestra de bR se estudió utilizando el esquema tradicional de Z-scan (Fig. 4.6) [Sheik-Bahae *et. al.* 1990, Kawazoe *et. al.* 1998]. Las dos longitudes de onda de prueba (543 y 633nm) de He-Ne se escogieron para excitar a la molécula de bR en las rectas opuestas de la línea del estado base y , consecuentemente, a la derecha de la recta del estado excitado [Downie *et. al.* 1998]. En tales circunstancias, se pueden detectar las características debidas a las diferencias en magnitud y signo de las susceptibilidades parciales χ_{b} , χ_{i} y χ_{ii} .

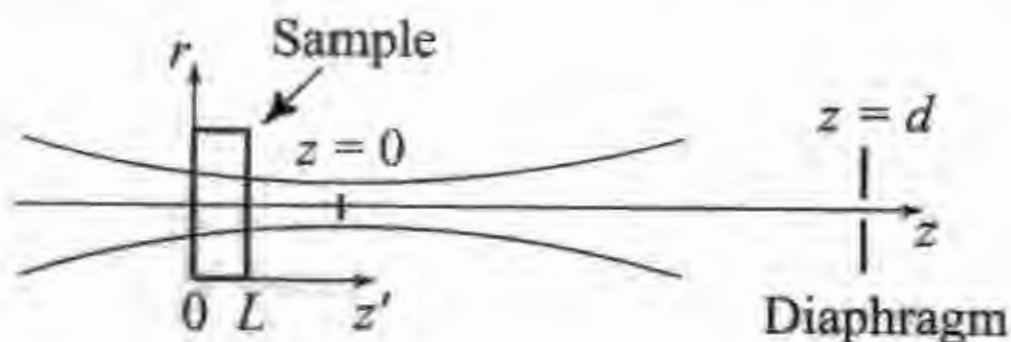
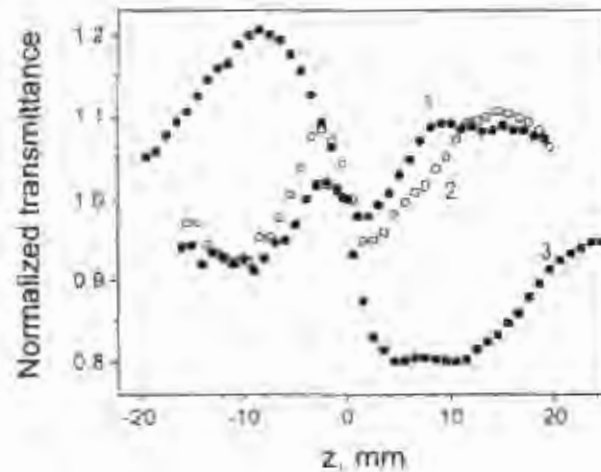


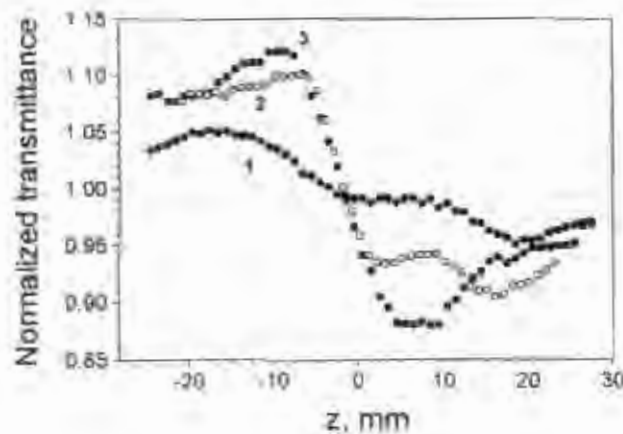
Figura 4.6 Geometría de la técnica Z-scan

La Fig. 4.7 muestra la llamada "apertura cercana" (el proceso de estos datos permite encontrar la información sobre el signo y la magnitud de la parte no-lineal del índice de refracción n). Se ve (Fig. 4.7.a) que los Z-scans para la longitud de onda de 543 nm, para el incremento de la prueba de la intensidad, no cambian únicamente su forma sino también su polaridad (signo). Este hecho es la manifestación de que la correspondiente lente fotorefractiva auto induce en la muestra cambios de positivo a negativo. Nótese que esta perturbación se observa para intensidades extremadamente débiles del haz de prueba

($\sim 0.2 \text{ mW/cm}^2$). Mientras tanto, las mediciones de los Z-scans para longitudes de onda de 633 nm (Fig. 4.7,b) no demuestran ningún cambio en la polaridad. Dentro de todo el rango de intensidades del haz de prueba, se observa una lente autoinducida negativa.



a



b

Figura 4.7 Resultados experimentales usando Z-scans para una película de bR para las longitudes de onda de 543 nm (a) y 633 nm (b). La intensidad de incidencia del haz de prueba es de 1 y 4 mW/cm^2 (curva 1); 5 y 25 mW/cm^2 (curva 2); 120 y 250 mW/cm^2 (curva 3), respectivamente.

Para explicar los resultados experimentales, se utiliza una aproximación teórica válida para medios con estados excitados. Tomando la distribución transversal del haz de prueba como una gaussiana y despreciando su divergencia dentro de la muestra, se pueden tomar las fórmulas para los cambios en el coeficiente de absorción y el índice de refracción como:

$$\alpha(z, z', r) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \frac{S_{10} - S_{01} - S_{12} \left\{ S_{01} x \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) - \frac{r_{10}}{r_{21}} \right\}}{1 + \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \left\{ S_{10} + S_{01} \left[1 + S_{12} x \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \right] \right\}} \quad (4.17)$$

$$d\Delta\phi(z, z', r) = \frac{2\pi(n^2 + 2)}{9n\lambda} \frac{\Delta\chi_{10} S_{01} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) + \Delta\chi_{20} S_{01} S_{12} \exp\left(-\frac{4r^2}{w^2}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \left\{ S_{10} + S_{01} \left[1 + S_{12} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \right] \right\}} dz' \quad (4.18)$$

donde z es la coordenada actual de la superficie frontal de la muestra (Fig. 4.6), z' es la coordenada dentro de la muestra, r es la coordenada radial, $\alpha_0 = \sigma_{01} N \equiv \alpha(z=0)$ es el coeficiente de absorción inicial, $w = w_0 [1 + (z/z_0)^2]^{1/2}$ es el radio del haz (w_0 y $z_0 = k w_0^2/2$ son el radio de la cintura del haz y la longitud de difracción, respectivamente). Para derivar las ecs. (4.17) y (4.18), se acepta que $S_0 \equiv S_0(z, z', r=0)$. Considerando un haz gaussiano propagándose por la muestra, se obtiene:

$$E_{\text{out}}(z, r) = E_0 \frac{w_0}{w} \exp(-0.5 \text{SOD}(z, r)) \exp\left(-\frac{r^2}{w^2} + \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \exp(-i\Delta\phi(z, r)) \quad (4.19)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico en el eje para la cintura, $R(z) = z[1+(z/z_0)^2]$ es el radio de curvatura del frente de onda y $OD(z,r) = \int_0^z \alpha(z',z',r) dz'$ la densidad óptica de la muestra.

Es fácil derivar una expresión para la transmitancia normalizada, $T(z)$, de un pinhole detrás de la muestra:

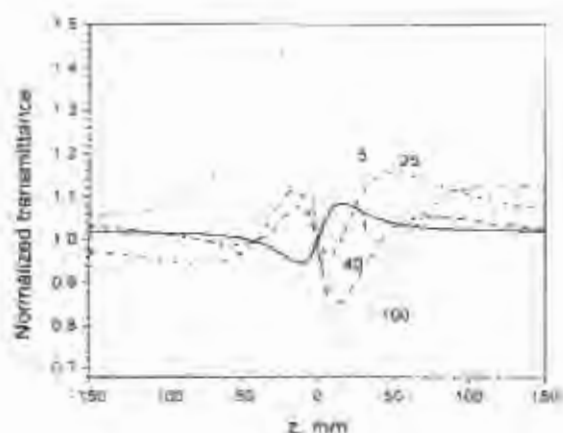
$$T(z) = \frac{E_d(z)E(z)^*}{E_0(0)E(0)T_0(z)} \quad (4.20)$$

donde $T_0(z)$ es la transmitancia integrada de la muestra y el campo $E_d(z)$ esta dada por la integral de Kirchhoff sobre el radio del pinhole R :

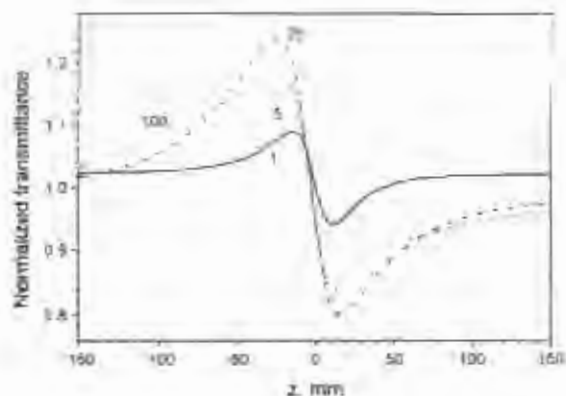
$$E_d(z) = ik \int_0^R E_{\text{inc}}(z,r) \frac{2\pi r dr}{(d-z)} \quad (4.21)$$

La Fig. 4.8 muestra la gráfica teórica de la transmitancia normalizada $T(z)$ para el caso donde $\alpha_0 = 10\text{mm}^{-1}$, $L = 0.05\text{mm}$, $S_{12}/S_{01} = 0.1$, $S_{10}/S_{12} = 0.01$, y $\tau_{10}/\tau_{21} = 0.01$ (I_0 es la intensidad del haz de prueba en el eje). Nótese que los valores de α_0 , y L se determinaron directamente, mientras que los parámetros τ_{10}/τ_{21} se evaluaron utilizando las curvas de blanqueado; los únicos parámetros que se han variados para ajustar los experimentos y la teoría son $S_{12}/S_{01} = 0.1$, $S_{10}/S_{12} = 0.01$. en la misma Fig. 4.8, se presentaron las dos series de Z-scans de apertura cerrada, donde la primera corresponde a $\Delta\chi_{10}$, $\Delta\chi_{20}$ de signo opuesto y la segunda corresponde a $\Delta\chi_{10}$ del mismo signo. Se puede

ver que para la señal a $\lambda = 633$ nm presenta una fotorespuesta puramente negativa que se observa para todas las intensidades del haz de prueba, mientras que para la señal de $\lambda = 543$ nm presenta una fotorespuesta conmutada, con una intensidad de entrada elevada, de positivo (curva 1) a negativo (curva 100). Se puede presentar algunas dificultades al tratar de determinar Δn en el primer caso (Fig. 4.8,a), debido al exceso en la dependencia $T(z)$ que aparece con el aumento de la intensidad.



a

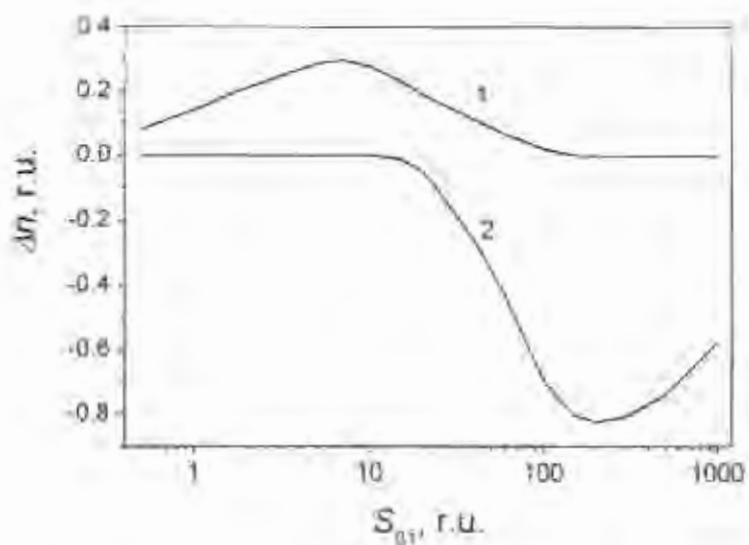


b

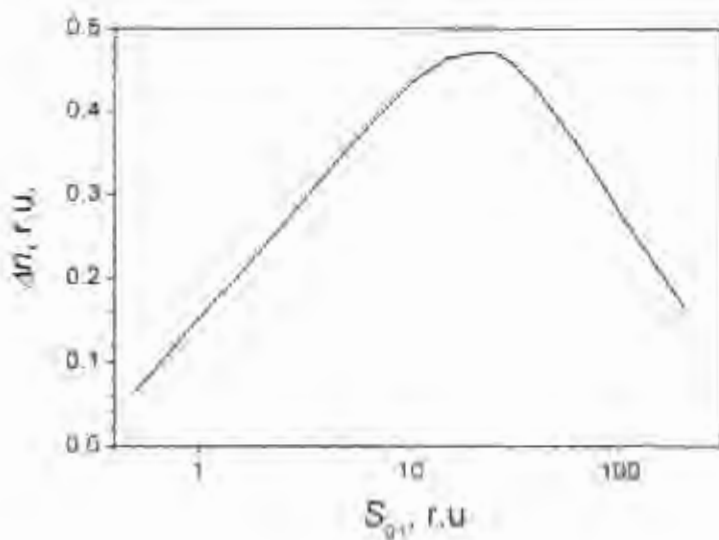
Figura 4.8 Z-scans teóricos para el funcionamiento de un medio absorbente usando el fotociclo que se muestra en la Fig. 4.5. Susceptibilidades $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ de signo opuesto (a) y del mismo signo (b). Los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_i .

La dependencia teórica de $\Delta n (I_0)$ calculada por el uso de fórmulas derivadas anteriormente presentan la intensidad en la Fig. 4.9. Para excitación a $\lambda = 633$ nm, Δn , primero, aumenta, pero cuando el haz de prueba se aproxima a $S_{01} \sim 25$ decrece, debido a la saturación de la absorción, esta decrece (Fig. 4.9,b). Para excitación a $\lambda = 543$ nm, se observa la dependencia más complicada para $\Delta n(I_0)$ (Fig. 4.9,a), lo cual es en apariencia una consecuencia de los dos posibles signos de la fotorepuesta. La causa intrínseca de tal comportamiento es la conmutación sucesiva, para el aumento de la intensidad de entrada, de los procesos de saturación de los estados base y excitado.

Todas las características discutidas pueden ser explicadas en términos de distorsiones de las lentes autoinducidas por el haz de prueba en la muestra bajo estudio (Fig. 4.10). Para bajas intensidades de entrada del haz de prueba, para $\lambda = 543$ nm, esta lente es siempre positiva con poca aberración debido a la contribución del estado excitado. La mayor intensidad del haz de prueba, el mecanismo de estado excitado llega a ser más pronunciado y, como una consecuencia, la lente se hace más y más negativa (curva 1+10, Fig. 4.10,a). Como resultado, sobre todo la polaridad de los correspondientes Z-scans cambia (Fig. 4.8,a). Mientras tanto, el caso del haz de prueba para $\lambda = 633$ nm es esencialmente diferente: Debido a que los signos de $\Delta\chi_{10}$ y a $\Delta\chi_{20}$ son iguales en este caso, la correspondiente lente autoinducida en la muestra de bR no cambia de signo (Fig. 4.10,b) y la polaridad de los correspondientes rastreos en z tampoco cambió (Fig. 4.8,b).

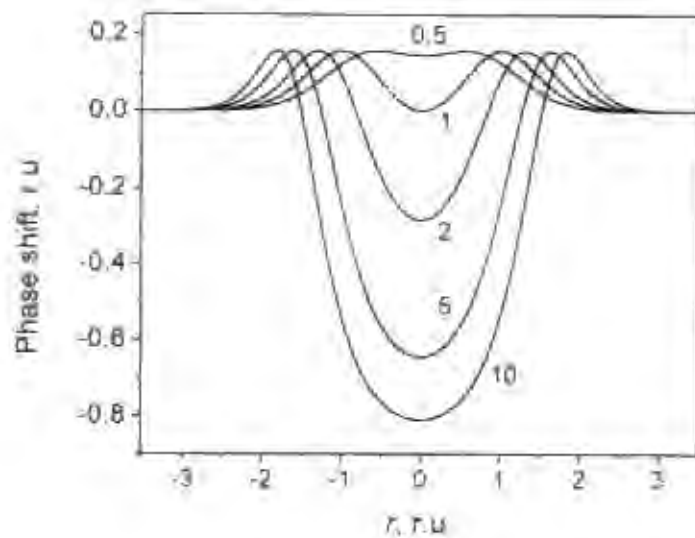


a

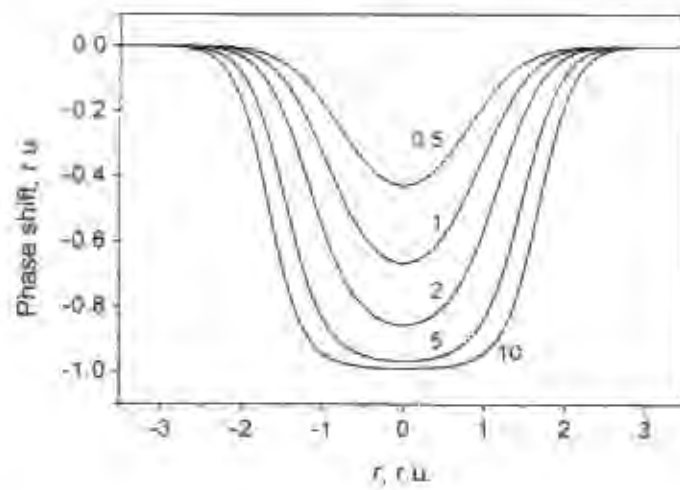


b

Figura 4.9 Valores teóricos de Δn_0 calculados aplicando la fórmula de la técnica de Z-scan y tomando las susceptibilidades $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ del signo opuesto (a) y del mismo signo (b). a) Curvas 1 y 2 corresponden a las foto-respuestas positivas y negativas, respectivamente.



a



b

Figura 4.10 Distorsión de la lente autoinducida en una película de bR. $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ son de signo opuesto (a) y del mismo signo (b). Los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_1 .

La Tabla 4.1 lista los valores de los índices fotorefractivos Δn y n_2 , calculados con este modelo

Wavelength (nm)	543			633		
Intensity (mW/cm ²)	1	5	120	4	25	250
Δn	-0.3×10^{-3} $+1.1 \times 10^{-3}$	-1.0×10^{-3} $+1.1 \times 10^{-3}$	-2.6×10^{-3} -	0.75×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}
n_2 (cm ² /W)	0.3 1.1	0.20 0.22	0.022 -	0.18	0.06	0.0073

Tabla 4.1 Índices fotorefractivos Δn y n_2 obtenidos utilizando la técnica de Z-scan.

4.4.3 TÉCNICA DE HACES MODULADOS EN FASE

Para comprobar los datos obtenidos con la técnica de Z-scan, se realizó otro experimento utilizando la técnica de haces modulados en fase (Phase-Modulated Beams, PMB). Esta técnica esta basada en el análisis del espectro de la modulación de la intensidad de los haces de salida en un interferómetro holográfica al mezclar dos haces modulados en fase. Los haces incidentes se usan para grabar y leer simultáneamente la rejilla de fase resultante. La técnica de PMB se puede usar cuando las condiciones de Bragg y Raman-Nath de los dos haces mezclados se mantienen [Barmenkov *et al.* 2000, Gehrtz *et al.* 1987] En el caso que se está estudiando, el grosor de la muestra fue de 40 μ m, este valor se considera una buena aproximación de la condición de Bragg.

El arreglo experimental utilizado para realizar las mediciones con esta técnica se muestran en la Fig.4.11 Para grabar una rejilla de fase en la muestra, se expandió el haz proveniente de un láser de He-Ne de 5mW de potencia con una $\lambda = 543$ o 633 nm, esto se hizo con un telescopio 1 y después se divide en dos haces de igual potencia con una placa

semitransparente 2, los haces son enviados por dos espejos 3 y 4 hacia la muestra 5 a un ángulo de incidencia de 20° . El espejo 4 está pegado a un modulador electromagnético, el cual a su vez está conectado a un generador de voltaje. El generador produce modulación de fase mutua de los dos haces a una frecuencia de $f = 1 \text{ kHz}$, esto permite medir la fotorespuesta a un tiempo característico no menor de 10^{-2} s . El haz que no es modulado se detecta detrás de la muestra por un fotodetector de bajo ruido 6 y es amplificado por un amplificador selectivo.

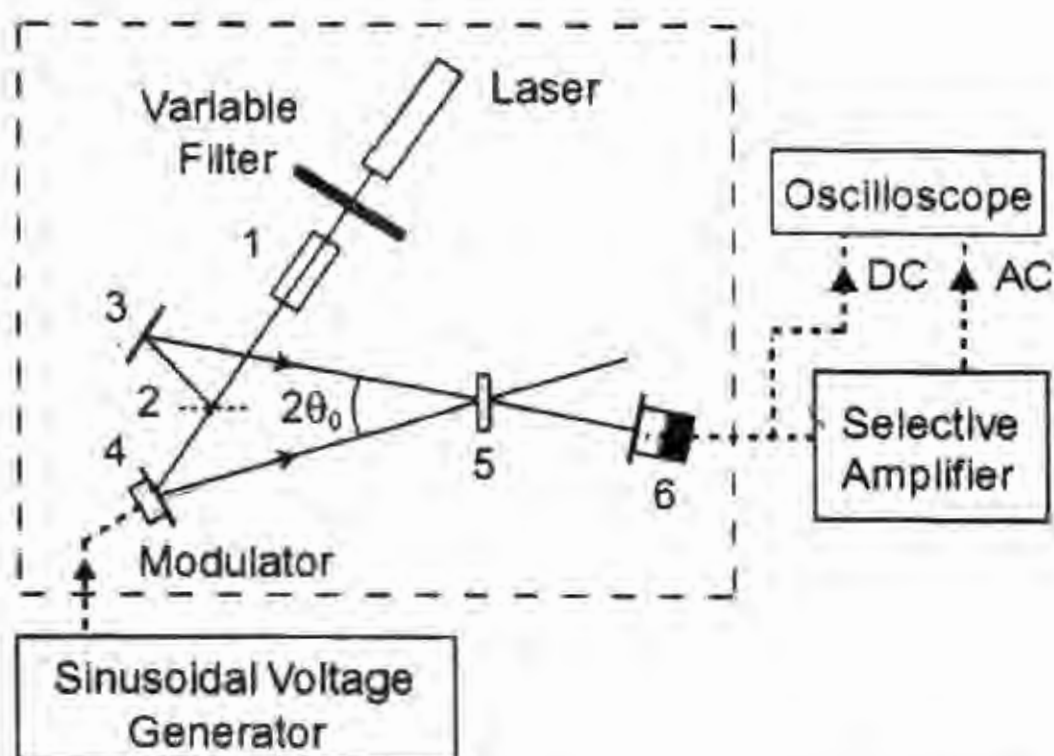


Figura 11. Arreglo experimental de la técnica de haces modulados en fase.

La medición de la profundidad de modulación, $\delta I_f = \Delta I_f / I_f(L)$ de los haces de salida a la frecuencia de modulación de fase permite calcular la amplitud de la rejilla de

fase $n_1 (\Delta I)$ es la amplitud de la modulación de la intensidad de los haces de salida e $I_0(L)$ es el promedio de toda la intensidad de los dos haces). Para un medio con una fotorespuesta local y bajo las condiciones del esquema de detección de un solo canal, se puede usar la teoría de ondas acopladas [Sheikh-Bahae *et. al.* 1990]:

$$n_1(0) = \frac{\alpha \lambda \delta I_1}{2\pi \cos \theta J_0(\alpha) \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha L}{\cos \theta}\right) \right]} \quad (4.22)$$

$$n_2 = \frac{n_1}{J_0(\alpha) J_0(0)} \quad (4.23)$$

donde $I_0(0)$ es la intensidad del haz de entrada, α la amplitud de modulación de fase, J_0 (α) son las funciones de Bessel de primer y segundo orden, respectivamente. El máximo de sensibilidad del método se alcanza si $\alpha \approx 1$ rad [Barmenkov *et. al.* 1988].

Es importante que la técnica de modulación de fase permite determinar no sólo la amplitud de la rejilla de fase, sino también el corrimiento espacial entre el patrón de interferencia promediado en la muestra y la rejilla [Barmenkov *et. al.* 1988]. Si el medio bajo estudio presenta un fotorespuesta local, es posible determinar el signo de la fotorespuesta, el cual se puede encontrar experimentalmente haciendo una comparación de la modulación de la intensidad de los haces de salida y la fase de la modulación de la fase inicial.

Usando la técnica PMB, se midió la dependencia de la profundidad de modulación de intensidad δI_1 con respecto a la intensidad del haz de entrada. Los experimentos que se

realizaron (Fig. 4.12) con la misma muestra de bK para una longitud de onda de excitación de 543 y 633nm, igual que como se hizo en los experimentos realizados para la técnica de

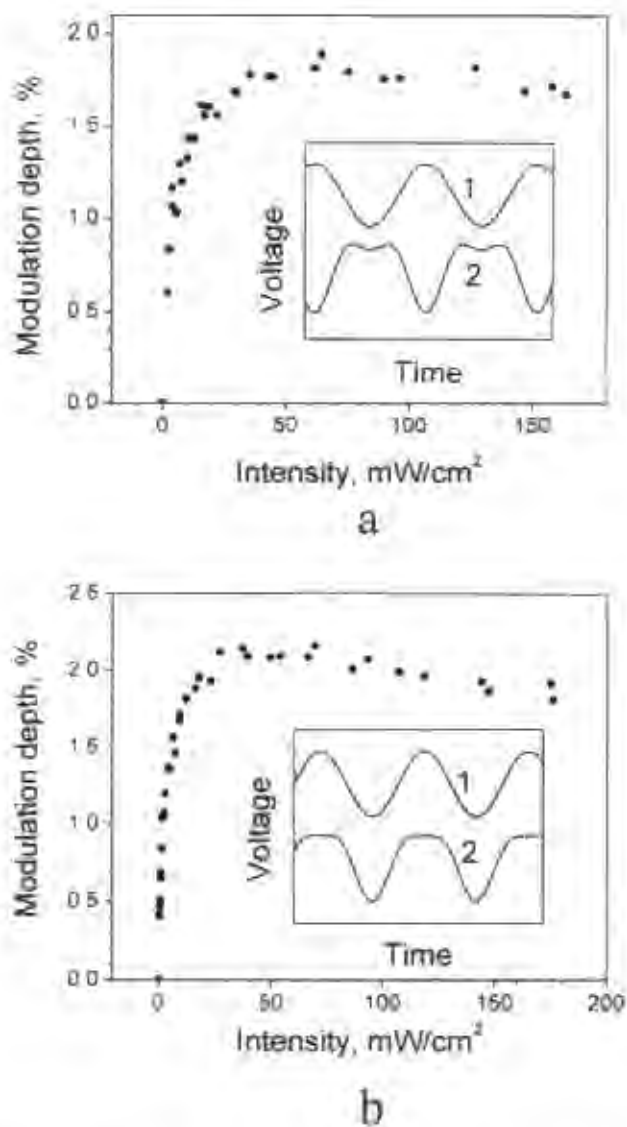


Figura 4.12 Dependencia experimental de la profundidad de modulación del haz de salida contra la intensidad del haz de entrada para $\lambda=543$ nm (a) y $\lambda=633$ nm (b). El recuadro muestra el carácter de la modulación del haz de salida: Las curvas superiores nos dan el voltaje de salida del generador y las curvas inferiores, la señal del fotodetector.

Z-scan.

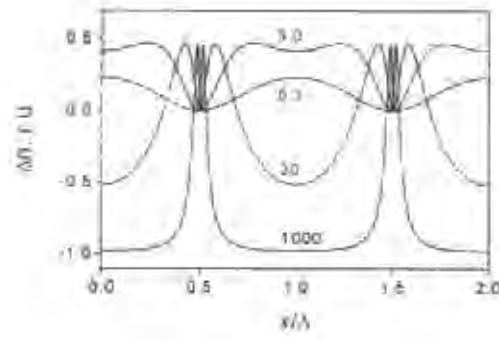
La amplitud de la rejilla de fase n_1 se puede calcular usando la ec. 4.17. Por ejemplo los valores máximos de la amplitud de la rejilla que se obtuvieron fueron $n_{1max} = 0.18 \times 10^{-3}$ ($\lambda = 543$ nm) y 0.15×10^{-3} ($\lambda = 633$ nm). Aquí se tomó en cuenta el coeficiente de absorción de la muestra $\alpha = 40$ mm^{-1} ($\lambda = 543$ nm) y 14 mm^{-1} ($\lambda = 633$ nm). Para bajas intensidades, la amplitud de la rejilla se incrementa linealmente, esta área corresponde al régimen de no-saturación y permite calcular el índice de refracción no-lineal n_2 aplicando la ec. 4.18: $n_2 = 0.38$ cm^2/W ($\lambda = 543$ nm) y 0.21 cm^2/W ($\lambda = 633$ nm). Es importante notar que en esta área el cambio del índice de refracción se puede encontrar con: $\Delta n \approx 2 n_2$.

En la Fig. 4.12, a, b se muestra el carácter de la modulación de intensidad de uno de los haces de salida del interferómetro holográfico. Se puede ver que la señal medida por el fotoreceptor a $\lambda = 543$ nm esta fuera de fase con respecto de la señal modulada en fase inicial (Fig. 4.12,a), mientras que la señal medida para $\lambda = 633$ nm esta en fase (Fig. 4.12,b). Estas observaciones experimentales permiten concluir que hay una fotorespuesta positiva para el primer caso (en la ausencia de cualquier corrimiento entre el máximo del patrón de interferencia y la rejilla de fase correspondiente) y una fotorespuesta negativa para el segundo caso (donde el máximo esta desplazado por $-\Lambda/2$, Λ es el período del patrón de interferencia) Se debe notar también que la contribución del segundo armónico sobre toda la modulación del haz de salida para $\lambda = 543$ nm esencialmente es mayor que para $\lambda = 633$ nm. La señal del segundo armónico aparece una vez y también aparece una rejilla de absorción adicional en la muestra.

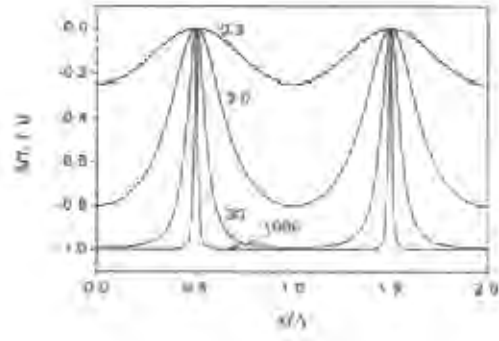
La dependencia no-lineal de la profundidad de modulación en la intensidad de los haces se explica con la deformación de la rejilla de fase. Fig. 4.13 muestra como estas

deformaciones aparecen y transforman la intensidad de los haces. Para bajas intensidades ($S_{01} < 1$), para ambas longitudes de excitación 543 y 633 nm, la rejilla es virtualmente senoidal (curvas 0.3). Sin embargo, para $\lambda = 543$ nm (Fig. 4.13.a) resulta en la formación de un crecimiento de la intensidad, para $S_{01} \sim 1-3$ de una depresión angosta en las curvas correspondientes a $\Delta n(X/\lambda)$ la depresión, aumenta su intensidad ($S_{01} > 10$), y llega a ser tan pronunciada que la polaridad de las curvas correspondientes a $\Delta n(X/\lambda)$ cambia de signo (curvas 30 o 1000). Al contrario, las deformaciones de la rejilla de fase para $\lambda = 633$ nm (Fig. 4.13, b) son de otro tipo se observan, solo algunos estrechamientos del máximo de la rejilla con un incremento de la intensidad, lo cual se debe al proceso de saturación por absorción. Nótese (Fig. 4.13, c) que para $\lambda = 543$ nm (curva 1) se observan dos extremos de la amplitud de la rejilla contra S_{01} , donde el primero (máximo para $S_{01} = 1.41$) corresponde al cambio positivo en el índice de refracción y el segundo (máximo para $S_{01} = 80$) corresponde al cambio negativo. Al mismo tiempo, la dependencia análoga de $n_1(S_{01})$ para $\lambda = 633$ nm (curva 2) tiene solo un extremo (mínimo para $S_{01} = 4.47$). Analizando todas las curvas (Fig. 4.13) se puede obtener el cambio de índice de refracción: $\Delta n \approx 2.8 n_1$ ($\lambda = 543$ nm) y $\Delta n \approx 5.5 n_1$ ($\lambda = 633$ nm). Se debe notar que las características reconocidas en las dependencias $n_1(S_{01})$ se asemejan a las obtenidas con la técnica de Z-scan (comparar Fig. 4.13, c y Fig.4.9).

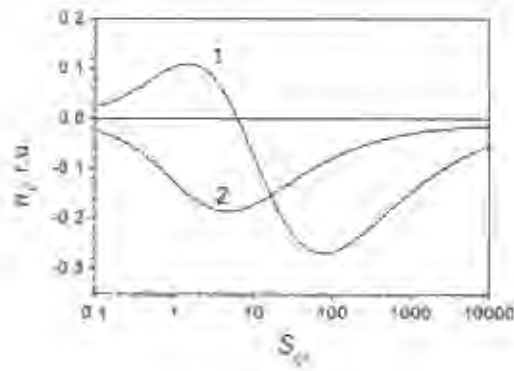
Podemos decir que el uso adecuado de la técnica de Z-scan y la técnica de PMB permite medir índices no-lineales de medios fotorrefractivos para materiales con traslape de las bandas de absorción del estado base y los estados excitados bajo condiciones de gran saturación.



a



b



c

Figura 4.13 (a,b): Distorsión de la rejilla de fase para la mezcla de las 2 ondas, cuando $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ son del signo opuesto (a) y del mismo signo (b) (los índices corresponden a los valores del parámetro de saturación S_i). c) Dependencia de la amplitud de la rejilla con el parámetro de saturación S_i (las curvas 1 y 2 corresponden al signo opuesto y al mismo signo de $\Delta\chi_{10}$ y $\Delta\chi_{20}$ respectivamente). Los valores negativos de n_i responden a la foto-respuesta negativa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aranda F. J., Garimella R., McCarthy N. F., Narayana Rao D., d. V. G. L. N. Rao, Z. Chen, Akkara J. A., Kaplan D. L. and Roach J. F., *appl. Phys. Lett* **67**, 599 (1995).
- [2] Bian S, *Opt. Comm* **141**, 292 (1997).
- [3] Barmenkov Y. O., Kozhevnikov N. M., Lipovskaya M. Y., *Opt. Spectrosc. (USSR)* **64**, 135 (1988).
- [4] Barmenkov Y. O., Kir'yanov A. V., Starodumov A. N., Kozhevnikov N. M., Lemmetyneinen H., *Appl. Phys. Lett* **74**, 1801 (2000).
- [5] Catunda T., Cansiani A. M., Castro J. C., *JOSA B* **8**, 820 (1991).
- [6] Chen Zh, Lewis A., Takeji H., Nebenzahl I. *Appl. Opt.* **30**, 5188 (1991).
- [7] Downie J. D., Timucin D. A., *Appl. Opt.* **37**, 2103 (1998).
- [8] Gehrtz M., Pinski J. and Bräuchle C., *Appl. Phys. B* **43**, 61 (1987).
- [9] Hampp N., C. Bräuchle C., Oesterbelt D., *Biophys. J* **58** (1990) 83.
- [10] Huang J. Y., Chen Z., and Lewis A., *J. Phys. Chem.* **93**, 3314-3320 (1989).
- [11] Hughes S., Burzler J. M., *Phys. Rev. A* **56** (1997) R1103.
- [12] Joseph J., Aanda F. J., Rao D. V. G. L., DeCristofano B. S., Kimball B. R., Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1484 (1998).
- [13] Kawazoe T., Kawaguchi H., Inoue J., Haba O., Ueda M., *Opt. Comm* **160** (1999) 125-129.
- [14] Kir'yanov A., Barmenkov Y. O., Starodumov A. N., Leppanen V. P., Vanhanen J., Jaaskelainen T. "Application of the Z-scan technique to a saturable photorefractive medium with the overlapped ground and excited absorption" *Optics Comm.* **177**

- [15] Marques Aguilár P. A., Sanchez Mondragon J. J., Stepanov S., Bloch G.,
Opt. Comm **118**,165(1995)
- [16] Millerd J. E., Brock N. J., Brown M. S., DeBarber P. A., Opt. Lett. **20**,6268(1995)
- [17] Peyghambarian N, Wkoch S., Mysyrowicz A., "Introduction to Semiconductor
Optics", Prentice Hall (1993).
- [18] Renner T, Hampp N, Opt. Comm. **96**, 142(1993).
- [19] Sheik-Bahae M, Said A. A., E.W Van Stryland, "High-sensitivity single-beam n_2
measurements", Opt. Lett. **14**, 995 (1989)
- [20] M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.H.wei, D.J.Hagan, E.W.Van Stryland, IEEE J.
Quantum Electronics **26**, 760(1990)
- [21] Tremblay M., Galstyan T. V., Denariez-Roberge M. M., Lessard R. A.,
Proc. SPIE **3294**,78 (1997).
- [22] Thoma R., Hampp N., Bräuchle C., Oesterhelt D., Opt. Lett. **15**, 651(1991).
- [23] Wang J, Sheik-bahae M, Said A. A, Hagan D. J., and Van Stryland E. W., "Time-
resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities" , J. Opt. Soc. Am. B. **11**, 6,
1009-1017, (1994)
- [24] Werner O, Fischer B, Lewis A, and Neberzahl I, Opt. Lett. **15**,1117(1990).
- [25] Zang D. Y., Millerd J. E., Smithy D, Appl. Phys. Lett., **69**,3143(1996).
- [26] Zhao W., Palffy-Muhoray P., Appl. Phys.Lett. **65** (1994) 673.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 CONCLUSIONES

Esta investigación doctoral esta dividida en dos partes.

En la primera parte de esta tesis se propone un sensor de temperatura de fibra óptica basado en vidrios de fosfato dopados con nanocristales de CdSe como elemento sensible.

Conociendo la temperatura de recocido del material a la cual se estabiliza la curva de absorción de forma permanente se pudo determinar el rango de operación del cristal. Para el caso específico del CdSe se determinó que la temperatura de recocido es de 410°C, por lo que el corrimiento de la curva de absorción es completamente reversible por debajo de esta temperatura.

Las mediciones de temperatura se hicieron en el rango de -20°C a 120°C. El rango estuvo limitado debido a la degradación del revestimiento de la fibra que se utilizó. Pero mediante la adecuada elección del revestimiento de la fibra y de un LED con mayor ancho de banda es posible extender el rango de temperatura s por encima de los 300°C.

El sensor utiliza un sistema de detección directa de intensidad muy simple. Este esquema es espectralmente sensible por lo cual se pueden compensar los posibles errores provocados por los esfuerzos mecánicos debidos a los cambios de temperatura en los elementos que componen la cabeza sensora.

Las dos señales extraídas del fotodetector dual se procesaron en un circuito electrónico donde la señal de una longitud de onda se dividió entre la señal de la otra longitud de onda. Se encontró que la razón de las dos señales es immune al desalineamiento de los componentes ópticos producidos por el estrés mecánico. También se observó una dependencia lineal de esta razón con la temperatura. La sensibilidad calculada fue de alrededor de 1°C aún cuando esta limitada por el ruido cuántico del fotodetector.

En la segunda parte de la tesis se estudiaron las características de aplicación de las técnicas Z-scan y PMB para medir los índices de refracción no-lineales Δn_0 y n_2 en un medio absorbente simultáneamente de los estados base y excitado bajo condiciones de saturación. Mostró que son necesarias algunas correcciones a los datos obtenidos utilizando la técnica Z-scan convencional. Se demostró que para haces de prueba de intensidades altas la diferencia entre los datos calculados de Z-scan para Δn_0 y n_2 , utilizando la estimación de la diferencia de pico a valle de la transmitancia $T_{p,v}$, puede arrojar datos con un amplio margen de error. Por lo que, para medir correctamente los índices de refracción no-lineales se debe utilizar un haz en el eje con una intensidad mucho menor que la de saturación; de otro modo las correcciones que se propusieron para los cálculos son crucialmente necesarias.

Los resultados anteriores se verificaron experimentalmente aplicando la técnica de Z-scan utilizando una película de polimero la cual contenía bR para los regimenes de

saturación débil y fuerte. Una revisión de las correcciones que se propusieron permitió obtener valores más exactos para los índices Δn_0 y n_2 de la muestra que se utilizó en el experimento. Estos valores se comprobaron satisfactoriamente realizando las mismas mediciones pero ahora utilizando la técnica PMB.

Por lo tanto el uso correcto de la técnica Z-scan permite realizar mediciones de índices fotorefractivos no-lineales para materiales con estados base y excitado con bandas de absorción traslapadas bajo condiciones de fuerte saturación.

5.2 TRABAJO A FUTURO

Existen algunas líneas de investigación que surgieron a partir del trabajo desarrollado en este trabajo doctoral como son:

1. Utilizar la técnica Z-scan para medir los índices no-lineales de vidrios dopados con nanocristales semiconductores (CdS, CdSe, CdTe, PbTe).
2. Utilizar las características no-lineales de los vidrios dopados con nanocristales semiconductores para aplicaciones tales como Q-switching y Mode-Locking.

PRODUCCION CIENTIFICA

ARTICULOS ACEPTADOS EN REVISTAS CIENTIFICAS RESULTADO DE LA INVESTIGACIÓN

- **C. Sifuentes**, Y. O. Barmenkov, A. N. Starodumov, V. N. Filippov, A.A. Lipovskii, "Application of a CdSe-nanocrystallite-doped glass for temperature measurements in fiber sensors", *Optical Engineering*, Vol 39, N° 8, Agosto 2000.
- **C. Sifuentes**, A. V. Kir'yanov, Y. O. Barmenkov, "The intensity dependent refractive index change of Bacteriorhodopsin measured by the Z-scan an phase-modulated beams techniques", *Optical Material* aceptado para su publicación.
- Y. O. Barmenkov, **C. Sifuentes**, A. N. Starodumov, "CdS and CdSe semiconductor nanocrystal doped glasses and their application in fiber-optic sensors", *Rev. Mex. Fís.* **46**, 64-66 (2000).

OTROS ARTICULOS ACEPTADOS EN REVISTAS CIENTIFICAS

- M. del Rayo, Y. O. Barmenkov, A. V. Kir'yanov, **C. Sifuentes**, N. M. Kozhevnikov, "Study of optical nonlinearity in polymer film containing organic materials", *Optical Journal*, aceptado para su publicación Vol. 68, N° 11, 26-28 (2001).

CONGRESOS EN LOS QUE SE PRESENTO EL TRABAJO

CONGRESOS NACIONALES

- **C. Sifuentes**, Y. Barmenkov, A. Starodumov, F. Mendoza, A. Lipovskii, "Sensor de temperatura de fibra multimodo de fosfato dopada con nanocristales semiconductores". XLI Congreso Nacional de Física, San Luis Potosí 26-30 de Octubre de 1998.
- **C. Sifuentes**, Y. Barmenkov, A. Starodumov, V. Filippov, A. Lipovskii, "Vidrios de fosfato dopados con nanocristales semiconductores de CdSe usados como elemento sensible en sensores de temperatura de fibra óptica" XLII Congreso Nacional de Física, Villahermosa, Tabasco 22-26 de Noviembre de 1999.
- **C. Sifuentes**, Y. Barmenkov, A. Starodumov, V. Filippov, A. Lipovskii, "Aplicaciones de vidrios dopados con nanocristales de CdSe en sensores de temperatura y campo eléctrico". Primer Simposium "La Óptica en la Industria", San Luis Potosí, 11-13 de Julio (2001).

CONGRESOS INTERNACIONALES

- Y. Barmenkov, C. Sifuentes, A. Starodumov, V. Filippov, A. Lipovskii, "CdSe-nanocrystallite-doped phosphate glass as a sensitive element for temperature fiber sensor", Reunion Anual de la OSA, Santa Clara California, 26-30 Septiembre 1999.
- Y. Barmenkov, C. Sifuentes, A. Starodumov, V. Filippov, A. Lipovskii, "Fiber-optic temperature sensor based on CdSe semiconductor nanocrystal doped glass" OFS 2000, Giorgio Cini Foundation, Island of San Giorgio Maggiore, Venice, Italy.