

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A.C.

Estudio de Guías de Onda en Nd:YVO₄ para el desarrollo de láseres compactos

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Óptica)

Presenta

M. en C. María Eugenia Sánchez Morales

León, Gto., Octubre de 2007

Dedicatoria

A MI MAMÁ

María Eugenia Morales Aguilar

A ti que me has enseñado que toda meta que uno se propone se puede lograr, trabajando duro en ello. Y que con tu cariño y apoyo he conseguido ser todo lo que me he propuesto.

A mis Hermanos:

Rosi, Abi, Rebe, Gabi y Dani

Por ser una base para fortalecerme y emprender así nuevos retos, pues son mi sustento para seguir adelante.

A mis Sobrinas y Sobrinos por esa sonrisa que me brindan, la alegría que me contagian para seguir la vida, ellos son una fuerza vital en mí para seguir. A **Raquel, Ana, Minerva, Monserrat, Sofía, Raúl, Rodrigo, David, Miguel y Ángel**, GRACIAS.

Para ti **Fidel Domínguez López** que en cada instante te encuentras conmigo apoyándome y dándome alicientes para seguir adelante. A ti, que **ERES** esa persona que me complementa.

Agradecimientos

Primero a **Dios**.

Al Centro de Investigaciones en Óptica por la formación que me dio durante mis estudios de doctorado.

Le agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca que me otorgó para mis estudios de Doctorado en Ciencias (Óptica) dentro del Centro de Investigaciones en Óptica y en las estancias predoctorales realizadas en el Departamento de Física de Materiales en la Universidad Autónoma de Madrid y en el Laboratorio de Físico-Química de Materiales Luminiscentes de la Universidad Claude Bernard Lyon I en Lyon, Francia.

A la **Dra. Gloria Verónica Vázquez García** por su asesoría y paciencia en la realización tanto teórica como experimental durante mi formación de Doctorado, así como las observaciones hechas en este escrito.

Al **Dr. Heriberto Márquez Becerra** por la ayuda brindada en mi estancia en el Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (**CICESE**), así también en sus observaciones hechas a la tesis.

A mis Amigas y Amigos, o mejor dicho a la Familia que encontré en León durante todo este tiempo en el que he estado en el CIO, Viky, Cristina, Géminis, Beto, Jorge, Raúl, Gabriel, en los que he encontrado un apoyo incondicional siendo un gran pilar en mi vida fuera de Puebla.

Al Laboratorio de Fibras Ópticas del CIO por su ayuda para la realización de las

mediciones de emisión láser, en especial al **Dr. Efraín Mejía** por su ayuda e interés en este trabajo.

Al Laboratorio de Películas Delgadas del CICESE por las facilidades otorgadas para la realización de mediciones, así como la calidez brindada durante mis estancias en dicho laboratorio. En especial a Jessica Ángel Valenzuela por su apoyo.

Al Instituto de Física de la UNAM por las implantaciones realizadas en el acelerador Peletrón 9SDH-2, en especial al Dr. Jorge Rickards y a F. Jaimes.

Le agradezco a José Luis (Pino), José de la Luz Martínez (Pepe), Vilchis, José de la Luz Hurtado y Carlos Pérez López que gracias a su apoyo y conocimientos logré pulir con las características necesarias los cristales con los que desarrollé el trabajo presentado aquí. En donde gracias a ellos, esos largos meses en donde trabajé en el taller óptico del CIO se hicieron cortos.

Al Laboratorio de Físico-Química de Materiales Luminiscentes de la Universidad Claude Bernard Lyon I en Lyon, Francia por las facilidades otorgadas para las implantaciones y mediciones realizadas en el laboratorio, especialmente al Dr. Paul Moretti.

Al Departamento de Física de Materiales C-IV en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) por las facilidades concedidas para la realización de mediciones y el afecto recibido de todo el personal académico y estudiantes que conforman el departamento.

A todo el personal del **CIO** que me apoyó y contribuyó a mi formación, a todos ellos **GRACIAS**.

Índice general

Ju	stific	cación		Ι
Re	esum	en		III
Ι	Ma	arco '	Teórico	1
1.	Intr	oducci	lón	3
	1.1.	Implai	ntación	4
		1.1.1.	Procesos Fundamentales	4
		1.1.2.	Distribución del Daño	6

		1.1.1. Procesos Fundamentales	4
		1.1.2. Distribución del Daño \ldots	6
	1.2.	Guías de Onda por Implantación de Iones	7
		1.2.1. Determinación del Perfil del Índice	7
	1.3.	Características del $Nd: YVO_4$	9
2.	Nd^{3}	$^+$ como Ión Activo en YVO_4	11
	2.1.	Niveles de Energía	11
		2.1.1. Iones Lántanidos en Sólidos	12
	2.2.	Modelo de la Transición $4f^n - 4f^{n-1}5d$	13
		2.2.1. Energías Prohibidas entre la Configuración $4f^n$ y Estados Excitados	13
		2.2.2. Configuración del Hamiltoniano para $4f^{n-1}5d$	15
		2.2.3. Determinación de los Parámetros del Hamiltoniano	16
	2.3.	Parámetros de Nd^{3+}	16
	2.4.	Características Espectrales del $Nd: YVO_4$	17
	2.5.	Emisión Láser	24
		2.5.1. Láser de Cuatro Niveles	24

3.	Birr	refringencia en Materiales	27
	3.1.	Propiedades Ópticas de Cristales	27
	3.2.	Birrefringencia en Materiales	28
II	\mathbf{N}	Iarco Experimental	35
4.	\mathbf{Sim}	ulación de la Implantación y Características de las Guías de Onda	37
	4.1.	Simulación de la Distribución del Daño	37
	4.2.	Datos Experimentales de las implantaciones realizadas en cristales de $Nd: YVO_4$	41
	4.3.	Conclusiones	47
5.	Aná	ilisis de Modos de Propagación	49
	5.1.	Obtención de Modos TE para Cristales de $Nd: YVO_4$	49
	5.2.	Perfil de Modos ${\bf TE}$ para Cristales de $Nd:YVO_4$ Implantados con Protones $% Md$.	51
		5.2.1. Muestra 1 \ldots	51
		5.2.2. Muestra 2 y 3	53
		5.2.3. Conclusiones	54
	5.3.	Perfil de Modos TE para Cristales de $Nd: YVO_4$ Implantados con Helio	55
		5.3.1. Muestras 4 y 5 \ldots	55
		5.3.2. Conclusiones	57
	5.4.	Perfil de Modos TE para Cristales de $Nd: YVO_4$ Implantados con C^{2+}	58
		5.4.1. Muestra 6 \ldots	58
		5.4.2. Muestra 7 \ldots	60
		5.4.3. Comparación con Diferentes Dosis de Implantación de C^{2+}	61
		5.4.4. Análisis de la Modificación del Perfil por Efectos de Recocidos	61
		5.4.5. Conclusiones	63
	5.5.	Conclusiones	64
6.	\mathbf{Esp}	ectroscopía	67
	6.1.	Análisis del Espectro	67
	6.2.	Espectro de emisión del Nd^{3+} en los Ejes Principales del YVO_4	68
		6.2.1. Espectro de Emisión en los Ejes " b " y " c "	68
		6.2.2. Conclusiones	71
	6.3.	Espectro de Emisión para Cristales de $Nd:YVO_4$ Implantados con Protones .	71
		6.3.1. Muestra 1	71

		6.3.2. Muestra 2	. 73
		6.3.3. Muestra 3	. 75
		6.3.4. Conclusiones	. 75
	6.4.	Espectro de emisión para Cristales de $Nd: YVO_4$ Implantados con Helio	. 76
		6.4.1. Muestras 4 y 5	. 76
		6.4.2. Conclusiones	. 77
	6.5.	Espectro de emisión para Cristales de $Nd: YVO_4$ Implantados con C^{2+}	. 78
		6.5.1. Muestras 6 y 7	. 78
		6.5.2. Conclusiones	. 80
	6.6.	Espectroscopía Raman en Muestras Implantadas con Carbono $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$. 80
		6.6.1. Efecto Raman	. 81
		6.6.2. Parte Experimental	. 84
		6.6.3. Conclusiones	. 87
	6.7.	Tiempos de Vida Media	. 87
		6.7.1. Conclusiones	. 88
	6.8.	Pérdidas de Propagación	. 89
		6.8.1. Conclusiones	. 93
	6.9.	Emisión Láser	. 93
		6.9.1. Conclusiones	. 95
	6.10.	. Conclusiones	. 97
7.	Red	ucción del Coeficiente de Absorción por Recocidos	99
	7.1.	Método Experimental	. 99
	7.2.	Resultados	. 101
	7.3.	Conclusiones	. 107
8.	Con	clusiones	109
	8.1.	Trabajo a Futuro	. 112
A.	Aná	ilisis Cuántico de Interacción Atómica	113
	A.1.	Átomos Multielectrónicos	. 113
		A.1.1. Análisis del Hamiltoniano para Átomos Multielectrónicos	. 114
		A.1.2. Aproximación del Campo Central	. 114
		A.1.3. Acoplamiento LS	. 116
		A.1.4. Derivación para el Acoplamiento Puro LS	. 120

		A.1.5.	Interacción de Configuración	121
	A.2.	Transi	ciones Radiativas y Reglas de Selección	121
		A.2.1.	Perturbaciones Dependientes del Tiempo	121
		A.2.2.	Interacción Electromagnética	122
		A.2.3.	Aproximación Dipolar Eléctrica	124
		A.2.4.	Las Reglas de Selección para las Transiciones Dipolares Eléctricas	125
		A.2.5.	Las Reglas de Selección y Acoplamiento Múltiple LS	126
в.	Trai	nsferer	ncia de Energía	129
	B.1.	Transf	erencia de Energía a Nivel Microscópico	130
		B.1.1.	Transferencia Resonante Radiativa	130
		B.1.2.	Transferencia de Energía no Radiativa	131
		B.1.3.	Conexión con Propiedades Macroscópicas	135
	B.2.	Transf	erencia de Energía a Nivel Macroscópico	139
		B.2.1.	Formalismo de Ecuaciones Dinámicas	140
		B.2.2.	Conexión con Propiedades Microscópicas	141
	В.З.	Efecto	s Inducidos por la Transferencia de Energía	142
C.				145
	C.1.	Hamilt	toniano del campo cristalino y evaluación de los elementos de Matriz $\ .$	145
D.	Artí	ículos I	Publicados	147

Índice de Tablas

1.1.	Principales Parámetros Estructurales, Ópticos y de Emisión Láser del $Nd:YVO_4$	10
2.1.	Cálculo de los Niveles más Bajos de Energía de las Configuraciones $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}5s \ge 4f^{n-1}5p$ Respecto al Estado Base $4f^n$ para los Iones Libres Divalentes $(R^{2+}) \ge Trivalentes (R^{3+})$.	14
2.2.	Resultados Teóricos del Nd^{3+} como Ión Libre y en Diferentes Cristales (todos	
	los valores están en cm^{-1})	17
2.3.	Niveles de Energía Stark (cm^{-1}) del $Nd^{3+}: YVO_4$	18
3.1.	Clasificación de Cristales de Acuerdo al Tensor χ	32
4.1.	Datos de Cristales Implantados $Nd: YVO_4$	38
4.2.	Tamaño de las Guías de Onda	45
5.1.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 1	51
5.2.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 2 $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	54
5.3.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 3	54
5.4.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestras Implantadas con Helio .	56
5.5.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 6 $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	59
5.6.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 7	61
5.7.	Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 7 después de un Recocido	
	de 9 horas a 350°C	62
6.1.	Valor del Tiempo de Vida Media (τ)	88
6.2.	Valor del coeficiente de propagación y pérdidas.	92
6.3.	Valor del coeficiente de propagación y pérdidas para la muestra 7 con recocidos	
	a $350^{\circ}C$	93

7.1.	Coeficiente de Absorción para las Muestras Implantadas con Protones, Helio y	
	Carbono	102
7.2.	Datos de los Recocidos para el Análisis del Coeficiente de Absorción	104
A.1.	Llenado de las Subcapas	116

Índice de Figuras

1.1.	Esquema de la implantación de iones	5
1.2.	Perfil del índice de refracción de guías de onda fabricadas por diferentes métodos.	8
1.3.	Esquematización para el cálculo del perfil utilizado en este trabajo	9
2.1.	Esquema del rompimiento de la degeneración asociada a m_j en el caso de tener	
	un campo cristalino débil.	13
2.2.	Diagrama de niveles de energía, mostrando las principales emisiones que pre-	
	senta el ión Nd^{3+}	19
2.3.	Espectro de absorción de YVO_4 dopado con Nd^{3+} al 0.5%	20
2.4.	Espectro de absorción de YVO_4 dopado con Nd^{3+} al 1.0 %	21
2.5.	Diagrama de los niveles de energía para un sistema de 4 niveles	22
2.6.	Técnica típica para la medición del tiempo de decaimiento. El bombeo se in-	
	terrumpe para un tiempo t $=0$. El decaimiento exponencial de la fluorescencia	
	se mide para calcular la constante de tiempo. $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	22
2.7.	Esquema de los elementos básicos para lograr emisión láser	25
3.1.	Modelo mecánico, donde en cada dirección se muestran resortes con diferente	
	rigidez, ejemplificando la anisotropía de la polarización de un cristal.	29
3.2.	Curvas de dispersión de los índices ordinario (línea continua) y extraordinario	
	(línea punteada) del YVO_4	33
4.1.	Distribución de daño al implantar H^+ con energías de 0.8, 0.75 y 0.4 MeV con	
	una dosis total de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 .	39
4.2.	Distribución de la implantación de H^+ con energías de 1.05 y 1.0 MeV a inci	
	dencia normal	40
4.3.	Distribución del daño ocasionado por la implantación de ${\cal H}^+$ con energías de	
	0.675 y 0.60 MeV a incidencia normal	40

4.4.	Distribución de daño generado por la implantación de He^+ con energías de 1.75,	
	1.6 y 1.5 MeV a incidencia normal	41
4.5.	Distribución de daño generado por la implantación de He^+ con una energía de	
	1.5 MeV a incidencia normal	42
4.6.	Distribución de daño generado por la implantación de C^{2+} con una energía de	
	7.0 MeV a incidencia normal	42
4.7.	Esquema del método para la implantación de iones en la fabricación de guías	
	de onda planas de la muestra 1 a la 6.	43
4.8.	Esquema del método para la fabricación de guías de onda angostas por implan-	
	tación de iones en la muestra 7.	44
4.9.	Microfotografía de la muestra 1 donde se observan las dos guías de onda (vistas	
	lateralmente) generadas por el implante de protones con energías de 0.8, 0.75 y	
	0.4 MeV con dosis de 5.0, 2.0 y 2.0 $\times 10^{15}$ iones/ cm^2 respectivamente	45
4.10.	Microfotografía de la muestra 2 después del segundo implante a una dosis total	
	de 2.0 ×10 ¹⁶ iones/ cm^2 de H^+ (vista lateral).	46
4.11.	Microfotografía de la muestra 4 a una dosis de 1.5 $\times 10^{16}~{\rm He}/cm^2$ (vista lateral).	46
4.12.	Microfotografía (vista lateral) de la muestra 6 a una dosis de 5.0 $\times 10^{14}~C^{2+}/cm^2.$	47
4.13.	Microfotografía de la muestra 7 a una dosis de 8.0 $\times 10^{14}~C^{2+}/cm^2,$ sobre la	
	superficie (a) y canto (b)	47
51	Esquema de componentes ópticas del Metricon	50
5.2	Orientación del cristal $Nd : YVO_4$ para la obtención de modos de los índices	00
0	ordinario v extraordinario.	51
5.3.	Perfil de índice de refracción ordinario y modos TE para $Nd: YVO_4$ con una	-
0.01	dosis total de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 a diferentes energías generándose una doble	
	guía.	52
5.4.	Perfil de índice de refracción extraordinario y modos TE para $Nd: YVO_4$ con	
	una dosis de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 a diferentes energías generándose una doble	
	guía	53
5.5.	Perfil del índice ordinario y modos TE para las muestras 2 (línea punteada) y	
	3 (línea continua), los modos de la muestra 2 son cuadrados y los triángulos los	
	de la muestra 3	55
5.6.	Perfil de índice y modos TE para el índice extraordinario de las muestras 2	
	(línea punteada) y 3 (línea continua), los modos de la muestra 2 son cuadrados	
	y los de la muestra 3 triángulos	56

5.7.	Perfil de índice y modos TE para el índice ordinario de las muestras 4 (línea	
	continua, cuadros) y 5 (línea punteada, triángulos).	57
5.8.	Comparación de los perfiles de índice y modos \mathbf{TE} del índice extraordinario de	
	la muestra 4 (línea continua, cuadros) y muestra 5 (línea punteada, triángulos).	58
5.9.	Perfil de los índices ordinario (línea continua) y extraordinario (línea punteada)	
	y modos ordinarios (cuadrados) y extraordinarios (triángulos) para la polariza-	
	ción ${\bf TE}$ de la muestra 6	59
5.10.	Perfil del índice ordinario (línea continua) e índice extraordinario (línea pun-	
	teada) y modos ordinarios (cuadrados) y extraordinarios (triángulos) para la	
	polarización TE de la muestra 7	60
5.11.	Comparación de los perfiles de índice ordinario de $Nd: YVO_4$ con iones de C^{2+}	
	a diferentes dosis de implantación	62
5.12.	Perfil del índice ordinario y modos para la polarización ${\bf TE}$ de la muestra 7	
	después de un recocido de 9 horas a 350°C	63
5.13.	Perfil del índice extraordinario y modos para la polarización ${f TE}$ de la muestra	
	7 después de un recocido de 9 horas a 350°C	64
6.1.	Esquema del montaje experimental para la obtención del espectro de emisión.	68
6.2.	Comparación de los espectros de emisión principal para la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$	
	del Nd en el eje "c" (línea continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO_4 .	69
6.3.	Comparación de los espectros de emisión principal para la transición ${}^4F_{3/2} - {}^4$	
	$I_{11/2}$ del Nd en el eje "c" (línea continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO ₄ .	70
6.4.	Comparación de los espectros de emisión principal del Nd en el eje " c " (línea	
	continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO_4 para la transición ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$.	70
6.5.	Espectro de absorción para el Nd : YVO_4 , en donde se tiene que el principal	
	pico de absorción está al rededor de 808 nm	72
6.6.	Esquema del montaje experimental para la obtención del campo cercano. $\ . \ .$	72
6.7.	Campo cercano de la muestra 1	73
6.8.	Espectros de emisión del Nd : YVO_4 implantado con Protones a energías de	
	0.80,0.75 y 0.40 MeV con dosis de 5,2 y 2 $\times 10^{15} {\rm iones}/cm^2$ respectivamente en	
	el rango de 1049 a 1099 nm	74
6.9.	Espectros de emisión de la muestra con la guía profunda en el rango de 1320-	
	$1365 \ nm.$	74
6.10.	Espectros de emisión de la muestra 2 en el rango de 1050-1100 nm	75
6.11.	Espectros de emisión de la muestra 3 en el rango de 1050-1100 nm	76

6.12. Espectros de emisión de la muestra 4 en el rango de 1030-1120 $nm.$ \ldots \ldots \ldots	77
6.13. Espectros de emisión de la muestra 4 en el rango de 1300-1390 $nm.$ \ldots \ldots \ldots	78
6.14. Espectros de emisión de la muestra 6 en el rango de 1050 a 1100 nm	79
6.15. Espectros de emisión de la muestra 6 en el rango de 1320-1370 $nm.\ldots\ldots$	79
6.16. Espectros de emisión de la muestra 7 en el rango de 1050 a 1100 nm	80
6.17. El espectro de absorción se debe a que la molécula alcanza una energía vibra- cional más alta. No hay transición electrónica. La absorción se puede expresar	01
por ella misma (arriba) o por transmision (abajo)	81
6.18. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada	82
6.19. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Ra- man (efecto Raman no resonante). Nótense los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico	
excitado.	83
6.20. Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar	0.0
como un cambio en la nube electrónica	83
6.21. Espectro Raman del $Nd: YVO_4$	85
6.22. Comparación del espectro Raman en el rango 100-600 cm^{-1} (a), 200-1300 cm^{-1} (b) y 1200-2000 cm^{-1} (c) del Nd : YVO_4 implantado con Carbono a diferentes dosis, línea continua negra 2.0x10 ¹⁵ iones/ cm^2 , línea punteada roja 8.0x10 ¹⁴ iones/ cm^2 y línea punteada azul 5.0x10 ¹⁴ iones/ cm^2	86
6.23 Análisis del espectro Baman del $Nd : VVO$, implantado con Carbono a dife	00
rentes dosis sobre la superficie de las muestras, línea continua negra 2.0×10^{15} iones/ cm^2 , línea punteada roja 8.0×10^{14} iones/ cm^2 y línea punteada azul 5.0×10^{14} iones/ cm^2 en los rangos (a) 100-600, (b) 200-1300 y (c) 1200-2000	
cm^{-1} .	86
6.24. Montaje experimental para la medición de tiempo de vida media. $\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	88
6.25. Tiempo de vida media de fluorescencia para la muestra 6 implantada con Car-	
bono comparada con la fluorescencia del volumen	89
6.26. Montaje experimental para la medición de pérdidas de propagación en el Nd : YVO_4 . I_i , I_f son las intensidades de entrada y salida respectivamente, L_1 y L_2 representan los objetivos de microscopio, a y b las caras del cristal en donde se	
estiman las pérdidas de Fresnel y las pérdidas de propagación (α)	90

6.27.	. Cambio en la microfotografía de acuerdo a los recocidos, (a) sin recocido, (b) después de 9 horas a 350 °C y (c) con 26 horas a 350 °C	02
6 28	Montaje experimental para obtener oscilación láser	92 95
6.29.	. Espectro de emisión láser de un canal, mostrando la emisión espontánea (línea a guiones roja), el umbral de oscilación (línea continua) y emisión láser (línea punteada azul) a 1064.5 nm	96
6 30	Espectro de emisión láser a $1064.4 \ nm$	96
6.31	Curva de eficiencia para el laseo a $1064.4 \ nm$ de un guía de canal fabricada	00
0.01.	mediante implantación de Carbono	97
6.32.	. Imagen del haz láser de salida de un canal de $Nd: YVO_4$ implantado con carbono	97
7.1.	Montaje experimental para la medición del espectro de absorción	100
7.2.	Espectro de absorción del $Nd: YVO_4$ sin ninguna implantación	101
7.3.	Comparación del espectro de absorción entre $Nd: YVO_4$ sin ninguna implan-	
	tación e implantadas con H^+ , He^+ y C^{2+}	102
7.4.	Fotografías de $Nd: YVO_4$ implantados con H^+ , He^+ y C^{2+}	103
7.5.	Análisis del espectro de absorción de la muestra 6 con un recocido de 30 y 120 $$	
	min. a $300^\circ C$ (línea continua negra y punteada azul respectivamente) y de 30	
	y 240 min. a $350^{\circ}C$ (línea punteada roja y verde respectivamente)	105
7.6.	Comparación del espectro de absorción de la muestra 6 con recocidos de 30	
	min. a las temperaturas de $400^{\circ}C$ (línea continua), $500^{\circ}C$ (línea punteada azul),	
	$600^{\circ}C$ (línea punteada roja) y $700^{\circ}C$ (línea punteada verde)	105
7.7.	Comparación del espectro de absorción entre Nd : YVO_4 sin ninguna im-	
	plantación (línea continua) y la muestra implantada con C^{2+} a una dosis de	
	5.0×10^{-1} ones/ cm^2 (linea punteada) después de la serie de recocidos hasta lle-	106
7 0	gar a 800 C durante 30 mm	100
1.8.	Comportamiento del coeliciente de absorcion del $Na : Y VO_4$ implantado con C^{2+} a una dosis de 5.0×10 ¹⁴ iones/cm ² a diferentes temperaturas a una lon	
	gitud de onda de 410 nm . Se muestra también la función que representa el	
	comportamiento de la dependencia del coeficiente de absorción	106
7.9	Comportamiento del coeficiente de absorción del $Nd : YVO_4$ implantado con	100
	C^{2+} a una dosis de 5.0×10^{14} iones/ cm^2 a diferentes temperaturas a una lon-	
	gitud de onda de 650 nm. Se muestra también la función que representa el	
	comportamiento de la dependencia del coeficiente de absorción.	107

A.1.	Estructura de la configuración pd en el acoplamiento LS . Todas las contribu-	
	ciones de la energía se muestran en la imagen, en la parte inferior se especifica	
	el tipo de contribución que corresponde. El desdoblamiento spin-órbita está es-	
	que matizado de forma exagerada respecto a los otros des doblamientos. $\ . \ . \ .$	119
A.2.	Líneas de transición entre los términos 3P y 3D \ldots	127
A.3.	Líneas observadas del multiplet e $4s4p\ ^3P-4s4d^3D$ en Ca. Las mediciones de	
	intensidad relativa se muestran en cada línea en los diagramas aumentados $\ .$	127
B.1.	Procesos involucrados en la transferencia de energía no radiativa	132
B.2.	Esquema de los procesos de "transferencia" y "transferencia hacia atrás" que	
	se utilizan para la nomenclatura de las ecuaciones dinámicas que rigen la trans-	
	ferencia de energía	140
B.3.	Efecto de bloqueo de la luminiscencia.	143
B.4.	Posibles mecanismos en donde dos fotones dan lugar a la conversión de energía.	144

Justificación

En la actualidad el estudio de óptica integrada así como sus aplicaciones en diferentes áreas ha sido muy importante para el desarrollo de nuevas tecnologías, entre ellas la fabricación de láseres compactos. El principal motivo de la realización de este trabajo es el diseño, fabricación y caracterización de guías de onda para el desarrollo de láseres compactos usando un material innovador como lo es el cristal láser YVO_4 .

Las guías de onda son un componente importante en el campo de la óptica integrada, esencialmente por su geometría y porque pueden confinar la luz en espacios angostos para ser guiada, así también estas estructuras pueden ser usadas para la fabricación de moduladores de alta calidad, amplificadores y láseres.

La implantación iónica actualmente es una de las técnicas más eficientes para la modificación de las características de diversos materiales formando estructuras de guía de onda y ha demostrado su capacidad para la alteración del índice de refracción de la superficie de una gran cantidad de materiales ópticos. El daño causado por las colisiones nucleares durante la implantación reduce la densidad del cristal, generando una reducción del índice de refracción al final de la trayectoria de los iones, lo cual crea una "barrera óptica" de menor índice que el del sustrato, por lo que la región entre la superficie y dicha barrera actúa como una guía de onda. Los cambios inducidos en el índice de refracción están relacionados con la energía, dosis e iones implantados.

En el presente trabajo de investigación se realiza un análisis teórico y experimental de guías de onda planas y de canal en Nd: YVO_4 fabricadas mediante implantación de protones, helio y carbono presentando la caracterización para obtener los modos de propagación para el índice ordinario y extraordinario y el estudio espectroscópico de cada muestra. Así también espectroscopía Raman para las muestras implantadas con carbono reportando asimismo emisión láser para guías de canal fabricadas con C^{2+} .

Resumen

En el presente trabajo de tesis se presentan los resultados obtenidos de la fabricación, optimización y caracterización de guías de onda en $Nd : YVO_4$, reportando emisión láser en guías angostas fabricadas por implantación de Carbono.

El desarrollo del trabajo se ha dividido en dos partes, en la primera se da una introducción y los elementos necesarios para la comprensión del tema (Marco Teórico), mientras que en la segunda parte se presenta la parte **Experimental** donde se dan los resultados obtenidos en el análisis de cristales de $Nd : YVO_4$ implantados con protones, helio o carbono.

A continuación se da una breve explicación de cada capítulo.

Capítulo 1

Se explican los principales procesos de la implantación iónica, así como las ventajas de la utilización de esta técnica para la fabricación de guías de onda, explicando el tipo de perfil que se genera y la forma en que se realiza la reconstrucción del mismo, así también damos las características estructurales, ópticas y de emisión láser del $Nd : YVO_4$.

Capítulo 2

En este capítulo se explican las características que tienen las tierras raras como iones activos, enfocándonos principalmente con las propiedades del neodimio en YVO_4 . Se describen las tasas de población y la forma de lograr emisión láser en un sistema de cuatro niveles.

Capítulo 3

Aquí tratamos una de las principales propiedades del YVO_4 que es la birrefringencia, describiendo las principales características para materiales birrefringentes así como el tipo de estructura cristalina de este tipo de materiales.

Capítulo 4

Con este capítulo iniciamos la parte experimental de la tesis. Se dan los resultados de las simulaciones sobre la implantación utilizando como programa el TRIM (TRansport of Ions in Matter) el cual nos da la distribución del daño y profundidad al hacer la implantación. Se dan los datos de las implantaciones realizadas y microfotografías tomadas a las muestras después de la implantación, las cuales nos dan una idea cualitativa y cuantitativa del daño causado por la implantación.

Capítulo 5

Se dan los resultados de los modos **TE** para los índices ordinario y extraordinario de cada muestra así como los perfiles de índice correspondientes a cada muestra con los diferentes iones implantados. Para el caso de la implantación de carbono se presenta el análisis de modos de acuerdo a los recocidos realizados en la guía.

Capítulo 6

Se muestran los resultados espectroscópicos de las muestras, notando las diferencias espectrales de la guía con respecto al material en volumen, los tiempos de vida media de la fluorescencia y pérdidas de propagación para cada guía. Se analizan los espectros de emisión en cada uno de los ejes de transmisión del YVO_4 . Se presenta el análisis de espectroscopía Raman en muestras implantadas con carbono, finalizando con los datos de caracterización de emisión láser en guías de canal fabricadas con carbono.

Capítulo 7

Se analiza el comportamiento del coeficiente de absorción respecto a tiempos y temperatura de recocidos.

Capítulo 8

Se dan las conclusiones generales del trabajo y una visión del trabajo a futuro que se tiene en guías de onda en $Nd: YVO_4$.

Parte I

Marco Teórico

Capítulo 1

Introducción

Las guías de onda fabricadas en cristales dopados con tierras raras tienen gran potencial para el desarrollo de componentes de óptica integrada tales como láseres y amplificadores, ya que la propagación de la luz puede ser confinada en un espacio angosto logrando amplificación y oscilación láser [1-3]. El método de implantación iónica tiene la ventaja de que se tiene un control en los parámetros para la formación de la guía y su realización puede hacerse a temperatura ambiente e incluso a baja temperatura, lo cual no se puede lograr con otros métodos como difusión, intercambio iónico, o deposición; otra ventaja es que se pueden escoger todos los elementos ferromagnéticos para utilizarlos como iones en la implantación debido a que tienen una fase estable [1, 4]. Las guías de onda se han fabricado en una variedad de materiales para diferentes aplicaciones tales como láseres y amplificadores con este tipo de estructura. El uso de la geometría de una guía de onda permite menores potencias de bombeo que en un cristal similar en volumen, de tal forma que se pueden obtener altas ganancias ópticas por unidad de bombeo. Normalmente las pérdidas de propagación ocasionadas por la implantación de iones para la fabricación de guías son pequeñas, obteniendo así umbrales bajos para lograr la oscilación láser. Así también las propiedades del cristal se conservan, recientemente se demostró con cercano infrarrojo la luminiscencia de conversión hacia arriba en Er:YAP [5], y la generación del segundo armónico [6].

El material aquí estudiado es el Ortovanadato de Itrio dopado con Neodimio al 1% (Nd : YVO_4) que es un material birrefringente, el cual debido a que posee un ancho de absorción mayor y más intenso que el Nd:YAG se está convirtiendo en uno de los cristales láser de estado sólido más importantes por su estabilidad y calidad. Este material también tiene una mayor sección transversal de emisión, así como excelentes propiedades ópticas y físicas.

Al implantar iones ligeros (ie. H^+ o He^+), el daño causado por las colisiones nucleares

durante la implantación reduce la densidad del cristal, generando una reducción del índice de refracción al final de la trayectoria de los iones, lo cual genera una "barrera óptica" de menor índice que el del sustrato [6-8], por lo que la región entre la superficie y dicha barrera puede actuar como una guía de onda. Recientemente se ha iniciado el estudio de implantación de iones pesados [9-11], en el caso de implantar Carbono (dosis alrededor de 10^{15} iones/ cm^2) o Si^+ se obtiene un aumento en el índice de refracción [12-14].

En las siguiente páginas de este capítulo, se dará una breve explicación del método de implantación iónica y los principales efectos que ocasiona en el cristal, así también el tipo de perfil de índice de refracción que se genera.

1.1. Implantación

La estructura y propiedades de los sólidos pueden ser afectadas por la radiación. En la actualidad la modificación en superficies mediante iones, electrones y haces láser es un tema estudiado con mucho interés. La implantación de iones permite un excelente control en la distribución y el número de átomos que pueden ser implantados haciéndolo reproducible, lo cual es fundamental para procesos en la tecnología de semiconductores. Las superficies tienen un papel importante en óptica integrada, tal es el ejemplo de la fabricación de circuitos integrados en donde la implantación iónica se ha utilizado recientemente [15].

El principal efecto óptico en la implantación de iones es usualmente una disminución del índice de refracción, como ya se ha mencionado esto es ocasionado por el desorden producido en la red a través de procesos de daño nuclear, provocando una disminución en la densidad física del material y, por lo tanto, en el índice de refracción del cristal al final de la trayectoria de los iones, produciendo generalmente una "barrera óptica" de menor índice que el del sustrato[1].

La altura de la barrera óptica puede controlarse por la dosis del ión y el espesor de la guía es controlado por la energía del mismo. Para los iones mono-energéticos la anchura de la barrera varía con el material del sustrato, dependiendo de la estabilidad de los defectos estructurales. Pueden utilizarse implantaciones múltiples sobre el mismo cristal a diferentes energías para ensanchar la barrera óptica y mejorar el confinamiento en la guía.

1.1.1. Procesos Fundamentales

Los procesos concernientes a la implantación iónica son aspectos fundamentales para la tecnología de fabricación de acopladores, moduladores, amplificadores, etc. en óptica integrada.

Los cuatro procesos básicos son ilustrados en la figura 1.1, donde se muestra el daño causado por la implantación de iones en un material en donde los átomos de las redes son desplazados de sus sitios regulares. Un solo ión pesado puede llevar al desplazamiento de cientos de átomos de la red dentro del volumen circundante a la trayectoria del ión. Aunque se usan modelos simples basados solamente en el proceso de colisión para calcular el valor del número de expectación y para la distribución del desplazamiento de átomos en la estructura del daño resultante del bombardeo de iones, estos son generalmente determinados por procesos más complejos [16].



Figura 1.1: Esquema de la implantación de iones.

De las interacciones ión-sólido pueden esperarse alteraciones en el material, las cuales son difíciles de atribuir a un solo mecanismo. La introducción a estos sucesos inicia con la cascada de colisiones. Una representación esquemática de un ión energético entrando en un sólido cristalino y comenzando una cascada de colisiones se muestra en la figura 1.1. El ión pierde su energía a lo largo de su trayectoria en el sólido como resultado de las colisiones elásticas con los núcleos atómicos e interacción de los electrones atómicos. Estos procesos combinados determinan el último perfil de implantación desde los iones incidentes y la producción del defecto [17].

1.1.2. Distribución del Daño

La primera aproximación de la distribución del daño es similar a la distribución del perfil de la implantación del ión. Sin embargo, el pico puede estar más adentro de la superficie, ya que el daño (desplazamiento atómico) ocurre no solamente para el primer ión atómico sino también para las colisiones secundarias entre los átomos vecinos al átomo de la red (átomo blanco).

Las colisiones secundarias para el desplazamiento de los átomos de la red pueden generar más daño, y en el caso de los iones pesados las colisiones en cascada pueden involucrar a muchos cientos de redes de átomos. El camino del ión origina un desorden dejando impurezas, o grabado químico dentro del material, dichas impurezas son claramente visibles para algunos minerales, tal como la mica [16].

Para grandes dosis de iones los átomos del cristal pueden ser desplazados por más de una ocasión. Las componentes de la cascada de colisiones pueden incluir variantes intrínsecas, junto con más argumentos complejos de los defectos en la simulación por computadora.

Interacción de Iones Positivos con la materia

Se llamarán iones positivos a aquellos átomos que viajan a altas velocidades y que por alguna razón han perdido uno o más electrones; en consecuencia llevan una carga positiva. Sólo que los protones (hidrógeno ionizado), deuterones (deuterio ionizado), y las partículas α (igual al helio doblemente ionizado), u otros átomos totalmente ionizados pueden considerarse como puntos con cargas positivas y sin electrones. Cada ión penetra en el material con una velocidad y puede ir intercambiando electrones con el medio. Por ejemplo, un ión de helio de alta velocidad pasa por diferentes estados al irse frenando y recogiendo electrones en su trayectoria.

Cuando un haz de iones positivos incide en un sólido cristalino, existe la posibilidad de que la dirección de los iones incidentes sea paralela a una dirección de bajos índices del cristal. Esto se puede incluso lograr a propósito si se orienta el cristal respecto del haz. Así las posiciones de los átomos no pueden ser consideradas como aleatorias, y resulta muy probable que los iones encuentren espacios vacíos (canales) que se prolonguen por grandes distancias. La interacción con el material resulta mínima en estos casos, especialmente la nuclear, y los proyectiles alcanzan distancias mucho mayores que cuando el cristal no está alineado. El fenómeno se llama acanalamiento (channeling) y ha resultado importante en el estudio de monocristales.

Un programa que simula la interacción de iones en materiales es el código TRIM (TRans-

port of Ions in Matter) el cual consiste en una simulación que usa el método de Monte Carlo con pasos aleatorios de iones por el material [18]. Permite una visualización de las trayectorias individuales de los iones, y va registrando ciertas cantidades como los alcances proyectado y lateral, la ionización producida a lo largo de la trayectoria, y el número de desplazamientos atómicos producidos. Al concluir la simulación se pueden tener las curvas de distribución de estas cantidades como función de la profundidad dentro del blanco.

1.2. Guías de Onda por Implantación de Iones

Una guía de onda se caracteriza por ser una región donde los índices de refracción que la rodean son más bajos. El confinamiento de la luz así como la distribución espacial de energía óptica dentro de la capa guiada dependen del perfil del índice de refracción. Hay varias técnicas convencionales para fabricar la guía de onda, entre las cuales están el crecimiento epitaxial, difusión de metales e intercambio iónico, las cuales aumentan el índice de refracción de la capa de la superficie en varias micras (ver figura 1.2); la capa de índice alto se rodea por regiones de menor índice como es la del aire y la del sustrato¹ para formar así una guía de onda óptica. La implantación de iones pesados modifica las propiedades ópticas de una superficie como es el caso de cristales. Pero cuando se utilizan iones ligeros en cristales, como ya se ha mencionado en el lugar en donde se genera el daño debido a la deposición de iones en la red, se ocasiona una disminución en la densidad física del material originando que el índice de refracción disminuya construyendo así una barrera óptica, además que está rodeada de un lado por aire y por el otro del sustrato como se muestra en la figura 1.2(c).

Durante la implantación iónica pueden producirse defectos puntuales en la superficie, debido a la ionización y la excitación provocada por los iones cuando viajan en el material. Estos defectos "simples" pueden cambiar las propiedades del material induciendo también pérdidas de absorción y esparcimiento.

1.2.1. Determinación del Perfil del Índice

Una vez realizada la implantación iónica es necesario conocer las características del daño causado en el cristal como son: la profundidad de la barrera física y óptica, los modos de propagación, el espectro de emisión de la guía, pérdidas de propagación en la misma, etc. En lo que se refiere a modos de propagación dentro de la guía, existen diferentes métodos para

¹Al resto del material que no fue dañado se le conoce como sustrato o volumen.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN



Figura 1.2: Perfil del índice de refracción de guías de onda fabricadas por diferentes métodos.

calcular los modos de propagación. En este trabajo se realizó por medio del Metricon Modelo 2010 que utiliza el montaje de modos obscuros el cual será descrito en su momento (sección 5.1). Una vez medidos los valores de los modos en forma experimental para la reconstrucción del perfil de índice se utilizó un cálculo inverso. En general, el espectro de modos tiene una forma compleja, los métodos normalmente consisten en proponer la forma del perfil de índice descrita por varios parámetros (profundidad, altura de la barrera, ancho medio de la barrera, etc.), se calcula la curva modal en forma teórica del perfil propuesto y después es ajustado usando una rutina de optimización de parámetros (mínimos cuadrados) hasta que los modos teóricos coincidan con los experimentales [19].

Caracterización del Perfil de Onda

El estudio analítico del perfil es complicado ya que está caracterizado por muchos parámetros. En un inicio el número de parámetros está solamente limitado por el número de datos experimentales.

Una aproximación no rigurosa es el método WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin). En este análisis se asume que cualquier modo particular sólo puede ser afectado por el modo debajo de él, y no por un modo superior, de tal forma que se basa en ocupar la pendiente ($m = \tan \alpha$) generada por los modos para determinar la profundidad de la barrera y el ancho de la barrera. El primer modo da el valor del índice en la superficie y el último modo da la altura de la barrera. La estimación del perfil del daño se calculó a través del programa Wgii realizado en la Universidad Autónoma de Madrid, la figura 1.3 indica los parámetros utilizados para el cálculo de modos en este trabajo (sección 5.1).



Figura 1.3: Esquematización para el cálculo del perfil utilizado en este trabajo.

1.3. Características del Nd : YVO_4

El cristal de ortovanadato de itrio dopado con Neodimio se está convirtiendo en uno de los láseres de estado sólido más importantes. Éste tiende a reemplazar al Nd:YAG en algunas aplicaciones, debido a algunas ventajas. El $Nd : YVO_4$ tiene un coeficiente de absorción cinco veces más grande que el del Nd : YAG a la longitud de onda de bombeo de 808 nm en la cual opera un diodo láser de alta potencia actualmente disponible comercialmente. Esto permite usar cristales de $Nd : YVO_4$ más pequeños en los sistemas láser, y así tener un sistema láser más compacto. Además tiene un ancho de banda de absorción mayor a la longitud de onda de bombeo siendo 2.4 a 6.3 veces el correspondiente al Nd : YAG. Gracias a esto, existe mayor tolerancia a la inestabilidad de la longitud de onda del bombeo. Por ejemplo, el pico de absorción permite usar los láseres de diodo con la longitud de onda de bombeo óptima centrada en 808 nm con un rango útil de 802 a 820 nm. En el caso del Nd : YAG el rango de bombeo útil es únicamente de $808 \pm 3 nm$.

Los cristales de Nd: YVO_4 tienen una larga sección transversal de emisión tanto en 1064 como en 1342 nm. La sección transversal en el Nd: YVO_4 para el corte en eje a a 1064 nm es superior aproximadamente 4 veces que en el cristal Nd: YAG.

Por otro lado, el YVO_4 es un cristal birrefringente, el cual es un sustituto sintético de cristales como la calcita y el rutilo en muchas aplicaciones como atenuadores y divisores de

haz de fibra óptica, desplazadores de haz, polarizadores Glan y otro tipo de polarizadores. En la tabla 1.1 se muestran las propiedades ópticas del $Nd: YVO_4$.

Propiedad	Valor		
Método de crecimiento	Czochralski		
Estructura Cristalina	Zirconia Tetragonal		
Constante de red	a=b=7.12 \dot{A} ; c=6.29 \dot{A}		
Punto de fusión	$1810 \pm 25C$		
Densidad	$4.22 \ g/cm^3$		
Densidad de Dureza (Mohs)	4.6-5		
Birrefringencia ($\delta n \ a \ \lambda = 630 nm$)	-0.222		
Índice de refracción	n_o n_e		
1064 nm	1.9573 2.1652		
808.6 nm (pico de absorción)	1.9721 2.1858		
Coef. Térmico $[10^{-6}/K]$	a=4.46, b=11.37		
Coef. Térmico óptico	a = -8.5, c = -3.0		
Conductividad térmica $[W/m/k]$	$\parallel 5.23 ; \perp 5.10$		
Longitud de onda de emisión láser	914, 1064, 1342 nm		
Sección Trasversal de Emisión Estimulada	$2.5{\times}10^{-19}cm^2$ a 1064 nm		
Tiempo de relajación	$90 \ \mu s$		
Longitud de onda de bombeo	$\sim 811~nm$		
Banda de absorción para λ de bombeo	$\pm 9 \ nm$		
Emisión Polarizada	polarización π , eje óptico		

Tabla 1.1: Principales Parámetros Estructurales, Ópticos y de Emisión Láser del $Nd: YVO_4$

Capítulo 2

Nd^{3+} como Ión Activo en YVO_4

En este capítulo se iniciará haciendo un breve resumen para comprender el comportamiento de las tierras raras (lantánidos) como iones activos en sólidos, después se hará un modelo de las transiciones de $4f^n - 4f^{n-1}5d$, por último nos enfocaremos al Nd^{3+} y éste como ión dentro del cristal Ortovanadato de Itrio (YVO_4). Así también se analizarán las tasas de población para un sistema de cuatro niveles como lo es el neodimio, para entender la forma de medir el tiempo de vida media de la fluorescencia y las características esenciales para la emisión láser.

2.1. Niveles de Energía

El Hamiltoniano de ión libre se puede expresar como la suma de tres términos:

$$H_0 = H_c + H' + H_{so} \quad , \tag{2.1}$$

donde el Hamiltoniano H_c representa al campo central, H' a las interacciones electrón-electrón y H_{so} la interacción spin-órbita, siendo ésta la más fuerte de las interacciones magnéticas (el análisis de cada término se encuentra en el apéndice A).

El término H_c se trata de la aproximación del campo central, en donde se supone que cada electrón se mueve independientemente en un potencial con simetría esférica (Apéndice A), formado por el núcleo más el potencial promedio de los otros electrones. La solución de esta interacción son las configuraciones electrónicas, que en el caso de las tierras raras se pueden escribir como $Xe4f^n$ donde n varía dependiendo del ión de la serie de lantánidos. La degeneración de estos autoestados se calcula mediante la expresión:

$$C_{2(2l+1)}^{n} = \frac{[2(2l+1)]!}{n![2(2l+1)-n]} \quad , \tag{2.2}$$

2(2l + 1) representa la degeneración debida al spin y al momento angular de un electrón, así que en el caso de n electrones en la capa 4f, l = 3, la degeneración es:

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)} \quad . \tag{2.3}$$

En el caso de las tierras raras las interacciones H' y H_{so} son del mismo orden de magnitud, debiendo ser tratadas en forma simultánea como perturbación de los niveles $4f^n$. Los iones lantánidos sufren por tanto un acoplamiento intermedio en el cual los términos LS se encuentran muy próximos en energías, de esta manera se puede describir los nuevos autoestados del Hamiltoniano como una combinación lineal de estados [20]:

$$|4f^{n}(\gamma'L'S'J')\rangle = \sum_{\gamma LS} c(\gamma LS)|4f^{n}(\gamma LSJ)\rangle \quad .$$
(2.4)

2.1.1. Iones Lántanidos en Sólidos

Cuando un ión se encuentra inmerso en un sólido (vidrio o cristal) se ve sometido a la interacción con los iones vecinos, esta interacción se conoce como campo cristalino y en los términos que componen el Hamiltoniano de ión libre (2.1), se distinguen tres casos que a continuación se mencionan:

1. Campo cristalino fuerte

Este es el caso de los metales de transición en donde la capa electrónica más externa está parcialmente llena y en consecuencia los electrones de valencia cumplen $H_c >> H' > H_{so}$, en esta situación se rompe el acoplamiento del momento angular de cada electrón.

2. Campo cristalino intermedio

El Hamiltoniano de campo cristalino es pequeño en comparación con H' pero mayor que el debido al acoplamiento spin-órbita, $H' > H_c > H_{so}$. El desdoblamiento de niveles, en consecuencia de la interacción del ión con sus vecinos es grande comparado con la separación entre los multipletes de distinto momento angular total **J**, rompiéndose el acoplamiento LS.

3. Campo cristalino débil

Aquí el campo cristalino es el menor de todas las interacciones que siente el ión ($H_c \ll H_{so}$ y $H_c \ll H'$). En esta situación el desdoblamiento de niveles provocado por el campo

cristalino es pequeño en comparación con la separación energética entre los diferentes estados ${}^{2s+1}L_J$. Siendo este el caso de las tierras raras, en ellas el entorno cristalino debido al efecto Stark induce un rompimiento total o parcial de la degeneración asociada al momento angular total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, en los estados o niveles de energía del ión libre.

Analizando el campo cristalino débil, el número de subniveles Stark observado será mayor cuanto menor sea la nueva simetría del ión, llegando incluso al rompimiento total de la degeneración asociada a m_j en cuyo caso aparecen (2J + 1) subniveles Stark. En cualquier caso el centro de masa sigue siendo la posición energética del estado de ión libre del que proviene. Este fenómeno se ilustra en la figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema del rompimiento de la degeneración asociada a m_j en el caso de tener un campo cristalino débil.

Dado que los iones de tierras raras se ven débilmente influenciados por el entorno, sus niveles de energía son poco dependientes de la matriz a la que se incorporan.

2.2. Modelo de la Transición $4f^n - 4f^{n-1}5d$

2.2.1. Energías Prohibidas entre la Configuración $4f^n$ y Estados Excitados

Después de discutir la parametrización del Hamiltoniano efectivo para el cálculo de la estructura de los niveles energéticos de los iones de Tierras Raras (TR) en $4f^n - 4f^{n-1}5d$,

se tiene una comparación de los niveles de energía prohibida entre los estados base $4f^n$ y los niveles más bajos de excitación observados experimentalmente usando espectroscopía con rayos X y UV. La energía necesaria para impulsar un electrón desde el orbital 4f al 5d varía rápidamente de manera irregular debido a que la carga nuclear se incrementa, una gran porción de esta variación e irregularidad puede ser atribuida a la paridad de la energía dentro de la configuración $4f^n$. La tabla 2.1 muestra los cálculos para la energía más baja de los niveles $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}5s$ y $4f^{n-1}5p$ respecto al estado base de $4f^n$ para los iones libres divalente (R^{2+}) y trivalente (R^{3+}) de los primeros elementos de las tierras raras [21].

Tabla 2.1: Cálculo de los Niveles más Bajos de Energía de las Configuraciones $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}5s$ y $4f^{n-1}5p$ Respecto al Estado Base $4f^n$ para los Iones Libres Divalentes (R^{2+}) y Trivalentes (R^{3+}) .

R^{2+}	Config.	Menor	$10^{3} cm^{-1}$	R^{3+}	Config.	Menor	$10^{3} cm^{-1}$
		Multiplete				Multiplete	
Ce^{2+}	4f5d	${}^{1}G_{4}$	3.277	Ce^{3+}	5d	${}^{2}D_{3/2}$	49.737
	4f5s	${}^{3}F_{2}$	19.236		5s	${}^{2}S_{1/2}$	86.602
Pr^{2+}	4f5d	${}^{2}H_{9/2}$	12.847	Pr^{3+}	4f5d	${}^{1}G_{4}$	61.171
	$4f^25s$	${}^{4}H_{7/2}$	28.399		4f5s	${}^{3}F_{2}$	100.259
	$4f^25p$	${}^{4}H_{7/2}$	58.1588		4f5p	${}^{3}F_{3}$	136.851
Nd^{2+}	$4f^35d$	${}^{6}L_{6}$	16.0	Nd^{3+}	$4f^25d$	${}^{4}I_{9/2}$	71.5
	$4f^{3}5s$	${}^{5}I_{4}$	30.5		$4f^25s$	${}^{4}H_{7/2}$	110.0
	$4f^35p$	${}^{5}K_{5}$	61.2		$4f^25p$	${}^{4}I_{9/2}$	147.0
Sm^{2+}	$4f^55d$	${}^{7}K_{4}$	24.5	Sm^{3+}	$4f^45d$	${}^{6}L_{11/2}$	76.0
	$4f^{5}5s$	${}^{7}H_{2}$	36.0		$4f^45s$	${}^{6}I_{7/2}$	113.0
	$4f^55p$	$^{7}I_{3}$	67.5		$4f^45p$	${}^{6}K_{9/2}$	152.5
Eu^{2+}	$4f^{6}5d$	${}^{8}H_{3/2}$	34.5	Eu^{3+}	$4f^55d$	${}^{7}K_{4}$	85.5
	$4f^{6}5s$	${}^{8}F_{1/2}$	45.0		$4f^{6}5s$	${}^{7}H_{2}$	120.0
	$4f^65p$	${}^{8}G_{1/2}$	78.0		$4f^65p$	$^{7}I_{3}$	160.0

El acoplamiento ión-red de los orbitales 5d, 6p y 6s es mucho más fuerte que para los orbitales 4f. Por lo tanto, las configuraciones de los niveles de energía $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}5s$ y $4f^{n-1}5p$ son mucho más fuertes en dependencia del huésped que la configuración $4f^n$.

Las energías de estos estados son altamente dependientes de la ligadura y especialmente

en sistemas orgánicos, el estado de menos energía es $4f^{n-1}5d$.

2.2.2. Configuración del Hamiltoniano para $4f^{n-1}5d$

Basándonos en el concepto de campo cristalino débil, cuando se tienen estas eigen funciones construidas con las funciones para el Hamiltoniano básico, el operador de interacción del campo cristalino puede ser definido como un tensor de armónicos esféricos $C^{(k)}$, definido como:

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad ,$$
 (2.5)

donde la suma sobre i incluye a todos los electrones que interactúan con el ión; B_q^k son los parámetros del campo cristalino y $C_q^{(k)}$ son las componentes del tensor¹ $C^{(k)}$.

La ecuación (C.3) es válida para el cálculo de los niveles de energía de los iones de TR en configuraciones "High-lying" como $4f^{n-1}5d$, con pocas modificaciones en los parámetros para la interacción de 20 iones libres. Además, desde que un electrón en 4f es excitado a un orbital 5d algunos términos contribuyen en el Hamiltoniano. El Hamiltoniano de ión libre se complementa con la interacción spin-órbita del electrón 5d y la interacción entre el electrón de la órbita 5d y los electrones de la órbita 4f en el caso de que n > 1. El Hamiltoniano para el ión libre es definido como:

$$H_{fi}(fd) = \sum_{k} F^{k}(fd) f_{k}(fd) + \sum_{j} G^{j}(fd) g_{j}(fd) + \zeta(dd) A_{so}(dd) \quad , \tag{2.6}$$

con k = 2, 4 y j = 1, 3, 5. Los términos $F^k(fd)$ y $G^j(fd)$ son los parámetros de Slater directos y el del intercambio de la interacción Coulombiana entre los electrones 4f y 5d. El parámetro $\zeta(dd)$ está asociado con la interacción Spin- Órbita del electrón 5d. El electrón 5d es afectado al interactuar con el campo cristalino (cc), dado por:

$$H_{cc}(dd) = \sum_{kq} B_q^k(dd) C_q^{(k)}(dd) \quad ,$$
 (2.7)

con k = 2, 4 y q = 1, 3, 5 que son las mismas restricciones aplicadas al hamiltoniano del campo cristalino del electrón 4f expresado en (2.6).

La configuración $4f^{n-1}5d$ tiene en promedio un energía mayor que $4f^n$. Esta diferencia de energía contiene la contribución de varias fuentes [22], incluyendo a la energía cinética,

¹Definido como $C^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}Y^{(k)}$, donde $Y^{(k)}$ es la transformación de los armónicos esféricos.
Coulombiana y efectos del campo cristalino. Estos efectos no pueden ser distinguidos experimentalmente y son considerados como una contribución solamente al término $\Delta_E(fd)\delta_e(fd)$ en el Hamiltoniano, donde $\delta_E(fd)$ es la diagonal de la matriz de elementos para $4f^{n-1}5d$ y es cero para los elementos de matriz $4f^n$.

 $4f^{n-1}5d \ge 4f^n$ tiene paridad impar, esto es que no existe ninguna interacción de la configuración Culombiana entre ellos. Sin embargo, la paridad par de la interacción del campo cristalino puede unir las configuraciones $4f^{n-1}5d \ge 4f^n$. Siendo la contribución del Hamiltoniano:

$$H_{cc}(fd) = \sum_{kq} B_q^k(fd) C_q^{(k)}(fd) \quad ,$$
 (2.8)

con k = 1, 3, 5. Esta combinación de configuraciones es una de las mayores contribuciones de la transición del dipolo eléctrico dentro de la configuración $4f^n$. Sin embargo, éste tiene sólo un pequeño efecto en el desdoblamiento de los estados en la configuración $4f^{n-1}5d$.

2.2.3. Determinación de los Parámetros del Hamiltoniano

Por medio de aproximaciones en los parámetros del Hamiltoniano de la configuración en la interacción $4f^{n-1}5d$ se pueden estimar las condiciones iniciales, siendo éstas:

- 1. El parámetro para la configuración del núcleo del ión de $4f^n$ es igual que para $4f^{n-1}5d$.
- 2. Los parámetros $B_q^k(dd)$ del campo cristalino 5d son los de la transición del Ce^{3+} .
- 3. Los parámetros del ión libre envuelven al electrón 5d para los cálculos iniciales.

Los cálculos ocupados son Hartree-Fock, los cuales son correcciones relativistas descritas por [22].

2.3. Parámetros de Nd^{3+}

Los niveles de energía del ión Nd^{3+} tiene una variedad de componentes que han sido estudiadas minuciosamente para aplicaciones láser [20,24-26]. La estructura y niveles de energía asociados a la configuración electrónica $4f^3$ en el Nd^{3+} (la configuración electrónica del Nd^{3+} es $4f^35s^25p^6$) para diferentes cristales o vidrios han sido investigados, en donde se incluye emisión, absorción, transferencia de energía, etc [9,27-35].

Se han reportado cálculos de la energía en diferentes cristales tomando en cuenta la energía del campo central (E_c) , interacción electrostática de dos cuerpos $(F^{2,4,6})$, configuración de interacción de dos cuerpos (α, β, γ) , interacción spin-órbita (ξ) entre otras, partiendo de la ecuación (2.6), en la tabla 2.2 se muestran los diferentes parámetros del Nd^{3+} en diferentes cristales [36], los valores entre paréntesis corresponden al valor de incertidumbre calculado en cada parámetro (cada parámetro se encuentra especificado en el Apéndice A).

Parámetro/Sistema	Ión Libre	$LiNbO_3$	$NdAlO_3$	YVO_4
E_c	19718	23702(80)	23681(102)	239447(57)
F^2	59960(28)	70619(196)	68449(348)	71628(139)
F^4	36937(112)	49587(265)	43007(969)	50334(138)
F^6	26429(71)	34016(208)	26584(602)	35026(131)
lpha	30.94(25)	30.13(19)	22.60(11)	30.97(13)
eta	-814(15)	-905(95)	-697(61)	-912(63)
γ	2203(19)	2364(168)	4396(336)	[2203]
ξ	665(2)	870(13)	882(18)	878(7)

Tabla 2.2: Resultados Teóricos del Nd^{3+} como Ión Libre y en Diferentes Cristales (todos los valores están en cm^{-1}).

Niveles Stark del Nd^{3+}

El número de niveles Stark en un campo cristalino de varias simetrías depende del número cuántico l (campo cristalino fuerte), L (campo cristalino intermedio), y J (campo cristalino débil)² y es determinado por teoría de grupos.

Los niveles Stark del cristal láser YVO_4 cuyo centro activo es el Nd^{3+} se muestran en la tabla 2.3 [37].

2.4. Características Espectrales del Nd: YVO_4

Los niveles de energía principales del ión Nd^{3+} que intervienen en la emisión láser se muestran en la figura 2.2, en donde se observa la presencia de tres bandas de absorción relativamente

 $^{^2 \}mathrm{Ver}$ sección 2.1.1

$^{2S+1}L_J$	Niveles de E. Stark	ΔE
	(cm^{-1})	(cm^{-1})
${}^{4}I_{9/2}$	0,108,173,223,433	433
${}^{4}I_{11/2}$	1966, 1988, 2047, 2062, 2154, 2182	216
${}^{4}I_{13/2}$	3910, 3931, 3980, 4042, 4088, 4158, 4170	260
${}^{4}I_{15/2}$	5834, 5871, 5917, 6065, 6260, 6264, 6318	484
${}^{4}F_{3/2}$	11366,11384	18
${}^{4}F_{5/2}$	12366,12401,12504	39
$^{2}H_{9/2}$	12497, 12542, 12599, 12692	195
${}^{4}F_{7/2}$	13319, 13340, 13392, 13461	142
${}^{4}S_{3/2}$	13461,13465	4
${}^{4}F_{9/2}$	14579, 14598, 14635, 14719, 14730	151
$^{2}H_{11/2}$	15765, 15853	88
${}^{4}G_{5/2}$	16824, 16951, 16970	146
${}^{2}G_{7/2}$	17215, 17244, 17268	53
${}^{4}G_{7/2}$	18772, 18832, 18861, 18925	153
${}^{2}K_{13/2} + {}^{4}G_{9/2}$	19055, 19109, 19172, 19216, 19257, 19298,	374
	19305, 19327, 19361, 19429	
${}^{2}G_{9/2} + {}^{2}D_{3/2} +$	20794, 20842, 20872, 20912, 21013, 21101,	1140
$+{}^{4}G_{11/2} + {}^{2}K_{15/2}$	21204, 21236, 21482, 21561, 21935	
$^{2}P_{1/2}$	23041	_
$^{2}D_{5/2}$	23596,23613,23641	45
${}^{4}D_{3/2}$	27632,27640	8
${}^{4}D_{1/2}$	27746	_

Tabla 2.3: Niveles de Energía Stark (cm^{-1}) del Nd^{3+} : YVO_4 .

anchas (~ $300\dot{A}$) correspondientes a la transiciones centradas en 750 nm (${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{2}S_{3/2}$), 811 nm (${}^{4}F_{5/2}$) y 870 nm (${}^{4}F_{3/2}$). El tiempo de vida media de un ión en las bandas ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{2}S_{3/2}$ y ${}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}H_{9/2}$ es del orden de nanosegundos, que es bastante corto en relación al tiempo de vida metaestable de ${}^{4}F_{3/2}$ que es del orden de milisegundos y transiciones no radiativas ocurrirán de las dos primeras bandas a esta última. Existen varios estudios del Nd : YVO₄ en donde se muestra que es un material con muy buenas características de emisión láser en material en

volumen ("bulk") [38-45].

Existen cuatro transiciones radiativas explicadas a continuación:

- 1. ${}^{4}F_{3/2} \longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$ con emisión en la región entre 1700-2100 nm y es aproximadamente el 1% de las transiciones totales.
- 2. ${}^{4}F_{3/2} \longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$ con emisión en la región 1300-1400 nm con un 14% aproximadamente de la transiciones totales.
- 3. ${}^{4}F_{3/2} \longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$ con emisión en la región de 1050-1120 nm que le corresponde aproximadamente el 60 % de las transiciones totales.
- 4. ${}^{4}F_{3/2} \longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$ con una emisión centrada en 940 nm correspondiente al 25% del total de las transiciones.





El estado base para el neodimio corresponde al estado ${}^{4}I_{9/2}$ al cual decaen los iones de forma no radiativa desde las bandas ${}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}I_{13/2}$ y ${}^{4}I_{11/2}$.

De la figura 2.2 y del análisis teórico del Nd^{3+} , éste es considerado un sistema de cuatro niveles energéticos, en donde el nivel base $|1\rangle$ corresponde a ${}^{4}I_{9/2}$ y el nivel inferior de la

transición láser corresponde a los estados ${}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}I_{13/2}$ ó ${}^{4}I_{11/2}$ (denotado por $|2\rangle$), de los cuales depende la longitud de onda de emisión. El nivel superior de la transición láser $|3\rangle$ corresponde a ${}^{4}F_{3/2}$ y el nivel de bombeo $|4\rangle$, corresponde a ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{4}F_{5/2}$ ó ${}^{2}H_{9/2}$.

El desdoblamiento de niveles Stark de los estados de energía del ión Nd^{3+} puede ser observado en las figuras 2.3 y 2.4 cuando el cristal huésped es YVO_4 para 0.5% y 1% de dopante respectivamente.



Figura 2.3: Espectro de absorción de YVO_4 dopado con Nd^{3+} al 0.5%.

La influencia del porcentaje de Nd^{3+} en el cristal varía la intensidad de los picos. El estado base inicial del ión es ${}^{4}F_{5/2}$. Todos los estados están asignados y marcados en las figuras 2.3 y 2.4 [46].

Ecuaciones de Tasa de Población para un Sistema de Cuatro Niveles

Definamos a la densidad de iones de Neodimio ρ como la suma de todas las poblaciones de los niveles de energía (i.e. N_i , i = 1, 2, 3, 4 respectivamente a cada nivel) de acuerdo a la figura 2.5, a la tasa de decaimiento por átomo del nivel i al nivel j como γ_{ij} $(i, j=1,2,3,4; i \neq j)$, los cuales son iguales a los coeficientes de Einstein (Apéndice B) y a Γ como la tasa de decaimiento del nivel 1 al 4. Con lo anterior las ecuaciones de tasa de población que describen el cambio de la población de átomos en un sistema de cuatro niveles de energía pueden escribirse como [47, 48]:

$$\frac{dN_2}{dt} = \gamma_{12}N_1 - \gamma_{21}N_2 + \gamma_{32}N_3 + \gamma_{42}N_4 \quad , \tag{2.9}$$



Figura 2.4: Espectro de absorción de YVO_4 dopado con Nd^{3+} al 1.0 %.

$$\frac{dN_3}{dt} = -\gamma_3 N_3 - \gamma_{43} N_4 \qquad , \tag{2.10}$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -\Gamma N_1 - \gamma_4 N_4 \qquad , \qquad (2.11)$$

$$-\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt} + \frac{dN_4}{dt} \qquad .$$
(2.12)

donde $\gamma_3 = \gamma_{31} + \gamma_{32}$ y $\gamma_4 = \gamma_{41} + \gamma_{42} + \gamma_{43}$.

La fluorescencia en 1064 nm es proporcional al producto de la tasa de decaimiento espontáneo y la población del nivel 2.

Vida media

La técnica usual para calcular τ (por definición es el tiempo de vida de fluorescencia) se basa en la medición del tiempo de decaimiento de la fluorescencia (figura 2.6). En este arreglo, el bombeo se interrumpe después de haberse mantenido constante durante un tiempo suficiente para que las poblaciones N_2 y N_3 alcancen valores estables. Después de que el bombeo se interrumpe, la fluorescencia decae en forma exponencial. Este decaimiento es registrado, y la constante de tiempo se calcula utilizando algoritmos bien establecidos, tal como el ajuste logarítmico.

Por definición, el tiempo t es igual a cero en el momento donde el bombeo es interrumpido. Suponiendo que la población en el nivel 4 es insignificante y que $\gamma_{43} = 0$ para t > 0, de la



Figura 2.5: Diagrama de los niveles de energía para un sistema de 4 niveles.



Figura 2.6: Técnica típica para la medición del tiempo de decaimiento. El bombeo se interrumpe para un tiempo t=0. El decaimiento exponencial de la fluorescencia se mide para calcular la constante de tiempo.

ecuación (2.10) se obtiene que la tasa de población de N_3 está dada por:

$$\frac{dN_3}{dt} = -\gamma_3 N_3 \qquad t > 0 \tag{2.13}$$

El término correspondiente al decaimiento del nivel 4 al nivel 3 desaparece debido a la ausencia de bombeo desde el nivel 1 al nivel 4. En el caso más simple, donde el cambio en la población de N_3 se debe principalmente a la radiación espontánea, y donde los términos correspondientes a la absorción y a la radiación estimulada son despreciables, de la ecuación (2.13) se obtiene [49]:

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3}{\tau} \qquad t > 0 \tag{2.14}$$

Resolviendo para N_3 , se encuentra que la población del tercer nivel, después de que se ha interrumpido el bombeo, está dada por:

$$N_3(t) = N_3(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad t > 0$$
 (2.15)

Aquí, $N_3(t = 0)$ es la población del nivel 3 en el instante en que se interrumpe el bombeo, y t es el tiempo. Los procesos de desexcitación pueden ser observados experimentalmente por el análisis temporal de la decadencia de la luz emitida. En realidad la intensidad de la luz emitida en función del tiempo I(t) es proporcional a la población del nivel 3 como $I(t) \approx N_3(t)/\tau$, entonces se puede aproximar la evolución de la fluorescencia como:

$$I(t) = I(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad t > 0 \quad \left[\frac{W}{m^2}\right] \tag{2.16}$$

I(t = 0) es intensidad de la fluorescencia en el instante t = 0, cuando el bombeo es interrumpido. I(t) es dependiente de la constante de tiempo $\tau(t)$ por ende, de la temperatura. Si se observa la evolución temporal de la fluorescencia durante un tiempo después del instante t = 0, es posible calcular el valor de $\tau(t)$ en base a técnicas de ajuste logarítmico por mínimos cuadrados entre otras.

La ecuación (2.16) representa el caso más simplificado, donde los términos correspondientes a la radiación estimulada y a la absorción han sido despreciados de las ecuaciones (2.9), (2.10), (2.11) y (2.12). No obstante, estos términos influyen significativamente en el proceso de decaimiento, debido a la absorción o a la amplificación de la emisión espontánea. En estas condiciones, el comportamiento de la fluorescencia puede ser diferente de una exponencial simple. En el caso de decaimiento de niveles superiores por conversión hacia arriba se espera también un decaimiento similar, pero puede desviarse de una exponencial simple debido a los procesos involucrados.

2.5. Emisión Láser

La palabra láser es un acrónimo del inglés *"Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"*. El láser se basa en el fenómeno de emisión estimulada y en mecanismos de bombeo óptico.

Si se bombea un cristal a la frecuencia de resonancia, da lugar al proceso de emisión estimulada, produciendo una amplificación del haz luminoso. Esto ocurre cuando un fotón estimula un átomo, apareciendo entonces dos fotones coherentes, y así sucesivamente. También se produce luz incoherente por emisión espontánea, pero ésta se puede considerar como ruido sobre el haz coherente.

Las propiedades de un láser son:

- Distribución de frecuencia angosta, produciendo un haz monocromático.
- Gran coherencia espacial, un haz de salida de gran intensidad con dispersión angular mínima.

Los elementos básicos para lograr emisión láser son:

- Un **medio activo** ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso que genera y amplifica la luz por medio de propiedades de transición entre los niveles de energía.
- Un sistema de bombeo, que excita los átomos hasta niveles de energía que producen inversión de población.
- Un sistema de resonador óptico, el cual provoca reacciones ópticas.

Estos elementos son esquematizados en la figura 2.7. El resonador y el medio activo determinan la frecuencia de la luz generada.

Los procesos básicos de interacción luz-materia pueden ser considerados como absorción, emisión espontánea y emisión estimulada de fotones.

2.5.1. Láser de Cuatro Niveles

Los materiales amplificadores más comunes tienen cuatro niveles de energía como es el caso del neodimio como se muestra en la figura 2.2. El átomo pasa del estado base 1 a un estado excitado 4, por medio de un proceso de bombeo óptico. De aquí, por emisión espontánea el átomo cae al nivel 3. La vida media del estado 2 es relativamente larga, del orden de 15^{-5}



Figura 2.7: Esquema de los elementos básicos para lograr emisión láser.

segundos. Por lo tanto, la probabilidad de emisión espontánea del nivel 3 al 2 es relativamente pequeña y ocurre un decaimiento por emisión estimulada. Finalmente el átomo regresa al estado base por medio de una emisión espontánea o por colisión con otro átomo transfiriendo su energía. El ciclo completo es repetido varias veces por medio del bombeo óptico continuo.

Definamos a la energía de cada nivel como E_i con su respectiva tasa de población N_i con i = 1, 2, ... de acuerdo a la figura 2.5. Cuando la onda es monocromática con frecuencia ν (tal que $(E_3 - E_2)/h = \nu$) y se está moviendo en dirección "z" del cristal, la intensidad está dada por [48, 50]:

$$I(\nu, z) = I_0 \exp\left[\sigma(N_3 - N_2)z\right]$$
(2.17)

 I_0 es la intensidad del haz incidente y σ la sección transversal.

Para $N_3 > N_2$ el haz incidente puede ser amplificado y tener ganancia óptica en el sistema, de otra manera, el haz puede ser atenuado debido al coeficiente de absorción. La condición $\Delta N = N_3 > N_2 > 0$ es conocida como *inversión de población* con respecto al equilibrio térmico de acuerdo a la distribución de Boltzmann, la distribución de población para los niveles de energía E_3 y E_2 requiere que $N_2 < N_1$. Así también la condición umbral necesaria para la inversión de población es $\Delta N = N_3 - N_2$.

Capítulo 3

Birrefringencia en Materiales

3.1. Propiedades Ópticas de Cristales

Las ondas ópticas se propagan a través de los materiales y se caracterizan por la constante dieléctrica, el índice de refracción y por el proceso de absorción o esparcimiento del material. Como resultado de esto se puede localizar una ventana ancha de transparencia en el espectro óptico. En esta "ventana transparente" la constante dieléctrica generalmente tiene una dispersión débil; por consiguiente, los materiales transmiten la luz con pérdidas muy pequeñas (esto se ve aplicando las relaciones de Kramers-Kronig). Sin embargo, la luz con algunas longitudes de onda puede inducir procesos de polarización fuertes que causan una dispersión en la constante dieléctrica o en el índice de refracción, con un aumento asociado en pérdidas de propagación o absorción. Los dopantes cristalinos tienen microestructuras que pueden tener un efecto adicional en la transparencia [51].

Las propiedades ópticas de materiales son dominadas por consiguiente por su transparencia y/o el color de su dopante. La forma de controlar estas dos características es importante pues así se maneja la forma de propagación de la luz en el material. Estas características han dado lugar a numerosas aplicaciones, como ejemplo las lentes, guías de onda ópticas, comunicaciones por medio de iones ópticamente activos, y adición de colorantes (metales de transición) durante la fabricación de filtros ópticos. Y finalmente, las propiedades de los iones de tierras raras con centros de luminiscencia de banda estrecha llevan al desarrollo de una variedad de láseres.

La incidencia de la luz dentro de un material sufre varios procesos [51]:

- Dispersión durante la propagación (variación del índice con la longitud de onda)
- Reflexión en las fronteras asociadas con el cambio del índice de refracción

- Absorción
- Esparcimiento (absorción y re-emisión elástica en direcciones aleatorias)
- Luminiscencia o fluorescencia
- Birrefringencia (variación del índice de refracción entre dos diferentes direcciones de polarización)

A continuación se describirá la birrefringencia en materiales, finalmente se termina con las propiedades birrefringentes del YVO_4 .

3.2. Birrefringencia en Materiales

La principal característica del estado cristalino es el hecho que los materiales son eléctricamente anisotrópicos en cuanto las propiedades ópticas que están involucradas [52]. Esto significa que la polarización producida en el cristal por un campo eléctrico dado no es sólo una constante temporal del campo aplicado en la red, sino que también varía en dependencia de la dirección en la que está siendo aplicado en la red cristalina. Una consecuencia de esto es que la velocidad de propagación de la luz en el cristal sea una función de la dirección de la propagación y polarización de la misma.

Existen dos posibles valores de la velocidad de fase dada por la dirección de propagación. Estos dos valores son asociados con las polarizaciones ortogonales de la luz. Los cristales llamados birrefringentes (doble índice de refracción) pueden ser dependientes de su simetría. La clase de cristales cúbicos como el cloruro de sodio muestra un doble índice de refracción pero es ópticamente isotrópico.

La figura 3.1 muestra la anisotropía de la polarización de un cristal, ejemplificada por resortes de diferentes constantes. Un electrón que se desplaza del equilibrio a lo largo de una dirección paralela al juego de "resortes" evidentemente oscilará con una frecuencia característica diferente de aquélla con la que lo haría si fuera desplazado en otra dirección. Se sabe que la luz se propaga excitando a los electrones debido al campo eléctrico \mathbf{E} pero a su vez ellos reirradian, recombinándose y la onda refractada resultante sigue adelante. La velocidad de la onda, y por consiguiente el índice de refracción, está determinada por la diferencia entre la frecuencia del campo \mathbf{E} y la frecuencia natural o característica de los electrones. Una anisotropía en las fuerzas de enlace se manifestará por lo tanto en una anisotropía en el índice de refracción [53].



Figura 3.1: Modelo mecánico, donde en cada dirección se muestran resortes con diferente rigidez, ejemplificando la anisotropía de la polarización de un cristal.

Consecuentemente, el desplazamiento de un electrón bajo la acción del campo externo \mathbf{E} depende de la dirección del campo así como de la magnitud. Esto también es verdad para la polarización \mathbf{P} .

La dependencia de \mathbf{P} en \mathbf{E} se expresa con la relación de un tensor de la forma

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} .$$
(3.1)

Siendo abreviado como:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad . \tag{3.2}$$

Donde χ es el tensor de susceptibilidad. El correspondiente vector de desplazamiento **D** está dado por **D** = $\epsilon_0(1 + \chi)\mathbf{E}$, donde 1 es la matriz unitaria definida como:

$$\left[\begin{array}{rrrr} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

y $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ es conocido como el tensor dieléctrico.

Para cristales ordinarios dieléctricos el tensor χ es simétrico; así existe un conjunto de ejes de coordenadas (conjunto principal), tal que las componentes χ del tensor toma la diagonal

de la matriz:

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$$
 (3.3)

Las tres χ 's son conocidas como las susceptibilidades principales, correspondiendo a estas las cantidades $K_{11} = 1 + \chi_{11} \dots$, y así llamarla la constante dieléctrica principal.

De la ecuación (3.2), se encuentra que la ecuación general de onda puede ser descrita como:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \chi \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad . \tag{3.4}$$

En donde se supone que el cristal puede contener el plano de la onda monocromática, la forma usual de representar este tipo de onda es $\exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ tomando en cuenta que el vector de propagación \mathbf{k} satisface la ecuación:

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi \mathbf{E} \quad . \tag{3.5}$$

Escribiendo las componentes de la ecuación anterior equivale a las siguientes tres ecuaciones:

$$\left(-k_{y}^{2}-k_{z}^{2}+\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\right)E_{x}+k_{x}k_{y}E_{y}+k_{x}k_{z}E_{z}=-\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\chi_{11}E_{x} ,$$

$$k_{y}k_{x}E_{x}+\left(-k_{x}^{2}-k_{z}^{2}+\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\right)E_{y}+k_{y}k_{z}E_{z}=-\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\chi_{22}E_{y} ,$$

$$k_{z}k_{x}E_{x}+k_{z}k_{y}E_{y}+\left(-k_{x}^{2}-k_{y}^{2}+\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\right)E_{z}=-\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\chi_{33}E_{z} .$$
(3.6)

Para interpretar el significado físico de estas ecuaciones, se supone el caso particular de una onda propagándose en la dirección de un eje principal, por ejemplo el eje x. En este caso $k_x = k_y = k_z = 0$, reduciendo a las tres ecuaciones en:

$$\frac{\omega^2}{c^2} E_x = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{11} E_x \quad ,$$

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_y = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{22} E_y \quad ,$$

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_z = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{33} E_z \quad .$$
(3.7)

La primera ecuación implica que $E_x = 0$, porque ni ω o χ_{11} son cero. Es decir el campo **E** es transversal al eje x, cuando x es la dirección de propagación. Ahora bien considerando que si $E_y \neq 0$ entonces

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 + \chi_{22}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{K_{22}} \quad . \tag{3.8}$$

La tercera ecuación de (3.7) implica que $E_z \neq 0$, entonces:

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 + \chi_{33}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{K_{33}} \quad . \tag{3.9}$$

Ahora bien, ω/k es la velocidad de fase de la onda. Se tienen dos posibles velocidades de fase; es decir, $c/\sqrt{K_{22}}$ si el vector **E** está en la dirección y, y $c/\sqrt{K_{33}}$ si el vector **E** está en la dirección z.

De forma más general, se puede extrapolar para todas las direcciones de propagación del vector \mathbf{k} , considerando a los dos posibles valores de la magnitud de k y de aquí los posibles valores para la velocidad de fase. Introduzcamos los tres índices de refracción n_1 , n_2 y n_3 definidos por:

$$n_{1} = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 + \chi_{11}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{K_{11}} ,$$

$$n_{2} = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 + \chi_{22}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{K_{22}} ,$$

$$n_{3} = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 + \chi_{33}} = \frac{\omega}{c}\sqrt{K_{33}} .$$
(3.10)

Ahora del juego de ecuaciones (3.6), para tener una solución no trivial para E_x , E_y , y E_z debe existir el determinante en donde los coeficientes desaparecen, es decir:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{n_{1}\omega}{c}\right)^{2} - k_{y}^{2} - k_{z}^{2} & k_{x}k_{y} & k_{x}k_{z} \\ k_{y}k_{x} & \left(\frac{n_{2}\omega}{c}\right)^{2} - k_{x}^{2} - k_{z}^{2} & k_{y}k_{z} \\ k_{z}k_{x} & k_{z}k_{y} & \left(\frac{n_{3}\omega}{c}\right)^{2} - k_{x}^{2} - k_{y}^{2} \end{vmatrix} = 0 \quad .$$
(3.11)

La ecuación (3.11) puede representarse por una superficie tridimensional en el espacio k.

Como los índices principales se relacionan con los componentes del tensor χ de la ecuación (3.10), en la tabla 3.1 se muestra la clasificación de cristales de acuerdo a este tensor [52].

El tensor dieléctrico es un tensor de segundo orden simétrico que necesita de seis parámetros para describirlo. Sus parámetros pueden interpretarse como los ejes principales y la orientación angular respecto a los ejes en cristalografía (Ver tabla 3.1). El número de parámetros para describir el tensor depende de sus anisotropías ópticas de acuerdo a la subdivisión de la estructura cristalográfica [54].

Nombre	Tensor χ	Índices
Isotrópico	$\chi = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \end{bmatrix}$	$\gamma_{ii} = \gamma_{ii} = \gamma_{ii} = q$
isotropico	$\chi = \begin{bmatrix} 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\chi_{11} - \chi_{22} - \chi_{33} - u$
Cúbico		$n = \sqrt{1+a}$
	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
Uniaxial	$\chi = \left[\begin{array}{ccc} 0 & a & 0 \end{array} \right]$	$\chi_{11} = \chi_{22} = a, \chi_{33} = b$
	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	
Trigonal, Tetragonal,		$n_o = \sqrt{1+a}$
Hexagonal		$n_e = \sqrt{1+b}$
	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
Biaxial	$\chi = \left \begin{array}{ccc} 0 & b & 0 \end{array} \right $	$\chi_{11} = a, \chi_{22} = b, \chi_{33} = c$
	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	
Triclínico		$n_1 = \sqrt{1+a}$
Monoclínico		$n_2 = \sqrt{1+b}$
Ortorrómbico		$n_3 = \sqrt{1+c}$

Tabla 3.1: Clasificación de Cristales de Acuerdo al Tensor χ

- Los cristales isotrópicos son llamados cristales cúbicos. Este tipo de cristales tienen los tres ejes ortogonales y las componentes de la diagonal del tensor dieléctrico iguales. Así con sólo un índice de refracción se describe al tensor dieléctrico.
- Los cristales uniaxiales tienen un plano con igual constante óptica y en dirección normal a éste una constante óptica diferente llamada eje óptico, teniendo así dos ejes principales para describir el tensor dieléctrico. Para describirlos se necesitan dos índices de refracción los cuales describen el tensor dieléctrico. Existe un grupo de cristales con estas características, los cuales tienen tres, cuatro o seis equivalencias cristalográficamente iguales a las direcciones de tres, cuatro o seis ejes simétricos respectivamente alrededor del eje óptico; a este tipo de cristales se les llama trigonal, tetragonal y hexagonal de acuerdo al número de ejes ópticos que tengan.
- Los cristales que tienen tres ejes principales son llamados cristales biaxiales. Las ondas TE son refractadas a un ángulo dependiendo de la orientación con respecto a los ejes del

cristal y la longitud de onda. Hay cristales ortorrómbicos, que tienen sus tres ejes principales orientados con los ejes cristalográficos, así que sólo se necesitan tres parámetros para caracterizarlos. Pero los cristales monoclínicos tienen fijo un eje principal paralelo al eje del cristal y se necesitan cuatro parámetros para describir el tensor dieléctrico, los cristales triclínicos necesitan los seis parámetros para describir el tensor dieléctrico [55].

El Ortovanadato de Itrio es un cristal uniaxial positivo con una estructura cristalina de zirconia tetragonal. Como ya se ha mencionado, este tipo de cristal tiene dos índices de refracción, para el caso del YVO_4 la diferencia entre el índice ordinario y el extraordinario es $\Delta n=0.223$ para una longitud de onda de 632 nm, por lo que se considera altamente birrefringente. En la figura 3.2 se muestran las curvas de dispersión de los índices de refracción del YVO_4 , en donde se observa la gran variación de éstos.



Figura 3.2: Curvas de dispersión de los índices ordinario (línea continua) y extraordinario (línea punteada) del YVO_4 .

Parte II

Marco Experimental

Capítulo 4

Simulación de la Implantación y Características de las Guías de Onda

En el presente capítulo se explicará la forma utilizada para calcular los parámetros de implantación tales como: energía, ángulo, ión a implantar y dosis para la fabricación de guías de onda de acuerdo a la optimización realizada. Así también el análisis del daño causado por el implante a través de microfotografía de los cristales después de ser implantados.

4.1. Simulación de la Distribución del Daño

Ocupando el programa que simula los efectos de implantación llamado TRIM (TRansport of Ions in Matter) [18] se calcularon los efectos de cada implante, el TRIM da la distribución del daño y profundidad de las implantaciones, esto es de mucha utilidad para hacer la optimización de las mismas, lo cual incluye ión a implantar, ángulo, dosis y energía. Las implantaciones realizadas se muestran en la tabla 4.1.

Para estimar la dosis a implantar se hizo un cálculo de la densidad de iones en la muestra, teniendo como referencia inicial las implantaciones previas con protones, helio y carbono $(H^+, He^+ \text{ y } C^{2+})$ [28, 56-66].

La implantación se hace irradiando la superficie de la muestra. Se tienen varias muestras con más de una implantación, en el caso de la muestra 1 se generó una doble barrera a través de la implantación de protones. Recordando que una barrera es la zona en donde el índice de refracción es disminuido debido a la implantación de iones, se forma así una separación de dos zonas con índices de refracción mayores (ver secciones 1.1 y 1.2). La barrera profunda se

Muestra	Dosis	Iones y	Tamaño de
	$[iones/cm^2]$	Energía	muestra[mm]
1	5.0×10^{15}	H^+ a $0.80~{\rm MeV}$	$15 \times 10 \times 1$
	2.0×10^{15}	H^+ a $0.75~{\rm MeV}$	
	$2.0{\times}10^{15}$	H^+ a $0.40~{\rm MeV}$	
2	1.0×10^{16}	H^+ a 1.05 MeV	$15 \times 10 \times 1$
	1.0×10^{16}	H^+ a 1.0 MeV	
3	1.0×10^{16}	H^+ a $0.675~{\rm MeV}$	$15 \times 10 \times 1$
	1.0×10^{16}	H^+ a $0.60~{\rm MeV}$	
4	5.0×10^{15}	He^+ a 1.75 MeV	$7 \times 5 \times 1$
	5.0×10^{15}	He^+ a 1.6 MeV	
	$5.0{ imes}10^{15}$	He^+ a 1.5 MeV	
5	1.5×10^{16}	He^+ a 1.5 MeV	$7 \times 5 \times 1$
6	5.0×10^{14}	C^{2+} a 7.0 MeV	$15 \times 10 \times 1$
7	8.0×10^{14}	C^{2+} a 7.0 MeV	$15 \times 10 \times 1$

Tabla 4.1: Datos de Cristales Implantados $Nd: YVO_4$

NOTA: En adelante al hablar de dosis se referirá a la dosis total implantada en cada muestra.

generó con una doble implantación con energías de 0.80 y 0.75 MeV con una dosis de 5.0 y 2.0 $\times 10^{15}$ iones/ cm^2 respectivamente a incidencia normal, al ser energías muy similares producen una barrera ancha. La barrera cercana a la superficie es producida con una dosis de 2.0×10^{15} iones/ cm^2 a una energía de 0.4 MeV, todas las implantaciones con un ángulo $\sim 8^{\circ}$ ¹. De esta manera se generan dos guías de onda, una profunda (entre 3.0 y 8.1 μm) que se encuentra entre la superposición de las dos barreras profundas y la barrera cercana a la superficie, de esta forma está rodeada por índices de refracción similares teniendo así menores pérdidas; mientras que la otra es formada entre la superficie de la muestra y la barrera cercana a dicha superficie. La figura 4.1 muestra el tipo de barreras generadas según la simulación del TRIM. La gráfica representa el poder de frenado $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$ vs. la profundidad ocasionada (lo mismo se representa de la figura 4.2 a la figura 4.6). La guía profunda es de gran utilidad, debido a que a diferencia de la superficial, por sus características cuenta con protección de factores externos

¹Se considera incidencia normal a un ángulo de ~ 8°; este ángulo se ocupa para evitar el *acanalamiento* (*channeling*) de los iones dentro del cristal, de aquí en adelante cuando hablemos de incidencia normal nos referiremos a un ángulo de 8°.

como contaminación superficial o cambio de índice de refracción del medio exterior.



Figura 4.1: Distribución de daño al implantar H^+ con energías de 0.8, 0.75 y 0.4 MeV con una dosis total de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 .

Tanto la muestra 2 como la muestra 3 tuvieron una doble implantación con protones a incidencia normal con una dosis total de 2.0×10^{16} iones/ cm^2 (cada muestra) con energías de 1.05 y 1 MeV para la muestra 2; y energías de 0.675 y 0.60 MeV para la muestra 3. La diferencia de energías utilizadas para cada muestra es mínima, formando así una barrera ancha. La figura 4.2 muestra la barrera que es generada en la muestra 2 según la simulación del TRIM y la figura 4.3 muestra la simulación de la implantación para la muestra 3. La profundidad media de cada implantación para la muestra 2 es alrededor de 10 μm , mientras que para la muestra 3 es aproximadamente de 5 μm , nos interesa analizar en estas guías la cantidad de modos entre una y otra profundidad, además al ser protones se tiene gran penetración en el cristal respecto a implantaciones con iones pesados como el C^{2+} , en donde para tener una profundidad similar se necesita alrededor de 13 veces la energía que la ocupada para implantación con protones.

En lo que respecta a las implantaciones hechas en las muestras 4 y 5, tienen una dosis total de 1.5×10^{16} iones/ cm^2 de iones de Helio. La muestra 4 tiene una triple implantación en donde se varió meticulosamente la energía con 1.75, 1.60 y 1.50 MeV formando así una barrera ancha (ver figura 4.4) con una profundidad media alrededor de 4 μm cada implantación con dosis de 5.0 $\times 10^{15}$ y para la muestra 5 (figura 4.5) se tiene una sola implantación con una



Figura 4.2: Distribución de la implantación de H^+ con energías de 1.05 y 1.0 MeV a incidencia normal.



Figura 4.3: Distribución del daño ocasionado por la implantación de H^+ con energías de 0.675 y 0.60 MeV a incidencia normal.

energía de 1.5 MeV, cuya profundidad es 3.6 $\mu m.$



Figura 4.4: Distribución de daño generado por la implantación de He^+ con energías de 1.75, 1.6 y 1.5 MeV a incidencia normal.

Lo reportado en [12] para implantaciones con Carbono es que con una dosis de 2.0×10^{15} iones/ cm^2 con energías de 7 MeV a incidencia normal se tiene una amorfización del material encontrando una convergencia en los índices ordinario y extraordinario; es por eso que las implantaciones hechas en las muestras 6 y 7 se realizaron con iones de Carbono a incidencia normal con una energía de 7.0 MeV con dosis de 5.0 y 8.0×10^{14} iones/ cm^2 respectivamente. Éstas son de un orden de magnitud menor que las reportadas en [12] con el objetivo de analizar si con dosis menores de Carbono se reducía la amorfización, así también tener guías con menor número de modos. El cálculo de la profundidad del daño es de 4.7 μm , la simulación del daño se muestra en la figura 4.6.

4.2. Datos Experimentales de las implantaciones realizadas en cristales de $Nd: YVO_4$

Las implantaciones para las muestras 1, 2, 3, 4 y 5 fueron realizadas a temperatura ambiente en un acelerador Van de Graaff operado a bajas corrientes en un rango de 0.4-0.5 $\mu A/cm^2$ en



Figura 4.5: Distribución de daño generado por la implantación de He^+ con una energía de 1.5 MeV a incidencia normal.



Figura 4.6: Distribución de daño generado por la implantación de C^{2+} con una energía de 7.0 MeV a incidencia normal.

la Universidad de Lyon I, en Lyon Francia, usando protones (H^+) y helio (He^+) ionizado con energías que varían de 0.6 a 1.05 MeV. Las guías generadas en las muestras 6 y 7 se fabricaron en el acelerador Peletrón 9SDH-2 con que cuenta el Instituto de Física de la UNAM, usando Carbono C^{2+} a incidencia normal con energías de 7 MeV. Las muestras de la 1 a la 6 son guías planas, ya que que el haz de iones incide sobre todo la cara del cristal como se muestra en la figura 4.7), de esta manera el daño debido a la implantación es sobre toda la cara del cristal. En la muestra 7 se fabricaron guías angostas, inicialmente se realizó un depósito de película delgada de aluminio donde el grosor se calculó (con base en el TRIM) para evitar que los iones pasaran hacia el cristal. Luego mediante un proceso de microlitografía se grabaron varias aberturas usando una mascarilla con grupos de 20 μm de ancho cada una y una separación entre ellas de 40 μm . Una vez generados los grupos de rendijas en la película de aluminio se realizó la implantación de C^{2+} , finalmente al cristal se le realizó un baño químico para quitar toda la película delgada. De esta manera, las guías de onda se fabrican entre la superficie del cristal y las barreras causadas por la implantación. La figura 4.8 esquematiza a la muestra después de haberle generado el grupo de aberturas y la forma en que se hacen incidir los iones (figura 4.8(a)) para la fabricación de las guías angostas y la figura 4.8(b) da las dimensiones de un solo canal.



Figura 4.7: Esquema del método para la implantación de iones en la fabricación de guías de onda planas de la muestra 1 a la 6.

En la implantación se debe tener en cuenta que la incidencia no puede ser a un ángulo de 0° (incidencia normal), pues como ya se mencionó anteriormente puede ocurrir el fenómeno llamado *acanalamiento*, este fenómeno provoca que el ión a implantar realice un camino entre la red cristalina de la muestra, por lo que no se queda implantado al no encontrar ningún átomo de la red cristalina para frenarse, es por lo que la implantación se debe hacer a un ángulo pequeño ($\sim 8^{\circ}$), eliminando así dicho efecto.

Para medir la profundidad del daño causado por las implantaciones se realizaron micro-



Figura 4.8: Esquema del método para la fabricación de guías de onda angostas por implantación de iones en la muestra 7.

fotografías ópticas de cada muestra, mediante un microscopio óptico el cual cuenta con una cámara CCD. Las microfotografías dan una idea de la distribución del daño físico generado que es muy parecido al del daño óptico generado en el cristal (el ancho de la guía); en la tabla (4.2) se muestra la comparación de los datos calculados por el TRIM con los obtenidos en la microfotografía.

Respecto a la profundidad del daño calculada en la microfotografía para el caso de las muestras con múltiples implantaciones en donde la diferencia de energía es pequeña, sólo se calculó el inicio de la barrera, por lo que en la tabla no se le asignó valor² a implantaciones intermedias o última implantación, es decir sólo el inicio del daño. La variación entre los datos calculados por TRIM y los obtenidos por la microfotografía es debido a que en el TRIM no se tiene la posibilidad de simular implantaciones con diferentes dosis, así también no se hacen todas las consideraciones en la interacción iones-materia. Las figuras 4.9-4.12 muestran las microfotografías de las muestras.

En la figura 4.9 se observa la vista lateral de la guía de la muestra 1 implantada con H^+ donde se observa la doble guía, es decir dos cambios de contraste en la imagen en donde el cálculo dice que la guía superficial tiene un grosor alrededor de 2.3 μm generada por la dosis de 2.0×10^{15} iones/ cm^2 con una energía de 0.4 MeV y la más profunda se encuentra entre 3 y 8.7 μm respecto a la superficie y está formada por las implantaciones de 0.75 y 0.8 MeV con dosis de 2.0 y 5.0×10^{15} iones/ cm^2 respectivamente.

 $^{^{2}}$ Tratar de calcular el ancho de la barrera generaría un factor de error grande debido al orden de magnitud del ancho de la barrera.

	Tabla 4.2:	Tamano de las Gu	ias de Onda
Muestra	Dosis	Profundidad por	Profundidad por
	$iones/cm^2$	TRIM $[\mu m]$	microfotografía $[\mu m]$
1	5.0×10^{15}	8.1	
	$2.0{\times}10^{15}$	7.3	7.6
	$2.0{\times}10^{15}$	3.0	3.6
2	1.0×10^{16}	12.0	
	1.0×10^{16}	11.0	10.0
3	1.0×10^{16}	6.3	—
	1.0×10^{16}	5.3	6.0
4	5.0×10^{15}	4.5	
	$5.0{ imes}10^{15}$	3.9	
	5.0×10^{15}	3.7	3.8
5	1.5×10^{16}	3.7	3.5
6	5.0×10^{14}	4.7	4.2
7	8.0×10^{14}	4.7	3.8





Figura 4.9: Microfotografía de la muestra 1 donde se observan las dos guías de onda (vistas lateralmente) generadas por el implante de protones con energías de 0.8, 0.75 y 0.4 MeV con dosis de 5.0, 2.0 y 2.0 $\times 10^{15}$ iones/
 cm^2 respectivamente.

La profundidad calculada de las guías de onda de las muestras 2 y 3 es de 10 μm y de $\sim 6 \ \mu m$ respectivamente, con las características de implantación mencionadas en la sección



anterior. La figura 4.10 enseña la guía formada en la muestra 2.

Figura 4.10: Microfotografía de la muestra 2 después del segundo implante a una dosis total de 2.0 $\times 10^{16}$ iones/cm² de H⁺ (vista lateral).

La microfotografía de la muestra 4 (figura 4.11) muestra un daño localizado a aproximadamente 3.8 μm de la superficie para un triple implante de iones de Helio a incidencia de 8° con una dosis de 1.5 ×10¹⁶ iones/cm². La muestra 5 tiene una dosis igual que la muestra 4 sólo con un implante a una energía de 1.5 MeV, el daño se localiza a 3.5 μm de la superficie.



Figura 4.11: Microfotografía de la muestra 4 a una dosis de $1.5 \times 10^{16} \text{ He}/cm^2$ (vista lateral).

La figura 4.12 enseña el daño generado en la muestra 6 al ser implantada con iones de Carbono C^{2+} con una dosis de 5.0×10^{14} iones/ cm^2 a incidencia normal, encontrando que el daño tiene una profundidad de ~4.2 μm y para la muestra 7 con una dosis de 8.0×10^{14} C^+/cm^2 es aproximadamente de 3.8 μm . La figura 4.13 muestra los canales generados sobre la superficie (a) en donde la parte obscura dentro de cada canal indica una inhomogeneidad causada por el método de fabricación. La figura 4.13(b) muestra la vista lateral de los canales.



Figura 4.12: Microfotografía (vista lateral) de la muestra 6 a una dosis de 5.0 $\times 10^{14}~C^{2+}/cm^2.$



Figura 4.13: Microfotografía de la muestra 7 a una dosis de 8.0 $\times 10^{14} C^{2+}/cm^2$, sobre la superficie (a) y canto (b).

4.3. Conclusiones

La implantación iónica da el control de los parámetros tales como: el ión a implantar, dosis, energía y ángulo de incidencia del haz de iones, lo cual da un dominio en la profundidad, ancho y altura de la barrera del perfil óptico generado. En este caso la incidencia utilizada fue casi normal, que para quitar el efecto de *acanalamiento* (*channeling*) se utiliza un ángulo de 8° aproximadamente.

El TRIM es un programa que ayuda para una primera aproximación de la densidad y distribución del implante dando una idea de la profundidad de la barrera óptica. La variación entre la simulación del TRIM del daño físico generado y el calculado a través de la micro-fotografía son muy similares, este dato es de mucha ayuda para el cálculo del perfil óptico generado, el cual se analizará en el próximo capítulo.

De acuerdo con los resultados se puede concluir que para la formación de la guía, tiene

gran importancia la dosis y la energía con que fueron realizadas las implantaciones. También debe considerarse el ión a implantar, pues la barrera óptica varía al implantar iones ligeros o pesados. La implantación múltiple en donde la variación de la energía es mínima genera barreras anchas, disminuyendo así las pérdidas de energía por tunelaje.

La guía de canal tiene la ventaja sobre las guías planas de que su eficiencia es mayor al confinarse la luz en una área de sección transversal pequeña. Además, puede operar en menos modos espaciales, incluso, si es suficientemente estrecha podría operar en régimen mono-modo. En este caso para ser la primera prueba en la fabricación de canales en $Nd : YVO_4$, da grandes probabilidades para futuras fabricaciones de guías de canal a través de implantación iónica.

Capítulo 5

Análisis de Modos de Propagación

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de los modos de propagación **TE** de cada muestra. Tomando en cuenta que el Nd : YVO_4 es un cristal birrefringente se analizaron los dos índices del cristal, tanto el ordinario (**1.9946**) como el extraordinario (**2.2178**).

Una vez obtenidos los modos en términos de los índices de refracción en forma experimental por el método de aproximación de multicapas basado en el método de reflectividad [59], se calculó el perfil del índice de cada cristal, basándonos también en la profundidad obtenida en la microfotografía y el TRIM.

5.1. Obtención de Modos TE para Cristales de Nd: YVO_4

Por el método de modos oscuros a través de acoplamiento de prisma se obtienen los modos de la guía [59]. El índice de refracción efectivo de todos los modos oscuros se mide usando el acoplador de prisma *Metricon Modelo 2010*. El acoplador consta de 3 componentes principales las cuales son: parte óptica, una PC y la interfase para controlar y comunicar a las otras dos componentes.

La componente óptica cuenta con un láser de He-Ne con una longitud de onda a 633 nm con polarización **TE** y **TM**, el haz incide en la base del prisma acoplándose así a la región de la guía de onda, con un fotodetector se detecta el haz desacoplado por el prisma. Tanto el prisma como la muestra y el fotodetector están montados en una mesa rotatoria, así que el ángulo incidente del haz láser puede ser cambiado en forma continua. La intensidad de la luz

captada por el fotodetector se grafica en la PC como función del ángulo incidente, donde cada caída en forma de pico en el perfil de la intensidad puede corresponder a un modo (la figura 5.1 esquematiza la componente óptica del Metricon). El sistema de medición es controlado por la PC a través de la interfase. El ancho de la guía puede ser obtenido usando las mediciones de los índices efectivos de los modos oscuros.



Figura 5.1: Esquema de componentes ópticas del Metricon.

El YVO_4 es un material birrefringente, por lo que se pueden tomar modos tanto para el índice ordinario como para el extraordinario. La manera de obtener dichos modos para cada índice es a través de la orientación del cristal. La figura 5.2(a) muestra la forma en que se debe orientar el cristal para obtener el índice ordinario, donde el eje óptico del cristal "c" está orientado de forma perpendicular al modo **TE** de propagación de la luz; la figura 5.2(b) muestra la forma de orientar el cristal para obtener los modos del índice extraordinario, donde el eje "c" es paralelo al modo **TE** de propagación de la luz y el modo **TM** es perpendicular al eje "c" por lo que las mediciones coinciden con los modos **TE** del índice ordinario, en lo que respecta al índice ordinario los modos **TM** son muy similares a los modos **TE**. Por este motivo sólo se presentan los modos **TE** para ambos índices.



Figura 5.2: Orientación del cristal Nd : YVO_4 para la obtención de modos de los índices ordinario y extraordinario.

5.2. Perfil de Modos TE para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con Protones

5.2.1. Muestra 1

El cristal 1 cuenta con dos barreras, la más profunda formada por implantaciones de 0.8 y 0.75 MeV con dosis de 5.0 y $2.0 \times 10^{15} H^+/cm^2$ respectivamente y la guía de onda superficial formada con una dosis de $2.0 \times 10^{15} H^+/cm^2$ con una energía de 0.4 MeV. Se encontraron 4 modos **TE** para el índice ordinario mientras que para el índice extraordinario se tienen 3 modos **TE**, los valores de dichos modos se encuentran en la tabla 5.1.

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	\mathbf{TE}	\mathbf{TE}
0	1.9902	2.2130
1	1.9879	2.2107
2	1.9816	2.2048
3	1.9759	

Tabla 5.1: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 1
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE MODOS DE PROPAGACIÓN

En la figura 5.3 se observan los modos del índice ordinario que generan las dos barreras, y el perfil de la guía. La forma de presentar los datos del perfil de índice de refracción es a través de la curva modal donde para resaltar la presencia de la barrera óptica generada el índice se incrementa hacia abajo. Los modos están graficados con respecto a la segunda abscisa que indica el número de modo más uno al cuadrado. Con los dos primeros modos se reconstruyó la primera barrera con una profundidad de 3.1 μm con una altura del 0.3 % con respecto al sustrato, observándola se tiene que el segundo modo no está confinado por esta barrera, pero indica la altura de la misma, se sabe que pertenece a esta primera curva modal pues no concuerda con la pendiente de los otros dos modos. La segunda barrera tiene una profundidad de ~8 μm con una dosis total de 7.0 $\times 10^{15} H^+/cm^2$ con una altura del 0.93 % respecto al sustrato confinando sólo un modo, pues el último modo sólo da la referencia de la altura de la barrera. La profundidad de las barreras fue calculada de acuerdo al TRIM y a la microfotografía (figura 4.9), las líneas punteadas ayudan a tener una idea de la pendiente que conservan los modos para así reconstruir el perfil. El perfil del índice extraordinario se muestra en la figura 5.4, para este caso sólo se encontraron 3 modos de propagación, sin embargo sólo dos están confinados; la primera barrera confina el primer modo, mientras que la segunda el otro modo. La altura de la primera barrera es $\sim 0.1 \%$ y 0.74 % la segunda barrera, respecto al sustrato.



Figura 5.3: Perfil de índice de refracción ordinario y modos **TE** para $Nd : YVO_4$ con una dosis total de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 a diferentes energías generándose una doble guía.



Figura 5.4: Perfil de índice de refracción extraordinario y modos **TE** para Nd : YVO_4 con una dosis de 9.0×10^{15} iones/ cm^2 a diferentes energías generándose una doble guía.

5.2.2. Muestra 2 y 3

Las muestras 2 y 3 tienen una doble implantación a incidencia normal con una dosis total de 2.0×10^{16} iones/ cm^2 , la diferencia entre una y otra es la energía con la que fueron implantadas; la muestra 2 fue con energías de 1.05 y 1.0 MeV y la muestra 3 con energías de 0.675 y 0.60 MeV, debido a que la variación de energías es pequeña entre cada implantación de cada muestra, esto provoca un ensanchamiento en las barreras.

Para la muestra 2 se encontraron 5 modos para el índice ordinario y 5 modos para el índice extraordinario, ambos para la polarización **TE** (Tabla 5.2). En la muestra 3 se encontraron para el índice ordinario 3 modos y para el extraordinario 2 modos **TE**, los valores se muestran en la tabla 5.3, concordando con la teoría pues el ancho de la guía es menor, por lo que confina menos modos respecto a la guía generada en la muestra 2.

En la figura 5.5 se muestra el perfil del índice ordinario de las muestras 2 y 3. La línea punteada muestra el perfil de la muestra 2 y sus modos están representados por los cuadrados, encontrando un decremento de índice (en la barrera) de alrededor del 0.63 % y una variación del índice en la superficie de 0.17 % con una profundidad de ~ 10 μm , cabe hacer mención que para cada muestra se midió el índice del sustrato que es con el que se hace la referencia. El

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE MODOS DE PROPAGACIÓN

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	\mathbf{TE}	\mathbf{TE}
0	1.9909	2.2127
1	1.9903	2.2107
2	1.9891	2.208
3	1.9876	2.2034
4	1.9855	2.1996

Tabla 5.2: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 2

Tabla 5.3: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 3

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	\mathbf{TE}	\mathbf{TE}
0	1.9913	2.2129
1	1.9886	2.2103
2	1.9870	2.2060

perfil de la muestra 3 está representado por la línea continua y sus modos representados por los triángulos, teniendo una decremento del 0.33% en índice en la barrera con una variación del índice en la superficie de 0.15%. En la figura 5.6 se observa el perfil del índice extraordinario, bajo los mismos parámetros de la gráfica anterior, en este caso se observa un decremento en el índice extraordinario del 0.74% y 0.42% para la muestra 2 y 3 respectivamente respecto al índice del sustrato.

5.2.3. Conclusiones

La generación de la doble barrera permite la propagación en ambas guías generadas (ver figuras 5.3 y 5.4). La pendiente formada por los modos da la altura de la barrera, para la muestra 1 el decremento en el índice respecto al sustrato es alrededor del 1% (altura de la barrera).

Las guías de onda formadas por implantaciones múltiples en cristales de Nd : YVO_4 usando pequeñas diferencias de energía presentan una barrera ancha, lo cual ayuda a reducir las pérdidas por tunelaje en la guía de onda. Las guías 2 y 3 tienen la misma dosis de implantación, pero se fabricaron a diferentes energías por lo que encontrando mayor número de modos en



Figura 5.5: Perfil del índice ordinario y modos **TE** para las muestras 2 (línea punteada) y 3 (línea continua), los modos de la muestra 2 son cuadrados y los triángulos los de la muestra 3.

la guía más profunda (guía 2), teniendo por consiguiente una mayor altura en la barrera con respecto a la guía 3.

5.3. Perfil de Modos TE para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con Helio

5.3.1. Muestras 4 y 5

Estas muestras fueron implantadas con Helio a un ángulo de 8° con una dosis total de 1.5×10^{16} iones/ cm^2 cada una, la primera tiene una triple implantación con una variación mínima de energía entre una y otra implantación (1.75, 1.60 y 1.50 MeV), lo cual provoca un ensanchamiento de la barrera respecto a la muestra 5, que sólo tiene una implantación a una energía de 1.5 MeV. En la tabla 5.4 se muestran los modos **TE** del índice ordinario y extraordinario experimentales, en ambas guías en el índice ordinario se encontraron 3 modos y 5 modos para el índice extraordinario, aunque los últimos dos modos de este índice no están del todo definidos, pero se tomaron en cuenta pues se encontraron en repetidas mediciones.

Los valores de los modos de una muestra a otra varían mínimamente. Mediante la variación



Figura 5.6: Perfil de índice y modos **TE** para el índice extraordinario de las muestras 2 (línea punteada) y 3 (línea continua), los modos de la muestra 2 son cuadrados y los de la muestra 3 triángulos .

Índice	Muestra 4		Muestra 5	
	\mathbf{TE}		${f TE}$	
No. Modo (m)	Ordinario	Extraordinario	Ordinario	Extraordinario
0	1.9920	2.2129	1.9927	2.2145
1	1.9843	2.2086	1.9860	2.2095
2	1.9731	2.2014	1.9742	2.2011
3		2.1912		2.1836
4		2.17303		2.1749

Tabla 5.4: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestras Implantadas con Helio

de la pendiente y con la ayuda de las microfotografías se reconstruyeron los perfiles. Las figuras 5.7 y 5.8 muestran los perfiles del índice ordinario y extraordinario de las muestras 4 (línea continua) y 5 (línea punteada), en ambas es visible el ensanchamiento de la barrera y el pico desplazado de la muestra 4 respecto a la muestra 5.

La figura 5.7 muestra el perfil del índice ordinario para la muestra 4 con línea continua con

una profundidad alrededor de 3.8 μm , mientras que la muestra 5 (línea punteada) tiene una profundidad de ~3.5 μm . La altura de ambas barreras es la misma teniendo un decremento aproximado del 1 % respecto al sustrato. El perfil del índice extraordinario tiene un comportamiento similar (figura 5.8); se tiene una misma profundidad de las barreras que para el índice ordinario, sólo que el decremento en la altura de la barrera es alrededor del 0.9 %, los últimos modos no se encuentran confinados por la barrera, como ya se había mencionado porque no están del todo definidos en las mediciones. Los modos no confinados son importantes para la reconstrucción del perfil del índice, pues la pendiente que generan con los modos confinados indica tanto la profundidad como la altura de la barrera óptica generada.



Figura 5.7: Perfil de índice y modos **TE** para el índice ordinario de las muestras 4 (línea continua, cuadros) y 5 (línea punteada, triángulos).

5.3.2. Conclusiones

Existe un ensanchamiento en la barrera debido a la triple implantación con una pequeña variación en la energía en comparación con la muestra de una sola implantación, generando así menores pérdidas ocasionadas por tunelaje, esto es corroborado al estar mejor definidos los modos en forma experimental en el Metricon de una guía respecto a la otra. Al tener ambas muestras la misma dosis se tiene la misma cantidad de modos, pero la diferencia en la forma



Figura 5.8: Comparación de los perfiles de índice y modos **TE** del índice extraordinario de la muestra 4 (línea continua, cuadros) y muestra 5 (línea punteada, triángulos).

de implantar provoca una variación en la pendiente de los modos encontrados, lo cual genera un cambio en la profundidad de la guía, corroborando así lo visto en la microfotografía.

5.4. Perfil de Modos TE para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con C^{2+}

Para hacer las implantaciones de estas muestras se tomó como referencia [12] en donde para implantaciones con dosis de $4 \times 10^{15} C^{2+}/cm^2$ con una energía de 7.0 MeV, se tenía una amorfización del material así como convergencia de los índices debido a la pérdida de la birrefringencia, por lo que se hicieron implantaciones con un orden de magnitud menor. En esta sección se analizarán los cambios que se encontraron haciendo implantaciones con menores dosis que las reportadas en [12].

5.4.1. Muestra 6

De acuerdo a los cálculos del TRIM, el daño causado por la implantación de Carbono con una energía de 7.0 MeV se localiza aproximadamente a 4.8 μm de la superficie. En la tabla



 $5.5~{\rm se}$ muestran los modos obtenidos para esta muestra.

Figura 5.9: Perfil de los índices ordinario (línea continua) y extraordinario (línea punteada) y modos ordinarios (cuadrados) y extraordinarios (triángulos) para la polarización **TE** de la muestra 6.

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	TE	\mathbf{TE}
0	2.0933	2.0932
1	2.0882	2.0885
2	2.0790	2.0805
3	2.0679	2.0699
4	2.0525	2.0563
5	2.0328	2.0393
6	2.0118	2.0198
7	1.9926	1.9983

Tabla 5.5: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 6

La reconstrucción del perfil del índice de refracción de la muestra 6 se observa en la figura 5.9 en donde se hace una comparación del índice ordinario y extraordinario para modos **TE**. El

incremento del índice ordinario es alrededor del 5 % y un decremento en el índice extraordinario de 5.3 % respecto al índice del sustrato, teniendo una barrera localizada a una profundidad alrededor de 4.4 μm .

5.4.2. Muestra 7

En la figura 5.10 se muestra el perfil de índice ordinario y extraordinario, donde se observa que existe un aumento en el índice de aproximadamente 5.3% y una altura de la barrera de ~0.8%, ambos medidos respecto al sustrato con una profundidad aproximada de 4.7 μm . Este perfil fue obtenido de acuerdo a los modos obtenidos (ver Tabla 5.6). Estos resultados, donde los modos ordinarios y extraordinarios son muy similares, concuerdan con los resultados que se han obtenido para dosis mayores en la implantación de Carbono en $Nd : YVO_4$ [12]. Así también se reporta un comportamiento similar con implantaciones de Si en $Nd : YVO_4$ [56] y en guías de onda en $LiNbO_3$, el cual también es un cristal birrefringente [28].



Figura 5.10: Perfil del índice ordinario (línea continua) e índice extraordinario (línea punteada) y modos ordinarios (cuadrados) y extraordinarios (triángulos) para la polarización **TE** de la muestra 7.

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	\mathbf{TE}	\mathbf{TE}
0	2.095	2.0947
1	2.0904	2.0897
2	2.0825	2.0810
3	2.0719	2.0695
4	2.0582	2.0543
5	2.0412	2.0358
6	2.0220	2.0132
7	2.0003	1.9871

Tabla 5.6: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 7.

5.4.3. Comparación con Diferentes Dosis de Implantación de C^{2+}

Para dosis mayores se ha reportado mayor número de modos [12] teniendo que la altura de la barrera y la profundidad del daño es mayor. En todos los casos existe una convergencia entre el índice ordinario y extraordinario, indicando la presencia de daño en la estructura cristalina. En la figura 5.11 se comparan los perfiles del índice ordinario para las diferentes muestras implantadas con carbono a incidencia normal con una energía de 7 MeV (se incluyen resultados de [12]), aquí se puede observar que entre mayor es la dosis de la muestra, la profundidad del daño generado es mayor, así como la altura de la barrera y el índice en la región de la guía. Esto se debe al aumento de número de modos y a que la inclinación de la pendiente formada por los modos es mayor cuando se aumenta la dosis.

5.4.4. Análisis de la Modificación del Perfil por Efectos de Recocidos

Al analizar los modos obtenidos experimentalmente de la muestra 7, se realizaron recocidos a diferentes temperaturas principalmente para disminuir las pérdidas por transmisión; la temperatura se eligió de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis del coeficiente de absorción (Capítulo 7). Los modos se midieron después de un recocido de 9 horas a 350°C en el horno *Thermolyne 47900*, la tabla 5.7 muestra los datos de los modos ordinarios y extraordinarios. Se observa una disminución de modos con respecto a la tabla 5.6 de 8 modos confinados a 5 en lo que respecta al índice ordinario, mientras que para el extraordinario se



Figura 5.11: Comparación de los perfiles de índice ordinario de $Nd : YVO_4$ con iones de C^{2+} a diferentes dosis de implantación.

tiene una disminución de 4 modos.

Tabla 5.7: Modos Ordinarios y Extraordinarios para la Muestra 7 después de un Recocido de 9 horas a 350°C.

Índice	Ordinario	Extraordinario
No. Modo (m)	\mathbf{TE}	\mathbf{TE}
0	2.005	2.2137
1	1.9990	2.2117
2	1.9940	2.2080
3	1.9880	2.204
4	1.9783	
5	1.9665	

La figura 5.12 muestra el perfil del índice ordinario donde el aumento en el índice es aproximadamente de 3.5% y una altura de la barrera de 1.1% medidos respecto al sustrato, teniendo un total de 5 modos confinados, al menos 3 de ellos por tener un índice mayor que el del sustrato no tienen pérdidas ocasionadas por el fenómeno de tunelaje respecto a los demás.

Para el índice extraordinario se tiene un aumento del índice de 0.12% y una altura de la barrera de 0.37% respecto al sustrato (ver figura 5.13) donde el primer modo no tiene pérdidas por el tunelaje. De ambas imágenes se observa que no existe una convergencia en los índices tal como sucede para muestras implantadas con iones ligeros (protones y helio reportados en este trabajo de tesis).



Figura 5.12: Perfil del índice ordinario y modos para la polarización TE de la muestra 7 después de un recocido de 9 horas a 350° C.

Al hacer el análisis de pérdidas de propagación (sección 6.8) se decidió seguir haciendo recocidos, hasta llegar a un tiempo total de recocido de 26 horas a 350°C en donde sólo se encuentra un modo de propagación con un índice de refracción TE ordinario de **1.9673**; en lo que respecta al índice extraordinario no se pudo encontrar ningún modo de propagación.

5.4.5. Conclusiones

La implantación de iones pesados para la generación de guías de onda se ha analizado con gran interés pues usualmente requiere de menor dosis que los iones ligeros como es el caso del hidrógeno y helio [12,28,55,57,63-66] para producir una disminución del índice de refracción y así generar la barrera óptica en lo que se refiere al índice extraordinario. El índice ordinario sufre un aumento, teniendo mayor cantidad de modos que no están confinados dentro de la barrera los cuales no tienen pérdidas por tunelaje.



Figura 5.13: Perfil del índice extraordinario y modos para la polarización TE de la muestra 7 después de un recocido de 9 horas a 350°C.

Se examinaron muestras con menor dosis de C^{2+} en $Nd : YVO_4$ respecto a [12], encontrando que existe aún una convergencia en los índices de refracción, con un aumento para el índice ordinario y una disminución en el índice extraordinario. La convergencia de los índices se debe a una posible amorfización perdiendo así la cristalinidad original del sustrato en la región de la guía.

Se realizaron recocidos en la muestra 7 para eliminar las pérdidas ocasionadas por centros de color generados durante la fabricación de la guía, pero esto también ocasiona una pérdida de la dosis de implantación, reduciendo así el número de modos y eliminando la convergencia de índices al estar regresando a la estructura inicial del $Nd : YVO_4$, hasta llegar al caso de que después de 26 horas a 350°C sólo se tiene un modo ordinario.

5.5. Conclusiones

La fabricación de guías con diferencias mínimas de energía generan barreras anchas las cuales disminuyen la pérdida por tunelaje. Así también la generación de dos barreras da una propagación en dos guías y debido a que se utilizaron protones se tiene una muy buena profundidad con muy pocos modos. La principal razón en generar dos guías adyacentes es que existe un mejor confinamiento en la guía profunda pues ésta se encuentra rodeada por índices muy similares (que es la variación del índice ocasionado por la implantación), disminuyendo pérdidas por esparcimiento.

En lo que respecta a las muestras 2 y 3 ambas tienen la misma dosis, sólo se varió la energía, generando una mayor profundidad en la guía lo cual involucra mayor número de modos en la muestra 2 respecto a la muestra 3.

Las guías generadas con helio dan barreras muy similares debido a que tienen la misma dosis de implantación, la diferencia entre ellas es que la muestra 4 tiene múltiples implantaciones en donde se varió la energía de forma mínima, lo cual genera una barrera ancha y teniendo así menos pérdidas por tunelaje respecto a la muestra 5.

Para la implantación de iones pesados de C^{2+} en Nd : YVO_4 , el índice de refracción aumenta para el caso del índice ordinario, lo cual también es reportado en [12, 60]; mientras que el índice extraordinario disminuye en la guía respecto al valor del sustrato. El valor del índice aumenta para los modos ordinarios entre más sea la dosis. Al realizar recocidos se reduce la cantidad de modos en la muestra y la convergencia de índices, debido a que se disminuye la dosis de iones implantados dentro del cristal.

Capítulo 6

Espectroscopía

En este capítulo se analizan los espectros de emisión de los diferentes cristales, también se muestra el campo cercano obtenido para la muestra que tiene una doble guía. En lo que respecta a las guías implantadas con carbono se presenta el análisis de espectroscopía Raman y emisión láser para la guía de canal.

6.1. Análisis del Espectro

Durante la formación de guías por implantación iónica se forman centros de color los cuales fueron reducidos por un tratamiento térmico en el horno Thermolyne 47900. Posteriormente, se realizó el análisis espectroscópico utilizando un diodo láser (Spectral Diode Labs modelo SDL-2432-H1) operando a ~812 nm o un láser de Ti:Zafiro (Coherent 899 Ring Laser) a \sim 808.5 nm a una intensidad de 500 mW para excitar el cristal (tanto la guía de onda como el sustrato) y para la obtención de los espectros de emisión se usó un espectrómetro ANDO AQ-6312B. El montaje utilizado fue el acoplamiento de canto [59], en el cual se utiliza a la entrada un objetivo de microscopio (40x ó 20x) para acoplar la luz a la guía de onda y a la salida para desacoplar la señal de la luz otro objetivo de microscopio (20x ó 10x). La luz que incide sobre el primer objetivo está polarizada (ver figura 6.1). Inicialmente se tiene una pantalla para ver la imagen, los objetivos de microscopio tienen movimiento en la dirección "x" y "z" para enfocar en los cantos de la muestra. La muestra está montada horizontalmente en un mesa ajustable con movimientos en "y" y "z" que ayudan a ver diferentes partes de la guía. Con este montaje se obtiene un juego de franjas horizontales, cuando se enfoca a la guía se obtiene una línea más intensa que las obtenidas en el patrón de interferencia al enfocar la superficie o el sustrato. Una vez obtenida la línea de la guía de onda la pantalla se reemplaza por el analizador de espectros.



Figura 6.1: Esquema del montaje experimental para la obtención del espectro de emisión.

6.2. Espectro de emisión del Nd^{3+} en los Ejes Principales del YVO_4

El Ortovanadato de Itrio es un material birrefringente (se pueden ver sus características principales en la tabla 1.1). En esta sección se analizará el espectro de emisión de los principales picos de emisión del Nd en los dos ejes principales del YVO_4 , eje "b" y "c".

6.2.1. Espectro de Emisión en los Ejes "b" y "c"

Al excitar el Nd^{3+} desde el nivel ${}^{4}I_{9/2}$ al ${}^{2}H_{9/2}$: ${}^{4}F_{5/2}$ (~808 nm), el ión decae en forma no radiativa al nivel ${}^{4}F_{3/2}$. Desde este nivel el decaimiento es principalmente radiativo. El Nd^{3+} tiene tres picos principales de emisión, uno alrededor de 0.9 μm que corresponde a la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$, 1.06 μm que es la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$, y 1.3 μm que corresponde a la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{13/2}$ (ver figura 2.2).

La figura 6.2 muestra el espectro de emisión de la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$, en línea continua sobre el eje "b" y con línea punteada el espectro sobre el eje "c", donde se encuentra un pequeño ensanchamiento del pico para el caso del eje "c". Debido a la poca señal de emisión se tiene un espectro sólo de 20 nm pero da una idea completa con el espectro del eje "b" del cual sí se tiene el espectro de 45 nm. Cabe hacer mención que ambas mediciones tienen las mismas características en la medición del espectro, tanto en resolución del espectro e intensidad de emisión del láser de bombeo de 379 mW.



Figura 6.2: Comparación de los espectros de emisión principal para la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$ del Nd en el eje "c" (línea continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO_{4} .

El espectro de emisión del principal pico se puede observar en la figura 6.3, aquí sí se encuentra una gran diferencia del espectro sobre el eje "b" (línea continua) y el eje "c" (línea punteada). Para el eje "c" se tiene que la emisión principal se divide en 3 picos; 1062.8, 1064.8 y 1066.7 nm en donde al normalizar se tiene que el pico más intenso es este último, sin embargo para el eje "b" sólo se tiene un pico principal en 1064.5 nm existiendo un pico secundario poco intenso en 1066.7 nm. Ahora bien, los picos secundarios son más intensos; el pico que está alrededor de 1071.7 nm en el eje "c", para el eje "b" se encuentra en 1073.2 nm. Por último en el caso del desdoblamiento alrededor de 1086 nm, se encuentra que mientras que para el eje "b" sólo se encuentran dos picos más intensos en 1083.9, 1085.5 y 1087.2 nm, para el eje "c" sólo se encuentran dos picos más intensos en 1083.3 y 1087.3 nm respecto al eje "b".

Respecto al espectro de emisión debido a la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{13/2}$, se tiene que para el eje "b" (línea continua) el pico principal está en 1342 nm con un pico pequeño al final de éste en 1345 nm; mientras que para el eje "c" el pico principal de esta transición está en el mismo lugar que para el eje "b" pero se observa un pico pequeño al inicio del pico principal en ~1339.6 nm y otro que es equivalente al del eje "b" sólo que éste es más intenso, al final del espectro del pico principal.



Figura 6.3: Comparación de los espectros de emisión principal para la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$ del Nd en el eje "c" (línea continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO_{4} .



Figura 6.4: Comparación de los espectros de emisión principal del Nd en el eje "c" (línea continua) y el eje "b" (línea punteada) del YVO_4 para la transición ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$.

6.2.2. Conclusiones

En los espectros de emisión del Nd: YVO_4 sobre los dos ejes principales se encuentran grandes diferencias esencialmente en el pico principal de emisión que corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$, en donde hay un ensanchamiento y corrimiento en el pico con mayor intensidad, sin dejar de mencionar que en las otras dos transiciones también existen diferencias manteniendo las mismas características en la toma de mediciones. Con este resultado, se debe tener cuidado al comparar los espectros de emisión entre la guía y el sustrato dependiendo del eje de transmisión.

6.3. Espectro de Emisión para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con Protones

Para iniciar el análisis espectroscópico, es necesario corroborar las líneas de absorción del Nd: YVO_4 ; la figura 6.5 muestra el espectro de absorción de este material. Para obtener dicha curva se necesita una lámpara espectral para tener el barrido en todo el espectro de luz. El espectro de absorción indica que el Nd: YVO_4 tiene un pico principal alrededor de 808 nm en el rango 720-840 nm existiendo otros picos de absorción menos intensos en 751 nm entre otros. Es por eso que se ocupó la longitud de onda de 808 nm para excitar las muestras, además de que este pico corresponde al estado ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ que da la emisión de fluorescencia del neodimio (sección 2.4).

6.3.1. Muestra 1

Campo Cercano

Para la evaluación de la guía profunda se analizó el campo cercano usando el método de acoplamiento por el canto, la luz de un láser de He-Ne (633 nm) se acopló a la guía mediante una fibra óptica, la mancha de luz a la salida de la guía fue enfocada por un objetivo de microscopio (20x) sobre una cámara CCD (figura 6.6).

En la figura 6.7 se muestra el campo cercano de la doble guía en diferentes posiciones de acoplamiento, donde se puede observar que la intensidad depende de la posición de la fibra de acoplamiento en la guía de onda. En la figura 6.7(a) la mayoría de luz se acopla en la guía superficial, en (6.7(b)) la misma cantidad de luz es acoplada en ambas guías, y por último en la imagen (6.7(c)) la luz se acopló en un porcentaje mayor en la guía profunda. Cabe



Figura 6.5: Espectro de absorción para el $Nd: YVO_4$, en donde se tiene que el principal pico de absorción está alrededor de 808 nm.



Figura 6.6: Esquema del montaje experimental para la obtención del campo cercano.

hacer notar que la intensidad es mayor en este caso que en 6.7 (a) y (b), porque en la guía profunda el cambio de índice en las interfases¹ es menor que en la guía superficial². Por otro lado, las pérdidas por esparcimiento son significativas en la guía superficial a través de la interfase superficie-aire. Los otras picos que se muestran en la figura 6.7 representan la franjas de interferencia obtenidas por el acoplamiento de canto.

 $^{^1\}mathrm{De}$ un lado sustrato-guía profunda y del otro guía profunda-guía superficial.

 $^{^2\}mathrm{Cuyas}$ interfases son guía profunda-guía superficial y guía superficial-aire.

CAPÍTULO 6. ESPECTROSCOPÍA



Figura 6.7: Campo cercano de la muestra 1.

Espectro de Emisión

El análisis del espectro de emisión en el pico principal (1064 nm) para la muestra 1 implantada con energías de 0.80,0.75 y 0.40 MeV con dosis de 5,2 y 2 ×10¹⁵iones/ cm^2 respectivamente, se muestra en la figura 6.8, la emisión del sustrato en línea continua y la emisión de la guía línea punteada. La figura 6.9 muestra la emisión alrededor de 1342 nm en un rango de 1320 a 1365 nm para el espectro de emisión del sustrato (línea continua) y el de la guía (línea punteada), en este caso debido a la baja señal que se tiene de la guía se decidió tomar sólo el espectro del pico (20 nm), por lo que el rango del espectro es sólo de 1130 a 1355 nm, pero aún así se puede hacer la comparación con el espectro del volumen³ el cual es más amplio para así tener una mejor comparación del ancho de los picos con la figura 6.8.

De acuerdo a las figuras 6.8 y 6.9 se tiene que los espectros entre el sustrato y la guía son los mismos, lo cual indica que no existe variación en el espectro de emisión debido a la implantación, conservando sus propiedades espectroscópicas. Suponemos que la guía acoplada es la profunda pues se optimizó la señal para tomar la medición, y como se ha venido mencionando, es la guía más eficiente.

6.3.2. Muestra 2

En la figura 6.10 se observa el espectro de emisión para la muestra con doble implantación de protones a energías de 1.05 y 1.0 MeV a incidencia normal con una dosis de 1.0×10^{16} iones/ cm^2 en cada implantación. El espectro es de la emisión principal del $Nd : YVO_4$ (en un

 $^{^3\}mathrm{Se}$ denotará como volumen al "material en volumen".



Figura 6.8: Espectros de emisión del Nd : YVO_4 implantado con Protones a energías de 0.80,0.75 y 0.40 MeV con dosis de 5,2 y 2 ×10¹⁵iones/ cm^2 respectivamente en el rango de 1049 a 1099 nm.





rango de 1050-1100 nm), el sustrato con línea continua y la guía con línea punteada, en donde no existe diferencia de un espectro a otro. El eje de transmisión es "b".



Figura 6.10: Espectros de emisión de la muestra 2 en el rango de 1050-1100 nm.

6.3.3. Muestra 3

El espectro de emisión sobre el eje "b" de la transición ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$ de la guía (línea punteada) y el espectro de emisión del sustrato (línea continua) de la muestra implantada a incidencia normal con protones con energías de 0.675 y 0.6 MeV se observan en la figura 6.11, en donde no existe cambio entre ellos.

6.3.4. Conclusiones

Los espectros de las diferentes emisiones del Nd en las guías de onda fabricadas mediante implantación iónica de protones es la misma con respecto al sustrato, conservando su ancho medio y sus picos principales. Esto es muy importante pues se conservan sus propiedades ópticas como es tiempo de vida media y los espectros de absorción y fluorescencia.

Así también para el cristal con doble guía se analizó el campo cercano, viendo cómo se transmite la energía en cada una de las guías tanto en la profunda como en la superficial. Se



Figura 6.11: Espectros de emisión de la muestra 3 en el rango de 1050-1100 nm.

encontró una mejor transmisión en la guía profunda, debido a que los índices que la rodean son muy similares, teniendo así menores pérdidas.

6.4. Espectro de emisión para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con Helio

6.4.1. Muestras 4 y 5

Debido al tamaño y al daño en el canto de las muestras causado en la implantación no se logró acoplar la luz para la muestra 5, sólo para la muestra 4. La figura 6.12 muestra el espectro de emisión para la muestra implantada con Helio a energías de 1.75, 1.60 y 1.5 MeV con un ángulo de 8° a una profundidad aproximada de 3.8 μm en el rango de 1030-1120 nm. Cabe hacer mención que en este caso la transmisión es sobre el eje "c", debido a que en un mismo cristal se implantaron las guías 4 y 5, pero al realizar la implantación el eje fue rotado dejando como eje de transmisión al eje "c". Tomando esta consideración, el espectro de emisión se ve más ancho respecto a los espectros de emisión observados en las muestras implantadas con protones. Así también debido a la baja señal de emisión, la resolución ocupada es de 2

nm en ambos espectros⁴.



Figura 6.12: Espectros de emisión de la muestra 4 en el rango de 1030-1120 nm.

La figura 6.13 muestra el espectro de emisión en el rango de 1300-1390 nm de la guía 4. Comparando con la figura 6.9^5 se ensancha el pico principal, debido a que se está transmitiendo en otro eje del cristal, así como a la resolución de la medición.

Las principales causas para que exista un cambio en los espectros de emisión se relacionan con el ión y dosis de implantación con la que se genera la guía de onda, se puede concluir de acuerdo a lo obtenido en los espectros para la guía 4 que el espectro de emisión de la guía 5 sería igual al del sustrato, pues ambas guías se generaron con el mismo ión y dosis de implantación.

6.4.2. Conclusiones

Los espectros de emisión en la guía medidos bajo las mismas condiciones que los del sustrato (mismo eje de transmisión y resolución) conservan las mismas características espectroscópicas, es decir el mismo ancho medio y no existe corrimiento en los picos principales, indicando que no existe cambio espectroscópico debido a la implantación.

 $^{^4 {\}rm Tanto}$ del sustrato como el de la guía

⁵Espectro de emisión de la muestra 1 con el eje de transmisión "c".



Figura 6.13: Espectros de emisión de la muestra 4 en el rango de 1300-1390 nm.

6.5. Espectro de emisión para Cristales de Nd : YVO_4 Implantados con C^{2+}

6.5.1. Muestras 6 y 7

Para tomar el espectro de emisión de estas muestras debido a las pérdidas que se produjeron por haber implantado un ión pesado, se recurrió a dos recocidos para eliminar los centros de color con una atmósfera abierta a 250°C de 20 minutos cada uno. Después del primer recocido se trató de obtener el espectro de emisión pero debido a la absorción producida por los centros de color se decidió realizar el otro recocido.

El espectro de emisión para la muestra implantada con iones de Carbono con dosis de 5×10^{14} iones/ cm^2 en el rango de 1050-1100 nm se observa en la figura 6.14 y para el rango 1320-1370 nm en la figura 6.15. De ambas figuras se observa que no hay variación del espectro de emisión en el pico principal y sólo una pequeña disminución en el pico que emerge casi al final del pico principal tanto en 1064 nm como en 1342 nm.

En lo que respecta a la muestra 7, debido a la implantación se generó un daño en los cantos, por lo que se pulió la muestra para lograr acoplamiento en la guía y así poder obtener el espectro de emisión en esta muestra. La figura 6.16 muestra la comparación de los espectros



Figura 6.14: Espectros de emisión de la muestra 6 en el rango de 1050 a 1100 nm.



Figura 6.15: Espectros de emisión de la muestra 6 en el rango de 1320-1370 nm.

de emisión en el rango 1050-1100 nm de la guía de canal y el sustrato después de un recocido de 40 min a $350^{\circ}C$, donde se encuentra el mismo ancho medio del pico principal a 1064.5 nm.



Figura 6.16: Espectros de emisión de la muestra 7 en el rango de 1050 a 1100 nm.

6.5.2. Conclusiones

Para este tipo de muestras debido a que se implantan iones pesados es necesario hacer recocidos, para las muestras 6 y 7 se realizaron recocidos con un tiempo total de 40 minutos con una atmósfera abierta a 250°C. Se decidió no hacer más recocidos pues con los ya realizados se tenía emisión sobre la guía, y al intentar hacer más recocidos se corre el riesgo de eliminar la dosis de implantación y por lo tanto la guía.

Una vez tomado el espectro de emisión en dos de las principales líneas de emisión, se encontró que para implantaciones de carbono con dosis del orden de 10^{14} el espectro de emisión se conserva.

6.6. Espectroscopía Raman en Muestras Implantadas con Carbono

La espectroscopía Raman es una técnica útil que proporciona información muy valiosa sobre propiedades estructurales y electrónicas de materiales.

6.6.1. Efecto Raman

La espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. Como la luz infrarroja (IR) tiene asociada una menor energía comparada con la luz visible, la espectroscopía de absorción está generalmente asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales en moléculas, sin que se produzcan transiciones electrónicas (la figura 6.17 esquematiza la excitación Raman). De tal manera que los espectros se originan a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico básico y son observados como espectros de absorción. Desde un punto de vista cuántico, una vibración es activa si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.



Figura 6.17: El espectro de absorción se debe a que la molécula alcanza una energía vibracional más alta. No hay transición electrónica. La absorción se puede expresar por ella misma (arriba) o por transmisión (abajo).

Dispersión

Existen dos tipos básicos de dispersión. La dispersión **Elástica**, la cual tiene la misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh. Y la dispersión **Inelástica** dentro de la cual existen dos tipos:

 Cuando tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) el efecto se llama dispersión Raman Stokes [67]. • Cuando la frecuencia es más alta que la luz incidente (longitud de onda más corta) el efecto se llama dispersión Raman anti-Stokes [67].

La figura 6.18 esquematiza los tipos de dispersión observados al excitar una muestra, la dispersión Raman es importante para estudiar los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas.



Figura 6.18: Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones de las moléculas involucradas. La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1. El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2. La posición de observación, la intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3. La frecuencia e intensidad de la luz incidente.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (figura 6.19) [68]. La luz dispersada pierde energía equivalente a la dada por las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes), si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del

estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.



Figura 6.19: Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótense los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.

Para que una molécula presente el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica, como se muestra en la figura 6.20. La nube electrónica alrededor de la molécula de CO_2 se alarga o encoge, alternativamente, en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética.



Figura 6.20: Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica.

Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente 10^{-6} de la intensidad de la línea Rayleigh) [68]. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original.

6.6.2. Parte Experimental

Las muestras implantadas con carbono sufrieron una coloración verde, aún para bajas dosis, este ión es considerado pesado por lo que se pueden generar cambios dentro del cristal debido al frenado nuclear [16] o formación de enlaces de carbono. Para confirmar si existen enlaces entre átomos de Carbono formando algún tipo de aglomerado y generando moléculas dentro del material o en su caso algún tipo de enlace periódico dentro de la estructura cristalina del Nd : YVO_4 , se estudió el espectro Raman de las muestras 6 y 7, con dosis de 5 y 8×10^{14} iones/ cm^2 respectivamente y 2×10^{15} iones/ cm^2 la cual está reportada en [69]. Los espectros fueron obtenidos mediante un sistema Raman que utiliza un láser He-Ne (632.8 nm) con 10 mW de potencia, el cual se hace incidir sobre la muestra utilizando un objetivo de microscopio de 50x con una apertura numérica de 0.75, con este objetivo el haz láser tiene un diámetro alrededor de 2 μm , el espectro Raman se adquiere a través de un monocromador (Jobin Yvon, HR 460) que cuenta con una cámara CCD.

El análisis consistió en medir el espectro Raman de una muestra $Nd : YVO_4$ sin ningún tipo de implantación y después de las muestras implantadas a diferentes dosis, evaluando a una profundidad en donde las imágenes de microscopía óptica indicaban que existía el daño físico, así también en la superficie de cada muestra, de esta forma se trató de abarcar toda la guía (respecto a su profundidad).

De acuerdo a [70-72], los picos principales debido a enlaces Carbono-Carbono por espectroscopía Raman se presentan alrededor de 1500 y 1360 cm^{-1} en el diamante (carbono cristalino) y en un medio orgánico [73] se han encontrado enlaces C-C en 621, 643, 920, 935, 1123, 1155 cm^{-1} y los enlaces C=C en 1603, 1626 cm^{-1} , los valores de estos picos no dependen de la matriz en donde se encuentren los enlaces; en dado caso existiría sólo un corrimiento de los picos unos cuantos cm^{-1} , tomando lo anterior como referencia se buscaron los enlaces dentro del $Nd : YVO_4$.

La figura 6.21 muestra el espectro Raman del Neodimio en YVO_4 en diferentes rangos, 6.21(a) muestra el espectro en el rango 100-600 cm^{-1} , (b) de 300-1300 cm^{-1} , y (c) de 1250-2000 cm^{-1} . En la figura 6.21 (a) y (c) pareciese que la señal es más intensa que en (b), esto es debido a que se aumentó la intensidad del láser ya que la señal es muy baja, y es importante



Figura 6.21: Espectro Raman del $Nd: YVO_4$

tener bien definido el espectro en estos rangos pues se tienen reportados enlaces de Carbono [70-73].

La figura 6.22 muestra los espectros Raman en los diferentes rangos estudiados de las muestras implantadas a una profundidad de 4 μm . Se buscaron enlaces de Carbono-Carbono de acuerdo a la microfotografía en donde se encuentra el daño físico ocasionado por la implantación de C^{2+} , aproximadamente a 4.8 μm de profundidad desde la superficie del cristal. La figura 6.22 (a) muestra el espectro Raman en el rango de 100-600 cm^{-1} , en línea continua el espectro de la muestra con mayor dosis $(2.0 \times 10^{15} \text{ iones}/cm^2)$ y con línea punteada roja la muestra 7, mientras que la línea azul punteada muestra el espectro Raman para la muestra 6, donde comparando con la figura 6.21(a) se encuentra que es el mismo espectro del neodimio, la variación en las intensidades es debido a que de acuerdo a la señal recibida de cada muestra, se aumentó o se disminuyó la intensidad del láser, pero se está conservando la posición y cantidad de picos observados en el espectro del $Nd : YVO_4$ sin implantar. Lo mismo sucede para la figura 6.22 (b) en donde se analiza el rango de 200-1300 cm^{-1} y en la figura 6.22 (c) el rango de 1200-2000 cm^{-1} , en donde de acuerdo a [70-73] se podrían encontrar líneas de emisión Raman del Carbono, pero no se encontraron por lo que básicamente se conservó el espectro obtenido (figura 6.21) del $Nd : YVO_4$.

También se analizó la superficie de la muestra para ver si se encontraba algún tipo de enlace Carbono-Carbono, cuyas gráficas se muestran en la figura 6.23; en línea continua el espectro de la muestra con mayor dosis $(2.0 \times 10^{15} \text{ iones}/cm^2)$ y con línea punteada roja la muestra 7, mientras que la línea azul punteada muestra el espectro Raman para la muestra 6 en los diferentes rangos de análisis, en donde se observa que no existe ningún tipo de picos



Figura 6.22: Comparación del espectro Raman en el rango 100-600 cm^{-1} (a), 200-1300 cm^{-1} (b) y 1200-2000 cm^{-1} (c) del Nd : YVO_4 implantado con Carbono a diferentes dosis, línea continua negra 2.0×10^{15} iones/ cm^2 , línea punteada roja 8.0×10^{14} iones/ cm^2 y línea punteada azul 5.0×10^{14} iones/ cm^2 .

reportados en [70-73].



Figura 6.23: Análisis del espectro Raman del $Nd : YVO_4$ implantado con Carbono a diferentes dosis sobre la superficie de las muestras, línea continua negra 2.0×10^{15} iones/ cm^2 , línea punteada roja 8.0×10^{14} iones/ cm^2 y línea punteada azul 5.0×10^{14} iones/ cm^2 en los rangos (a) 100-600, (b) 200-1300 y (c) 1200-2000 cm^{-1} .

6.6.3. Conclusiones

De acuerdo a los picos Raman reportados en [70-73] para enlaces C - C y C = C, no se encontró ningún pico que indique que exista algún aglomerado de carbono dentro del cristal de $Nd : YVO_4$. Además comparando el espectro Raman de una muestra sin implantar (figura 6.21) con las muestras implantadas con iones de carbono en la superficie (figura 6.23) o a una profundidad aproximada de 4 μm (figura 6.22), no existe ningún cambio entre uno u otro espectro, con lo cual se puede inferir que no existe ninguna molécula de Carbono que con espectroscopía Raman se pueda definir, pero lo más importante es que el espectro Raman característico de este material se conserva para cada muestra.

6.7. Tiempos de Vida Media

En la figura 6.24 se presenta el esquema del montaje experimental utilizado para la medición de tiempo de vida media de acuerdo a la sección 2.4. Como láser de bombeo se utilizó un láser semiconductor (LDD-10) que emite a una longitud de onda de 811 nm, por medio de un troceador SR540 (Stanford Research System) el bombeo se hizo pulsado con la frecuencia necesaria para poder tener el tiempo suficiente para que los electrones excitados decayeran al estado base. A través de un monocromador (Spectra Pro 500i) se eligió la longitud de onda principal del $Nd : YVO_4$ (1064.5 nm) y a la salida del mismo se colocó un detector de germanio. Tanto el troceador como el detector se sincronizaron con un osciloscopio (LT344 Lecroy), los datos adquiridos por el osciloscopio se procesaron en la PC y por medio de un ajuste logarítmico se calculó el tiempo de vida media de fluorescencia de cada guía.

El tiempo de vida para el YVO_4 dopado al 1% de Nd es de 90 μs con una longitud de bombeo de 808 nm; en lo que respecta a la muestra 1 implantada con protones se encontró que la vida media de fluorescencia del neodimio es de 92 μs , para la muestra 4 implantada con helio la fluorescencia en la guía es de 93 μs , mientras que para la muestra 7 se tiene un tiempo de vida de 90 μs . En la tabla 6.1 se presenta el tiempo de decaimiento de cada una de las muestras a las que se les realizó la medición del tiempo de vida media de la fluorescencia, cabe hacer mención que todas tuvieron un decaimiento exponencial de primer orden.

Para medir el tiempo de vida de la muestra 6, se utilizó como láser de bombeo un Ti-zafiro bombeado con un láser de Argón (en el laboratorio de fotónica de la Universidad Autónoma de Madrid); el láser se sintonizó a 808 nm. Para detectar la emisión a 1064 nm se utilizó un Monocromador ARC SpectraPro 500-i con un detector de AsGaIn, encontrando un tiempo de vida media de 89 μs , mientras que para el sustrato de 91 μs . La figura 6.25 muestra el


Figura 6.24: Montaje experimental para la medición de tiempo de vida media.

valor de τ obtenido para la muestra 6 tanto en volumen como en guía, el eje "y" está en escala logarítmica para que se vea mejor la aproximación lineal de los datos experimentales los cuales están aproximados a una función lineal, lo que significa que el tiempo de vida tiene un decaimiento exponencial de primer orden.

Muestra	Ion	$\tau \ [\mu s]$
1	Protones	92
4	Helio	93
6	Carbono	89
7	Carbono	90

Tabla 6.1: Valor del Tiempo de Vida Media (τ)

6.7.1. Conclusiones

El valor de tiempo de decaimiento para cada muestra tiene una respuesta exponencial de primer grado, tal cual se esperaba, esto indica que no existe ningún otro fenómeno involucrado fuera del decaimiento de fluorescencia. La variación entre las guías y el volumen son mínimas,



Figura 6.25: Tiempo de vida media de fluorescencia para la muestra 6 implantada con Carbono comparada con la fluorescencia del volumen.

esto puede ser efecto de la longitud de onda de bombeo al tomar la medición con un diodo láser a 811 nm y lo reportado es para la longitud de onda de bombeo de 808 nm, por lo que se puede inferir que esta propiedad óptica dentro de las diferentes guías se mantiene respecto al sustrato. Cuando se utilizó como longitud de bombeo a 808 nm se encontró que la variación entre el tiempo de decaimiento del sustrato y el de la guía era mínima.

6.8. Pérdidas de Propagación

La medición de pérdidas de propagación en guías de onda es importante para ver la eficiencia en propagación que tienen y así optimizar su fabricación, a pesar de esto la técnica para la medición de las pérdidas en guías de onda es difícil y está sujeta a un error considerable; se debe tomar en cuenta que una vez que la luz está acoplada en ellas al propagarse sufrirá pérdidas de absorción, esparcimiento, radiación y efectos térmicos, entre otros. Por este motivo es importante tener una estimación de las pérdidas que ocurren dentro de las guías una vez que la luz ha sido acoplada.

Para una guía monomodal es fácil medir las pérdidas. Pero para una guía multimodal es



Figura 6.26: Montaje experimental para la medición de pérdidas de propagación en el Nd: YVO_4 . I_i , I_f son las intensidades de entrada y salida respectivamente, L_1 y L_2 representan los objetivos de microscopio, $a \neq b$ las caras del cristal en donde se estiman las pérdidas de Fresnel y las pérdidas de propagación (α).

necesario tomar un valor promedio sobre todos los modos, y la eficiencia de acoplamiento en la guía es un valor muy importante a considerar. Ocupando el acoplamiento de canto, es necesario considerar un haz Gaussiano y acoplar la cintura del haz al diámetro de la guía de onda, siendo este factor importante para la eficiencia de acoplamiento.

La estimación de las pérdidas de propagación en las guías se midió mediante el acoplamiento de canto según se muestra en la figura 6.26. Se midió la intensidad del haz de un láser He-Ne a 633 nm (I_i) antes de entrar al primer objetivo de microscopio (L_1) y al final de la rendija la intensidad de salida (I_f) a través de un medidor de potencia Ophir (Nova) modelo PD300 UV. Es necesario estimar las pérdidas de Fresnel de los objetivos T_1 y T_2 y de cada superficie del cristal (f_a, f_b) , esto es vital en nuestro caso ya que el índice de refracción del material es alto, como interesa la propagación en el eje "b", es decir el índice ordinario para el cálculo de pérdidas de Fresnel es $n_o = 1.9921$. Sumando todos estos efectos, las pérdidas de propagación pueden calcularse por el factor de transmisión α dado por:

$$I_f = I_i T_1 f_a \alpha c f_b T_2 \tag{6.1}$$

Donde c es la eficiencia de acoplamiento del haz de luz hacia la guía de onda; para tener un estimado de ésta se midió la imagen del spot del sustrato en una pantalla a una distancia de 12 cm. de L_2 y a esta misma distancia el tamaño del spot de la guía, realizando una relación entre áreas donde el valor obtenido es aproximadamente de 0.01 en promedio para las guías planas. Otro factor importante en la eficiencia de acoplamiento es tomar en cuenta que no tenemos guías monomodales y se debe considerar la eficiencia de acoplamiento a cada uno de los modos de propagación, pero por facilidad consideramos a este factor como 1 así como el resto de los parámetros que influyen en el factor de acoplamiento hacia la guía. Considerando que las pérdidas de Fresnel son las mismas para cada objetivo de microscopio es decir, $T_1 = T_2 = T$ y la reflexión de Fresnel en cada interfase entre aire y muestra son las mismas ($f_a = f_b = f$), entonces la ecuación (6.1) se reduce a:

$$I_f = 0.01 I_i T^2 f^2 \alpha (6.2)$$

De la ecuación anterior se encuentra [1]

$$Loss\left[\frac{dB}{cm}\right] = \frac{10}{x}\log_{10}\left(\frac{1}{\alpha}\right) \tag{6.3}$$

x es la longitud de la muestra en centímetros.

La tabla 6.2 muestra el valor del factor de pérdidas de propagación (α) y el valor de las pérdidas en unidades de dB/cm de acuerdo a las ecuaciones (6.2) y (6.3) respectivamente. Para la guía fabricada mediante implantación de C^{2+} el valor calculado para las pérdidas es de 26.5 dB/cm, mientras que para los casos de las guías generadas por He^+ , se tiene que la que tiene triple implantación (muestra 4) tiene menores pérdidas respecto a la que tiene una sola implantación (muestra 5) con 7.08 y 9.12 dB/cm respectivamente. La muestra que tiene menos pérdidas de propagación es la implantada con H^+ con 3.71 dB/cm en donde suponemos que transmitimos en la guía profunda, pues como ya se ha comentado, las mediciones tomadas para esta muestra se optimizan para lograr la mejor transmisión. Para la guía plana fabricada con carbono (muestra 6) se tiene que el valor es mucho más grande que para las otras muestras, esto atribuido a los centros de color generados durante la fabricación. De acuerdo a la tabla 6.2, la variación de las pérdidas entre la muestra 5 y 6 es muy grande a pesar de tener un α muy similar, esto es por el tamaño de las muestras; la muestra 6 es más pequeña que la muestra 5 y al utilizar la ecuación (6.3) en donde se tiene el inverso del tamaño de la muestra se incrementa el valor de las pérdidas.

De acuerdo a los resultados se espera que las pérdidas de las otras guías fabricadas con protones (guías 2 y 3) sean similares a las de la muestra 1, pues tienen el mismo orden de la dosis del ión.

Se decidió realizar un análisis de pérdidas de propagación a la muestra 7 haciendo recocidos a una temperatura de $350^{\circ}C$ a diferentes tiempos. Se eligió esta temperatura pues de acuerdo a los resultados (capítulo 7), se tienen reducciones considerables en el coeficiente de absorción. Los recocidos se realizaron a atmósfera abierta en un horno *Thermolyne 47900*.

		I I U
Muestra	α	Pérdidas $[dB/cm]$
1	0.52	3.71
4	0.44	7.08
5	0.34	9.12
6	0.31	26.50

Tabla 6.2: Valor del coeficiente de propagación y pérdidas.



Figura 6.27: Cambio en la microfotografía de acuerdo a los recocidos, (a) sin recocido, (b) después de 9 horas a 350 °C y (c) con 26 horas a 350 °C.

Inicialmente no se logró tener un buen acoplamiento de la guía para poder tomar la medición de pérdidas, por lo que se realizó un recocido por 3 horas después del cual la medición del coeficiente de absorción es de 35.82 siendo muy alto, pero ya se logró acoplar la luz dentro del canal. Después de esto se hicieron recocidos con duración de dos horas hasta llegar a 26 horas haciendo mediciones de propagación entre los recocidos, la tabla 6.3 indica los tiempos de recocido y la estimación del factor de pérdidas de propagación y las pérdidas en dB/cm. Como todos los canales tienen las mismas dimensiones, se tomó como dato la guía que de acuerdo con la microfotografía tenía una mejor calidad de fabricación tratando de tomar la medición siempre en la misma guía. Se redujeron considerablemente las pérdidas de propagación dentro de los canales, teniendo una muy buena propagación después de 26 horas, siendo ya comparable con α en las guías planas de protones o helio.

La figura 6.27 muestra la microfotografía tomada a la muestra 7 a diferentes tiempos de recocido en donde se nota que existe mayor transmisión en el canal entre mayor es el tiempo de recocido, en 6.27(a) es para cuando no se le había hecho ningún recocido a la muestra, mientras que en (b) es después de 9 horas de recocido y (c) con 26 horas de recocido, ambas a 350 °C con atmósfera abierta.

Tiempo [hr]	α	Pérdidas $[dB/cm]$
3	0.005	32.582
5	0.006	31.048
7	0.016	25.300
9	0.022	23.650
11	0.035	20.734
13	0.036	20.729
15	0.039	20.127
17	0.044	19.350
19	0.055	17.925
21	0.059	17.504
23	0.143	12.035
24	0.168	11.034
26	0.178	10.694

Tabla 6.3: Valor del coeficiente de propagación y pérdidas para la muestra 7 con recocidos a $350^{\circ}C$.

6.8.1. Conclusiones

Las pérdidas de propagación en guías de onda fabricadas con protones son menores en lo que respecta a las fabricadas con iones de carbono. Las pérdidas en una guía en donde se formó una barrera ancha son menores que para una guía con una barrera angosta teniendo las mismas características de ión y energía utilizadas para su fabricación (muestra 4 y 5 respectivamente).

Al realizar recocidos en la muestra 7, se redujeron los centros de color, de esta forma se eliminan pérdidas de propagación, tal como se presenta en la tabla 6.3.

6.9. Emisión Láser

La emisión láser en Nd : YVO_4 ha sido ampliamente estudiada en lo que se refiere a material en volumen, logrando emisiones en los 3 principales picos del Nd (0.9, 1.0 y 1.3 μm) [32, 39, 43, 74, 75].

La principal ventaja que tiene la emisión láser en guías de onda es que el haz es confinado

en una sección transversal pequeña del cristal, por lo que se obtiene una alta eficiencia y se necesita una baja potencia de bombeo respecto al material en volumen. Actualmente se tienen reportados láseres de guía de onda con implantación de protones, helio o carbono en diferentes materiales como Nd : YAG, Nd : YAP, $Nd : MgO : LiNbO_3$, Yb : YAG, entre otros [27,29,31,34,35]. En lo que respecta al Nd:YAG nuestro grupo de trabajo ha publicado artículos sobre emisión láser a 1064 nm con guías planas fabricadas con protones [35] y carbono [27] y guías de canal con H^+ [88], así también a 1.3 μ m en guías planas con protones [34]. En este trabajo de tesis presentamos los primeros resultados de emisión láser en guías de canal fabricadas por implantación de carbono en $Nd : YVO_4$. Cabe hacer mención que no se ha reportado emisión láser en guías de onda en cristales de YVO_4 .

Algunos parámetros útiles para caracterizar un láser son: divergencia del haz, potencia umbral, eficiencia de conversión, línea de emisión, ancho de banda, entre otros. Los datos que se presentan de la caracterización láser obtenida son: potencia umbral, eficiencia de conversión, pico de emisión y ancho de banda.

Del espectro de emisión láser se puede medir la longitud de onda a la cual se produce la oscilación láser (la cual ésta determinada por el medio activo) y el ancho de banda el cual es el ancho espectral de la línea de emisión.

La potencia umbral es la potencia mínima requerida para el inicio de la emisión láser. Esto ocurre cuando la ganancia es igual a las pérdidas totales de la cavidad del medio. La eficiencia de conversión ϕ es la cantidad de potencia de bombeo que es convertida a potencia de salida. Estos datos son obtenidos de la gráfica de la potencia de emisión láser vs. potencia de bombeo acoplada.

Las pruebas de emisión láser se realizaron en el Laboratorio de Fibras Ópticas del Centro de Investigaciones en Óptica, como láser de bombeo se utilizó un Ti:Zafiro bombeado con un láser de YAG doblado (532 nm), con rango de longitud de onda de 750 a 850 nm y una potencia a la salida de hasta 240 mW. El montaje utilizado fue acoplamiento de canto, utilizando en la entrada un objetivo de 20x y a la salida de 10x. La cavidad láser se formó pegando espejos con aceite de inmersión (n=1.51) sobre los cantos pulidos. El espejo a la entrada tiene una transmisión a 808 nm de 90.3 % y a 1064 nm de 0.75 %, a la salida un espejo con una transmisión a 808 nm de 82.4 % y a 1064 nm de 76.8 % (ver la figura 6.28). La emisión del bombeo así como la emisión de la guía angosta fueron medidas con un medidor de potencia Ophir (Nova) modelo PD300 UV con una cabeza de germanio. Los espectros de emisión se tomaron con un analizador de espectros (ANDO AQ-6312B) con una resolución de 0.2 nm.

El estudio de emisión láser se realizó en la muestra 7, que está implantada con carbono con

Espejo 808 nm: T = 90.3% 1064 nm T = 0.75% Láser Ti:Za Haz de bombeo Objetivo de microscopio

Figura 6.28: Montaje experimental para obtener oscilación láser.

una dosis de 8.0×10^{14} iones/ cm^2 y después de un recocido de 26 hrs a $350^{\circ}C$, esta muestra tiene conjuntos de canales de 20 μm de ancho con una profundidad aproximada de 4.6 μm . Durante la medición de modos sufrió un clivaje por lo que se pulió en el taller óptico del CIO teniendo unas dimensiones finales de $5.9 \times 4.3 \times 1 mm$.

La figura 6.29 muestra el espectro de emisión encontrado; en línea a guiones roja la emisión espontánea del canal, en línea continua el umbral de oscilación láser y por último en línea punteada el inicio de la emisión láser, en dicha figura se puede observar cómo de un ancho de banda de 1.1 nm en el umbral se reduce a $\Delta \lambda = 0.16 nm$.

El espectro de emisión láser se observa en la figura 6.30 y la curva de eficiencia en la figura 6.31, la longitud de onda de emisión es 1064.4 nm con un ancho de banda de ~0.16 nm con una resolución del equipo del 0.05 nm, teniendo un umbral de bombeo de 58.4 mW y una eficiencia máxima de conversión del 10 % con pendiente del 31.4 %. En la figura 6.32 se muestra una imagen del perfil de intensidad del haz láser de salida.

6.9.1. Conclusiones

Se logró emisión láser en varios canales de la muestra 7, encontrando una potencia umbral de 58.4 mW con una pendiente de la curva de alrededor del 31.4 % y una eficiencia máxima de conversión del ~10 %.



Figura 6.29: Espectro de emisión láser de un canal, mostrando la emisión espontánea (línea a guiones roja), el umbral de oscilación (línea continua) y emisión láser (línea punteada azul) a 1064.5 nm



Figura 6.30: Espectro de emisión láser a 1064.4nm



Figura 6.31: Curva de eficiencia para el laseo a 1064.4 nm de un guía de canal fabricada mediante implantación de Carbono





6.10. Conclusiones

El Nd: YVO_4 al ser un cristal uniaxial tiene dos ejes principales, el espectro de emisión de cada eje es diferente conservando los picos principales en lo que respecta a las transiciones de ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ (0.9 μm) y ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ (1.3 μm), mientras que para el pico principal de la

transición ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ existe un corrimiento de 0.3 nm así como un desdoblamiento en 1.0 $\mu m.$

Los espectros de emisión de cada muestra indican que al generar guías de onda con protones (H^+) , helio (He^+) y carbono (C^{2+}) , bajo las condiciones de implantación reportadas en esta tesis, no existe variación entre el sustrato y la guía de onda.

Para el caso de la guía profunda se puede observar que existen menos pérdidas que en otro tipo de guías, esto es observable en el campo cercano cómo se transmite la energía en cada una de las guías tanto la profunda como la superficial.

De acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman de las muestras implantadas con Carbono, éstas no presentan cambio en los espectros infiriendo que no existen moléculas de carbono que estén afectando el espectro.

Un vez disminuidas las pérdidas de propagación en la guía de canal, se logró tener emisión láser bajo un sistema estable con una eficiencia de 31.4% y una potencia umbral de 58.4~mW. En lo que respecta a las otras muestras, éstas cuentan con menores pérdidas de propagación, pero al ser planas requieren una potencia umbral un poco más alta estimando lograr emisión láser en ellas.

Capítulo 7

Reducción del Coeficiente de Absorción por Recocidos

La disminución de las pérdidas dentro de las guías es muy importante para lograr una buena emisión láser, por lo que en este capítulo se analizará el coeficiente de absorción en dependencia de la exposición de las muestras a altas temperaturas. El recocido se hizo a las muestras de carbono, pues son las que presentan pérdidas más grandes respecto a las implantadas con protones o helio. La medición del coeficiente de absorción se realizó en el eje "a" perpendicular a la guía implantada con carbono a una dosis de 5×10^{14} iones/ cm^2 . Existen estudios sobre recocidos teniendo diferente tipo de atmósferas para analizar la decoloración del YVO_4 [76], en donde se demuestra que la decoloración es independiente de la atmósfera, así también no existe influencia de los recocidos en las propiedades láser del $Nd : YVO_4$ [77]; en ambos casos se demuestra la gran importancia que tienen los recocidos dentro del YVO_4 aun cuando no se habla directamente de guías de onda.

7.1. Método Experimental

En el horno (*Pyrotherm*) aquí utilizado a atmósfera normal se realizaron diferentes recocidos sobre la muestra, con este horno se tiene un control en la rampa de la temperatura eliminando de esta forma que la muestra sufra choques térmicos.

Después de hacer cada recocido se tomó el espectro de absorción en un espectrofotómetro *Hitachi U2000.* La medición se hizo sobre el eje "a" (ver figura 7.1), cabe mencionar que de esta forma lo que se mide es la absorción debida a los iones de carbono, pero no hay una forma más

CAPÍTULO 7. REDUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN POR RECOCIDOS



Figura 7.1: Montaje experimental para la medición del espectro de absorción.

directa de medir la absorción ocasionada por la implantación, ya que en el espectrofotómetro no se puede enfocar la luz dentro de la guía, por lo que se analizó la luz que atraviesa por la muestra. Así también, entre más recocidos se hagan y se incremente la temperatura, lo que ocurre es que se dejan escapar los iones de Carbono, es decir que se disminuye la dosis, hasta llegar al extremo de sacar todos los iones y obtener el espectro de absorción de una muestra sin implantar. En el cristal se tenían guías planas en ambas caras con una implantación total de $5.01 \times 10^{14} C^{2+}/cm^2$ representado en la figura 7.1.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer [50] se realizó el análisis del coeficiente de absorción. Dicha ley explica el comportamiento de pérdidas a través de las intensidades, dada por:

$$I = I_0 \exp\left(-\alpha x\right) \tag{7.1}$$

donde I_0 es la intensidad inicial, I la intensidad después de pasar por el material en este caso el cristal, α es el coeficiente de absorción y x es la profundidad de la guía. Despejando α se tiene:

$$\alpha = \frac{2.303(\text{D.O.})}{x} \tag{7.2}$$

Donde (D.O.) es la densidad óptica y se define como log $\frac{I}{I_0}$, que es la medida obtenida del espectrofotómetro al medir la transmisión.



Figura 7.2: Espectro de absorción del $Nd: YVO_4$ sin ninguna implantación.

7.2. Resultados

Se analizó el espectro de absorción para el Nd : YVO_4 sin ninguna implantación (figura 7.2) y de acuerdo a esto se eligieron las longitudes de onda de 410 nm y 650 nm, ya que en estas longitudes de onda no existen picos de absorción, teniendo una buena referencia para la medición del coeficiente de absorción.

Al fabricar las guías de onda lo ideal es generar el menor daño posible en las propiedades del cristal (tanto físicas como ópticas), por lo que se inició haciendo la comparación del coeficiente de absorción de las muestras implantadas con una sin implantar, tratando de localizar corrimientos de los picos de absorción, lo cual indicaría algún tipo de enlace entre el ión y la red cristalina; así también medir el valor de los coeficientes de absorción. La figura 7.3 compara los espectros de absorción de la muestra implantada con protones con una dosis de 2.0×10^{16} iones/ cm^2 (muestra 2), la muestra 4 implantada con iones de helio con dosis de 1.5×10^{16} iones/ cm^2 y la de carbono después de un recocido de 40 minutos a 250°C con dosis de 5×10^{14} iones/ cm^2 (muestra 6) contra el espectro de absorción de una muestra sin implantar , en donde se observa que los iones de carbono generan un mayor cambio en el espectro de absorción. Esto es corroborado en la tabla 7.1 donde se dan los valores del coeficiente de absorción a 410 nm para la muestra implantada con C^{2+} es muy grande debido a los centros



Figura 7.3: Comparación del espectro de absorción entre $Nd : YVO_4$ sin ninguna implantación e implantadas con H^+ , He^+ y C^{2+} .

de color generados por la implantación, adquiriendo una coloración verde, lo cual no ocurre para las muestras implantadas con protones o helio (ver figura 7.4). Con el resultado anterior se decidió analizar el coeficiente de absorción únicamente para la muestra implantada con Carbono pues se tiene que el mayor cambio en el coeficiente es para las muestras implantadas con este ión, con esto eliminar pérdidas por absorción y optimizar bajo qué características se deben realizar los recocidos.

ю.					
	Muestra	Ión Implantado	Recocido	$410 \ nm$	$650 \ nm$
			temperatura-tiempo	$\alpha \ (cm^{-1})$	$\alpha \ (cm^{-1})$
	2	Protones	$250^{\circ}C$ -20 min	39.8	54.4
	4	Helio	Sin recocido	92.3	44.5
	6	Carbono	$250^{\circ}C$ -40 min	1870.7	101.53

 Tabla 7.1: Coeficiente de Absorción para las Muestras Implantadas con Protones, Helio y

 Carbono.

Para iniciar el análisis del coeficiente de absorción en la muestra implantada con iones de Carbono, se tomó el espectro después de un recocido de 40 min a $250^{\circ}C$, con este recocido ya

CAPÍTULO 7. REDUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN POR RECOCIDOS



Figura 7.4: Fotografías de $Nd: YVO_4$ implantados con H^+ , He^+ y C^{2+} .

se tenía una transmisión en la guía, la figura 7.3 muestra la comparación del espectro después de este primer recocido con la muestra sin implantación. Se puede observar que existe una variación en el espectro del cristal con las guías como si estuviera modulada en una función exponencial, pero conservando los picos de absorción, aunque menos definidos entre 400 y 500 nm.

Después de esto se fueron haciendo diferentes recocidos, en la tabla 7.2 se pueden ver los recocidos que se hicieron y el tiempo de duración de cada uno, cabe mencionar que en ocasiones se hicieron recocidos intermedios pero cuando no había cambios en el espectro se decidió subir la temperatura. Los recocidos se siguieron haciendo hasta llegar a tener el mismo espectro de absorción de una muestra sin implantar. El valor del coeficiente de absorción está normalizado respecto al valor del coeficiente de absorción para la muestra sin implantar, por lo que el coeficiente de absorción a $800^{\circ}C$ es cero.

La figura 7.5 muestra cómo varía el espectro de absorción con los recocidos a 300°C por 30 minutos (línea continua negra) y 120 minutos (línea punteada azul) así como a 350°C por 30 y 240 minutos (línea punteada roja y verde respectivamente), donde se observa que la mayor disminución del coeficiente de absorción es cuando se hace el cambio de la temperatura, después se llega a que el cambio en el espectro es muy lento, no importando cuánto tiempo más se siga haciendo el recocido a la misma temperatura. Es por esto que se decidió cambiar la temperatura de forma más constante y hacer recocidos únicamente de 30 min. Las últimas gráficas de absorción se muestran en la figura 7.6 para temperaturas de 400, 500, 600 y 700°C

CAPÍTULO 7. REDUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN POR RECOCIDOS

Temperatura	Tiempo de recocido	$\alpha \ (cm^{-1})$	
$^{\circ}C$	minutos	$410 \ nm$	$650 \ nm$
250	40	1870.69	101.54
300	30	1096.46	48.17
300	120	1016.91	25.29
350	30	726.58	22.82
350	210	483.80	16.27
400	30	376.55	2.90
400	240	204.46	2.60
450	30	160.03	2.52
500	30	138.04	2.45
550	30	115.80	1.92
600	30	91.77	1.03
700	30	54.86	0.68
750	30	32.15	0.12
800	30	0.0	0.0

Tabla '	7.2: Datos	de los	Recocidos	para el	Análisis	del	Coeficiente	de	Absorción
---------	------------	--------	-----------	---------	----------	----------------------	-------------	----	-----------

(línea continua negra, punteada azul, roja y verde respectivamente), con un tiempo de 30 min para cada temperatura. Claramente se observa que ya para un recocido a la temperatura de 700 °C, el coeficiente de absorción es muy similar al de una muestra sin implantar.

Por último en la figura 7.7, se está comparando el espectro de absorción de la muestra sin implantar y el espectro de absorción de la muestra 6 después de la serie de recocidos hasta llegar a una recocido con una temperatura de 800°C por un periodo de 30 minutos. Aquí se puede decir que la dosis de iones de carbono ha disminuido lo suficiente, de tal manera que la red cristalina está reconfigurada como estaba originalmente.

Haciendo un análisis del comportamiento del coeficiente de absorción a diferentes temperaturas y para que éste sea el más correcto, se tomará el tiempo de 30 minutos a diferentes temperaturas, en donde se encuentra una dependencia del coeficiente de absorción con respecto a la temperatura en forma de una exponencial negativa, cuyo comportamiento se aproxima a la ecuación **33000** exp $\left(-\frac{x}{87}\right) + 22$ para la longitud de onda de 410 *nm*; la figura 7.8 muestra el comportamiento del coeficiente de absorción para 410 *nm*, donde también se graficó la aproximación teórica.



Figura 7.5: Análisis del espectro de absorción de la muestra 6 con un recocido de 30 y 120 min. a $300^{\circ}C$ (línea continua negra y punteada azul respectivamente) y de 30 y 240 min. a $350^{\circ}C$ (línea punteada roja y verde respectivamente).



Figura 7.6: Comparación del espectro de absorción de la muestra 6 con recocidos de 30 min. a las temperaturas de $400^{\circ}C$ (línea continua), $500^{\circ}C$ (línea punteada azul), $600^{\circ}C$ (línea punteada roja) y $700^{\circ}C$ (línea punteada verde).



Figura 7.7: Comparación del espectro de absorción entre $Nd : YVO_4$ sin ninguna implantación (línea continua) y la muestra implantada con C^{2+} a una dosis de 5.0×10^{14} iones/ cm^2 (línea punteada) después de la serie de recocidos hasta llegar a $800^{\circ}C$ durante 30 min.



Figura 7.8: Comportamiento del coeficiente de absorción del $Nd : YVO_4$ implantado con C^{2+} a una dosis de 5.0×10^{14} iones/ cm^2 a diferentes temperaturas a una longitud de onda de 410 nm. Se muestra también la función que representa el comportamiento de la dependencia del coeficiente de absorción.



Figura 7.9: Comportamiento del coeficiente de absorción del Nd: YVO_4 implantado con C^{2+} a una dosis de 5.0×10^{14} iones/ cm^2 a diferentes temperaturas a una longitud de onda de 650 nm. Se muestra también la función que representa el comportamiento de la dependencia del coeficiente de absorción.

La figura 7.9 muestra el comportamiento del coeficiente de absorción para la longitud de onda a 650 nm, donde la ecuación que se aproxima al decaimiento del coeficiente es $12432 \exp(-\frac{x}{52})+0.5$.

La variación de la ecuación para cada longitud de onda se debe que en cada recocido se van eliminando los centros de color (el color verde adquirido por la implantación), por lo que la variación en el coeficiente es mayor en 410 nm. Pero para ambas longitudes de onda se encuentra que el coeficiente de absorción tiene decaimiento en forma de exponencial decreciente.

7.3. Conclusiones

En este capítulo se analizó principalmente el comportamiento del coeficiente de absorción en función de los recocidos hechos a la muestra implantada con carbono, observando que tiene un comportamiento exponencial decreciente.

Se observó que existe un límite en la disminución del coeficiente para cada temperatura no importando el tiempo que duraran los recocidos, la variación del coeficiente de absorción era mínima, así que si se requería que el coeficiente variara de forma drástica era necesario aplicar

CAPÍTULO 7. REDUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN POR RECOCIDOS

un recocido a mayor temperatura, la mayor variación causada en el coeficiente de absorción fue en el primer recocido a una temperatura dada, que en este caso se analizó con tiempos de 30 minutos, después las variaciones eran mínimas hasta llegar a recocidos de 2 horas y media.

Al aplicar recocidos a una alta temperatura, lo que se está ocasionando es la pérdida del ión implantado, y por lo tanto la pérdida de la guía. Cabe mencionar que no se realizaron análisis de modos debido a que se trabajó únicamente con un pedazo de muestra, pues ésta se rompió al tratar de medir los modos después del primer recocido.

Capítulo 8

Conclusiones

En este trabajo se analizó el potencial del cristal láser Nd : YVO_4 como un sustrato innovador, para el desarrollo de guías de onda activas obtenidas por implantación de iones. Existen resultados sobre emisión láser en volumen en este tipo de cristal y una de las principales contribuciones de este trabajo es haber logrado emisión láser en guías angostas fabricadas mediante implantación de C^{2+} .

La implantación iónica da el control de los parámetros necesarios para tener un dominio en la profundidad, ancho y altura de la barrera del perfil óptico generado. Todas las guías se fabricaron con un ángulo de 8° aproximadamente que se considera incidencia normal, el ángulo se ocupó para quitar el efecto de acanalamiento (*channeling*). Se hicieron múltiples implantaciones en muestras para generar barreras anchas con lo cual se tienen menores pérdidas, así también se fabricó una doble barrera para obtener una guía profunda, teniendo un mejor confinamiento, pues ésta se encuentra rodeada por índices muy similares disminuyendo pérdidas por esparcimiento.

Con ayuda del programa TRIM se realizaron las estimaciones de la densidad y distribución del implante, dándonos una idea de la profundidad de la barrera óptica y a través de la microfotografía se midió el daño físico en el cristal. Ambas mediciones fueron utilizadas para el cálculo del perfil óptico generado.

Mediante implantación de protones se generaron dos guías planas definidas cada una por una barrera en una misma muestra; es decir, una guía superficial y otra profunda a través de energías de 0.8, 0.75 y 0.4 MeV, con las dos primeras energías se creó una barrera ancha con dosis total de 7×10^{15} iones/ cm^2 a una profundidad de $\sim 7.6 \ \mu m$ y con la energía menor y una dosis de 2×10^{15} iones/ cm^2 se produjo una barrera con una profundidad de 3.6 $\ \mu m$ aproximadamente, ambas medidas desde la superficie del cristal. La generación de dos barreras da una propagación en ambas guías y debido a que éstas fueron fabricadas con protones, se tiene una muy buena profundidad con muy pocos modos de propagación (2 en el índice ordinario y 2 en el extraordinario). En la medición de tiempo de vida de los iones de Nd^{3+} contenidos en el cristal se encontró que es de 92 μs el cual es muy similar a lo reportado en el volumen que es de 90 μs . En el análisis del espectro de emisión no se encuentra ningún cambio respecto al volumen. Con todo lo anterior se espera que sea una buena guía plana para emisión láser teniendo una mejor expectativa en la guía profunda, pues de acuerdo con los datos de campo cercano se tiene mejor transmisión respecto a la guía superficial.

También se fabricaron con protones dos guías con barreras anchas por implantación múltiple, ambas con la mismas dosis $(2 \times 10^{16} \text{ iones}/cm^2)$, únicamente variando la energía de implantación, una de ellas con energías de 1.05 y 1.0 MeV y otra con 0.675 y 0.6 MeV. De esta forma se analizó la variación de número de modos de una respecto a la otra. Para la primera se obtuvo una profundidad de alrededor de 10 μm con 6 modos para el índice ordinario y 5 para el extraordinario, mientras para la otra una profundidad de ~ 6 μm obviamente con menos número de modos (3 para el índice ordinario y 4 para el extraordinario). Para estas muestras no se pudo medir el tiempo de vida media de la fluorescencia pero bajo las características de implantación suponemos que es muy similar al del volumen, tomando como referencia la muestra en donde se generó la doble guía. El espectro de emisión es el mismo comparado con el del sustrato para ambas muestras, así también el coeficiente de pérdidas de propagación es bajo. Por todo lo anterior se espera en un futuro lograr emisión láser en estas guías.

Se hicieron 2 guías con iones de helio con dosis total de 1.5×10^{16} iones/ cm^2 cada una. La primera con triple implantación a diferentes energías (1.75, 1.6, 1.5 MeV) con una profundidad de 3.8 μm , mientras que la otra únicamente se creó con una energía de 1.5 MeV con una profundidad calculada en 3.5 μm . La diferencia entre una guía y otra es que a la fabricada por múltiples implantaciones se le generó una barrera ancha teniendo así menos pérdidas por tunelaje. Con las características en dosis y energía se tiene la misma cantidad de modos para ambas muestras (3 modos para el índice ordinario y 5 en el extraordinario), pero es más sencillo acoplar la guía fabricada con múltiples implantes que con la que tiene un solo implante. Por este motivo tenemos la medición de tiempo de vida media de la fluorescencia para esta muestra de $\tau=93 \ \mu s$.

Por último se fabricaron guías mediante implantación de carbono con energía de 7.0 MeV y dosis de 5 y 8×10^{14} iones/ cm^2 ; esta última es la primera guía de canal que se fabricó mediante micro-litografía generando canales de ~ $20\mu m$ de ancho y una profundidad de aproximadamente de 4 μm . Para estas muestras se observó una convergencia de índices (el índice ordinario

aumenta mientras que el índice extraordinario disminuye en la superficie del cristal), pero al realizar recocidos esta convergencia de índices desaparece y la cantidad de modos se reduce, debido a que se disminuye la dosis dentro del cristal.

A estas muestras debido al alto coeficiente de absorción y a la coloración adquirida durante la implantación, se les realizó un análisis de dicho coeficiente (muestra 6) y de pérdidas de propagación (muestra 7), ambas en su dependencia a los recocidos. El análisis del coeficiente de absorción se realizó a dos diferentes longitudes de onda (410 y 650 nm) encontrando una disminución muy lenta del coeficiente de absorción cuando se mantuvo la temperatura no importando el tiempo de duración de los recocidos. En el caso en que se incrementó la temperatura en rangos de 50°C por periodos de media hora, se encontró que el coeficiente de absorción tiene una dependencia a través de una exponencial negativa respecto a la temperatura de recocido. La variación de las pérdidas de propagación se analizó de acuerdo a los resultados del coeficiente de absorción, llegando a la conclusión que la temperatura óptima para no correr el riesgo de perder la guía de onda es a 350° C. Se encontró una buena disminución en las pérdidas de propagación con 26 horas de recocido, siendo estas pérdidas comparables con las guías fabricadas con protones o iones de helio.

A las guías con implantación de Carbono se les realizó espectroscopía Raman, encontrando que no hay evidencia por este medio de la existencia de moléculas de carbono que estén afectando el espectro.

El espectro de emisión del Nd: YVO_4 al ser un cristal uniaxial tiene dos ejes principales de propagación, en donde el espectro de emisión en cada eje tiene diferencias, conservando los picos principales en lo que respecta a las transiciones de 0.9 y 1.3 μm , mientras que para el pico principal de la transición a 1.0 μm existe un corrimiento hacia la derecha de 0.3 nm en la transmisión del eje "c" respecto al eje "b". Al comparar los espectros de emisión de todas las guías con sus respectivos sustratos no se encontró cambio en el espectro de emisión.

La guía de canal tiene ventaja sobre las guías planas pues su eficiencia es mayor al confinarse la luz en menor espacio. En este caso para ser la primera prueba en la fabricación de canales en $Nd: YVO_4$, nos da grandes expectativas para la elaboración de guías angostas.

Un vez disminuidas las pérdidas de propagación en la guía angosta, se logró emisión láser bajo un sistema estable con una eficiencia de 31.4% y una potencia umbral de 26.8 mW.

8.1. Trabajo a Futuro

- Fabricar guías angostas con protones y helio.
- Análisis de la guía de canal realizando al menos un recocido más para ver si se pueden bajar las pérdidas de propagación.
- Con la guía de canal que ya se logró emisión láser, analizar con diferentes espejos a la salida para así caracterizar la eficiencia del canal.
- Trabajar para lograr emisión láser en la guía profunda obtenida por implantación de protones.
- Analizar con espectroscopía de Rayos X las guías implantadas con carbono para verificar que no existe cambio en la estructura cristalina del $Nd : YVO_4$.
- Investigar la posibilidad de la existencia de auto-pulsado en los canales en los que ya se encontró emisión láser.
- Trabajar con otras muestras con diferentes longitudes del cristal para la emisión láser.
- Deposición de películas delgadas para la generación de espejos directamente en los cantos de la muestra y la utilización de un diodo láser en el bombeo para la fabricación de láseres compactos.

Apéndice A

Análisis Cuántico de Interacción Atómica

En este apéndice se analizarán los fundamentos físicos relevantes de la operación de los láseres de estado sólido como son la absorción y emisión de la luz dada por iones activos. Esto involucra la excitación de electrones desde los estados base a los estados excitados de los iones y subsecuentemente la relajación radiativa de los electrones. El primer paso es entender el proceso capaz de describir los niveles de energía de los iones.

De forma breve se describirán las interacciones que existen en los átomos multielectrónicos y consecuentemente el desdoblamiento de los estados de energía, llevando así a los estados permitidos de energía [78, 79].

A.1. Átomos Multielectrónicos

En esta sección se utilizarán potenciales esféricamente simétricos que son una solución a la ecuación de Schrödinger; esto da inicio a la discusión de estados base de los átomos con varios electrones y explica la tabla periódica de los elementos. Se empleará la teoría de la perturbación para tomar en cuenta el hecho de que el potencial de repulsión esféricamente simétrico representa sólo la aproximación de la interacción de Coulomb entre los electrones, y también para corregir otras interacciones como la del spin. Esto permitirá dar una descripción de los estados excitados de los átomos. Finalmente, se utilizará la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo para calcular la probabilidad para que un átomo efectúe una transición entre los estados excitados. A partir de estas consideraciones se pueden explicar los espectros ópticos y de rayos X de un átomo con varios electrones.

A.1.1. Análisis del Hamiltoniano para Átomos Multielectrónicos

En el caso de los átomos multielectrónicos el Hamiltoniano que describe al sistema es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_{i}^{2} - \frac{Ze^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r_{i}} \right) + \sum_{i< j=1}^{N} \frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \xi(r_{i})(\mathbf{l_{i}} \cdot \mathbf{s_{i}}) \quad ,$$
(A.1)

donde r_i es la distancia del núcleo al electrón y $r_{ij} = |r_i - r_j|$ la distancia entre dos electrones. El primer término representa la suma de las energías cinéticas y potenciales de todos los electrones en el campo electrostático del núcleo. La segunda sumatoria muestra la contribución de todos los pares de electrones dando la energía de repulsión entre ellos; mientras que la última sumatoria denota la energía potencial de interacción magnética entre el momento magnético asociado con el electrón (spin) y el campo magnético debido al movimiento orbital de cada electrón.

A.1.2. Aproximación del Campo Central

Como primera aproximación, se omitirá el término de interacción de spin-órbita, obteniendo así la ecuación de Schrödinger:

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) + \sum_{i< j=1}^{N} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\right)\right] \Psi = E\Psi \quad , \tag{A.2}$$

donde $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Así como para el caso de dos electrones, esta ecuación no puede ser resuelta exactamente debido al término $1/r_{ij}$, pues describe cómo cada electrón afecta y es afectado por todos los demás electrones. En el caso de dos electrones este término se trata como una perturbación, en este caso, no es una buena aproximación tratarlo como una perturbación, pues el resultado de la suma sobre todos los pares de electrones es una contribución demasiado grande.

El vector $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ puede ser considerado como una suma de dos componentes, una radial y otra tangencial. Es fácil imaginar que para un par de electrones, donde un electrón está cerca del núcleo y otro está lejos, la componente radial es la principal. Suponiendo que la interacción electrostática entre electrón-electrón es radial, lo cual representa un campo central; la parte no central es pequeña por lo que se puede tratar como una perturbación. La base de la aproximación del campo central se puede expresar de la siguiente manera:

- Cada electrón se mueve independientemente de los otros electrones en el campo creado por el núcleo.
- El campo creado por el núcleo y el efecto promedio de los otros electrones es esféricamente simétrico; es decir, se tiene un campo central.

La energía potencial V del electrón i en la combinación del campo, es sólo función de la distancia r_i , entonces el Hamiltoniano correspondiente es:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \quad ,$$

y la ecuación de Schrödinger es

$$\left\{\sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i)\right]\right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad , \tag{A.3}$$

El término $1/r_{ij}$ hace parejas de electrones por lo que esta ecuación puede separarse en N ecuaciones con un solo electrón.

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i)\right]\psi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi(\mathbf{r}_i) \quad . \tag{A.4}$$

Esta ecuación sólo depende individualmente de un electrón (r_i) , por lo que su solución puede ser comparada con la de un electrón la cual ya es conocida, pero cabe hacer mención que la parte radial es diferente pues V(r) no está a lo largo de la energía potencial en un campo Coulombiano desde el núcleo. En el Hidrógeno, cada estado electrónico está descrito por los números cuánticos n, l, m_l y m_s . Una solución de (A.3) es un producto de funciones de un solo electrón:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad . \tag{A.5}$$

Siendo la energía total del sistema:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \quad . \tag{A.6}$$

Cada una de estas funciones de un electrón es a menudo llamado orbital.

La energía de los estados satisface la ecuación no-relativista de un electrón, hasta aquí sólo se conoce la dependencia de n y no la de l. Esta degeneración es únicamente una propiedad del potencial de Coulomb (carga puntual) y el potencial de campo central, donde los eigen valores

de energía dependen de l como de n. La aproximación descrita por los números cuánticos n_1l_1, n_2l_2, n_Nl_N , llamados configuración electrónica es escrita por la notación espectroscópica de l: s, p, d, f, g, h, etc, que corresponde a l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, etc. El número de electrones en algún estado nl es designado por un exponente. Por ejemplo la configuración de tres electrones teniendo $n \ge l$ igual a (1, 0)(1, 0)(2, 1) se escribe como $1s^22p$. Los electrones con igual n forman las capas y cuando tienen igual $n \ge l$ forman una subcapa.

Tabla A.1: Llenado de las Subcapas

l	0	1	2	3
Notación	\mathbf{s}	р	d	f
2(2l+1)	2	6	10	14

De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden estar en el mismo estado con iguales números cuánticos $(n, l, m_l \ y \ m_s)$. Como m_l puede tener $2l + 1 \ y m_s = 1/2$, se tienen 2(2l + 1) posibles estados dados por cada combinación entre $n \ y \ l$. En la tabla A.1 se muestra el número de electrones para cada diferente l.

El llenado de las subcapas tiene características importantes. Si todos los posibles estados con ciertos $n \ge l$ son ocupados, se tiene que para cada electrón con valor de m_l existe otro electrón con el valor $-m_l$, para que la componente de momento angular orbital a lo largo del eje de z se cancele. Lo mismo sucede para el m_s y la velocidad angular (spin) adquirida, de tal forma que un estado nl con el número máximo de electrones, tiene por consiguiente una distribución de carga simétricamente esférica, el momento orbital total (spin) y el momento angular orbital son cero. A estos electrones se les llama cerrados o subcapas llenas.

A.1.3. Acoplamiento LS

En la aproximación de campo central la energía sólo depende de la configuración electrónica; donde se despreció la repulsión entre electrón-electrón y la interacción spin-órbita. Incluyendo estas contribuciones y admitiendo que la parte no central de la interacción electrostática es mucho más grande que la interacción spin-órbita, se puede calcular la contribución de la energía para la interacción de la parte no central como una perturbación de la energía del campo central.

Interacción Electrostática No Central

La contribución del término de la interacción electrostática puede ser calculada por el método de perturbaciones. El Hamiltoniano de la interacción electrostática H_{es} puede obtenerse de la diferencia de las ecuaciones (A.1) y (A.2) dando como resultado:

$$H_{es} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right] + \sum_{i< j=1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad .$$
(A.7)

La contribución de la perturbación de la energía de una configuración se evalúa del H_{es} que actúa en funciones de onda "no perturbadas" en dicha configuración; ejemplo de esto son las funciones de onda Hartree-Fock. Note que cada término de la primera suma en (A.7) contiene las coordenadas radiales de sólo un electrón, para que la configuración produzca la suma de las contribuciones de los electrones individuales y simplemente los cambios de la energía de la configuración.

El segundo término de la suma es igual al operador del sistema de dos electrones. El producto de las funciones (A.5) no es una correcta solución para muchos electrones, recordando que para el caso de dos electrones las funciones de onda espaciales cumplían con ser simétricas o antisimétricas en el intercambio de electrones. Es por eso que cuando la función de onda está completa (incluyendo al spin), debe cumplir con la antisimetría, por lo que las funciones pueden ser construidas como la combinación lineal del producto de todas las funciones (A.5) en donde se incluya el spin.

$$\prod \Psi_i(nlm_lm_s) \quad ,$$

aquí se comparan todas las posibles permutaciones de los electrones. Como en el caso de dos electrones, el término $1/r_{ij}$ produce perturbaciones en ambas direcciones y contribución en el intercambio de energía. Las posibles contribuciones son conocidas en dependencia del momento angular total $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ y el momento total angular (spin) $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Por lo tanto la combinación de productos de parejas de funciones de onda son $\Psi(n_1 l_1, \dots n_N l_N, LSM_LM_S)$. Los cuatro nuevos números cuánticos L, S, M_L, M_S reemplazan los números cuánticos individuales m_l y m_s de los productos de las funciones originales. Las sumas de \mathbf{l}_i y \mathbf{s}_i tienen que ser evaluadas sólo por los electrones de afuera porque como se vio en las subcapas llenas el momento angular y orbital son cero.

Cada nueva función de onda es el producto de una función angular y otra radial. La parte angular tiene una forma similar a la función de onda del Hidrógeno, lo cual se conoce exactamente y la parte correspondiente de la integral de perturbación puede ser evaluada.

La parte radial por otro lado depende del potencial usado y es obtenida del producto de funciones (por ejemplo el método Hartree- Fock). En general la contribución de la energía para la perturbación electrostática $1/r_{ij}$ se puede escribir como la siguiente suma:

$$E_{es}(LS) = \sum f_k F^k + \sum g_k G^k \quad , \tag{A.8}$$

donde $f_k F^k$ representa la parte directa y $g_k G^k$ la parte de intercambio, así también f_k y g_k son derivadas de la parte angular de la función de onda, mientras que F^k y G^k son las integrales de Slater y son integrables en la parte radial de la función. El número de términos de la suma, de los sub y super índices k para los cuales los coeficientes f_k y g_k son diferentes de cero dependen de la configuración.

Interacción Spin-Órbita

En el hamiltoniano de (A.2) no se consideró la interacción entre el momento magnético de los electrones y el campo magnético causado por el movimiento orbital. Dicho término es considerado como una perturbación dada por:

$$H_{so} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i) (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) \quad , \tag{A.9}$$

Esto es la suma de energías del spin-órbita de un electrón, cada una proporcional a $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$, con el factor de proporcionalidad ξ que depende del potencia V_i en cada movimiento del electrón. Como para el caso de un electrón, la interacción spin-órbita se relaciona con el momento angular **J** del electrón, definido como :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad , \tag{A.10}$$

de acuerdo a las reglas de adición del momento angular, los posibles valores del correspondiente número cuántico J son obtenidos como:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S| \quad , \tag{A.11}$$

y el momento angular total de los electrones toma los valores: $|\mathbf{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$.

Para la evaluación de la perturbación del spin-órbita, las funciones $\Psi(\gamma LSM_LM_S)$, donde γ representa la configuración n_1l_1, n_2l_2, \ldots son acopladas a las nuevas funciones $\Psi(\gamma LSJM_J)$, donde $\hbar M_J$ es la componente de **J** en la dirección z.

La energía no depende del número cuántico M_J y para cada nivel de energía los estados están dados por $M_J = J, J - 1, \ldots - J$; todos tienen la misma energía, es decir el nivel de degeneración es:

$$g = 2J + 1 \quad , \tag{A.12}$$

donde g se conoce como el factor de peso del nivel.

La expresión para la energía es similar que para el caso de un electrón.

$$E_{so}(LSJ) = A(LS)\frac{1}{2} \Big[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \Big] \quad . \tag{A.13}$$

Configuración

Término Nivel



Figura A.1: Estructura de la configuración pd en el acoplamiento LS. Todas las contribuciones de la energía se muestran en la imagen, en la parte inferior se especifica el tipo de contribución que corresponde. El desdoblamiento spin-órbita está esquematizado de forma exagerada respecto a los otros desdoblamientos.

La estructura de la energía en la configuración pd en el acoplamiento LS se muestra en la figura A.1, con las diferentes contribuciones indicadas debajo. Se enfatiza lo discutido en esta sección y la estructura mostrada en la figura se basa en el acoplamiento LS, que es válido cuando la parte no central de la interacción electrostática es mucho grande que la interacción del spin-órbita. En el resultado de la estructura de los niveles de energía, los términos están exagerados en la separación comparados con la estructura fina del desdoblamiento dentro de un término.

Los posibles valores de J son determinados por la configuración de los electrones, siendo independiente de las aproximaciones en el esquema de acoplamiento. **J** es una constante de movimiento aislado del átomo, este tipo de acoplamiento hace una buena aproximación para átomos ligeros y así también para átomos pesados.

A.1.4. Derivación para el Acoplamiento Puro LS

El análisis de la contribución de la energía de spin-órbita, visto anteriormente en donde dicha contribución se consideró como una perturbación de la energía de primer orden, también se puede representar en forma matricial por los elementos diagonales de la matriz;

$$E_{so}^{(1)} = \langle \gamma LSJ | H_{so} | \gamma LSJ \rangle \quad , \tag{A.14}$$

donde γ es la configuración.

La perturbación de segundo orden involucra a los elementos no diagonales de la matriz de la forma:

$$E_{so}^{(2)} = \frac{|\langle \gamma LSJ | H_{so} | \gamma LSJ \rangle|^2}{E - E'} \quad , \tag{A.15}$$

donde E es la energía de los términos LS no perturbados y E' es la energía de los términos L'S'no perturbados. Esta aproximación supone que la interacción de spin-órbita es mucho menor que la interacción electrostática no central de la interacción electrón-electrón $(E_{so}^{(2)})$. Pero si se considera que la interacción de spin-órbita no puede ser menor que |E - E'| el segundo orden de perturbación sube los niveles de LSJ (para la energía E) y L'S'J' (para la energía E') en direcciones opuestas uno del otro. Entonces esta perturbación sólo afecta a estados con igual J y paridad.

El segundo orden de la perturbación tiene como ecuación (A.15), la cual tiene el efecto de cambiar los niveles y las funciones de onda. Las funciones de onda para el estado puro de LS tienen que reemplazarse por una suma de pequeñas fracciones de los estados L'S' sumados a la función original. El primer orden de los coeficientes de los estados "mixtos" es:

$$\frac{\langle \gamma LSJ | H_{so} | \gamma LSJ \rangle}{E - E'} \tag{A.16}$$

A.1.5. Interacción de Configuración

La parte de la interacción electrostática no central puede tener contribuciones de segundo orden de la siguiente manera:

$$E_{so}^{(2)} = \frac{\langle \gamma LS | H_{so} | \gamma' LS \rangle^2}{E - E'} \quad , \tag{A.17}$$

La perturbación actúa entre los estados que tienen igual L, S y J, pero con diferente configuración.

Cualquier aparente interacción de la configuración entre los diferentes estados L y S es generalmente atribuida a la desviación del acoplamiento LS y no al factor puro de acoplamiento LS.

A.2. Transiciones Radiativas y Reglas de Selección

Las transiciones radiativas entre estados estacionarios pueden ser tratadas como interacciones entre el átomo y el campo electromagnético. Son tres posibles tipos de transición; absorción, emisión estimulada y emisión espontánea.

Para explicar la absorción y la emisión estimulada se puede usar un tratamiento semiclásico, en el cual el campo es descrito por la teoría electromagnética clásica, mientras que los estados atómicos son descritos por mecánica cuántica. Es la perturbación del Hamiltoniano debido al campo que causa las transiciones entre dos estados estacionarios. La emisión espontánea no puede ser explicada con este tipo de tratamiento, pues de acuerdo con la descripción clásica los campos no radian.

A.2.1. Perturbaciones Dependientes del Tiempo

Una transición entre estados estacionarios es un fenómeno dependiente del tiempo, para explicar dicha dependencia se usa la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo $H_0\Psi^0 = i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t}$, donde su solución puede ser escrita como el producto de dos funciones (una dependiente y otra independiente del tiempo); es decir, $\Psi_n^0(\mathbf{r},t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar}$. La función independiente del tiempo debe cumplir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (es decir, $H_0\psi_n = E_n\psi_n$) la cual ya se ha analizado en secciones previas.

Suponiendo que la dependencia del tiempo es una pequeña perturbación H'(t) donde cambia para t = 0, el Hamiltoniano es $H = H_0 + H'(t)$. Entonces la ecuación de Schrödinger dependendiente del tiempo es:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad . \tag{A.18}$$

Escribiendo la solución como función de \mathbf{r} y t ($\Psi(\mathbf{r}, t)$), la cual puede expandirse como una suma de la solución del sistema sin perturbar:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_{k} c_k \psi_k(\mathbf{r}) e^{-iE_k/\hbar} \quad , \tag{A.19}$$

el coeficiente c_k depende del tiempo, conocemos las funciones ψ_k y los eigen valores de E_k son conocidos para los estados estacionarios. La solución (A.18) consiste en buscar los coeficientes c_k para que Ψ esté normalizada; como consecuencia de esto, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado estacionario k en un tiempo t queda dada por $|c_k(t)|^2$.

La probabilidad de transición entre el estado inicial (definido por *i*) y el estado final (definido por *f*) es dado por el coeficiente c_f en un tiempo *t*, para t = 0 el coeficiente c_k es cero, entonces de la teoría de perturbaciones en dependencia del tiempo tenemos:

$$i\hbar \frac{dc_f}{dt} = \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle e^{i\omega_{fi}t} \quad , \tag{A.20}$$

donde ω_{fi} es la frecuencia angular de transición entre los estados $f \in i$ dada por $|E_f - E_i| = h\nu_{fi} = \hbar\omega_{fi}$. Al solucionar (A.20) se debe conocer la dependencia explícita de la parte espacial y temporal de la perturbación H'(t).

A.2.2. Interacción Electromagnética

De electrodinámica clásica se tiene que un campo electromagnético en el vacío puede ser descrito por un vector potencial **A**. Para un átomo con un electrón el Hamiltoniano es modificado por la interacción entre el electrón y el campo electromagnético en el vacío tomando la forma:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(r)$$

Considerando que el proceso sólo involucra a un fotón, el Hamiltoniano dependiente del tiempo puede ser escrito por:

$$H' = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \quad .$$

La forma más general para describir la dependencia del tiempo del campo electromagnético es la superposición de ondas planas, todas con una frecuencia ω , esto se puede introducir en el vector potencial como:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0[e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}] \quad .$$

Aquí **k** es el vector de onda que tiene una magnitud de $2\pi/\lambda$ y una dirección perpendicular a los frentes de onda. Empecemos con una sola frecuencia ω en las ecuaciones, y después integremos sobre todas las frecuencias. Reescribiendo (A.20), la ecuación diferencial para los coeficientes dependientes del tiempo:

$$i\hbar \frac{dc_f}{dt} = \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} + \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} .$$

Con la condición de límite $c_f(0) = 0$ la solución es:

$$c_f(t) = \left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right| \psi_i \right\rangle \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} + \omega)} \right) \\ + \left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right| \psi_i \right\rangle \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right) \quad .$$

La absorción y la emisión estimulada se conocen sólo cuando ocurren en el rango de frecuencia cerca de ω_{fi} que en promedio el primer término de la derecha de esta ecuación es despreciable comparado con el segundo término, es decir:

$$c_f(t) = \left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right| \psi_i \right\rangle \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \right)$$

Multiplicando por el complejo conjugado y utilizando la relación de Euler obtenemos:

$$|c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right| \psi_i \right\rangle^2 \frac{\sin^2(\omega_{if} - \omega)t/2}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \quad .$$
(A.21)

Se puede realizar la integración ahora sobre todas las posibles frecuencias. La frecuencia ω está explícitamente en fracción del lado derecho de la expresión anterior y también implícitamente a través de la dependencia en la frecuencia de amplitud del vector potencial \mathbf{A}_0 . Por último, escribimos a \mathbf{A}_0 como $A_0\mathbf{e}$ donde \mathbf{e} es un vector unitario y usamos la relación de la teoría electromagnética entre A_0 (la amplitud del vector potencial) y ε_0 (la amplitud del campo eléctrico) que es $\varepsilon_0 = 2\omega A_0$. La integración es mucho más sencilla por el hecho de que la función (A.21) sólo contribuye en la región en donde tiene un máximo que está alrededor de $\omega = \omega_{fi}$, para poder reemplazar los términos dependientes de la frecuencia $\varepsilon_0(\omega)$ con valor
constante $\varepsilon_0(\omega_{fi})$. Esto puede expresarse a su vez en lo que se refiere a la densidad de energía por la unidad de frecuencia angular del campo de la radiación, $\rho(\omega)$, a través de la relación $\rho = \epsilon \varepsilon_0^2/2$.

$$|c_f(t)|^2 = \frac{\rho(\omega_{fi})}{2\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\psi_i\rangle^2 \frac{\sin^2(\omega_{if} - \omega)t/2}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \quad , \tag{A.22}$$

donde **e** define la dirección del vector del campo eléctrico, es decir la dirección de polarización de la radiación. La integración sobre ω de la parte derecha es $2\pi t$, llegando a:

$$|c_f(t)|^2 = \frac{\pi \rho(\omega_{fi})}{\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle^2 t \quad . \tag{A.23}$$

Este término se aplica con el operador que aparece en los elementos de la matriz. Esto es complejo para ser manejado de una manera general y se necesita una aproximación.

A.2.3. Aproximación Dipolar Eléctrica

La función $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ describe una conducta espacial del campo electromagnético que puede expandirse como:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad , \qquad (A.24)$$

 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ es una cantidad pequeña, porque $|k| = 2\pi/\lambda$, donde λ para transiciones ópticas es del orden de 10 – 1000 nm, y $|\mathbf{r}|$ es la distancia típica entre el núcleo y el electrón del orden de 0.1 nm. Como una primera aproximación se puede despreciar el término $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ y órdenes superiores (que es equivalente a decir que el campo electromagnético es constante sobre el diámetro del átomo), entonces:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 \quad . \tag{A.25}$$

Si el vector unitario \mathbf{e} en (A.23) está en el eje x, de tal forma que $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p} = p_x$, entonces la ecuación que involucra la radiación polarizada en la dirección de x es:

$$|c_f(t)|^2 = \frac{\pi \rho(\omega_{fi})}{\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} p_x \right| \psi_i \right\rangle^2 t \quad . \tag{A.26}$$

Usando la forma de mecánica cuántica de p_x junto con algunas otras relaciones básicas, se puede mostrar:

$$\left\langle \psi_f \left| \frac{e}{m} p_x \right| \psi_i \right\rangle^2 = \omega_{fi}^2 \langle \psi_f | ex | \psi_i \rangle^2$$

El operador ex en la matriz describe la perturbación, y es el producto de la carga eléctrica y la posición del electrón en dirección x, que tiene la misma forma de dipolo eléctrico clásico. La ecuación (A.25) es conocida como la *aproximación dipolar eléctrica*.

El término $|c_f(t)|^2$ en (A.26) es la probabilidad de encontrar el átomo en el estado f después de un tiempo t. La probabilidad \mathcal{P} de la transición por unidad de tiempo entonces es $|c_f(t)|^2/t$ y evalúa la luz polarizada en la dirección x. Para la luz no polarizada hay expresiones equivalentes para las contribuciones de las polarizaciones $y \neq z$. La densidad de energía de (A.26) debe ser dividida entre las tres direcciones del espacio. La probabilidad total de la suma de las tres contribuciones es:

$$\mathcal{P}_{if} = \frac{|c_f(t)|^2}{t} = \frac{\pi \rho(\omega_{fi})}{3\epsilon_0 \hbar^2} \mathcal{S}_{if} \quad , \tag{A.27}$$

donde $\rho(\omega_{fi})$ es la densidad de la radiación por unidad de intervalo de la frecuencia angular y la fuerza lineal dipolar eléctrica S_{if} está definida por:

$$\mathcal{S}_{if} = |\langle f|e\mathbf{r}|i\rangle|^2 = |\langle f|ex|i\rangle|^2 + |\langle f|ey|i\rangle|^2 + |\langle f|ez|i\rangle|^2$$
(A.28)

La fuerza lineal se derivó para el caso de un electrón. La aproximación puede generalizarse a los átomos de muchos electrones, sumando los momentos dipolares y operadores de las funciones de onda unidas como para el tratamiento de dos y muchos electrones.

A.2.4. Las Reglas de Selección para las Transiciones Dipolares Eléctricas

La fuerza lineal puede calcularse de (A.28) o de expresiones correspondientes para los átomos de muchos electrones, siempre y cuando las funciones de onda sean conocidas con suficiente exactitud. En este caso no es muy frecuente, y en los sistemas de muchos electrones las fuerzas lineales observadas y cálculos difieren por varios órdenes de magnitud. Por esto la forma para decidir si una cierta transición entre dos estados es posible ya sea para emisión o absorción de la radiación del dipolo eléctrico, se basa en las reglas de selección. Las "transiciones permitidas" pueden identificarse por números de *reglas de selección* que son sumamente útiles en la interpretación y explicación de los espectros observados.

En primer lugar debe notarse que el operador dipolar es un operador de un electrón pero también puede mostrarse que en átomos de muchos electrones una transición involucra sólo un electrón que cambie su estado. Consideremos ahora una interacción dipolar $\langle f | e \mathbf{r}_i | i \rangle$ =

 $e \int \Psi_f^* \mathbf{r} \Psi_i d\mathbf{r}$. Con los subsecuentes cambios de signo de \mathbf{r} al origen, las contribuciones de todo los valores de \mathbf{r} en la integral se cancelarán, a menos que $\Psi_f^* \Psi_i$ también cambien de signo, es decir que el producto de las dos funciones de onda tenga paridad impar. Esto significa que los estados iniciales y finales tienen paridades opuestas. La paridad depende de $\sum l$, sabiendo que l del electrón al hacer la transición debe cambiar por 1, 3, El análisis de la parte angular de la función de onda muestra que sólo los cambios de ±1 están permitidos, y se tiene entonces la regla de selección $\Delta l = \pm 1$. De manera similar m_l da la regla de selección $\Delta m_l = 0, \pm 1$, relacionado con el efecto Zeeman.

Se ha visto que el número cuántico J mide la velocidad adquirida angular total de un átomo con muchos electrones, independientemente de las magnitudes relativas de las interacciones interiores. Puede derivarse una regla de selección para J de la siguiente forma:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad J = 0 \longrightarrow J = 0 \quad \text{no permitido.}$$
(A.29)

A.2.5. Las Reglas de Selección y Acoplamiento Múltiple LS

El acoplamiento puro LS es un nivel de energía que se describe por L, S y J. El operador dipolar eléctrico no actúa en el giro, para que el spin no cambie durante una transición, teniendo la regla de selección

$$\Delta S = 0 \quad . \tag{A.30}$$

Como la regla de selección de J (A.29) es válida entonces encontramos que L es:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad L = 0 \longrightarrow L = 0 \quad \text{no permitido.}$$
(A.31)

Como ejemplo se tienen las posibles componentes de transición entre los niveles ${}^{3}P$ y ${}^{3}D$ que se muestran en la figura A.2. El grupo de líneas correspondiente a esta transición es observada en el espectro del calcio, mostrado en la figura A.3 [80]. Por convención espectroscópica la transición se escribe como primer término el de energía menor, quedando entonces escrita como 4s4p ${}^{3}P - 4s4d$ ${}^{3}D$.

A las líneas que aparecen en una transición entre dos términos se les llama multiplete. Un multiplete ${}^{3}P - {}^{3}D$ consiste en 6 líneas, mientras que el multiplete ${}^{3}P - {}^{3}S$ tiene tres líneas (de acuerdo a la ecuación (A.11)). Pueden calcularse las fuerzas de las líneas, de acuerdo a lo discutido en la aproximación del dipolo eléctrico, siempre y cuando las funciones de onda sean conocidas. Sin embargo, sin un conocimiento completo de las funciones de onda uno puede derivar las intensidades relativas de las líneas dentro de un multiplete, pues la fuerza lineal



Figura A.2: Líneas de transición entre los términos ${}^{3}P$ y ${}^{3}D$



Figura A.3: Líneas observadas del multiplete $4s4p \ ^3P - 4s4d^3D$ en Ca. Las mediciones de intensidad relativa se muestran en cada línea en los diagramas aumentados.

correspondiente de los elementos de la matriz sólo difiere en factores que dependen de las velocidades angulares adquiridas, mientras los factores radiales son lo mismo.

Se ha enfatizado que la regla de selección de $L \ge S$ y las intensidades discutidas aquí sólo son

válidas para las condiciones de acoplamiento puro LS. De acuerdo al análisis de la interacción del acoplamiento puro LS, una interacción spin-órbita fuerte da lugar a los elementos fuera de la diagonal de la matriz, llevando a eigen funciones mixtas. Para elementos ligeros los valores son muy pequeños, pero son muy útiles para el análisis de elementos pesados. El esquema LS analiza la regla de selección ΔL la cual pierde su significado, y el concepto entero de multiplete es poco útil.

Para estudiar con detalle los niveles de energía de las tierras raras, se asume el modelo Hamiltoniano estudiado en este apéndice. En análisis recientes, en el modelo teórico del Hamiltoniano del ión libre se incluyen únicamente a 20 iones como parámetro del análisis, en donde se define al campo central (E_{pom}) , interacción electrostática de dos electrones $(F^{2,4,6})$, configuración de interacción de dos cuerpos (α, β, γ) , interacción electrostática de tres cuerpos $(T^{2,3,4,6})$, interacción de spin-órbita (ξ) y la corrección electrostática de la interacción spinórbita $(P^{2,4,5})$, con los cuales se pueden explicar los espectros de absorción y emisión de las tierras raras dentro de un medio ya sea un cristal o vidrio.

Apéndice B

Transferencia de Energía

La ganancia del láser depende directamente de la concentración de los centros activos que tenga el medio¹, por lo que es bueno tener un incremento en dicha concentración tan grande como sea posible. En forma empírica se ha encontrado el porcentaje de dopante óptimo en diferentes materiales láser de estado sólido, donde dicho porcentaje varía unas cuantas centésimas porcentuales entre ellos. La optimización del nivel de dopante depende del tipo de bombeo óptico que se esté usando, la configuración de la cavidad y el modo de operación del láser.

Como la concentración del ión dopante en el material huésped incrementa algunos niveles de energía, el ión ya no puede ser tratado en forma independiente o como centro aislado. En su lugar, la interacción óptica entre los centros debe ser considerada. La concentración de niveles de energía es importante, dependiendo de si el ión dopante entra al huésped con un distribución azarosa o si existe una distribución con una tendencia a formar pares o grupos de iones activos. Analizaremos los efectos de la interacción ión-ión, así mismo la dependencia de la fuerza de sus interacciones, donde dicha fuerza es función de la separación entre dos iones y los mecanismos físicos de interacción.

Hay tres diferentes sistemas que pueden ser considerados. El sistema de *acoplamiento fuer*te, donde la interacción de intercambio entre espacios cercanos causa que los iones se comporten como un defecto del medio con propiedades ópticas similares a pares de iones. El sistema de *acoplamiento intermedio* considera la interacción del ión con sus vecinos como el principal efecto en el acoplamiento. El sistema de *acoplamiento débil*, aquí los iones mantienen sus propiedades ópticas independientes y actúan entre sí recíprocamente para la transferencia de

¹Ya sea cristal o vidrio.

energía entre uno y otro debido a procesos no radiactivos, tal como interacciones multipolares. Por último el sistema de iones no está directamente acoplado pero la emisión radiativa de un ión puede ser absorbida por otro ión.

Los diferentes tipos de mecanismos de interacción tienen diferentes efectos en las propiedades de desempeño del láser. Los detalles de este tipo de interacción ión -ión se presentan en este apéndice.

B.1. Transferencia de Energía a Nivel Microscópico

B.1.1. Transferencia Resonante Radiativa

En este tipo de transferencia el ión donador emite fotones y tras viajar una determinada distancia, éstos son absorbidos por el ión receptor. De esta forma la probabilidad de que exista transferencia radiativa entre dos iones puede ser calculada como el producto de la probabilidad de emisión del ión donador por la probabilidad de absorción del ión receptor, así:

$$W_{dr}(\nu) = A_{21d}g_d(\nu) \times B_{12r}g_r(\nu)\rho_d(\nu) \quad , \tag{B.1}$$

donde $g_d(\nu)$ y $g_r(\nu)$ representan la parte lineal para la emisión del donador y la absorción del receptor respectivamente, A_{21d} y B_{12r} son los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea y la absorción inducida respectivamente. Finalmente $\rho(\nu)$ simboliza el flujo de fotones que habiendo sido emitidos por el donador alcanzan la posición del receptor. Si suponemos que ambos iones se encuentran a una distancia R, y teniendo en cuenta que la emisión del ión donador es isotrópica, entonces:

$$\rho_d(\nu) = \frac{h\nu}{c} \frac{1}{4\pi R^2} \quad , \tag{B.2}$$

el coeficiente de absorción inducida, B_{12r} , se relaciona con la sección eficaz de absorción, $\sigma(\nu)$ mediante:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12r} g_r(\nu) \quad , \tag{B.3}$$

se obtiene:

$$W_{dr}(\nu) = A_{21d}g_d(\nu)\frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2}$$
, (B.4)

finalmente considerando que $\sigma(\nu) = \sigma_r g_r(\nu)$, donde σ_r representa la sección eficaz de absorción integrada $(\int \sigma(\nu) d\nu)$, se llega a que la probabilidad de que exista transferencia de energía radiativa entre dos iones que distan una distancia R, está dada por:

$$W_{dr}(\nu) = \frac{\sigma_r}{4\pi R^2 \tau_d} \int g_d(\nu) g_r(\nu) d\nu \quad . \tag{B.5}$$

La integral que aparece en la expresión anterior se conoce habitualmente con el nombre de integral de traslape y representa el traslape espectral entre la emisión del donador y la absorción del receptor, τ_d simboliza la vida media radiativa del ión donador.

En general a partir de la relación anterior, se define el coeficiente microscópico para la transferencia de energía radiativa, C_{dr}^{rad} , como:

$$C_{dr}^{rad} = \frac{\sigma_r}{4\pi\tau_d} \int g_d(\nu)g_r(\nu)d\nu \quad , \tag{B.6}$$

en función del cual la expresión para la probabilidad de transferencia se puede reagrupar:

$$W_{dr}(R) = \frac{C_{dr}^{rad}}{R^2} \quad . \tag{B.7}$$

Las principales características que presenta este tipo de transferencia de energía se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Una fuerte dependencia tanto con la geometría de la muestra empleada como de la geometría de excitación.
- Dependiendo del traslape entre los espectros de emisión y absorción de ambos iones, la estructura del espectro de emisión del ión donador cambiará en función de la concentración del receptor.
- La vida media de los iones donadores es independiente de la concentración de los receptores. En este punto hay que señalar que cuando ambos iones, donador y receptor, son del mismo tipo se puede observar un alargamiento en la vida media del ión donador. Este fenómeno es conocido como atrapamiento de la radiación o reabsorción.

B.1.2. Transferencia de Energía no Radiativa

En este tipo de transferencia la energía "salta" de un ión al otro antes de que tenga lugar la emisión de fotones por parte del ión donador. Existen dos tipos de transferencia no radiativa, tal y como se esquematiza en la figura B.1. Para la transferencia no radiativa resonante mostrada en el caso (a), la diferencia de energía entre el estado excitado y fundamental del ión donador y del ión receptor es prácticamente nula. A diferencia del caso (b) en el cual existe una pequeña diferencia energética, ε_0 , que hace necesaria la participación de fonones para que

APÉNDICE B. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA



Figura B.1: Procesos involucrados en la transferencia de energía no radiativa

exista conservación de la energía durante el proceso de transferencia, por ello este tipo de proceso se engloba bajo la denominación de transferencia asistida por fonones o no resonante.

En la transferencia de energía no resonante puede existir emisión o absorción de fonones (caso esquematizado en la figura B.1), dependiendo de si en el intercambio energético sobra o falta una pequeña cantidad de energía. La eficiencia de este tipo de procesos dependerá fuertemente del número de fonones necesarios para cubrir el *gap* energético.

Transferencia de Energía de Tipo Resonante

La probabilidad de transferencia de energía de tipo resonante entre donador (d) y receptor (r), puede ser calculada mediante la expresión [81]:

$$W_{dr} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_d(2)\Psi_r(1)|H_{dr}|\Psi_d(1)\Psi_r(2)\rangle|^2 \int g_d(\nu)g_r(\nu)d\nu \quad , \tag{B.8}$$

donde H_{dr} representa el hamiltoniano que define la interacción entre ambos iones, $\Psi_i(k)$ denotan las funciones de onda de los estados fundamental (k=1) y excitado (k=2) del ión donador (i=d) y receptor (i=r).

Existen diferentes tipos de interacción entre iones que pueden dar lugar a procesos de transferencia de energía de tipo no radiativo: interacción de intercambio entre iones vecinos (si existe traslape entre las funciones de onda) e interacción multipolar eléctrica o magnética. A continuación se va a obtener la expresión analítica para la probabilidad de transferencia no radiativa para los dos tipos de interacción.

Interacción de Intercambio

Esta interacción surge del traslape entre las funciones de onda de los iones donadores y receptores. La forma analítica del hamiltoniano está dada en este caso por la expresión:

$$H_{dr} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad ,$$

donde J_{ij} representa el tensor de intercambio [81], mientras que \mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j simbolizan el spin para el electrón i-ésimo y j-ésimo de los iones donador y receptor respectivamente, la sumatoria se extiende a todos los electrones de la capa de valencia, que en el caso de los iones lantánidos es la 4f.

Sustituyendo el hamiltoniano en la expresión (B.8), se puede comprobar que bajo esta interacción la probabilidad de transferencia de tipo resonante está dada por [82]:

$$W_{dr} = \varsigma e^{\frac{-2R}{a_0}} \quad , \tag{B.9}$$

donde ς es una constante proporcional al traslape entre las bandas de emisión del ión donador y de absorción del receptor, R la distancia entre ambos iones y a_0 el radio efectivo de Bohr. Este tipo de interacción juega un papel dominante siempre que la distancia que separa a los iones donador y receptor sea suficientemente pequeña como para que se produzca el traslape de las funciones de onda [81].

Interacción Electrostática (Coulomb)

Si denominamos \mathbf{r}_{di} y \mathbf{r}_{rj} a la posición de los electrones *i*-ésimo y *j*-ésimo de los iones donador y receptor respectivamente y R a la distancia entre ambos núcleos, el hamiltoniano para este tipo de interacción estará dado por:

$$H_{dr} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{di} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{rj}|} \quad . \tag{B.10}$$

En general se cumple que la separación entre núcleos es grande comparada con las distancias electrón-núcleo, de esta manera se puede realizar un desarrollo en serie de potencias del denominador de (B.10) [81], encontrando así una serie de términos que presentan distintas dependencias con la distancia donador-receptor correspondientes a las interacciones dipolodipolo $(H_{dr} \propto R^{-3})$, dipolo-cuadrupolo $(H_{dr} \propto R^{-4})$, cuadrupolo-cuadrupolo $(H_{dr} \propto R^{-5}), \ldots$

La probabilidad de transferencia en este caso está dada por la suma de todas las contribuciones:

$$W_{dr} = \sum_{s} \frac{C_{dr}^{(s)}}{R^s}$$

,

donde los parámetros $C_{dr}^{(s)}$ se conocen como coeficientes microscópicos de transferencia de energía y s toma los valores 6, 8, 10, ... para los distintos tipos de interacción: dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo,...

Habitualmente la contribución dominante a la probabilidad de transferencia es la correspondiente a la interacción dipolo-dipolo por ser la de mayor alcance. Para este caso Dexter [82] obtuvo que el coeficiente microscópico $C_{dr}^{(6)}$ se puede evaluar a partir de datos espectroscópicos del material mediante:

$$C_{dr}^{(6)} = \frac{3}{4\pi} Q_r A_d \int \frac{g_d(\nu)g_r(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad , \tag{B.11}$$

donde $Q_r = \int \sigma_r(\nu) d\nu$, A_d es la probabilidad de desexcitación radiativa del ión donador, g_r es la absorción normalizada del receptor y g_d la parte lineal del espectro de emisión del ión donador.

Interacción Magnética

Otro comportamiento en el acoplamiento magnético de la interacción dipolo-dipolo es la interacción magnética donde el Hamiltoniano de esta interacción toma la forma [24]:

$$H_M(dd) = \sum_{ij} \left[\frac{\mu_i \cdot \mu_j}{R^3} - \frac{3(\mu_i R)(\mu_j R)}{R^5} \right] \quad , \tag{B.12}$$

donde $\mu_i = \mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i$ y $\mu_j = \mathbf{l}_j + \mathbf{s}_j$ son los operadores del orbital (l) y el spin (s) para el i-ésimo y j-ésimo electrón de los iones donador y receptor respectivamente. De acuerdo a las reglas de selección (donde $\Delta S, \Delta L, \Delta J = 0, \pm 1$), las transiciones entre los estados $4f^n$ están degeneradas, pues se conforman por los estados mezclados SLJ (ver A.2.4). La interacción magnética dipolo-dipolo y la interacción dipolar-electrón tienen igual dependencia radial de R^{-3} , la cual puede ser promediada (Ver Apéndice A). Estos tipos de interacciones no se observan mediante mediciones ópticas.

Transferencia de Energía Asistida por Fonones

La integral de traslape entre la emisión del donador y la absorción del receptor

$$\int g_d(\nu)g_r(\nu)d\nu \quad ,$$

puede ser muy pequeña o incluso nula. En este caso los procesos de transferencia de energía pueden verse favorecidos por la emisión o absorción de uno o varios fonones para cubrir la diferencia energética $\epsilon_0 = h\nu_{eff}$.

La probabilidad por unidad de tiempo del proceso de transferencia de energía acompañado por la emisión de fonones (figura B.1) está dada por [83]:

$$W_{dr} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_d(2)\Psi_r(1)|H_{dr}|\Psi_d(1)\Psi_r(2)\rangle|^2 C(n_{eff}+1) \int g_d(\nu)g_r(\nu-\nu_{eff})d\nu \quad , \qquad (B.13)$$

donde C es el parámetro de acoplamiento ión-fonón y n_{eff} es el número de fonones con energía ϵ_0 presentes a temperatura T, dado por:

$$n_{eff}(\nu) = \left[\exp\left(\frac{h\nu_{eff}}{k_BT}\right) - 1\right]^{-1} \quad . \tag{B.14}$$

Si ϵ_0 es mucho más grande que la energía de corte del fonón, la transferencia de energía estará asistida por la creación de muchos fonones, en este caso la probabilidad del proceso por unidad de tiempo está dada por [81]:

$$W_{dr}(\epsilon_0) = W_{dr}(0)e^{-\beta\epsilon_0} \quad , \tag{B.15}$$

donde:

$$\beta = \alpha - \gamma , \quad y$$
$$\gamma = \frac{\ln(1 + \frac{G_d}{G_r})}{\epsilon_0} \quad ,$$

 G_d y G_r son las constantes de acoplamiento electrón-fonón para el donador y el receptor respectivamente, y α es el coeficiente que aparece en la ley del intervalo de energía [84].

Las características principales de los procesos de transferencia de energía de tipo no radiativa presentan una serie de condiciones resumidas en:

- No generan cambios en los espectros de emisión del ión donador.
- La vida media experimental de los iones donadores se ve reducida por la presencia de los receptores, indicando la presencia de un nuevo canal de desexcitación en la relajación de los iones donadores.

B.1.3. Conexión con Propiedades Macroscópicas

En las secciones anteriores se analizó la transferencia de energía a nivel microscópico entre pares de iones. La situación se complica en el caso real de muestras macroscópicas pues el elevado número de iones que contienen induce la necesidad de realizar un análisis estadístico, siendo posible relacionar ciertas magnitudes físicas con los procesos e interacciones microscópicas que tienen lugar entre los iones donadores y receptores.

La forma más habitual consiste en relacionar los párametros microscópicos con la información macroscópica suministrada por el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del ión donador tras la excitación pulsada. En este caso es habitual asumir que:

- Los iones receptores se encuentran aleatoriamente distribuidos en el material y en menor concentración que los iones donadores.
- La probabilidad de encontrar un ión donador en el estado fundamental en la vecindad de un ión donador excitado es prácticamente la unidad, o dicho de otro modo, tras el pulso de excitación el número de donadores excitados es pequeño comparado con el número total de este tipo de iones.

Si se define a $\phi(\mathbf{r}, t)$ como la probabilidad de encontrar un ión donador excitado en la posición \mathbf{r} en el tiempo t, en ausencia de receptores $\phi(t)$ decae en forma exponencial $(\exp(-t/\tau_0))$ en donde τ_0 representa el tiempo de vida media del ión donador [85]. Cuando hay receptores presentes se tienen tres posibles fenómenos para el decaimiento de los iones que son:

- Transferencia de energía en ausencia de procesos de difusión.
- Transferencia de energía en presencia de procesos de difusión.
- Decaimiento limitado por difusión.

A continuación se da una breve explicación de cada fenómeno presentado.

Transferencia de Energía en Ausencia de Procesos de Difusión

Los iones donadores interactúan con los receptores principalmente por interacción de intercambio o interacción Coulombiana, en ambos casos el ritmo de transferencia decae con la separación entre el donador y receptor.

La probabilidad de transferencia (B.7) se puede definir como:

$$W(R) = \frac{C_{dr}^{(s)}}{R^s} \tag{B.16}$$

 $\cos\,s=6,8,10$ dependiendo de si la interacción dominante es dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo.

Definiendo R_0 como la distancia crítica de transferencia, la cual especifica la separación a la que la probabilidad de transferencia de energía donador-receptor es igual a la probabilidad de decaimiento intrínseco del donador, τ_0^{-1} :

$$R_0 = (C_{dr}^{(s)} \tau_0)^{1/s} \quad . \tag{B.17}$$

El comportamiento temporal de la luminiscencia procedente de los iones donadores para tiempo cortos ($t \ll \tau$) puede aproximarse a:

$$\frac{\Phi(t)}{\Phi(0)} \propto 1 - \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) N_r R_0^3 \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{3}{s}} \tag{B.18}$$

por tanto el decaimiento en este rango temporal está gobernado por el ritmo de transferencia a los receptores; a medida que el tiempo aumenta, el número de iones receptores en el estado fundamental dentro del radio crítico de transferencia tiende a cero, observando a tiempos largos un comportamiento exponencial gobernado por el decaimiento intrínseco de los donadores.

Transferencia de Energía en Presencia de Procesos de Difusión

La migración o difusión es un proceso que ayuda a la excitación a encontrar centros donadores, normalmente con uno o varios receptores cercanos, desde donde la energía puede ser transferida de una forma más eficiente. De esta forma, los procesos de migración entre iones donadores aceleran la transferencia de energía a los receptores.

Dependiendo de la multipolaridad y relación entre los micro-coeficientes donador-donador (C_{dd}) y donador-receptor (C_{dr}) , este tipo de transferencia puede estar limitada por los procesos de difusión $(C_{dd} \sim C_{dr})$, o bien alcanzar el régimen de difusión rápida $(C_{dd} >> C_{dr})$.

Decaimiento Limitado por Difusión

En este caso el decaimiento espontáneo de los donadores excitados está compuesto por una serie de procesos competitivos del mismo orden de magnitud, de forma que los donadores cercanos a receptores se relajan principalmente por transferencia directa, mientras que en el caso de donadores más distantes la energía sufre un primer proceso de difusión o migración hasta alcanzar la vecindad de un receptor.

Mediante un modelo de difusión, que para concentraciones bajas de receptores y bajo interacción dipolo-dipolo en una red cúbica [82], el decaimiento de los iones donadores está dominado por una ley exponencial con una constante de tiempo efectiva τ_{eff} , dada por:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + \kappa_d \quad , \tag{B.19}$$

donde τ_0 es la vida media radiativa de los iones donadores y κ_d es el ritmo de decaimiento debido a la difusión entre donadores dado por:

$$\kappa_d \cong 4\pi D N_r \rho \quad , \tag{B.20}$$

donde N_r representa la concentración de receptores y ρ simboliza una longitud definida como [89]:

$$\rho = 0.676 \left[\frac{C_{dr}}{D}\right]^{1/4}$$

 C_{dr} es el coeficiente microscópico para la transferencia donador-receptor y D la constante de difusión que se relaciona con el coeficiente microscópico para la transferencia donador-donador (C_{dd}) y con la distancia promedio entre donadores (R_d) mediante:

$$D = \frac{2}{\pi} \frac{C_{dd}}{R_d^4} \quad , \tag{B.21}$$

y $R_d = (3/(4\pi N_d))^{1/3}$. En este caso el producto $D\rho$ presenta una dependencia lineal con la concentración de donadores dada por:

$$D\rho = 2C_{dr}^{1/4}C_{dd}^{3/4}N_d \quad , \tag{B.22}$$

finalmente definiendo la constante V como:

$$V = 8\pi \sqrt[4]{C_{dr} C_{dd}^3} \quad , \tag{B.23}$$

se llega a que la vida media efectiva de los iones donadores está dada por un comportamiento exponencial con una constante de tiempo efectivo dada por:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + V N_r N_d \quad . \tag{B.24}$$

La expresión anterior puede considerarse como una aproximación del resultado obtenido por Yokota y Tanimoto [85] para el caso en el que la concentración de receptores es del orden de la de los donadores.

Difusión Rápida

Cuando la concentración de donadores es elevada el ritmo de difusión es más rápido que el decaimiento espontáneo del donador e incluso que el ritmo de transferencia donador-receptor, de manera que la relajación de los donadores está limitada bien por la transferencia donador-receptor o por el ritmo de relajación de los receptores.

En este caso el coeficiente de difusión (D) sólo depende del coeficiente microscópico de transferencia donador-donador (C_{dd}) y de la distancia mínima a la que pueden encontrarse los donadores (R_{min}) , parámetro que varía dependiendo de la red cristalina en donde se encuentren los iones, así [81]:

$$D = \frac{2}{\pi} \frac{C_{dd}}{R_{min}^4} \quad , \tag{B.25}$$

en este caso el producto $D\rho$ es independiente de la concentración de donadores y el ritmo de difusión está dado por:

$$\kappa_d \cong UN_r \quad ,$$
(B.26)

donde U es una constante que depende del tipo de interacción. En este procedimiento la constante de tiempo efectiva τ_{eff} será:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + UN_r$$
 (B.27)

El decaimiento característico de este tipo de procesos se puede ajustar en todo el rango temporal a una exponencial simple cuya constante de tiempo está dada por la expresión anterior.

B.2. Transferencia de Energía a Nivel Macroscópico

Otra forma de ver los procedimientos anteriores consiste en ignorar en detalle los procesos microscópicos y proceder a una formulación de tipo fenomenológica basada en el formalismo de ecuaciones dinámicas. En esta descripción se formulan las ecuaciones dinámicas que actúan en la evolución temporal de las poblaciones en los distintos multipletes de los iones involucrados en función del flujo de bombeo, las probabilidades de transición y unos ciertos coeficientes de transferencia macroscópicos.

B.2.1. Formalismo de Ecuaciones Dinámicas

A modo de ejemplo se van a obtener las ecuaciones dinámicas en un sistema sencillo como el mostrado en la figura B.2 en el cual se considera la posibilidad de transferencia donadorreceptor y receptor-donador.



Figura B.2: Esquema de los procesos de "transferencia" y "transferencia hacia atrás" que se utilizan para la nomenclatura de las ecuaciones dinámicas que rigen la transferencia de energía.

Si denominamos ϕ al flujo de fotones de bombeo por unidad de área y tiempo que llegan a la muestra, la densidad de iones donadores excitados al estado $|2\rangle$ (por unidad de tiempo) estará dada por $\sigma\phi N_1$. Los iones donadores en este estado pueden relajarse al estado fundamental mediante la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ con una probabilidad de desexcitación total tanto radiativa y no radiativa dada por A_{21} o mediante transferencia de energía a los iones receptores con un coeficiente macroscópico de "transferencia" dado por C_{24} . Análogamente, los iones receptores excitados mediante la relajación cruzada $(|2\rangle \rightarrow |1\rangle)_d : (|3\rangle \rightarrow |4\rangle)_r$ pueden desexcitarse bien mediante la transición $|4\rangle \rightarrow |3\rangle$, con una probabilidad total dada por A_{43} o bien mediante transferencia a los donadores con un coeficiente macroscópico de "transferencia hacia atrás" dado por C_{42} .

Las ecuaciones dinámicas que describen la evolución de las poblaciones en el sistema de la figura anterior son:

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma\phi N_1 - A_{21}N_2 - C_{24}N_2N_3 + C_{42}N_4N_1 \quad , \tag{B.28}$$

$$\frac{dN_4}{dt} = C_{24}N_2N_3 - C_{42}N_4N_1 - A_{43}N_4 \quad , \tag{B.29}$$

$$N_3 + N_4 = N_r$$
 , (B.30)

$$N_1 + N_2 = N_d$$
 . (B.31)

El término $C_{24}N_2N_3$ ($C_{42}N_4N_1$) cuantifica el ritmo de "transferencia" ("transferencia hacia atrás") describiendo el proceso de relajación cruzada por el cual la energía es transferida desde el donador al receptor (y viceversa).

Para analizar la transferencia de energía usando este tipo de tratamiento es necesario conocer previamente las probabilidades de transición de los iones que van a ser afectados por los procesos de transferencia.

El uso de ecuaciones dinámicas presenta la ventaja de permitirnos obtener analítica o numéricamente el decaimiento de las poblaciones asociadas a los distintos multipletes que se ven involucrados en la transferencia.

B.2.2. Conexión con Propiedades Microscópicas

A partir del coeficiente macroscópico de transferencia donador-receptor (C_{dr}) , se puede conectar el formalismo de ecuaciones dinámicas con los efectos microscópicos obteniendo la distancia media donador-receptor, debido a que [89]:

$$C_{dr} = \frac{1}{N_r} \sum_{s} \frac{C_{dr}^{(s)}}{R_{dr}^s}$$
(B.32)

donde R_{dr}^s representa la distancia entre los iones donador y receptor y N_r la concentración de iones receptores. En el caso de que la interacción dominante sea de tipo dipolo-dipolo (s = 6) la expresión anterior presenta una forma más sencilla, dada por [89]:

$$C_{dr} = \frac{1}{N_r} \frac{C_{dr}^{(6)}}{R_{dr}^6} \quad , \tag{B.33}$$

expresión que permite calcular la distancia entre el donador y el receptor a partir de datos espectroscópicos. El coeficiente microscópico de transferencia, $C_{dr}^{(6)}$ dado por la expresión (B.11), puede reagruparse en función del coeficiente de absorción de los receptores (α_r) como:

$$C_{dr}^{(6)} = \frac{1}{N_r} \frac{3}{4\pi} A_d \int \frac{g_d(\nu)\alpha_r(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad , \tag{B.34}$$

sustituyendo en (B.33), la distancia donador-receptor en función del coeficiente macroscópico de transferencia queda:

$$R_{dr} = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{A_d \int \frac{g_d(\nu)\alpha_r(\nu)}{\nu^4} d\nu}{N_r^2 C_{dr}}\right]^{\frac{1}{6}} , \qquad (B.35)$$

expresión que indica que a medida que aumenta la concentración de iones receptores, para una concentración fija de donadores, la distancia donador-receptor disminuye, como es de esperarse.

Es importante no confundir la distancia media entre el donador y receptor con el radio crítico de transferencia (R_0) , definido mediante la expresión (B.17), según la cual:

$$R_0^6 = \frac{C_{dr}^{(6)}}{A_d} \quad , \tag{B.36}$$

combinando la expresión anterior con la ecuación (B.33), se encuentra la relación entre la distancia media donador-receptor y el radio crítico de transferencia, como:

$$R_0 = R_{dr} \left[\frac{C_{dr} N_r}{A_d} \right]^{\frac{1}{6}} \quad , \tag{B.37}$$

es decir, la distancia a la cual la probabilidad de transferencia de energía entre donador y receptor es igual a la probabilidad de decaimiento intrínseco del donador presenta una dependencia con la concentración de receptores. Esta dependencia es tal que el radio crítico aumenta a medida que la concentración de estos iones crece.

B.3. Efectos Inducidos por la Transferencia de Energía

La existencia de transferencia de energía entre iones induce en general cambios en las propiedades luminiscentes de los iones involucrados, que puede manifestarse de diversas formas, tres de las más importantes son:

- 1. Disminución de la intensidad correspondiente a ciertas emisiones.
- 2. Fenómenos de conversión de energía hacia arriba ("up-conversion").
- 3. Cambios en la evolución temporal de las poblaciones asociadas a los multipletes del ión o iones afectados.

Disminución en la Intensidad de Emisión

Hasta este momento no se ha mencionado la posibilidad de que la transferencia de energía involucre estados excitados del ión donador. En la figura B.3 se muestra un posible mecanismo de transferencia según el cual un ión donador inicialmente excitado se relaja a un estado de menor energía transfiriendo esta diferencia energética a un segundo ión que juega el papel de receptor. Se supone que los distintos niveles energéticos, $|i\rangle$ con i = 0, 1, 2, se encuentran energéticamente equiespaciados.



Figura B.3: Efecto de bloqueo de la luminiscencia.

El proceso esquematizado en la figura anterior generaría una disminución considerable en la emisión asociada a la transición $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ del ión donador. Este fenómeno se ha observado tanto en sistemas dopados, en los cuales los iones donadores y receptores son del mismo tipo, como en sistemas co-dopados [87], en los cuales los iones donadores y receptores son de distinto tipo. Habitualmente estas disminuciones en la intensidad de emisión se denominan mediante el término "quenching".

Fenómenos de conversión hacia arriba

Existen diversos procesos que involucrando a dos fotones de excitación dan lugar a fenómenos no lineales con el resultado de conversión energética; es decir emisión de energía mayor que la excitación. Estos procesos se engloban principalmente dentro de seis grupos tal como se esquematiza en la figura B.4 [81].

Algunos de estos procesos tienen su origen en la existencia de transferencia de energía. En el proceso denominado APTE ("Addition de Photons par Transfer d'Energie"), tienen lugar dos transferencias secuenciales, la primera de ellas excita al ión receptor desde el nivel



Figura B.4: Posibles mecanismos en donde dos fotones dan lugar a la conversión de energía.

fundamental a un nivel intermedio y la segunda produce la excitación desde este nivel hasta un nivel superior. A diferencia de este caso, en la transferencia cooperativa los dos iones donadores transfieren su energía de forma simultánea, dando lugar a la excitación del ión receptor desde el nivel fundamental hasta el nivel superior. Como consecuencia este segundo tipo de procesos es menos eficiente que el primero (en torno a tres órdenes de magnitud [81]).

La conversión de energía puede ser altamente eficiente, llegando a utilizarse como mecanismo de bombeo para obtener láseres de estado sólido. Los iones de tierras raras son los candidatos ideales a jugar el papel de centro activo en estos láseres basados en fenómenos de conversión hacia arriba.

Efectos Sobre la Vida Media

La existencia de transferencia de energía se refleja principalmente en la evolución temporal de las poblaciones de los distintos niveles involucrados. En cuanto al nivel donador, la existencia de transferencia de energía induce la presencia de dos componentes en su vida media: una componente rápida (dominante habitualmente a tiempos cortos) que incluye el nuevo canal de desexcitación, y una componente (en general más lenta) asociada a la evolución conjunta causada por el equilibrio entre "transferencia" y "transferencia hacia atrás" de este nivel y el nivel receptor.

Apéndice C

C.1. Hamiltoniano del campo cristalino y evaluación de los elementos de Matriz

Con el operador del tensor armónico, para la evaluación de los elementos de la matriz del campo cristalino se puede utilizar el método ocupado para los elementos de matriz de ión libre. Utilizando el teorema de Wigner-Eckart, en donde los elementos de la interacción del campo cristalino se pueden reducir a los elementos del tensor unitario $U^{(k)}$ [21]:

$$\langle l_{\tau}SLJM | \sum_{i} C_{q}^{k}(i) | l_{\tau}'S'L'J'M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \\ \times \langle l_{\tau}SLJ | U^{(k)} | l_{\tau}'S'L'J' \rangle$$

$$\times \langle l | | C^{(k)} | | l' \rangle \qquad (C.1)$$

En el acoplamiento LS los elementos del tensor unitario pueden ser reducidos a:

$$\langle l_{\tau} LSJ | U^{(k)} | l'_{\tau} L'S'J' \rangle = (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ \times \left\{ \begin{array}{c} J & J' & k \\ L' & L & S \end{array} \right\} \langle l_{\tau} SL | U^{(k)} | l'_{\tau} L'S' \rangle$$
(C.2)

reduciendo así la matriz del Hamiltoniano de los elementos del campo cristalino como:

$$\langle l_{\tau}SLJM|Hcc|l_{\tau}'S'L'J'M'\rangle = \sum_{k,q} B_q^k (-1)^{J-M} \times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} D_J^k$$
(C.3)

donde

$$D_{J}^{k} = (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \begin{cases} J & J' & k \\ L' & L & S \end{cases}$$
$$\times \langle l_{\tau}SL || U^{(k)} || l_{\tau}'S'L' \rangle (-1)^{l} (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(C.4)

con l = 3 para la configuración f^n .

Apéndice D

Artículos Publicados

- * M. E. Sánchez-Morales, G. V. Vázquez et al.; "Optical waveguides formed in Nd : YVO₄ crystals by C²⁺ implantation"; Journal of Modern Optics, No. 4, Vol. 53, pp 539-545 (2006).
- * M. E. Sánchez-Morales, G. V. Vázquez et al.; "Optical waveguides in Nd : YVO₄ crystals by multi-implants with protons and helium ions"; Optical Materials, No. 7, Vol. 29, pp 840-844 (2007).

Artículos por Publicar

- M. E. Sánchez-Morales, G. V. Vázquez et al.; "Analysis of the absorption coefficient in Nd: YVO₄ implanted with C²⁺".
- M. E. Sánchez-Morales, G. V. Vázquez et al.; "Laser emission in channel waveguides fabricated by C²⁺ in Nd : YVO₄ crystals".

Bibliografía

- [1] P.D. Townsend, P.J. Chandler y L. Zhang; "Optical effects of ion implantation"; Cambridge University Press (2006).
- [2] T. Tamir, "Guided-wave optoelectronics device characterization, analysis and design"; Springer-Verlag (1988)
- [3] P. Baldi, M.P. De Micheli and K. El Hadi, "Proton exchanged waveguides in LiNbO₃ and LiTaO₃ for integrated lasers and nonlinear frequency converters"; Optical Engineering, Vol. 37, No. 4, pp 1193-1202 (1998)
- [4] Peter C. Shultz, "Progress in optical waveguide process and materials"; Applied Optics, Vol.18, No. 2,1 pp 3684-3693 (1979).
- [5] M. Szachowicz, S. Tascu, et al., "Realization and infrared to green upconversion luminescence in Er³⁺: YAlO₃ ion-implanted optical waveguides"; Optical Materials, Vol.28, pp 162-166(2006).
- [6] B. Vincent, A. Boudrioua, R. Kemer, et al., "Second harmonic generation in heliumimplanted periodically poled lithium niobate planar waveguides"; Optics Communications, Vol. 247, pp 461-469 (2005).
- [7] Azzedine Boudrioua, Brice Vicent, et al., "Optical planar and channel waveguides in the new nonlinear crystal Ca₄YO(BO₃)₃(YCOB) fabricated by He⁺ implantation"; Applied Optics, Vol. 43, No. 2, pp 491-495 (2004).
- [8] P. D. Townsend, "An overview of ion-implanted optical waveguides profiles"; Nucl. Instr. Meth. B 46, pp 18-25 (1990).

- [9] Feng Chen, Xue-Ling Wang, et al. "MeV copper and nickel ion implanted waveguides in Nd: NaY(WO₄)₂ crystal"; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, Vol. 187, pp 475-478 (2002).
- [10] Feng Chen, Xue-Ling Wang, et al. "Planar waveguides in BiB₃O₆ and Nd : YVO₄ crystals by ion implantation"; Applied Surface Science, Vol. 191, pp 61-66 (2002).
- [11] Feng Chen, Xue-Ling Wang, et al. "Ion-implanted waveguides in Nd³⁺-doped silicate glass and : Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass"; Applied Surface Science, Vol. 193, pp 92-101 (2002).
- [12] G.V. Vázquez, M.E. Sánchez-Morales, et al., "Analysis of ion implanted waveguide formed on Nd: YVO₄ crystals"; Opt. Comm., Vol. 240, pp 351-355 (2004).
- [13] Feng Chen, Xue-Ling Wang, et al. "Optical waveguides in formed Nd: YVO_4 by MeV Si^+ implantation"; Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 19, pp 3473-3475 (2002).
- [14] Feng Chen, X.-L. Wang, et al. "Property study of Si⁺-ion-implanted Nd : YVO₄ waveguides"; Appl. Phys. B, Vol. 75, pp 895-897 (2002).
- [15] J.S. Williams, J.M. Poate "Ion implantation and beam processing"; Academic Press (1984).
- [16] Jorge Rickards Campbell "La Física de las Radiaciones en Materia"; UNAM (2001)
- [17] J. F. Ziegler "Ion Implantation Science and Technology"; Academic Press (1994)
- [18] http://www.srim.org/SRIM/SRIM2003.htm
- [19] P.J. Chandler and F.L. Lama, "A new approach to the determination of planar waveguide profiles by means of a non-stationary mode index calculation"; Optica Acta, Vol. 33, No. 2, pp 127-143 (1986).
- [20] S. Hüfner, "Optical of Transparent Rare Earth Compounds"; Academic Press, New York (1978).
- [21] Guikui Liu, "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials"; Springer-Verlag, New York (2005).

- [22] Robert D. Cowan, "The theory of Atomic Structure and Spectra"; University of California Press, Berkeley (1981).
- [23] Luo Zundu and Huang Yidong, "Crystal-field analysis of the energy levels and spectroscopic characteristics of Nd³⁺ in YVO₄"; J. Phys. Condens. Matter, Vol. 6, pp 3737-3748 (1994).
- [24] Renata Reisfeld, Christian K. Jørgensen, "Laser and Excited States of Rare Earths (Inorganic chemistry concepts)"; Springer-Verlag New York (1977).
- [25] A. Sennaroglu, "Influence of neodymium concentration on the strength of thermal effects in continuos-wave diode-pumped Nd: YVO₄ lasers at 1064 nm"; Optical and Quantum Electronics, Vol. 32, pp 1307-1317 (2000).
- [26] Huaijin Zhang, Juanhai Liu, et al., "Laser properties of different Nd-doped concentration Nd: YVO₄ laser crystal"; Optics and Lasers in Engineering, Vol. 38, pp 527-536 (2002).
- [27] M. Domenech, G.V. Vázquez, et al., "Continuous-wave laser action at λ =1064.3 nm in proton-and carbon-implanted Nd : YAG waveguides"; Appl. Phys. Letters, Vol. 83 No. 20, pp 4110-4112 (2003).
- [28] J. Rams, et al., "Mode gaps in the refractive index properties of low-dose ion-implanted LiNbO₃ waveguide"; Journal of Applied Physics; Vol. 87, No. 7, pp 3199-3202 (2000).
- [29] C.L. Bonner, C.T.A. Brown, et al., "Diode-bar end-pumped high-power Nd : $Y_3Al_5O_{12}$ planar waveguide laser"; Optics Letter, Vol. 23, No. 12, pp 942-945 (1998).
- [30] Brigida Allieri, Laura E. Depero, et al., "Growth and microstructural analysis of nanosized Y₂O₃ doped with rare-earths"; Materials Chemestry and Physics, Vol. 66, pp 164-171 (2000).
- [31] Simon J. Field, David C. Hanna, et al., "Ion implanted Nd : YAG waveguide lasers"; IEEE J. Quantum Electronics, Vol. 27, No. 3, 428-433 (1991).
- [32] M. Pollnau, P.J. Hardman, et al., "Upconversion-induced heat generation and thermal lensing in Nd: YLF and Nd: YAG"; Physical Review B, Vol. 58, No. 24, pp 16076-16092 (1998).
- [33] Armin W. Tucker, Milton Birnbaum, et al., "Stimulated emission cross sections of Nd: YVO_4 and Nd: $La_2Be_2O_5(BeL)$ "; J. Appl. Phys., Vol. 52, No. 4, pp 3067-3068 (1981).

- [34] M. Domenech, G.V. Vázquez, et al., "Continuous-wave laser oscillation at 1.3 μm in Nd : YAG proton-implanted planar waveguides"; Applied Physics Letters, Vol. 86, No. 4, (2005).
- [35] E. Flores-Romero, G.V. Vázquez, et al., "Planar waveguide lasers by proton implantation in Nd: YAG crystals"; Optics Express, Vol. 12, No. 10, pp 2264-2269 (2004).
- [36] E. Rukmini, C.K. Jayasankar "Comparative crystal free-ion energy level analysis of Nd³⁺(4f³) ions in various oxygen co-ordinated systems"; Physical B, Vol. 202, pp. 167-174 (1995).
- [37] Alexander Kaminskii; "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes"; CRC Press, USA(1996).
- [38] Kazuhiro Yonezawa, Yuichi Kozawa, et al., "Generation of a radially polarized laser beam by use of the birefringence of a c-cut Nd : YVO₄ crystal"; Optics Letters, Vol. 31, No. 14, pp 2151-2153 (2006).
- [39] Alphan Sennaroglu, "Efficient continuous-wave operation of a diode-pumped Nd: YVO₄ laser at 1342 nm"; Optics Communications, Vol. 164, pp 191-197 (1999).
- [40] Pranab K. Mukhopadhyay, J. George, et al., "Experimental determination of effective stimulated emission cross-section in a diode pumped Nd: YVO₄ micro-laser at 1064 nm with various doping concentrations"; Optics and Laser Technology, Vol. 34, pp 357-362 (2002).
- [41] J.E. Bernard and A.J. Alcock, "High-efficiency diode-pumped Nd : YVO₄ slab laser"; Optics Letters, Vol. 18, No. 12, pp 968-970 (1993).
- [42] A.W. Tucker, M. Birnbaum, et al., "Stimulated-emission cross section at 1064 and 1342 nm in Nd: YVO₄"; J. Appl. Phys, Vol. 48, No. 12, pp 4907-4911 (1977).
- [43] Zhang Yu-Ping, Zheng Yi, et al., "Efficient and high-power laser- diode single-end-pumped Nd: YVO₄ continuous wave laser at 1342 nm"; Chinese Physics, Vol. 15, No. 9, pp 2018-2021 (2006).
- [44] Zhengping Wang, Lianke Sun, et al., "Investigation of LD end-pumped Nd : YVO₄ crystal with various doping levels and lengths"; Optics and Laser Technology, Vol. 33, pp 47-51 (2001).

- [45] P. Zeller and P. Peuser, "Efficient, multiwatt, continuous-wave laser operation on the ${}^{4}F_{3/2} {}^{4}I_{9/2}$ transitions of $Nd: YVO_{4}$ and Nd: YAG"; Optics Letters , Vol. 25, No. 1, pp 34-36 (2000).
- [46] H.R. Xia, X.L. Meng, et al., "Spectral parameters of Nd-doped yttrium orthovanadate crystal"; J. Applied Physics, Vol. 88, No. 9, pp. 5134-5137 (2000).
- [47] Koichi Shimoda, "Introduction to Laser Physics"; Springer-Verlag 23 (1984).
- [48] Amnon Yariv, "Optical Electronics"; Saunders College Publishing (1991).
- [49] W.M. Yen and P.M. Selzer; "Laser spectroscopy of solids"; Springer-Verlag (1986).
- [50] J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids"; John Wiley & Sons Inc (2005).
- [51] Joseph H. Simmons, Kelly S. Potter, "Optical Materials"; Academic Press, USA (2000).
- [52] Grant R. Fowles, "Introduction to Modern Optics"; Dover Publications inc., New York (1989).
- [53] Hetch Zajac, "Óptica"; Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., USA (1986).
- [54] Malacara Daniel, "Physical Optics and Light Measurements Vol. 26 Methods of experimental Physics"; Academic Press, USA (1988).
- [55] Solomon Musikant, "Optical Materials as Introduction to Selection and Application"; Macel Dekker, inc. USA (1985).
- [56] Feng Chen, Xue-Lin Wang, et al., "Ion-implanted waveguide in Nd³⁺-doped silicate glass and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass"; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. B; Vol. 193, pp 92-101 (2002).
- [57] Feng Chen, Xue- Lin Wang, et al, "Ion- implanted Nd : YVO₄ planar waveguide: refractive-index characterization and propagation mode reduction"; Optics Letters, Vol. 27, No. 13, pp 1111-1113 (2002).
- [58] P. Moretti, M.F. Joubert, S. Tascu, B. Jacquier, et al. "Luminescence of Nd³⁺ in proton or helium-implanted channel waveguides in Nd: YAG crystals"; Opt. Materials, Vol. 24, pp 315-319 (2003).

- [59] P.D. Townsend "Ion implanted waveguides and waveguide lasers"; Nuclear Instruments and Methods in Physics B; Vol. 65, pp 243-250 (1992).
- [60] Feng Chen, Qing-Ming Lu, et al., "MeV Ni⁺ ion-implanted planar waveguide in Nd : YVO_4 crystal"; Applied Surface Science, Vol. 199, pp 307-311 (2002).
- [61] D. Fluck, D.H. Jundt, et al., "Modeling of refractive index profiles of He⁺ ion-implanted KNbO₃ waveguide based on the irradiation parameters"; J. Applied Physical, Vol. 74, No. 10, pp 6023-6031 (1993).
- [62] G.V. Vázquez, J. Rickards, et al., "Optical waveguides in Nd : YAG by proton implantation"; Opt. Communications, Vol. 218, pp 141-146 (2003).
- [63] Shi-Ling Li, Ke-Ming Wang, et al., "Monomode optical waveguide excited at 1540 nm in LiNbO₃ formed by MeV carbon ion implantation at low dose"; Optics Express, Vol. 12, No. 5, pp 747-752 (2004).
- [64] G.V. Vázquez, J. Rickards, et al., "Low dose carbon implanted waveguides in Nd : YAG"; Optics Express, Vol. 11, No. 11, pp 1291-1296 (2003).
- [65] Feng Chen, Xue-Lin Wang, et al., "Low-loss optical planar waveguides in YVO₄ produced by silicon ion implantation at low dose"; J. Applied Physics, Vol. 94, No. 7, pp 4708-4710 (2003).
- [66] Feng Chen, Lei Wang, et al., "Optical channel waveguides in Nd: YVO_4 crystal produced by O^+ ion implantation"; Applied Physics Letters, Vol. 88, 071123 (2006).
- [67] Denis L. Rousseau, "Optical Techniques in Biological Research (Physical Techniques in Biology and Medicine Series) (Hardcover)"; Academic Press (1984).
- [68] Hirschfeld T., Chase D. B., "FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification"; Applied Spectroscopy, Vol. 40, No. 2, pp. 133-137 (1986).
- [69] M. E. Sánchez Morales "Caracterización de Guías de Onda Fabricadas Mediante Implantación Iónica en Nd: YVO₄"; Tesis de Maestría (2003).
- [70] A.M. Bonnot, "Raman microspectroscopy of diamond crystal and thin films prepared by hot-filament-assisted chemical vapor deposition"; Physical Review B, Vol. 41, No. 9, pp 6040-6049 (1984).

- [71] $http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/stuthesis/chapter2.htm#_edn6$
- [72] "Impact of Raman Spectroscopy On Technologically Important Forms of Elemental Carbon"; Horiba Jobin YVON Raman Application Note.
- [73] Nicholas Stone, Catherine Kendall, et al., "Near-infrared Raman spectroscopy for the classification of epithelial pre-cancers and cancers"; Journal of Raman Spectroscopy, Vol 33, pp 564-573 (2002).
- [74] A. Schlatter, L. Krainer, et al., "Passively mode-locked 914-nm Nd : YVO₄ laser"; Optics Letters, Vol. 30, No. 1, pp 44-46 (2005)
- [75] G.C. Bowkett, G. W. Baxer, et al., "Single-mode 1.34-μm Nd : YVO₄ micsrochip laser with cw Ti:sapphire and diode-laser pumping"; Optics Letters, Vol. 19, No. 13, pp 957-959 (1994)
- [76] Y. Nobe, H. Takashima, et al., "Decoloration of ytrium orthovanadate laser host crystal by annealing"; Optics Letters, Vol 19, No. 16, pp 1216-1218 (1994).
- [77] Huaijin Zhang, Xianlin Meng, et al., "Growth, spectra and influence of annealing effect on laser properties of Nd: YVO₄ crystal"; Optical Materials, Vol 14, pp 25-30 (2000).
- [78] Eisberg, Resnick, "Física Cuántica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas"; Limusa Noriega Editores (1999)
- [79] Robert M. Eisberg, "Fundamentals of Modern Physics"; John Wiley & Sons Inc (1964).
- [80] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, "Spectrophysics Principles and Applications"; Springer-Verlag New York (1999).
- [81] F. Auzel, "Radiationless Processes"; DiBartolo B., NATO Advanced Study Institutes Series B62, New York (1980)
- [82] Simon J. Hettrick, James S. Wilkinson, et al.; "Neodymium and gadolinium diffusion in yttrium vanadate"; J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 19, No. 1, pp 33-36 (2002).
- [83] R. Cases; "Láseres Sintonizables de Estado Sólido y Aplicaciones"; Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid, 23 (1989).

- [84] L. Núñez, G. Lifante and F. Cussó, "Polarization Effects on the Line-Strength Calculations of Er³⁺-Doped LiNbO₃"; Applied Physics B, Vol. 62, pp 485-491 (1996).
- [85] M. Yokota and O. Tanimoto, "Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance"; J. Physics Soc. Japan, Vol. 22, No. 3, pp 779-784 (1967).
- [86] X. Zou and H. Toratani, "Dynamics and Mechanisms of Up-Conversion Processes in Yb³⁺ Sensitized Tm³⁺- and Ho³⁺- Doped Fluorozicoaluminate Glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 144, 87 (1995).
- [87] Dhiraj Sardar and Richard C. Powell; "Energy transfer processes in YVO_4 : Nd^{3+} "; J. Applied Physics, Vol. 51, No. 5, pp 2829-2835 (1980).
- [88] E. Flores-Romero1, G. V. Vzquez2, et al., "Laser emission in proton-implanted Nd:YAG channel waveguides"; Optics Express, In press
- [89] Richard C. Powell, "Physics of Solid-State Laser Materials (Atomic, Molecular and Optical Physics Series)"; Springer-Verlag New York (1998).