



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

Antonio Benayas Hernández

2012



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

Estudio del sistema RE^{3+} :YAG por medio de Imagen de Fluorescencia: Dispositivos micro-estructurados y Carga térmica

Memoria del trabajo presentado por

Antonio Benayas Hernández

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director: **Dr. Daniel Jaque García**

Madrid, Octubre de 2012

A mis padres

*Whether you think that you can,
or that you can't,
you are usually right.*

(Henry Ford)

*Whenever you find yourself
on the side of the majority,
it is time to pause and reflect.*

(Mark Twain)

*Lo peor no es cometer un error,
sino tratar de justificarlo,
en vez de aprovecharlo
como aviso providencial
de nuestra ligereza o ignorancia.*

(Santiago Ramón y Cajal)

Agradecimientos

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido algo más que un conjunto de investigaciones experimentales, lecturas, análisis de datos, y consecución de publicaciones. Ha constituido un camino vital largo y enriquecedor, gozoso, pero también sufrido.

No hubiera sido en absoluto lo mismo, todo lo vivido y sobre todo aprendido, sin haber podido contar, y verme acompañado, por un conjunto de personas que llenan mi vida y la hacen digna de ser vivida.

Aunque el texto que tiene el lector ante sí es un documento de índole científica, no quiero dejar de consignar el aporte humano, amén del intelectual, de tantos que, sabiéndolo o no, me han ayudado decisivamente a dar cima a lo que ahora expongo en este manuscrito para su consideración y evaluación académica.

La lista de agradecimientos ha de empezar necesariamente por mi Director de Tesis, mentor e inspirador, el Dr. Daniel Jaque. Él fue y ha continuado siendo, el responsable máximo de que yo me decidiera a dedicarme a la investigación experimental, y que haya perseverado en el esfuerzo. Su inagotable energía, su talante jocoso, su preocupación por el progreso y formación de sus pupilos son cualidades de las que he disfrutado y que me han sido entregadas sin tasa en estos últimos años. Otras cualidades de las que Dani hace gala, y de las que me he beneficiado (y me han acompañado a partes iguales) son su fértil e imaginativa mente, pletórica de ideas y su relampagueante capacidad para reaccionar rápidamente ante los avatares del día a día experimental. Ha vivido conmigo, tratando de solucionarlos, las angustias y zozobras del día a día, no ya como jefe, sino como socio. Sin duda, esta Tesis es en gran parte suya.

Sin salir del Grupo Investigador al que ahora pertenezco, quiero continuar refiriéndome ahora al profesor José (Pepe) García Solé, que me ha dado su tiempo, atención y consejo científico y humano. Pepe siempre me ha honrado, así mismo, con un concepto altamente positivo de mi personalidad y cualidades expositivas que, aún no estando yo convencido del todo de su certeza, han constituido un refuerzo de mi auto estima y seguridad en mis cualidades como científico. Y en un terreno más frívolo pero igualmente inolvidable, a pesar de su furibunda adscripción “merengue”, hemos disfrutado de muchos buenos ratos en la cancha de fútbol sala del Polideportivo la UAM.

A la profesora Luisa E. Bausá he de estarle agradecido también por sus numerosas gestiones como cabeza del Grupo Investigador en su anterior configuración (GIEL) entre los años 2004-2009, la redacción de Memorias relacionadas con mi (siempre errática) financiación, así como por ser animada compañera de congresos internacionales, (disfrutando de restaurantes de Chicago con Phillipe, pasando puntos de control a los Laboratorios Nacionales de Argonne en animada anécdota, manteniéndome abastecido durante las sesiones de defensa de pósters, etc.).

Antes de cerrar el grupo de señores, quiero dejar constancia aquí de mi gratitud al profesor Francisco Jaque. Su puerta siempre ha estado abierta para mí, en animadas conversaciones sobre

la historia de la UAM, el estado de nuestra nación, los sucesos de la actualidad deportiva. Por último, ha constituido para mí un sabio y acreditado consejero, pleno de pragmatismo, sobre los pasos a ir dando en el desarrollo de mi aún incipiente e incierta carrera.

Hago una pausa aquí, para cambiar de tercio, y pasar de los maestros a los compañeros, en lo que al Laboratorio se refiere. Si bien, me apresuro a aclarar, he sentido tan cercanos como compañeros a algunos de los ya citados como maestros, y de cierto que mucho me han enseñado los que ahora enumeraré como camaradas.

Empecemos la lista con Pablo, *Pëibol*, amigo leal, y paciente con mis intemperancias, siendo él como acredita la parte templada y fiable del “duo Molinayas”, -en afortunado sobrenombre con el que a nuestra sociedad bautizamos tiempo ha-. Sin duda alguna, veo en Pablo a mi *Senpai*¹, quizá hace un tiempo en lo que a destrezas experimentales se refiere, pero estando ya plenamente convencido de que *Pëibol-Senpai* lo es en muchos de los órdenes de la vida, de mi vida. Kamerad, por mucho océano, huso horario o incluso nupcias venideras que haya entre nosotros, que siempre se oiga tonante en el aire nuestro habitual **Semper Fidelis!!**

Viniendo a mi memoria los tiempos en los que empecé mi actividad en el Laboratorio de Espectroscopía Láser, ocho años atrás, aparece ante mí la figura de mi buena amiga Emma. Tanto en el Laboratorio citado como en los últimos cursos de la licenciatura he podido beneficiarme, y sigo haciéndolo, de las muchas cualidades de su persona que siempre ha compartido conmigo. Varias de ellas han provenido de su intelecto, metódica forma de trabajar y profesionalidad académica... y otros de su dulce carácter. Si tuviera que elegir algo que destacar sobre todo lo demás, entre consejos burocráticos, asesoría de edición de textos, magisterio técnico en experimentos, compañía en los viajes y congresos, y oído atento a cuitas íntimas... sería su indulgencia hacia mi persona, la capacidad para perdonar ofensas y agravios. Porque con Emma, la chica por la que uno detiene su coche para recoger flores silvestres que llevarle, no he estado siempre acertado en mis comentarios, emisión de opiniones no solicitadas y en el ejercicio de mi -no tan atinado como a mí me gustaría- sentido del humor.

No por no haber estado adscrita a nuestro Labo tiene menos relevancia la cita, con gratitud, a mi amiga -y pronto compañera de Grupo- Marta, *Martix* ó *Quint*, quizá la persona que ha soportado con más franciscana paciencia el ser fotógrafa semi-voluntaria, mientras compartía conmigo días de viaje y turismo. Ejemplo de eficiencia intelectual y comunicativa -no da Marta puntada sin hilo-, siempre he podido contar con ella en momentos de necesidad, incluyendo en ello el beber de su acreditada sabiduría sobre el alma femenina.

¹ *Senpai* (先輩) literalmente «compañero de antes», también escrito como *sempai* y *kōhai* (後輩? literalmente «compañero de después») son términos provenientes del idioma japonés que describen una relación interpersonal informal que se encuentra presente en las organizaciones, asociaciones, clubes, empresas y colegios de Japón. La relación *senpai-kōhai* es propiamente interdependiente, ya que un *senpai* necesita de un *kōhai* y viceversa, estableciendo un lazo que se determina por la fecha de entrada a la organización. El concepto tiene su base en la filosofía japonesa y ha permeado dentro de su sociedad.

Senpai se refiere al miembro de mayor experiencia, jerarquía, nivel y edad en la organización que ofrece su asistencia, amistad y consejo al miembro de recién ingreso o sin experiencia, conocido como *kōhai*, quien debe demostrar gratitud, respeto y, en ocasiones, lealtad personal. El *senpai* actúa de manera simultánea como amigo y como tutor, disciplinando y enseñando la conducta apropiada a los neófitos. Esta relación es similar a la relación interpersonal que existe en la cultura occidental entre un tutor y su tutelado, pero con la diferencia de que en Japón el *senpai* y el *kōhai* obligatoriamente deben trabajar en la misma organización.

Y, por supuesto, cerrando el repaso a la vieja guardia se alza la figura incomparable de Airán, de quien no podía sospechar cuando le eché una mano en las prácticas de Electrónica de 4º cuantas canas podría hacer aflorar a mi cabeza. El más infatigable discutidor (pero no sólo en el sentido científico,.. sino en cualquiera!) que han visto los siglos, impenitente lector de artículos, generoso de corazón, impetuoso de juicio, una excelente persona y anfitrión de mis jornadas escocesas, ha sido una influencia innegable en mi formación como investigador.

Voy ahora con la inclasificable Mariola. Uso ese adjetivo porque aunque la veo a ella como compañera del Laboratorio bienhumorada, animosa y sonriente, no debo ni quiero clasificarla puramente así, ya que es su estatura científica y de currante la de una sénior de tomo y lomo. La estoy agradecido no sólo por ser una incansable fuerza motriz en el Laboratorio, constituyendo un sin par ejemplo de como tomarse este negocio de los láseres y la espectroscopía, de las publicaciones y las medidas, sino también por esa alegría interior suya, que lanza hacia todos los que estamos a su alrededor, desde los “buenos días” hasta en las tardes de cañas.

Ahora está uno rodeado de jóvenes en el Laboratorio, que ya dominan los entresijos de nuestras investigaciones y pesquisas mejor de lo que era capaz de hacerlo yo. Laura, *Laurinha* o *Enzimita* es el nuevo vendaval y dueña absoluta de los destinos del laboratorio, y sus más arcanos secretos. Le hago llegar con estas líneas también mi agradecimiento por su ayuda, paciencia y estima hacia mí.

Los otros “nuevos” habitantes del Labo se merecen también una mención, el “chispas” Luís, el deportivo Edu y el ya Dr., inefable Chusvi. Entre los que pasaron por el Labo, quiero citar el sinpar Ernesto, con quien tan codo a codo trabajé y al que desconcertaba con lo sinopinados examens de historia de España a los que le sometía.

Inserto aquí un recuerdo y un abrazo Eugenio, camarada y profesor, que me echó una mano impagable ante mi mala organización de tiempos con el Visual Basic en el master. Tertuliano irónico y escéptico ante la condición humana, es hombre que conoce los entresijos el Dpto. perfectamente.

Xose, Fernando M., Fer P. Jon, Nina, JorgeL (viejo) Jorge S. (nuevo) son personas que han animado mis días en la Facultad y nos hemos ayudado juntos a ir para delante con el Doctorado, mucha suerte chicos con la consecución del título y con el resto de vuestras vidas.

Agradezco también: A los Directores que han sido del Dpto de Física de Materiales en el período 2004-2012, ala parte técnica del Dpto. Eías y Emilio, a la CAM por los Proyectos (CAM GR/MAT/0110/2004) (CAM-UAMCCG06-UAM/MAT-0347) y a los Ministerios encargados de financiar investigación, con diferentes nombres por los Proyectos MAT 2004 - 03347, MAT 2007 -64686, MAT2009-06580-E/MAT, MAT 2010-16161, al consorcio público privado CEAL y Grupo Santander por el Proyecto en Cerámicas transparentes que me permitió la estancia en Brasil. Al programa de Estancias de la UAM, con el que pude ir a EEUU, así como a la empresa GALATEA CONSULTORES S.L.

A los profesores Carlos Jacinto de UFAI amigo, maestro, que me abrió las puertas del Laboratorio, de su consejo y su familia le sesto agradecido a niveles imposibles de plasma r enteramente con palabras. Al profesor Kevin P. Chen de Pittsburgh y al infatigable Ben McMillen, les envió un fuerte abrazo.

Conocido en tiempos de estudio de la Licenciatura, y habiendo mantenido después nuestra amistad contra viento y marea, doy las gracias al Great Tony, Antonioooo, fenomenal camarada dispuesto siempre ha citarse en aulas desiertas conmigo a levantar el velo, para mí a veces tupido, de la Física Cuántica, la propagación electromagnética etc., (ahora él en el *Imperial College*, triunfando como Los Chichos en su post-doc y cuidando de su familia). La Ciencia español se honra en contar a investigadores –aunque sea en la diáspora- como él en sus filas.

El haber hablado de Antonio, como persona cuya importancia en mi vida va más allá de la circunstancia académica o investigadora, hace que brote en mi mente el deseo de consignar aquí a Karla, *Sultana*, la mejicanita audaz, a quien ha sido siempre un privilegio ayudar y guiar en la medida de mis modestas capacidades y a quien espero poder seguir prestando servicios durante muchos años, a ambos lados del Atlántico. Gracias, por tu dulzura, criterio, pasión científica y vital, y tantas cosas.. por todo, preciosa.

Durante mi larga trayectoria académica cursando la Licenciatura de Ciencias Física en la UAM, recibí el inapreciable influjo de distintos profesores, que incrementaron mi amor por la Física, y por el conocimiento en general. Son varios, pero entre los más destacados, a razón de uno por Departamento, no debo dejar de citar el sano talante provocador de José Luís Castaño para hacernos/hacerme salir a la pizarra (“vamos,.. es que no queréis aprender?”), el rigor conceptual y sentido de las prioridades de Guillermo Gómez Santos, la amenidad y claridad de las clases de José Manuel Calleja, la afable disponibilidad para evaluar con trabajo personal del alumno y el ingente trabajo de resolución de problemas acreditado por Enrique Velasco Caravaca, y el fulgor intelectual que demostraba (en cinco asignaturas distintas) Juan Terrón Cuadrado, capaz de responder a preguntas de los alumnos casi siempre desde el punto de vista en que habían sido formulada por éstos.

Me dispongo ahora a dejar constancia de mi recuerdo y gratitud hacia personas fuera del ámbito científico que, sin embargo, han tenido una importancia capital en sostenerme en pie, para que pudiera empezar, realizar y culminar la Tesis Doctoral.

Olga, *Olgui* y también *my little seal*, es mi mejor amiga, aunque el signo de los tiempos haga que nos veamos menos últimamente. Ella es “la luna más blanca que cruza mi cielo, la estrella que vuela detrás de mi vuelo”² por citar a Richi&Poveri. Desde aquellos lejanos tiempos de mus y novillos del '94 hemos vivido mucho, nos hemos lamido mutuamente las heridas, confesado sentimientos y penas, e incluso fui derrotado por ella contra todo pronóstico en el *Tabú*. Te quiero, croquetilla, y espero que sigamos juntos muchos años.

² Aunque las canciones de tal grupo italiano que constituyen nuestro “himno dual” cantado en un viejo Citroën AX rojo calle Alcalá abajo ..son *Será porque te Amo* y *Me enamoro de ti*

Capítulo aparte merece Bea, *Zyra*, compañera de carrera, y de noches de Malasaña, inductora de tertulias de alto nivel, y gran amiga. Probablemente la persona en el mundo con la que he tenido una relación más sujeta a evolución, viviendo estadios completamente diferentes en los días de mi vida. (No desvelaré intimidades aquí, pero baste decir que fue capaz de llevar a su madre a vernos/verme a la final de la LNDU del año 2002). Hay pocas personas de las que tenga tan claro el cariño sincero que me profesa desde hace ya más de una década.

Pero también tengo amigos del sexo masculino, que duda cabe. Empiezo mi lista con Rafael, compañero de viajes, de equipos de baloncesto, de tertulias en el *Hotel California* que acababan en partidas de ajedrez con los porteros/matones como testigos, de análisis políticos, de mudanzas y de aquellas fenomenales Ligas de Debate que tanto dieron que hablar al siglo. Más deportivamente competitivo es mi amigo que yo (sí, queridas, tal cosa es posible), aunque la diferencia se ha ido estrechando en los últimos años, y lo cierto es que desde aquellos días lejanos del '98 en que nos conocimos preparando el viaje de Fin de Carrera ha sido una persona muy importante en mi vida, sin dejar de competir.

Cualidades en parte similares a las explicadas en el párrafo exterior, pero salpimentadas con un estilo diferente son las que acredita el buen Manu, unos de mis maestros en baloncesto –sobre todo en el puesto de pivot- e inmejorable sherpa en mis excursiones de montaña cuando encuentro momento para hacerlas. Es él la persona que más me ha empujado a terminar la Tesis cuanto antes y durante años ha hecho esfuerzos ímprobos por desmitificar su propia figura/personaje a mis ojos.

Sé que escudriñará con avidez el lugar en el que le he puesto mi Capitán, Carlos, padre ejemplar, gestor nuclear de probada valía y gran y tierno amigo. Juntos hemos reído, transportado vino peleón, solventado cuitas psicológicas y vamos ya por 3º de *Rafología*, con desiguales resultados en nuestro expediente.

Un abrazo envió la panda del T1 del '93, Celu, Yisas..buenos camaradas, Jose, hombre de recias convicciones, independencia de criterio y más noble comportamiento, el foco atractor de la atención conversacional y no puedo ni quiero olvidar al maestro (en más de un sentido) Serguei, látigo fustigador de liberal–conservadores, y la piedra sobre la que edificar España.

Hay incorporaciones que por ser relativamente recientes son menos afectivamente importantes. Entre ellas la de mi anfitrión y hombre favorito de la noche, luz de la HBO, martillo de la condescendencia y protector de la fe (en uno mismo) Fernando, de quien entre otras muchas cosas nunca olvidaré aquellas noches de Skype, desde en Pittsburgh, atendiendo él a mi alma inquieta en horarios bohemios.

Fue puesta en mi vida por Fernando, pero enseguida se ha hecho su propio lugar, y desde luego se ha ganado en poco menos de un año su derecho propio a ser citada entre los destinatarios de mi gratitud, la cariñosa e insaciable Ali, el Trasgu güeno, mi chica, amiga, compi de vóley, crítica en ocasiones feroz e instructora de mi mejorada autoestima.

El entrañable Ángel conquense de estirpe hombre bueno por definición, la mujer de carácter y confidente sutil Clara, el viejo Juanjo ahora perdido nuestro contacto, rey de los apuntes y los chollos de la carrera, Alfonso y Juan, hermanos de Rafa y tantos otros buenos camaradas.

El apartado familiar de agradecimientos está encabezado por mis abuelos Maruja, Emiliano y Paula y mi tío Juan Luís que no llegaron hasta aquí, pero tanto confiaban en mí, mi tía Amalia y mis primos Juan Manuel y Luís.

Palabras de cariño y gratitud para mí, conmigo casi siempre paciente, *sorella* María Alicia (a quien no gustará verse con sus dos nombres unidos en un texto) tan superior a mí en método y organización, y que tanto ha regado los ratos familiares con su sardónico y afilado humor, marca de la casa. También un recuerdo para mi cuñado Alejandro y, como no, la alegría de la familia mi chispeante sobrinilla Ynés.

Finalmente, y sabiendo que no soy capaz de colocarles en el mismo plano que a nadie sobre la faz del planeta, he de referirme a ellos. Son los autores de todo lo bueno que pueda encontrarse en mí. Y de lo que malo que en mi persona haya debe exculparseles, puesto que pese a haber sido muy bien enseñado, sin duda no estoy todo lo bien aprendido que me gustaría. Constituyen el mejor ejemplo que pueda encontrarse de que *más enseñanza da un gramo de ejemplo que una tonelada de consejo*, (y no siendo ni uno ni sobre todo otra parcos en aconsejar, bien pueda imaginarse vuesa merced el insigne y honroso ejemplo que durante tantos años he recibido). Siempre a mi lado están, en cualquier crisis o quebranto que pueda sucederme.

Gracias mamá, gracias papá.

Índice

	<u>Página</u>
Introducción y Plan de la Obra.....	1
Sección I:	
<i>EL YAG como matriz. Los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} Cerámicas transparentes.....</i>	<i>8</i>
Sección II:	
<i>Escritura Laser Directa en dieléctricos con pulsos de femtosegundos.....</i>	<i>30</i>
Sección III:	
<i>Escritura de Guías de Onda con Haz de Protones.....</i>	<i>58</i>
Sección IV:	
<i>Micro-luminiscencia para estudio de modificaciones estructurales.....</i>	<i>86</i>
Sección V:	
<i>Experimental, Resultados y Discusión.....</i>	<i>115</i>
Artículo 1	119
Artículo 2	131
Artículo 3	139
Artículo 4	145
Artículo 5	153
Artículo 6	164
Artículo 7	174
Anexo	180
Sección IV:	
<i>Conclusiones Globales.....</i>	<i>188</i>

Introducción general y Descripción básica

Los trabajos que la componen la presente Tesis se disponen sobre dos ejes principales:

- a) **Fabricación y posterior análisis de sistemas micro-estructurados (guías de onda activas) en el sistema RE³⁺:YAG**, siendo la Tierra Rara usada para dopar la matriz principalmente Neodimio, pero también Yterbio, Erblio y Holmio.

Las técnicas utilizadas para la fabricación de guías de onda en YAG, tanto mono-cristal como poli-cristal (cerámico) han sido:

1. La realizada por escritura directa con láser de femtosegundos (acrónimo DLW por *Direct Laser Writing*).
2. La que usa haz de protones para la escritura de las guías (abreviado como PBW por *Proton Beam Writing*).

- b) **Estudio de procesos de carga térmica en el sistema láser Nd:YAG por vía espectroscópica.**

1. Investigación de dicha acumulación de calor “en volumen”, al objeto de conocer la eficiencia cuántica de sistemas con diversas concentraciones de Nd³⁺ en YAG.
2. Estudio de la distribución de temperatura a escala microscópica en un elemento microchip de Nd:YAG en presencia de un haz de bombeo fuertemente localizado sobre el sistema Nd:YAG.

Lo que vertebra ambos ejes de la investigación realizada en el curso de la Tesis Doctoral que aquí se presenta, siendo común a todo el conjunto de la misma, es la **Metodología Experimental usada, la Imagen de Fluorescencia**. Esa técnica utiliza el análisis de diversos parámetros de la emisión luminiscente de los iones ópticamente activos RE³⁺ para obtener:

En el eje a), *información a posteriori acerca de los cambios micro-estructurales inducidos en el material*, caracterizando así cada uno de los dos métodos citados de fabricación de guías de onda.

En el bloque b), *datos en tiempo real sobre la acumulación de calor inducida en el sistema*, en presencia y ausencia de oscilación láser.

Los iones de Tierras Raras se usan como sondas ópticas de gran utilidad y eficacia. La detección en la escala sub-micrométrica de la luminiscencia producida por ellos, se

detecta utilizando un *sistema de microscopía confocal* que excita y recoge la señal por el mismo camino óptico.

Por supuesto, los resultados presentados en esta Tesis no se circunscriben únicamente a la caracterización del material y de los elementos micro-estructurados fabricados en él. Constituyen también objeto de interés la fabricación propiamente dicha del dispositivo fotónico (que en el caso DLW incluyó la participación directa del doctorando), así como la caracterización básica de las guías de onda (imagen de los modos guiados y medida de pérdidas ópticas de propagación).

Justificación & Motivación

En lo que a las razones para realizar las investigaciones y estudios en el área elegida y de la forma en la que se ha hecho, cabe referirse a que la estructura de guía de onda es la pieza clave (el “ladrillo de construcción básico”) de la mayoría de los dispositivos fotónicos. Por otro lado el YAG sigue manteniéndose como el material láser por excelencia después de más de 50 años de haber sido empleado por primera vez, debido al extenso conjunto de cualidades estructurales, térmicas y espectroscópicas que posee. El hecho de no ser un material nuevo no le ha quitado interés ni funcionalidad.

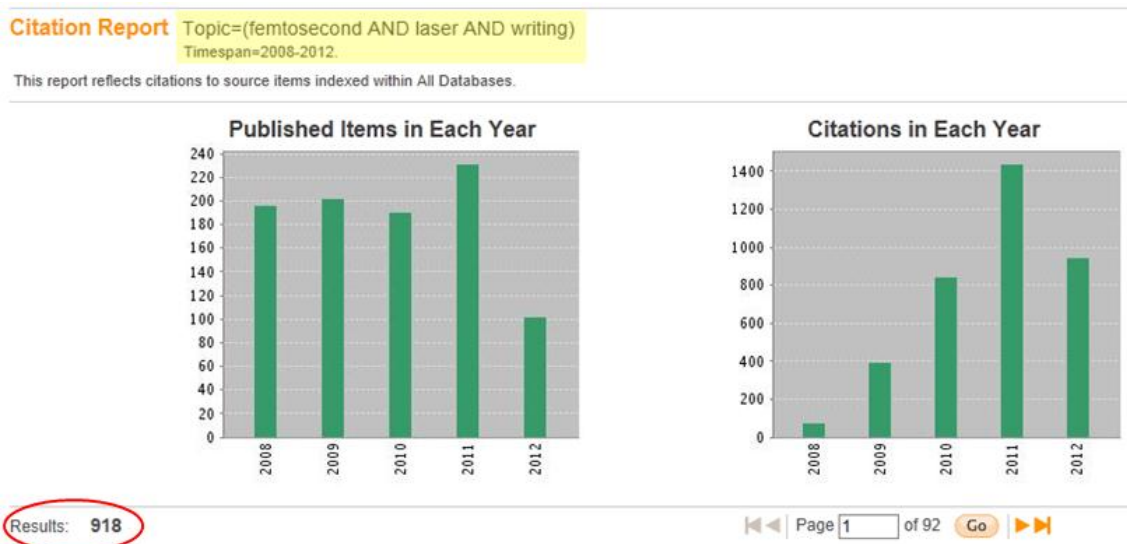


Figura 0.1 Informe de citas y nº de trabajos publicados en "escritura laser directa" en los últimos 5 años.

En la *Figura 0.1* podemos comprobar que el método de fabricación de estructuras fotónicas por DLW (no sólo basadas en guías de onda, sino también redes de difracción, cristales fotónicos, etc.) continúa atrayendo un interés notable de forma constante en la comunidad científica. La versatilidad y complicación de los sistemas fotónicos fabricados en una amplísima gama de materiales no ha hecho sino incrementarse en los

últimos años. Así mismo, el uso de un haz de protones fuertemente focalizados (PBW) constituye una vertiente muy prometedora -debido a sus posibilidades de control 3D de los dispositivos así fabricados-, del acreditado método de la Implantación Iónica para la obtención de guías de onda. Por tanto, los artículos publicados como parte de esta Tesis cumplen una importante función de implementación novedosa y relevante al llevar el uso de esta técnica a un material estrella como el YAG y además realizar la fabricación de forma directa, sin máscaras, ni “*etchings*” en el sustrato, y creando la guía de onda a una profundidad considerable bajo la superficie del material.

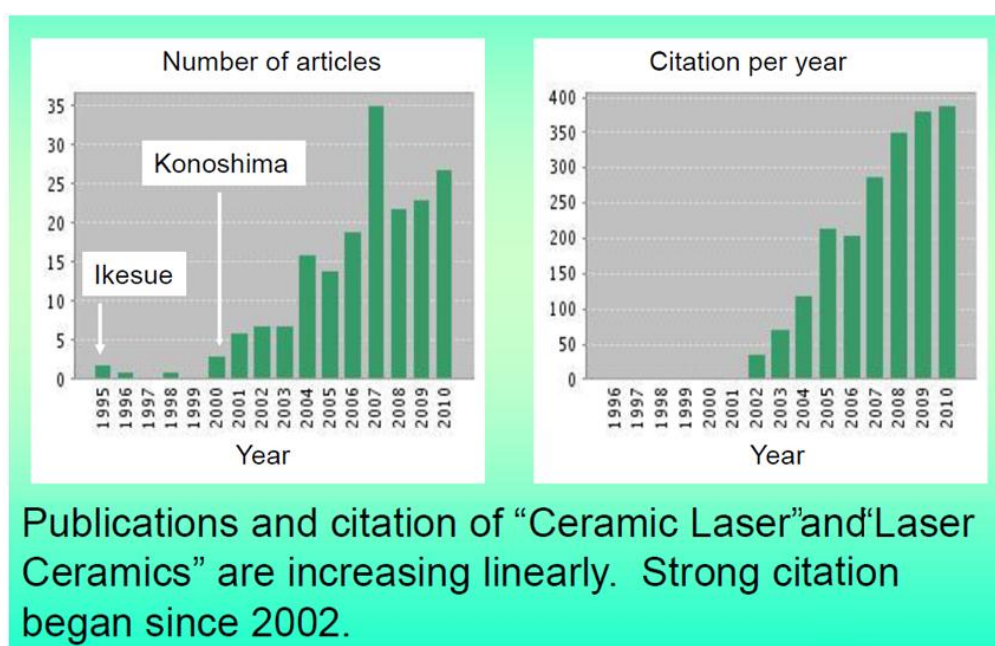


Figura 0.2 Evolución de las publicaciones y citas recibidas en los epígrafes “Ceramic Láser” and “Láser Ceramics” que muestra una clara evolución lineal a partir del año 2002. (Presentado por el Prof. Ueda en su Conferencia Plenaria en el Laser Ceramics Symposium del año 2010 – LCS 2010- en Münster, Alemania).

El haber realizado partes significativas de los trabajos aquí presentados usando la variedad cerámica (policristalina) del YAG aporta un rango más de relevancia a los mismos. En los últimos años el YAG cerámico se ha consolidado no ya como una alternativa prometedora sino como una realidad competitiva con los cristales de YAG, tanto desde el punto de vista tecnológico como el de investigación académica (Figura 0.2), en especial cuando se requieren niveles altos de dopaje (≥ 2 at. %), por ejemplo usando iones Nd^{3+} .

Las características del YAG cerámico en comparación con el monocristalino no han hecho sino ir poniendo de manifiesto su posición ventajosa, a medida que se iban estudiando diferentes parámetros que describen los requerimientos a los que ha de someterse una material que pretenda servir como medio activo láser de estado sólido.

	<i>Nd:YAG crystal</i>		<i>Nd:YAG ceramics</i>	
σ (cm ²)	○	30×10 ⁻²⁰	○	30×10 ⁻²⁰
τ (μs)	○	260	○	260
$\sigma\tau$ product (cm ² s)	○	7.8×10 ⁻²³	○	7.8×10 ⁻²³
K (W/m K)	○	12-13	○	12-13
α (1/K)	○	7.8×10 ⁻⁶	○	7.8×10 ⁻⁶
Fracture limit (MPa)	○	1.8	⊙	5.2
Thermal shock (W/m)	○	790	⊙	(2400)
Scalability (40 cm x 1 m)	×	No	○	OK
Mass production	×	No	○	Possible
Possible cost	×	High	○	Medium

• Property	Ceramic vs Single Crystal
• Thermo-optic Coefficients	Identical
• Spectroscopic Properties	Identical
• Dopant Gradient	Ceramic superior
• Wave front distortion	Ceramic superior
• Bonding ease/cost	Ceramic superior
• Solarization (lamp-pumped)	Ceramic inferior
• Diode-pumped performance	Ceramic superior
• Scatter loss	Ceramic superior
• Stress fracture	TBD (Measurement in Process)

G. Quarles: Paper 5707-19-Photonics West 2005-January 25, 2005

Figura 0.3 Comparativa de las características más relevantes en cuanto a parámetros relevantes de la acción láser entre YAG cristalino y cerámico (varios autores en Conferencias internacionales (2005 y 2010).

Aportaciones originales

Parte de la adecuada descripción explicativa de este Apartado queda reservada para la **Sección VI: Conclusiones Globales** de esta Tesis. Pero en lo referente al enfoque e intención de partida con el que se planeó la investigación hay algunas consideraciones importantes, que son expuestas a continuación.

En lo referente a los tres primeros artículos que contiene la tesis, versando sobre la DLW en RE³⁺:YAG, se realiza en cada caso un estudio orientado a:

ARTÍCULO 1: “Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments”

Mejoras en el **control del modo guiado y resistencia térmica de la guía de onda** (se implementa la configuración de cuatro filamentos cruzados).

ARTÍCULO 2: “Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes”

Estudio de las **diferencias** (tanto los mecanismos físicos y de optimización de la guía resultante) **entre los regímenes de escritura** térmico (alta frecuencia pulsos) y no-térmico (baja frecuencia), cuidando expresamente la homogeneidad, entre ambos regímenes, de todo el resto de parámetros relevantes de fabricación utilizados.

ARTÍCULO 3: “*Direct laser writing of near-IR step-index buried channel waveguides in rare earth doped YAG*”

Obtención de **guías del llamado Tipo I (sólo un filamento de daño)** en YAG por vía de mecanismos físicos de transformación de la red original enteramente distintos a los de la guía Tipo II (doble-filamento) conocida en YAG hasta el momento.

Los dos artículos siguientes, dedicados a las guías de onda en Nd:YAG fabricadas mediante PBW, aportan la novedad de una técnica tan claramente dirigida a la estructuración 3D. Igualmente, se aplica a estas guías de onda lo aprendido en caso el DLW en cuanto a la interrelación conceptual:

Señal espectroscópica ↔ cambio local inducido en el material → efecto sobre el valor del índice de refracción

ARTÍCULO 4: “*Microstructuring of Nd:YAG crystals by proton-beam writing*”

Primera fabricación de guías PBW en YAG, obteniendo subsecuentemente información novedosa sobre la forma en la que actúan los protones incidentes en la red del material substrato cristalino.

ARTÍCULO 5: “*Thermal optimization and erasing of Nd:YAG proton beam written waveguides*”

Se practica la caracterización de la mejora óptica considerable en las guías usando un calentamiento controlado a diversas temperaturas, tras su fabricación. Igualmente se establece el rango la resistencia térmica de las guías PBW fabricadas en YAG, hasta llegar a la temperatura suficientemente alta para su eliminación de la muestra (“borrado” de las guías).

Por último, en los dos últimos artículos que forman parte de esta Tesis, referidos a la imagen térmica en cerámicas, cabe reseñar como elementos novedosos:

ARTÍCULO 6: “*Luminescence quantum efficiency of Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ garnet laser ceramics determined by pump-induced line broadening*”

Se **obtiene experimentalmente la eficiencia cuántica por un nuevo método, simple y enteramente óptico** (espectroscópico) en una amplia gama de concentraciones de Nd³⁺ en YAG cerámico. Es precisamente el carácter cerámico de las muestras de YAG utilizadas lo que nos permite que sea bastante diferenciada la concentración de cada una de las muestras.

ARTÍCULO 7: “*High-resolution confocal fluorescence thermal imaging of tightly pumped microchip Nd:YAG laser ceramics*”

Se aplica el método anterior de uso de la luminiscencia de iones Nd³⁺ como sonda térmica en tiempo real, **caracterizando un sistema microscópico bajo bombeo óptico fuertemente focalizado**, usando una alta resolución espacial en un experimento de doble haz excitación-colección.

Estructura de la Tesis

Esta Tesis Doctoral se divide en las siguientes seis *Secciones*:

Sección I: Versa sobre las propiedades del material estudiado sobre el que se han realizado los experimentos y medidas, el YAG, así como los dos principales iones ópticamente activos) de Tierras Raras con los que estaba dopadas las muestras utilizadas: Neodimio e Yterbio.

También se describen las cerámicas transparentes, en concreto de YAG, que son el tipo de material usado como sustrato en varios de los trabajos compendiados.

Sección II: Describe la interacción física de los pulsos láser de femtosegundos con materiales dieléctricos y las consiguientes modificaciones inducidas en el material. Contiene también un breve repaso al estado de arte a la fabricación de dispositivos fotónicos basados en guías de onda por la técnica de la *Escritura Directa con Láser*.

Sección III: Describe la interacción física típica de la Implantación Iónica con materiales (dieléctricos), usada para la fabricación de guías de onda, y las consiguientes modificaciones inducidas en el material. Describe brevemente las características físicas de la técnica de la *Escritura con Haz de Protones*, que es la que he sido específicamente empleada en los trabajos compendiados dentro de esta Tesis.

Sección IV: Analiza cómo las Imágenes de Fluorescencia de una línea de emisión concreta del Nd^{3+} (ó Yb^{3+}) es empleada en el estudio de las modificaciones inducidas en el material substrato al fabricar una guía de onda por DLW (ó PBW), asociando la variación de ciertos parámetros espectroscópicos con dichas modificaciones. Subsecuentemente describe el efecto de tales modificaciones estructurales sobre la distribución espacial de los cambios locales en el valor del índice de refracción del material.

Sección V: Es el núcleo central y esencial de esta Tesis Doctoral. Se compone de siete artículos publicados (que han sido listados páginas atrás), en idioma inglés, en el seno de revistas científica internacionales de alta relevancia en su campo. Cada uno de ellos va acompañado de un Análisis & Comentario en español, redactado expresamente para integrarse en este manuscrito de la Tesis, donde se extractan y puntualizan los aspectos científicos principales tratados en las publicaciones.

Se incluye también un breve anexo sobre la Microscopía de Fluorescencia Confocal (ó *Microscopía de Barrido Láser Confocal*), al ser éste el principal montaje experimental desarrollado y utilizado para la obtención de los datos que han dado lugar a esta Tesis Doctoral.

Sección VI: Desarrolla ordenada y sintéticamente las Conclusiones Globales que arroja la presente Tesis Doctoral en su conjunto.

SECCIÓN I

EL YAG como matriz

Los iones Nd³⁺ e Yb³⁺

Cerámicas transparentes

Resumen

En este primer bloque temático se describen brevemente las características que han hecho del sistema YAG (principalmente el Nd:YAG) el láser de estado sólido por antonomasia, gracias a las cualidades óptimas del YAG como matriz hospedadora. Se explican también las características espectroscópicas del ión activo Nd^{3+} como dopante preferente del YAG y, -como caso concreto dentro de los trabajos presentados en esta Tesis-, del ión Yb^{3+} .

Se explica también con brevedad la historia de como se han desarrollado las cerámicas transparentes, que resultan ser competitivas con (e incluso mejores que) los cristales, como medios activos láser. También se incluye una breve descripción de los métodos de fabricación, y de los más brillantes resultados obtenidos en láseres que usan un medio activo cerámico. Por último, se realiza una comparación entre los sistemas YAG cerámicos y cristalinos a nivel óptico básico.

Esta Sección se divide en los siguientes *Apartados*

- A) Introducción: Los láseres de estado sólido.
- B) El Granate de Ytrio y Aluminio (YAG).
- C) El ion Nd^{3+} .
- D) El ion Yb^{3+} .
- E) Cerámica transparente: medio láser de alta capacidad.
- F) Los métodos de fabricación definitivos: cerámicas transparentes para dispositivos láser.
- G) Implementación generalizada de las cerámicas como medios activos de ganancia láser.
- H) Contraste cristal-cerámica (I): fuentes de scattering.
- I) Contraste cristal-cerámica (II).

A) Introducción: Los láseres de estado sólido

Los *láseres de estado sólido* son ampliamente usados en procesamiento de metales, ¹⁻⁶ aplicaciones médicas tales como cirugía ocular⁷⁻¹⁴, fuentes de luz roja-verde-azul (RGB) para impresoras láser y proyectores^{15,16}, instrumentación para medidas medioambientales^{17,18} y sistemas de transmisiones ópticas, y han demostrado potencial para ser usadas en futuras aplicaciones en fusión nuclear^{19,20}. Convencionalmente, un monocristal o un vidrio se usan como medio de ganancia en los láseres de estado sólido, el primer ejemplo de lo cual fue el láser de rubí construido por Maiman en 1960^{21,22}. También es posible en su vertiente de láser de microchip²³ conseguir emisiones láser en cavidades de longitudes $\leq 1\text{mm}$, especialmente útiles en telecomunicaciones y circuitos integrados.

A partir del éxito en generar oscilación láser continua usando un monocristal de Nd:YAG a temperatura ambiente en 1964²⁴, el diseño de láseres de estado sólido usando monocristales ha progresado de forma continuada, y entre ellos el YAG como matriz preferente y el Nd³⁺ como ión activo estrella han constituido el sistema láser de estado sólido por excelencia.

B) El Granate de Ytrio y Aluminio (YAG)

Los granates, que son un tipo de óxidos, tienen simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ y una composición $A_3B_2C_3O_{12}$. Los iones A trivalentes (La³⁺, Y³⁺, Lu³⁺) ocupan los (grandes) sitios-*c* dodecaédricos con coordinación 8 O²⁻ y simetría local D_2 , los iones trivalentes B (Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺) ocupan sitios-*a* octaédricos (coordinación 6 O²⁻, simetría de inversión C_{3i}), mientras que los iones trivalentes C (Al³⁺, Ga³⁺) ocupan los pequeños sitios-*d* tetraédricos (coordinación 4 O²⁻, simetría de inversión S_4). Podemos ver entonces que la estructura de los granates consiste de una red tridimensional, en esquinas alternas, de octaedros ligados (AlO₆) y tetraedros rotados (AlO₄) y ambos comparten aristas con intersticios que están levemente rotados a partir de un dodecaedro triangular (REO₈) (véase *Figura 1.1*). Cada Oxígeno es miembro de dos dodecaedros, un octaedro, y un tetraedro. Un típico granate es nuestro material de interés, el YAG (Granate de Ytrio y Aluminio) tiene una estructura *bcc* con 160 (80) átomos en la celda cúbica (primitiva). Los iones dopantes trivalentes de tierras raras entran sustituyendo en los sitios-*c* dodecaédricos, es decir a iones de Ytrio, Y³⁺.

La composición de los cristales crecidos por métodos de baja temperatura (tales como *flujo*) es cercana a la estequiometría, mientras que los cristales crecidos a alta temperatura (métodos *basados en el fundido*) presentan un exceso de cationes grandes A, que sustituyen a una parte de los iones B en los sitios-*a* octaédricos, formando

centros-A(a). Así puede considerarse que los cristales YAG obtenidos *por crecimiento a partir de fundido* (el método Czochralski, por ejemplo) son, de hecho, cristales YAG dopados $Y(a)$, o sea, con un exceso de Ytrio.

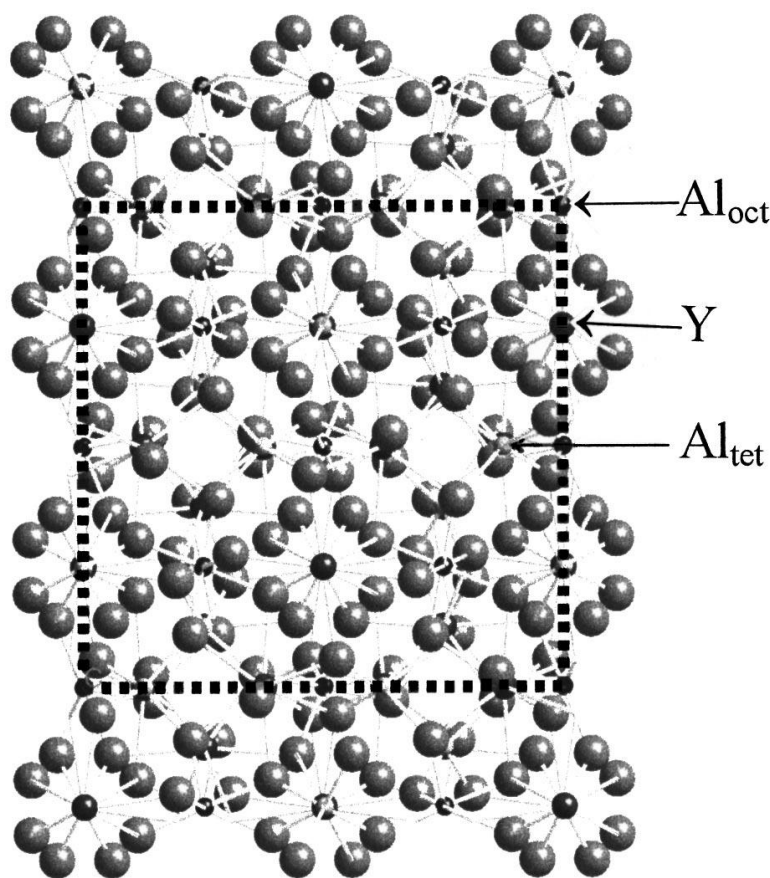


Figura 1.1 Estructura cristalina del YAG vista en la dirección 001 . Las esferas más grandes son Oxígenos, las intermedias son Ytrios y las pequeñas son Aluminios. Se indican los Al octaédricamente enlazados, Al_{oct} , así como los Al tetraédricamente enlazados Al_{tet} . Las líneas intermitentes representan el contorno de la celda cúbica. Octaedros de Aluminio están localizados en las esquinas, el centro de la arista y el centro de la cara.

La estructura del $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) es estable desde las más bajas temperaturas hasta el punto de fusión, y no se conocen transformaciones en la fase sólida²⁵. Este cristal cuenta con bajas constantes elasto-ópticas, su alta dureza mecánica, estabilidad química, y bajo coeficiente de expansión térmica (cuyo valor desciende notablemente a baja temperatura lo cual lo hace apropiado para aplicaciones criogénicas^{26,27}). Además otros satisfactorios parámetros térmicos, tales como la alta conductividad, hacen posible obtener altas potencias de salida a temperatura ambiente en los láseres basados en estos cristales. La estructura cúbica del YAG favorece que el espectro de emisión de los iones Nd^{3+} esté constituido por líneas estrechas, -debido a que no hay direcciones preferentes en la red, y todos los iones Nd^{3+} comparten entornos de red muy parecidos-, lo que resulta en alta ganancia y bajo umbral para la operación láser²⁵.

C) El ion Nd^{3+}

El Neodimio fue el primer ión lantánido (Ln^{3+}) usado como ión activo láser en cristales ($CaWO_4$)²⁸, hito que fue complementado uno años más tarde al lograr oscilación láser continua usando un monocristal de Nd:YAG a temperatura ambiente, en 1964²⁴. Sin duda, el Nd^{3+} es el ión más usado en medios láseres de estado sólido^{29,30}.

Al igual que el resto de iones de *Tierras Raras* los niveles de energía derivados de las configuraciones $4f^3$ están bien apantallados del campo cristalino circundante y por lo tanto hay sólo ligeras variaciones en la longitud de onda emisora de unas matrices cristalinas a otras. Los iones Nd^{3+} tienen transiciones con secciones eficaces (de absorción y luminiscencia) suficientemente altas como para excitar y producir Emisión Estimulada de forma rentable para la operación láser, permitiendo la obtención de umbrales bajos de oscilación láser.

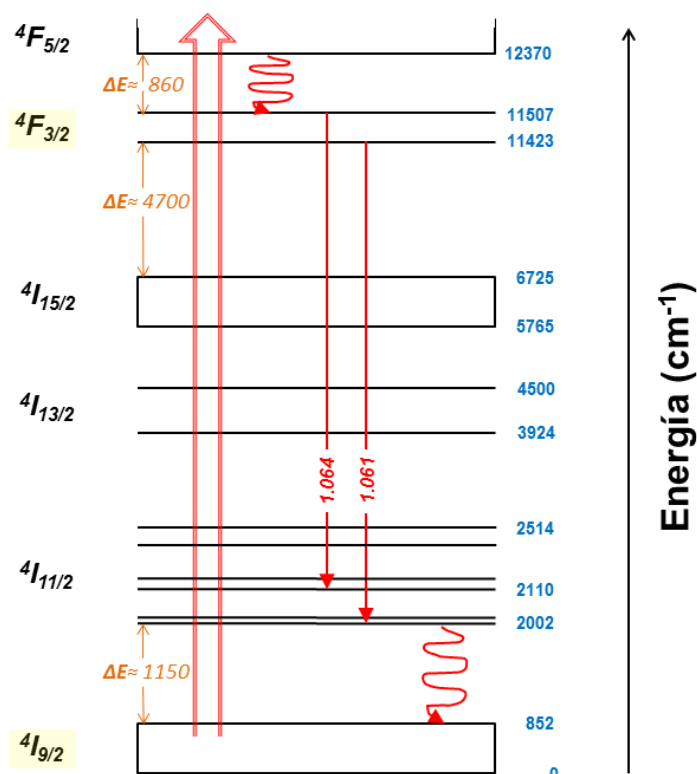


Figura 1.2 Niveles de energía del ión Nd^{3+} en la matriz de YAG a 300 K. Se muestra (flechas rectas) la transición láser en el entorno de 1.06 μm . Las flechas onduladas representan transiciones no-radiativas. (NOTA: en aras de la claridad de la figura, sólo se pintan los sub-niveles Stark de mayor y menor energía del multiplete $4I_{13/2}$).

La transición laser más comúnmente usada es la $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ que involucra una energía en torno a 9400 cm^{-1} . Debido a este considerable gap energético entre los niveles $4F$ y $4I$ (véase *Figura 1.2*) la eficiencia cuántica de las transiciones $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ es alta, ya que no hay procesos fonónicos no-radiativos compitiendo con el decaimiento radiativo. De

hecho, diversos trabajos experimentales y teóricos muestran que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (es decir entre niveles 4F - 4I más energéticamente próximos) tiene un gap de energía de casi seis veces la del modo óptico de mayor energía en YAG, lo que hace que la relajación multi-fonónica desde el nivel ${}^4F_{3/2}$ sea una aportación despreciable³¹. Además, como otra buena característica espectroscópica adicional, el nivel terminal láser ${}^4I_{11/2}$ está alrededor de 2000 cm^{-1} por encima del nivel fundamental ${}^4I_{9/2}$, y este salto energético puede ser eficientemente cubierto gracias a decaimientos multi-fonónicos no radiativos. Así, gracias a la rápida transferencia de población del nivel ${}^4I_{11/2}$ al multiplete del estado fundamental, podemos considerar como despreciable la población en ese/os nivel/es terminal/es, y por lo tanto cualquier medio de ganancia dopado con Neodimio muestra un comportamiento de láser cuatro niveles, lo que, como es bien sabido, supone optimizar el sistema al decrecer el valor del umbral de potencia de bombeo. La mencionada estructura de niveles de energía que presenta el ión Nd^{3+} en YAG evita, así mismo, la existencia procesos de “auto-absorción” a la longitud de onda láser en torno a $1,06 \mu\text{m}$, y por tanto la inversión de población se logra con ritmos de bombeo menores que en sistemas que sí presentan tal fenómeno.

Todas estas características descritas, especialmente apropiadas para la obtención de emisión estimulada, han hecho que el ión Nd^{3+} sea usado en más de 240 matrices diferentes, cristalinas y vítreas³². En concreto los cristales de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$, que nos ocupan, son muy eficientes en el rango de emisión continua²⁹ y obtener a partir de ellos una potencia de salida de hasta varios cientos de Watios en la línea principal de emisión ($1.06415 \mu\text{m}$) no supone un problema tecnológico importante.

Describiendo ya el sistema conjunto, Nd:YAG, cabe destacar que el Neodimio trivalente sustituye a Ytrio trivalente, así que no se requiere compensación de carga. Mención aparte merece la alta conductividad térmica del Nd:YAG, ya que como se ha explicado con anterioridad, un proceso láser lleva aparejado ineluctablemente la generación de calor por transiciones no-radiativas. Esto hace que la disipación del calor generado sea imprescindible para garantizar una oscilación láser estable y eficiente.

Entre las propiedades espectroscópicas destacables del Nd:YAG ha de citarse su estrecha banda de ganancia (0.6 nm), lo que proporciona una alta eficiencia de ganancia y por lo tanto un bajo umbral láser³³. Y, por último, entre otras características ventajosas además de las ya citadas, el esquema de niveles del Nd:YAG hace que los procesos de “up-conversion” presenten baja eficiencia. Esto implica la baja incidencia de ese mecanismo de pérdida de población en el nivel metaestable, así como la ausencia de otro mecanismo extra de generación de calor (que como ya hemos citado es un hecho perjudicial para el funcionamiento de un láser de estado sólido)³⁴.

En suma, el sistema Nd:YAG se ha venido desarrollando como el sistema matriz-ión láser de estado sólido por excelencia.

D) El ion Yb^{3+}

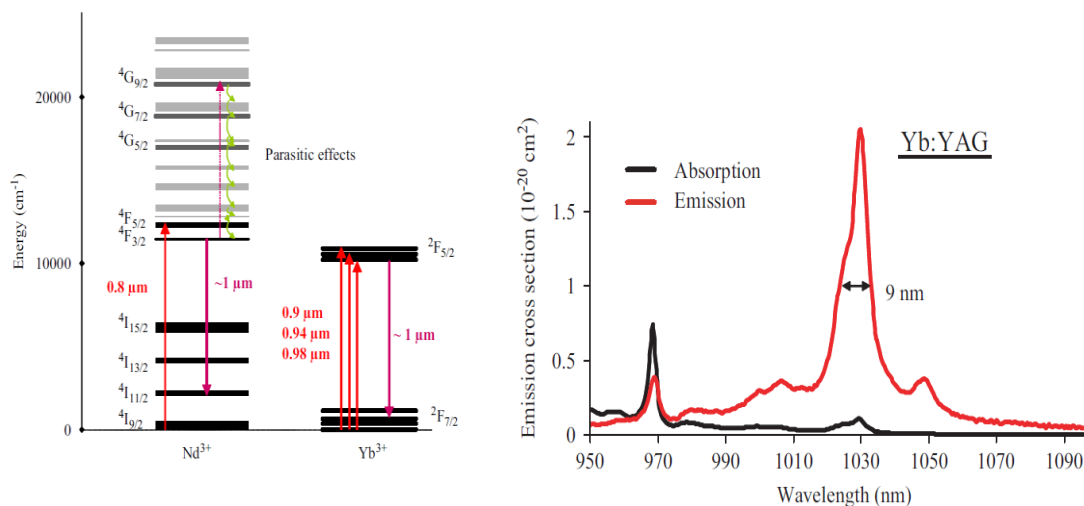


Figura 1.3 Izqda. - ³⁵Niveles de energía en los iones Yb y Nd. Las típicas líneas de transiciones láser están representadas tanto para absorción del bombeo como para emisión láser. Las líneas de estados excitados de más alta energía están también representadas incluyendo las líneas involucradas en efectos nocivos para la acción láser (tales como “up-conversion”, absorción de estado excitado o “quenching” por concentración). **Dcha.**- Espectros de absorción y emisión del Yb:YAG

Aunque se ha trabajado principalmente con el Neodimio como ión activo luminiscente (láser), es necesario referirse aquí a las propiedades básicas del Yterbio, como ión sobre el que se ha trabajado en uno de los artículos centrales que componen esta Tesis. La estructura de dicho ión lantánido es muy simple en lo que se refiere a niveles electrónicos, consistiendo tan solo en 2 multipletes. Tan singular propiedad permite evitar procesos nocivos para la acción láser que despueblan el nivel metaestable, tales como el *up-conversion*, *cross relaxation* (relajación cruzada), que están presentes en materiales dopados con otros iones lantánidos (Ln^{3+}), debido a la existencia de niveles excitados de más alta energía que los usados en los procesos absorción-emisión láser (como el $^4G_{9/2}$ en el caso del Nd, para la emisión láser a 1 μm). Estos efectos perniciosos a los que nos referimos tienen dos consecuencias principales. En primer lugar, contribuyen a incrementar la carga térmica y, consecuentemente, los problemas térmicos³⁶ porque los principales caminos de desexcitación de los niveles excitados más altos son no radiativos. Como segundo punto, tales efectos pueden también alterar la ganancia porque pueden inducir una fuerte despoblación del nivel $^4F_{3/2}$ implicado en la inversión (láser) de población. De tales perturbaciones, nocivas para la emisión láser, está carente el Yb^{3+}

Otra ventaja de los materiales dopados con Yterbio comparados con sus competidores dopados, por ejemplo, con Neodimio, es el tener un muy bajo *defecto cuántico*^a (de nuevo, debido a la estructura electrónica de 2 multipletes presente en el Yterbio). De hecho, cuando bombeamos en 980 nm, el defecto cuántico del Yterbio es de alrededor del 5% comparado con el 30% del neodimio (en YAG). Esto representa un beneficio real a la hora de reducir los problemas térmicos.

Por último, como parte de este breve repaso a las características espectroscópicas de los materiales dopados con Yterbio, se ha de mencionar la limitación que supone la estructura quasi-3 niveles de estos láseres. Como resulta evidente de los espectros en la *Figura 1.3*, hay una superposición entre la absorción y la emisión, lo cual produce unos intensos efectos de re-absorción y una reducción de la anchura de la banda de ganancia neta. Más aún, ya que el *splitting* (separación entre niveles dentro de un mismo multiplete) debido al efecto Stark es relativamente pequeño (entre 200 y 1000 cm⁻¹), los niveles altos de energía dentro del multiplete ⁴F_{7/2} (correspondientes a diferentes niveles de energía posibles de la transición láser) se pueblan en cierta medida en equilibrio térmico. Esto implica dos efectos perniciosos cuando la temperatura se incrementa. Primero, una reducción de inversión de población láser, y segundo, un incremento de la reabsorción a la longitud de onda láser. Es necesario, por tanto, tener un especial cuidado en lo concerniente a la carga térmica y al manejo térmico para desarrollar láseres eficientes basados en materiales dopados con Yterbio.

E) Cerámica transparente: medio láser de alta capacidad

Desde los albores de la “era del láser” se ha venido afrontando el desafío de encontrar la vía por la que superar las cuestiones aún abiertas con respecto a los medios de ganancia láser convencionales, de estructura monocristalina. En las últimas décadas, la tecnología de cerámicas láser ha surgido como una prometedora candidata debido a ciertas ventajas que presenta su producto final sobre el monocristal, en lo relativo a su estructura, tamaño de las muestras e incorporación de dopantes ópticamente activos.

Las cerámicas están compuestas por granos mono-cristalinos de orientación aleatoria y con una muy baja densidad de poros entre granos (esto desde luego en el caso de cerámicas transparentes de “calidad óptica de grado láser”). Otra forma de denominarlas es “policristales” o materiales poli-cristalinos. Las técnicas de fabricación cerámica pueden ser particularmente útiles para el caso de materiales donde la anisotropía de las propiedades ópticas no es importante o está ausente, tales como granates cúbicos o

^a *Defecto cuántico*(*q*) es la diferencia de energía entre los fotones láser y los de bombeo.

$$q = h\nu_{\text{bombeo}} - h\nu_{\text{láser}} = h\nu_{\text{bombeo}} \cdot \left(1 - \frac{h\nu_{\text{láser}}}{h\nu_{\text{bombeo}}}\right) = h\nu_{\text{bombeo}} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_{\text{láser}}}{\lambda_{\text{bombeo}}}\right)$$

sesquióxidos, cuyos altos puntos de fusión (~ 1950 °C y ~ 2420 °C, respectivamente) y el proceso de cristalización imponen límites en el tamaño, variedad composición y rendimiento de la producción mediante técnicas “clásicas”.

Las ventajas a las que nos referíamos anteriormente son las siguientes:

Primero, las cerámicas pueden producirse con tamaños grandes, lo que las hace atractivas para ser empleadas en láseres de alta potencia, que suelen requerir medios activos gran tamaño. Segundo, las cerámicas pueden constituirse en medios de ganancia para láseres en fibra con alta calidad modal y también pueden usarse para fabricar medios compuestos de varios materiales (“composites”) que serían difíciles de conseguir de otra manera.

Pero quizá la más relevante mejora que las cerámicas ofrecen respecto a los cristales, para la fabricación de medios activos de ganancia láser, sea la posibilidad de incrementar significativamente el nivel de dopaje de la matriz, posibilidad que está basada en las peculiaridades del método de fabricación, como se explicará más adelante. Valga como ejemplo que la limitación en dopaje Nd en YAG estaba en el rango 0.2 - 1.4 % en cristales, y en comparación viene siendo posible obtener cerámicas cristalinas de Nd:YAG dopadas al 9% sin detrimento apreciable de su calidad óptica.

Otra característica destacable es que en las cerámicas se evita el crecimiento de muestras con exceso de componentes, que es algo que sí ha venido suponiendo un problema en la fabricación monocristalina^{37,38}.

Pero, en el camino histórico de desarrollo tecnológico hacia la obtención de cerámicas transparentes capaces de disputar a los monocristales su posición hegemónica como medios ópticos activos, venían surgiendo complicaciones inherentes al tipo de estructura policristalina.

El principal problema (varios, en realidad) son las distintas fuentes de scattering de luz que se pueden encontrar en un medio cerámico por el hecho de ser policristalino, si la fabricación no es lo suficientemente buena.

Los factores que venían produciendo scattering óptico en las cerámicas eran (*Figura 1.4*):

- 1) Modulación del índice de refracción alrededor de las fronteras de grano.
- 2) Cambios de índice por inclusiones o poros.
- 3) Segregación de las diferentes fases.
- 4) Birrefringencia.

5) Scattering en la superficie por rugosidades.

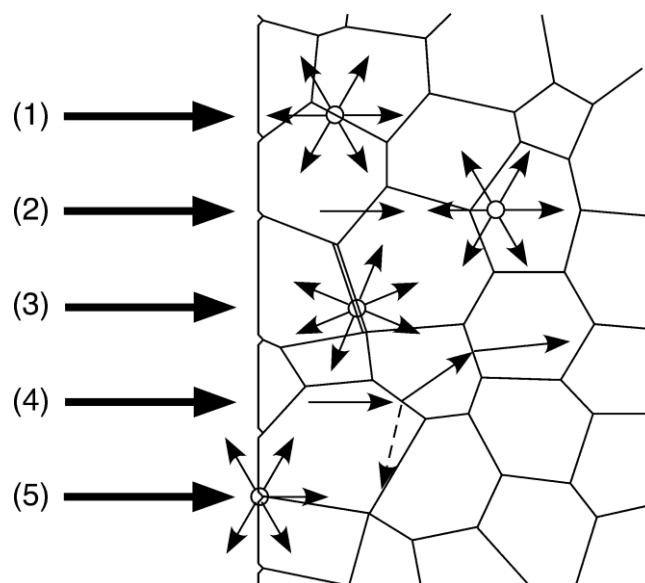


Figura 1.4 Imagen de la microestructura de cerámica poli-cristalina y de las fuentes de scattering de luz³⁹.

Para mejorar la calidad óptica de las cerámicas hasta llegar al grado láser, los factores, 1, 2 y 3 deben ser drásticamente reducidos. La existencia de pérdidas ópticas dentro del medio de ganancia incrementa el umbral de oscilación láser y disminuye la eficiencia de las cavidades láser. Esta es la razón por la que las cerámicas fueron ineficientes durante mucho tiempo³⁹.

Haciendo un poco de revisión histórica retrospectiva, *Coble* fabricó cerámicas translúcidas de bajo scattering usando alúmina, con MgO como ayuda al aglomerado para controlar las microestructuras en los 50's⁴⁰. Se estableció que era factible la obtención de cerámicas de alto grado óptico tales como "Lucalox" para lámparas de arco de Na⁴¹.

Los esfuerzos para usar medios de ganancia láser cerámicos comenzó en 1964 usando Dy:CaF₂ en condiciones criogénicas^{42,43}, y en los 70's *Greskovich* demostró el primer láser de óxido cerámico en cerámica transparente (Nd:Y₂O₃-ThO₂)⁴⁴⁻⁴⁶, en el que se consiguió reducir las pérdidas ópticas a 5%-7% por centímetro, bajo operación pulsada.

Desde la primera publicación de cerámicas YAG translúcidas, -ya que es la más popular las matrices para láseres de estado sólido-, se fueron realizando un número considerable de intentos de fabricar cerámicas transparentes de YAG con el fin de lograr oscilación láser en ellas. *De With & van Dijk*, *Mudler & de With*, y *Sekita* como mucho consiguieron YAG translúcido⁴⁷⁻⁴⁹. Tanto en los experimentos de *de With* como de *Sekita*, el YAG policristalino que entonces se podía fabricar demostró ser inadecuado para aplicaciones ópticas.

F) Los métodos de fabricación definitivos: cerámicas transparentes para dispositivos láser

El panorama descrito en el Apartado anterior cambió radicalmente cuando el equipo japonés encabezado por *Akio Ikesue*, primero en forma de patente en 1992 y luego de artículo en 1995⁵⁰, publica el método de *Reacción de Estado Sólido* (*Solid State Reaction* o SSR) entre Óxido de Aluminio y Óxido de Ytrio por aglomerado térmico en vacío, tal y como viene descrito en la *Figura 6*, para fabricar Nd:YAG cerámico.

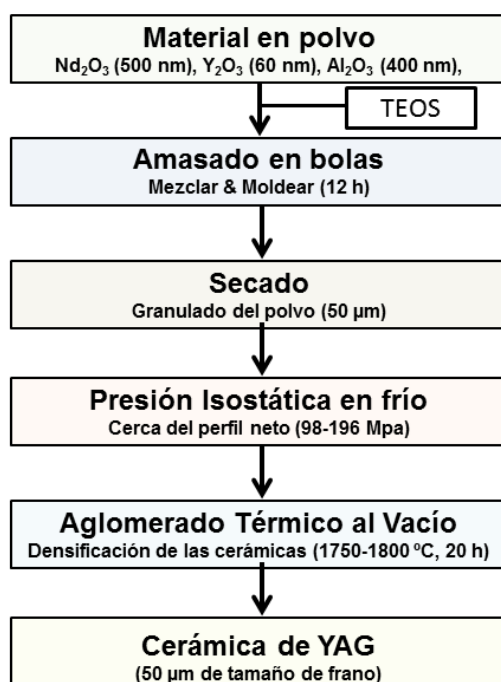


Figura 1.5 Método de fabricación de cerámicas por *Síntesis de Estado Sólido* (Ikesue et al.)⁵⁰

Los dos óxidos de alta pureza, con tamaños de partículas de 60, 300 y 500 nm respectivamente son usados como materiales de partida. Estos polvos son mezclados siguiendo el ratio estequiométrico del YAG, y se amasan formando bolas durante 12 h en etanol usando el tetra-etileno de ortosilicato (TEOS) en una proporción del 0.5% en masa como ayuda para el proceso de aglomeración. A continuación se realiza un secado por spray de la mezcla, (que había sido convertida ya en una papilla acuosa). Así, se obtienen gránulos esféricos composición homogénea de unos 30 a 50 micras. Estos polvos una vez secados se prensan a baja presión con la forma requerida en un molde metálico a entonces se prensan usando presiones isostáticas en el rango a 98-196 MPa. Las cerámicas transparentes de YAG son obtenidas tras un aglomerado en vacío ($1 \cdot 10^{-3}$ Pa) a una temperatura de 1750°C durante 10 horas.

A continuación las muestras así fabricadas ya pueden procesarse de acuerdo a la configuración que se requiera para el uso deseado (corte, pulido, recubrimiento, etc.) y pueden usarse como medio activo láser. Entre las cerámicas policristalinas a las que primeramente se extendió este método estuvieron el Nd:YAG y el Yb:YAG como elementos láser. En este método de fabricación la solución crucial para reducir la densidad de poros existente entre los granos resulta ser la compresión isostática efectuada antes de la etapa final de aglomerado⁵¹.

A nivel comparativo puede decirse que la transmitancia en una muestra de Nd:YAG cerámico (grosor = 3mm) alcanza el deseado valor teórico^b del 84% después de aglomerarla en vacío durante 2 h a 1750°C. En comparación, por el método Chzroalski, el tiempo que tarda en crecer un cristal de Nd:YAG de 150 mm de longitud está en torno a 1 mes (la tasa de crecimiento del Nd:YAG es aproximadamente 0.2 mm/h) y la temperatura de crecimiento del cristal es tan alta como 1970°C. Resulta claro que el proceso cerámico necesita temperaturas menores y un tiempo de fabricación apreciablemente menor que el empleado en la metodología convencional de crecimiento de cristales. Cuando este método de fabricación empezó a implementarse, abrió la puerta a la fabricación de granates y sesquióxidos cerámicos policristalinos transparentes con granos de decenas de micras de tamaño y una densidad volumétrica de poros del orden de partes por millón (ppm), cuyas propiedades ópticas se encontraron similares a las de los monocristales.

Existe una segunda técnica de fabricación de cerámicas transparentes de alta calidad óptica, desarrollada por Yanagitani y Yagi⁵² (véase *Figura 1.6*). Estos autores presentaron, posteriormente al grupo de Ikesue, un método en el que se parte de precursores líquidos (soluciones en agua de cloruros de Al³⁺, Y³⁺ y Nd³⁺) que son mezclados gota a gota y a los que se añade una solución acuosa de carbonato de amonio e hidrógeno. El precursor de YAG es obtenido por filtración lavando varias veces con agua, y secando durante dos días a 120 °C. Después de quemar el precursor de YAG a 1200°C, se obtiene “polvo basto” de YAG con un diámetro promedio de las partículas de 200nm. Este polvo es molido con disolvente, aglutinante y mezclado durante varias decenas de horas. Empleando un colado en suspensión (mediante capilaridad) de la papilla acuosa previamente obtenida, se obtiene un cuerpo uniforme de color verde y alta densidad. Después de hacer desaparecer los componentes orgánicos mediante quemado, los materiales son aglomerados térmicamente (cocción) en vacío a 1700 °C durante 20 h. después de annealing, ya tenemos cerámicas de YAG altamente transparentes. El equipamiento tecnológico del que se disponga, tal como el volumen de

^b Este valor de 84% de transmitancia de luz viene limitado por reflexión de Fresnel en las dos caras de una muestra, debido a contraste de índice de refracción entre el YAG y el aire.

la zona caliente del horno, o el equivalente en el caso de la cámara de presión isostática, determina tamaño de las muestras cerámicas obtenidas por estas dos técnicas antes descritas.

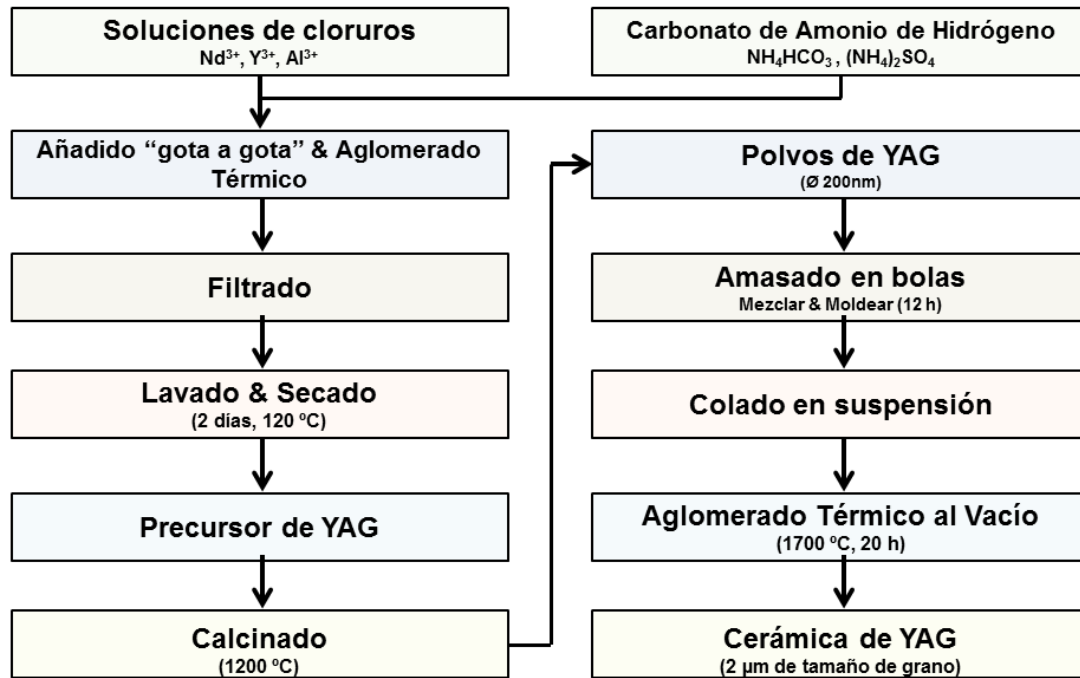


Figura 1.6 Método de fabricación de cerámicas por Síntesis "Húmeda" (Yanagitani *et al.*)³⁹

La microestructura de las cerámicas en las que se consigue oscilación láser eficiente es marcadamente diferente de las cerámicas translúcidas consideradas convencionales hasta la llegada de los nuevos y mejores métodos de fabricación descritos. A escala macroscópica, estos materiales no muestran doble refracción o fluctuaciones del valor del índice de refracción, lo que indica que su calidad óptica es muy alta. En la escala microscópica, en estas cerámicas transparentes no se observan poros residuales, fases secundarias o partes ópticamente in-homogéneas. Se mantienen también a un nivel mínimo el número de defectos puntuales, lineales y dislocaciones presentes en los granos de la cerámica.

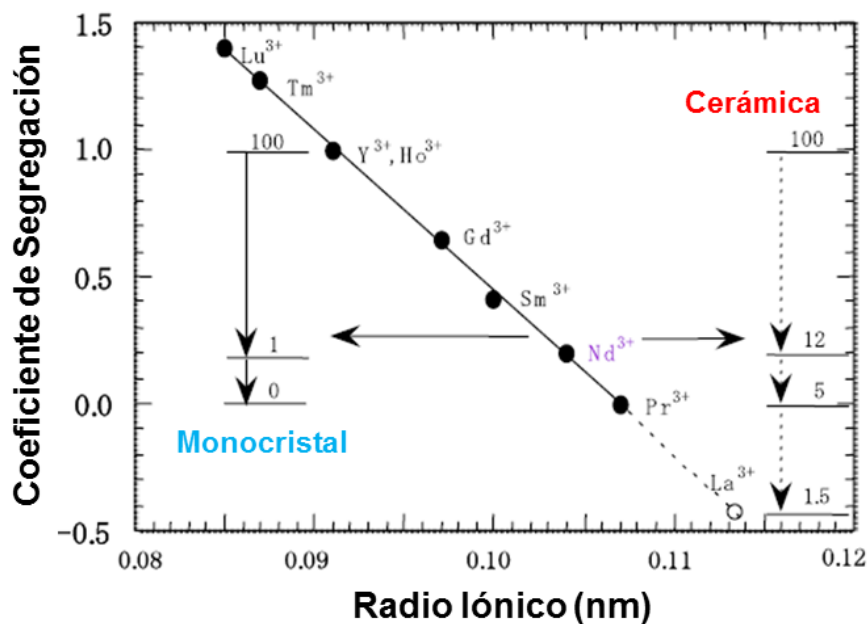


Figura 1.7 Relación entre el radio iónico del ión fluorescente y el coeficiente de segregación. Las columnas laterales indican, para cada tipo de material, la concentración aproximada que puede incorporarse del ión seleccionado, con las flechas destacando la posición del ión Nd^{3+} .

Refiriéndonos al material que protagoniza el presente trabajo (Nd:YAG), la *Figura 1.7* muestra la relación entre el radio iónico del ión fluorescente, el cuál se añade durante el crecimiento del cristal (o está entre los componentes iniciales, en el caso cerámico) de YAG, y el coeficiente de segregación. El coeficiente de segregación indica la solubilidad del ión fluorescente que se incorpora en la red de la matriz cristalina. Como el radio iónico del Nd es grande, el coeficiente de segregación del Nd en el cristal de YAG es alrededor de 0.2 y sólo se puede dopar al cristal de YAG con entre 1 y 1.5 at. % de Nd. En el caso de las cerámicas de YAG, es posible introducir una cantidad de Nd más de 9 veces superior a la que es posible incorporar a un cristal de YAG, ya que no existe una intercara-frontera entre líquido y sólido en el proceso de aglomerado cerámico.

En cuanto a la comparación de las cualidades mecánicas de las cerámicas frente a los monocristales de YAG -los valores de dureza *números de Knoop* y de *Vickers*- arrojan valores muy similares, aunque cabe destacar que el YAG policristalino presenta una dureza un 5% mayor y una resistencia a la fractura un 7% mayor que en el caso del monocristal⁵³. A este respecto, un detalle importante es que, aunque las fronteras de grano en cerámicas son consideradas como una clase de defecto estructural, pueden sin embargo mejorar drásticamente la resistencia a la fractura, así como su capacidad de soportar shock termo-mecánico⁵⁴.

G) Implementación generalizada de las cerámicas como medios activos de ganancia láser.

Diversos grupos de investigación han informado de excelentes resultados obteniendo oscilación láser a partir de medios de ganancia cerámicos⁵⁵⁻⁶³. En 1997 se consiguieron láseres de microchip así como oscilación monomodo^{64,65} usando cerámicas de Nd:YAG altamente dopadas, en concentraciones que no pueden ser fácilmente alcanzadas por el método de fundido-crecimiento convencional. Se ha demostrado también oscilación láser pulsada ultracorta (en el rango de los pico y femtosegundos) usando cerámicas Nd:YSAG e Yb:YSAG.

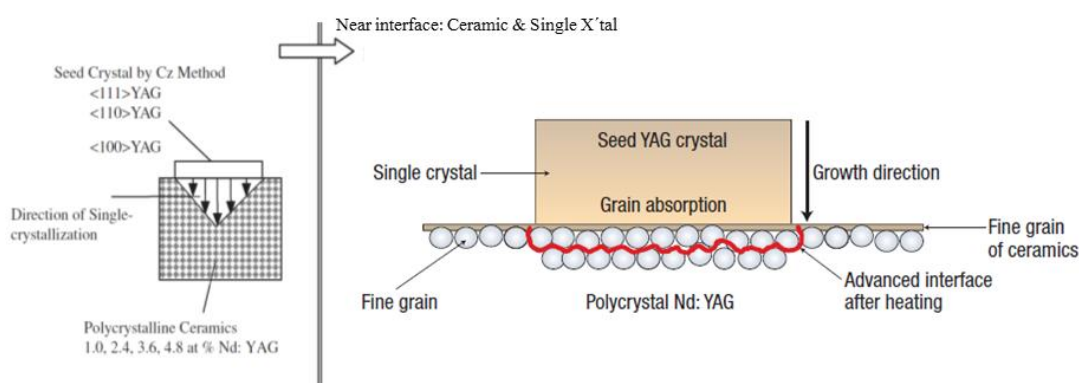


Figura 1.8 Esquema de la fabricación de monocristales de Nd:YAG por el “método cerámico” de *Síntesis de Estado Sólido*⁵⁴

Otra destacable característica que se ha añadido a las cerámicas fruto del importante desarrollo experimentado en la última década, es que se pueden fabricar monocristales con nuevas estructuras a partir de cerámicas mediante el proceso de aglomerado. Este tipo de monocristal de última generación “fabricado a partir de cerámica”, que se describe gráficamente en la *Figura 1.8*, presenta unos altos umbrales de daño óptico, siendo por tanto muy prometedor para láseres que requieran alta densidad de potencia. Este novedoso medio de ganancia láser no puede ser producido por el método tradicional de crecimiento a partir de fundido.

En los últimos años se han alcanzado resultados muy interesantes relacionados con un incremento considerable de las potencias láser obtenidas. Se ha generado, en 2001, una potencia láser de 1,47 kW a partir de una barra de Nd:YAG cerámico, incluso a pesar de que la eficiencia del dispositivo fue un 15% menor que en un monocristal⁶⁶. Un láser que entregaba 67kW de forma casi continua fue construido usando un medio de ganancia cerámico de gran tamaño (100 mm×100mm×20 mm)⁶⁷.

Entre otras posibilidades que nos brindan las cerámicas en el campo de los láseres de estado sólido, está el que, adaptando el aglomerado de partículas sólidas en el procesado

cerámico, es posible producir materiales de alto punto de fusión a bajas temperaturas y tiempos cortos de fabricación. Aunque hemos centrado esta Sección en las cerámicas de YAG, cabe destacar que el caso de, por ejemplo, los materiales *Sesquióxidos* (tales como el Y_2O_3 , Sc_2O_3 y Lu_2O_3) que son materiales láser prometedores, pero muestran puntos de fusión muy altos (por encima de los 2400 °C) y su punto de transición de fase está por debajo del punto de fusión. La tecnología cerámica abre la posibilidad de fabricar dispositivos láser usando tales materiales. Como resultado de su alta conductividad térmica y lo factible de conseguir medios de ganancia de gran tamaño, láseres de sesquióxidos han atraído mucha atención por el desarrollo de láseres alta potencia y de pulso ultra-corto, como una alternativa a los láseres de Titanio-Zafiro.

Otra ventaja especialmente relevante de la flexibilidad y control que nos proporcionan los métodos de fabricación cerámicos es la posibilidad de crear *composites* de, por ejemplo, Yb:YAG + YAG cerámicos para láseres de microchip cilíndricos bombeados radialmente. La cerámica de YAG (no dopada) mejora los valores del límite de resistencia a la tracción (*tensile strength*) debida a la expansión térmica, en la frontera con el núcleo ópticamente activo de Yb:YAG al que rodea, 384 MPa, con respecto a los que presenta el YAG monocristalino, 175 MPa⁶⁸.

Siguiendo con la descripción del estado del arte, cerámicas transparentes HfO_2 - Y_2O_3 dopadas con Neodimio se han sintetizado usando presión caliente hidrostática⁶⁹, un láser en criostato se fabricó dando un 77% de eficiencia usando cerámicas de Er: Sc_2O_3 ⁷⁰, y un láser de banda ancha ha sido desarrollado con un ancho de banda de 5 nm (el ancho de banda del Nd: Y_2O_3 normal es aproximadamente 1 nm) mediante el control de la propiedad de simetría del cristal de Nd: Y_2O_3 . Estos informes demuestran el potencial existente para el desarrollo de láseres pulsados ultracortos y sintonizables, basados en un nuevo principio⁷¹. Se obtuvo oscilación láser en régimen de ajuste de fases mediante efecto Kerr usando cerámicas Yb: Lu_2O_3 y Yb: Sc_2O_3 ,^{72,73} y un pulso de 92 fs, e igualmente se consiguió a partir de cerámicas de Yb: Sc_2O_3 una potencia media de salida de 850 mW.

Entre los últimos y más relevantes avances en este campo de la fabricación de cerámicas transparentes, merece una nota especial por el salto cualitativo que supone y las perspectivas que abre, el primer informe conocido de fabricación de cerámicas transparentes de materiales no-cúbicos⁷⁴. Esto requiere un control preciso de la orientación del cristal y así evitar las pérdidas por scattering en las fronteras de grano. En el caso al que nos referimos, esto se ha conseguido en muestras cerámicas policristalinas, con calidad óptica de grado láser, de fluorapatita de calcio –uniáxica– dopadas con Yterbio (Yb:FAP) y dopadas con Neodimio (Nd:FAP). En dichas muestras

que presentaron unas pérdidas ópticas medidas de 1.5 cm^{-1} , se usó durante su fabricación un campo magnético de 1.4 T, que permitía controlar así la orientación del cristal (de los diferentes micro-cristales que componen el poli-cristal o cerámica) y el subsiguiente tratamiento térmico.

Esto abre la puerta para la producción en masa y a bajo coste de cerámicas transparentes de gran tamaño y alta calidad compuestas de cualquier material anisotrópico dopado con tierras raras. Resulta interesante trabajar con materiales como estos, ya que poseen secciones eficaces grandes de absorción y de emisión estimulada, y también largas vidas medias de fluorescencia⁷⁵, aparte de mostrar excelentes características ópticas lo que los hace especialmente apropiados para operación láser de alta potencia temperatura ambiente.

H) Contraste cristal-cerámica (I): fuentes de scattering

Hemos de referirnos aquí de forma algo más detallada a los factores de pérdidas ópticas por scattering más relevantes en las cerámicas transparentes, y especialmente en las de Nd:YAG. Como se ha mencionado con anterioridad, la principal diferencia estructural entre un monocristal y una cerámica radica, básicamente, en la existencia de fronteras de grano y el volumen absoluto de poros que muestra cada sistema. Estudios comparativos realizados en muestras de cerámica y cristal de Nd:YAG, en los que se medía las pérdidas ópticas por scattering, arrojan la conclusión de que el principal, y más relevante, centro de scattering óptico en cerámicas de Nd:YAG es principalmente la “*fase frontera de grano*”⁷⁶, y que tales pérdidas no dependen de la existencia de una frontera de grano como tal. La existencia de una frontera de grano, de hecho, tiene poca relación con el scattering óptico. La frontera entre granos en una cerámica que muestra buenos valores de transmitancia óptica presenta un aspecto de línea casi rectilínea y oscura (véase *Figura 1.9.izqda*).

En cambio, esta *fase frontera de grano* a la que nos hemos referido es una estrecha área de precipitación (de menos de 100nm de largo y 10nm de diámetro) localizada en la frontera de grano (véase *Figura 1.9.dcha*). La aparición de tal fase está ligada a la presencia excesiva de SiO₂ -usado como ayuda en el proceso de aglomerado de la muestra cerámica-, por encima de una cierta cantidad (~ 300 ppm). El grosor de tal fase (de frontera de grano) puede ser controlado por la tasa de enfriamiento durante el aglomerado si hubiera un exceso de SiO₂ de partida. Así las muestras enfriadas más rápidamente, presentan fronteras “limpias” como las que hemos descrito en 1^{er} lugar, mientras que para tasas apreciablemente más lentas de enfriamiento durante el proceso de fabricación de las cerámicas, en éstas puede observarse la presencia de la fase

frontera de grano. Por otra parte, muestras que hayan participado de un nivel adecuado – menor- de silicio en su proceso de fabricación, han podido ser fabricadas de forma más lenta sin que haga su aparición la ópticamente nociva fase frontera de grano.

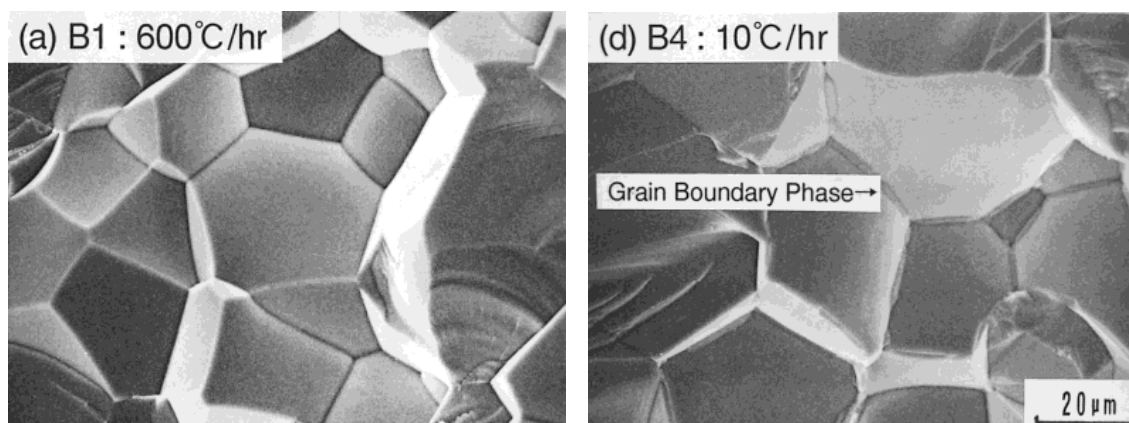


Figura 1.9 Superficie de fractura de muestras cerámicas⁷⁶ de 1.0% en masa Nd:YAG, aglomeradas a 1750 °C durante 20h y enfriadas a: 600°C/h (izqda.), y 10°C/h (dcha.)

Las mejores de entre las cerámicas que tienen en su seno algunos poros –y, lógicamente fronteras de grano-, sufren una intensidad de scattering igual a la de los monocristales (cuyo scattering óptico está causado por pequeñas inclusiones y poros).

En lo que se refiere a la posible fuente de scattering óptico representado por las fronteras de grano como posible *zona de segregación de iones dopantes*, no existe un acuerdo total en la comunidad científica sobre su existencia y la importancia del hecho, si bien se han publicado trabajos⁷⁷ que informan sobre unos niveles relevantes de segregación de Nd^{3+} en YAG cerámico (con un nivel de dopaje > 3 at. %) que provoca una variación espacial en la distribución de tales iones en el rango 0,1-0,2 at. %.

I) Contraste cristal-cerámica (II)

La posición de las líneas espectrales, sus intensidades relativas y las secciones eficaces de absorción y emisión en las cerámicas de Nd:YAG fabricadas por síntesis de estado-sólido son similares a las que se han venido midiendo para los correspondientes monocristales⁷⁸.

La espectroscopía de alta resolución y medida de vidas medias en granates policristalinos (cerámicas) transparentes dopados con iones RE^{3+} con tamaños de grano de decenas de micras fabricados por la técnica de la síntesis de estado sólido, indican que la naturaleza y estructura de los centros formados por los iones dopantes son similares a aquellos de los correspondientes monocristales. Se infiere que el efecto de los centros defectivos (los formados por un menor número de coordinación aniónico,

que influye en la simetría local, atrapando aniones extraños) en la superficie de los granos de la cerámica es despreciable. Esto es debido al carácter superficial de las fronteras de grano, y al muy bajo ratio superficie/volumen en estas cerámicas.

En concreto, debido a las altas concentraciones de RE^{3+} con las que en muchos casos se dopa a las cerámicas de YAG, se temía en un principio que la importante diferencia entre el radio iónico del Nd^{3+} y el del Y^{3+} podría hacer que aquellos se agregasen en las cercanías de las fronteras de grano. Sin embargo en estudios espectroscópicos de alta resolución, se ha encontrado que la presencia de líneas satélites^c en el espectro óptico se corresponde sólo con la probabilidad de ocupación estadística de sitios dodecaédricos por iones Nd, mostrando que no se produce tal agregación a gran escala⁷⁹.

Mención especial, en cuanto a las mejores conseguidas con las cerámicas, merecen las intensidades relativas de los satélites P_i causados por los centros de defectos $Y(a)$ en YAG. Estos satélites se asocian con efectos procedentes de un exceso no-estequiométrico de iones Y^{3+} , que sustituyen a parte de los Al^{3+} en los sitios a octaédricos. La concentración de esos centros es mucho más baja en cerámicas que en cristales fabricados por fundido-crecimiento, (lo que puede explicarse si tenemos en cuenta la relativamente baja temperatura al que se realiza, y el carácter de estado sólido que reviste, el proceso de producción de las cerámicas). Esto tiene importantes efectos en las propiedades del YAG cerámico: (a) mejor uso de los iones Nd para la emisión láser (b) conductividad térmica más alta garantizada por una composición mucho más próxima a la fórmula ideal de un granate (c) influye en las propiedades del YAG como posible detector de radiación)^d de los granates.

^c Los *satélites*, en espectroscopía, son las emisiones luminiscentes desde los centros activos (iones Nd^{3+} en nuestro caso) que se han colocado durante el crecimiento o fabricación, en sitios no usuales, diferentes a los de la gran mayoría de los otros iones como ellos. Así, dichos satélites aparecen en el espectro de emisión como líneas de baja intensidad, desplazadas con respecto a la posición de la línea principal.

^d “Scintillator”, o material que emite luminiscencia al recibir la incidencia de radiación ionizante – partículas.

REFERENCIAS de la Sección I

- 1 N.B.; Harimkar Dahotre, S.P., *Fabrication and Machining of Materials*. (Springer, Berlin, 2007).
- 2 J.C. Ion, *Laser Processing in Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application*. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005).
- 3 E. Kannatey-Asibu, *Principles of Laser Materials Processing*. (Wiley, 2008).
- 4 J.F; Farson Ready, D.F., *LIA Handbook of Laser Materials Processing*. (Magnolia, Berlin, 2001).
- 5 A.; Groza Shaw, J.R. Shackelford, J.F.; Lavernia, E.J.; Powers, M.T., *Materials Processing Handbook*. (CRC, Boca Raton, 2007).
- 6 W.M.; Watkins Steen, K., *Laser Materials Processing*, 3rd ed. (Springer, Heidelberg, 2003).
- 7 H.P.; Muller Berlien, G.J., (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003).
- 8 F.; Kwasniewska Frankhauser, S. , (Kugler, The Hague, 2003).
- 9 M.N. Niemi, *Laser-Tissue interactions*. (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- 10 H. Lubatchowski, *Lasers in Medicine: lasers-Tissue interactions and Applications*. (Wiley, 2007).
- 11 J.N.; Parker Parker, P.M., *Laser Surger: A medical dictionary, Bibliography and Annotated research guide to Internet references*. (ICON Health, 2003).
- 12 S.G.; Baker Slade, R.N.; Brockman, D.K., *The Complete Book of Laser Eye Surgery*. (Bantam Books, New York, 2002).
- 13 D.R. & Masheh Vij, K. , *Medical Applications of Lasers*. (Springer, Dordrecht, 2002).
- 14 Tuan Vo-Dinh, (CRC Press, Boca Ratón, 2003).
- 15 C. Deter and J. Kraenert, in *Projection Displays 2000: Sixth in a Series*, edited by M. H. Wu (2000), Vol. 3954, pp. 175.
- 16 X. P. Hu, G. Zhao, Z. Yan, X. Wang, Z. D. Gao, H. Liu, J. L. He, and S. N. Zhu, *Opt. Lett.* **33** (4), 408 (2008).
- 17 T.; Fukuchi Fujii, T., (Taylor & francis, 2005), p. 888.
- 18 P.; Stry Hering, S.; Lay, J.P. , (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2004).
- 19 S. Nakai and K. Mima, *Reports on Progress in Physics* **67** (3), 321 (2004).
- 20 M. H. Key, *Nature* **412** (6849), 775 (2001).
- 21 T. H. Maiman, *Physical Review Letters* **4** (11), 564 (1960).
- 22 T. H. Maiman, *Nature* **187** (4736), 493 (1960).
- 23 John J. Zayhowski, *Optical Materials* **11** (2-3), 255 (1999).
- 24 J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters* **4** (10), 182 (1964).
- 25 Koechner W., *Solid-State Laser Engineering*. (Springer-Verlag, 1976).
- 26 Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Physical Review B* **59** (16), 10530 (1999).
- 27 Rosalind Wynne, John L. Daneu, and Tso Yee Fan, *Appl. Opt.* **38** (15), 3282 (1999).
- 28 L.F.; Nassau Johnson, K., *Proc. Inst. Radio Engr.* **49** (1961).
- 29 A.A. Kaminskii, *Laser Crystals*. (Springer-Verlag, 1981), p.457.
- 30 B. ; Imbusch Henderson, G.F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. (Oxford University Press, Oxford, 1981), p.645.
- 31 B. Aull and H. Jenssen, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **18** (5), 925 (1982).
- 32 Alexander A. Kaminskii, *Laser & Photonics Reviews* **1** (2), 93 (2007).
- 33 R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. (Wiley-VCH, 2008).
- 34 D. C. Brown, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **34** (3), 560 (1998).
- 35 G. Boulon, *J. Alloy. Compd.* **451** (1-2), 1 (2008).
- 36 T. Y. Fan, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **29** (6), 1457 (1993).
- 37 I. E. Reimanis, M. E. Hawley, T. E. Mitchell, and D. S. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **78** (8), 2282 (1995).
- 38 M. Kruczek, E. Talik, H. Sakowska, M. Gala, and M. Swirkowicz, *Cryst. Res. Technol.* **40** (4-5), 439 (2005).
- 39 T. Taira, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **13** (3), 798 (2007).

- 40 R.L. Coble, Amer. Ceram. Soc. bull. **38** (1959).
41 R.L. Coble, Journal of Applied Physics **32** (1961).
42 J. Collard, R. C. Duncan, R. J. Pressley, F. Sterzer, and T. Walsh, (Nature Publishing
Group, 1964).
43 S. E. Hatch, W. F. Parsons, and R. J. Weagley, Appl. Phys. Lett. **5**, 153 (1964).
44 C. Greskovich and J. P. Chernoch, J. Appl. Phys. **44**, 4599 (1973).
45 C. Greskovich and J. P. Chernoch, J. Appl. Phys. **45**, 4495 (1974).
46 C. Greskovich and K. N. Wood, Am. Ceram. Soc. Bull. **52**, 473 (1973).
47 G. de and H. J. A. van Dijk, Materials Research Bulletin **19** (12), 1669 (1984).
48 C. A. M. Mulder and G. de With, Solid State Ionics **16** (0), 81 (1985).
49 M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, Journal of Applied Physics **67**
(1), 453 (1990).
50 Akio Ikesue, Toshiyuki Kinoshita, Kiichiro Kamata, and Kunio Yoshida, Journal of the
American Ceramic Society **78** (4), 1033 (1995).
51 V. Lupei, A. Lupei, and A. Ikesue, Optical Materials **30** (11), 1781 (2008).
52 J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, and T.
Yanagitani, Applied Physics B: Lasers and Optics **71** (4), 469 (2000).
53 Laurent Mezeix and David J. Green, International Journal of Applied Ceramic
Technology **3** (2), 166 (2006).
54 Akio Ikesue and Yan Lin Aung, Nat Photon **2** (12), 721 (2008).
55 A. C. Bravo, L. Longuest, D. Autissier, and J. F. Boumard, Opt. Mater. (2008).
56 C. G. Dou, O. H. Yang, and J. Xu, (Nature Publishing Group, 2007).
57 J. C. Hulie, R. Gentilman, and T. S. Stefanik, (Nature Publishing Group, 2007), p.
65520B.
58 M. G. Ivanov, Y. L. Kopilov, V. V. Osipov, V. I. Solomonov, and V. R. Churustrov,
(Nature Publishing Group, 2007).
59 S. H. Lee, S. Kochawattana, G. L. Messing, and J. Dumm, J. Am. Ceram. Soc. **89**,
1945 (2006).
60 J. Lu, Jpn J. Appl. Phys. **39**, L1048 (2000).
61 V. Lupei, Opt. Mater. (2008).
62 N. S. Prasad, IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. **13**, 831 (2007).
63 J. Zhang, L. Q. An, M. Liu, S. W. Wang, and L. D. Chen, (Nature Publishing Group,
2007).
64 I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato, T. Taira, and A. Ikesue, Appl. Phys. Lett. **77**, 939
(2000).
65 T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida, OSA Trends in Opt. Photon. Ser. **19**, 430 (1998).
66 J. Lu, J. Alloy. Compounds **341**, 220 (2002).
67 R. M. Yamamoto, (Nature Publishing Group, 2008).
68 Masaki Tsunekane and Takunori Taira, Applied Physics Letters **90** (12), 121101
(2007).
69 A. Ikesue, K. Kamata, and K. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 359 (1996).
70 N. Ter-Gabrielyan, L. D. Merkel, G. A. Newburgh, M. Dubinskii, and A. Ikesue,
(Nature Publishing Group, 2008).
71 T. Yoda, S. Miyamoto, H. Tsuboya, A. Ikesue, and K. Yoshida, (Nature Publishing
Group, 2006).
72 M. Tokurakawa, Opt. Express **14**, 12832 (2006).
73 M. Tokurakawa, (Nature Publishing Group, 2007).
74 Jun Akiyama, Yoichi Sato, and Takunori Taira, Opt. Lett. **35** (21), 3598 (2010).
75 Stephen A. Payne, Laura D. DeLoach, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, John B.
Tassano, William F. Krupke, Bruce H. T. Chai, and George Loutts, Journal of Applied
Physics **76** (1), 497 (1994).
76 Akio Ikesue, Kunio Yoshida, Takahisa Yamamoto, and Isao Yamaga, Journal of the
American Ceramic Society **80** (6), 1517 (1997).
77 M. O. Ramirez, J. Wisdom, H. Li, Y. L. Aung, J. Stitt, G. L. Messing, V. Dierolf, Z.
Liu, A. Ikesue, R. L. Byer, and V. Gopalan, Optics Express **16** (9), 5965 (2008).

- ⁷⁸ A. Lupei, V. Lupei, and E. Osiac, *Journal of Physics-Condensed Matter* **10** (43), 9701 (1998).
- ⁷⁹ V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, T. Taira, Y. Sato, and A. Ikesue, *Physical Review B* **64** (9), 092102 (2001).

SECCIÓN II

*Escritura Laser Directa
en dieléctricos
con pulsos de femtosegundos*

Resumen

En la presente sección se describen los aspectos esenciales de la fabricación de dispositivos fotónicos -basados en guía de onda- mediante Escritura Directa por Láser (DLW) de femtosegundos en materiales dieléctricos.

Después de un breve repaso técnico al tipo de dispositivos fabricados, efectos básicos en el índice de refracción, sistemas láser y geometrías de irradiación, en el resto de apartados se incide algo más detalladamente en los procesos y mecanismos físicos subyacentes.

Dividimos en dos grandes bloques el estudio de la interacción que tiene lugar entre un pulso láser intenso y focalizado con un dieléctrico: la absorción de la energía del pulso láser por los componentes de la red irradiada, y la relajación de esa energía a través de diversas vías.

Por último, se dan algunas claves para describir a nivel básico la propagación del haz láser en el seno del material irradiado.

Esta Sección se divide en los siguientes Apartados:

- A) Introducción general y estado del arte.
- B) Pulsos de femtosegundos y materiales dieléctricos.
- C) Absorción de la energía - 1º Fase: Excitación de portadores.
- D) Absorción de energía - 2ª Fase: Ionización por Avalancha.
- E) Relajación de la energía depositada.
- F) Cambios inducidos en el material: Generación de defectos y Ondas de choque.
- G) Propagación del haz láser- (efectos no –lineales).
- H) Efecto de acumulación térmica de pulsos láser.

A) Introducción general y estado del arte

En coherencia con el contenido e investigaciones de la presente Tesis Doctoral, nos referimos aquí primordialmente a los dispositivos fotónicos que están *basados en guías de onda*. Se ha de ser consciente, por supuesto, de que existen algunas importantes categorías de dispositivos fotónicos que no se revisan aquí^{1,2}, como por ejemplo Cristales Fotónicos Tridimensionales, Redes (de Difracción) en Volumen, o Memorias Ópticas.

Comenzando por los materiales que han sido cuantitativamente más usados en irradiación láser de femtosegundos, i.e. los vidrios, no se entiende aun completamente el conjunto de mecanismos físicos que pudieran explicar los cambios permanentes del índice de refracción, n , producidos por la irradiación láser. En función de que la energía absorbida esté por encima de un cierto umbral de “daño catastrófico” o no, podremos obtener estructuras como “voids”^{a 3} o bien acudir a postular, si el material mantiene su buen calidad óptica, la existencia de procesos de modificación de n tales como: formación de centros de color⁴, mecanismos térmicos de fundido y rápida re-solidificación^{5,6}, así como la reorganización de la red de enlaces químicos⁷. En general, todos estos mecanismos aquí mencionados juegan un papel en el cambio de índice de refracción, y es difícil desentrañar la cuantía e importancia de sus contribuciones relativas.

En materiales cristalinos, suele asumirse de forma genérica que la irradiación láser de femtosegundos generalmente produce en la zona focal una disminución del índice de refracción; esto puede entenderse con relativa facilidad considerando que en un cristal los átomos están en la más “empaquetada” de las posibles ordenaciones y que cualquier cambio en el orden de la red en general llevará a una densidad menor. Las guías de onda pueden no obstante ser fabricadas a los lados de la región modificada donde las tensiones mecánicas inducen un aumento del índice de refracción.

Finalmente, el laser de femtosegundos también induce cambios del índice de refracción en polímeros que puede explicarse debido a una modificación fotoquímica. Esto involucra una brecha directa en la cadena principal del polímero, dando lugar a la separación de la cadena y a la formación de monómeros⁸. Dependiendo de los parámetros de irradiación que se usen, el cambio en el índice de refracción puede traducirse en un núcleo central de incremento de índice -localizado en el foco⁹- o en un núcleo de disminución del valor del índice rodeado por una región anular positiva de incremento del mismo⁹.

^a Huecos amorfos creados en el material por efecto de la fuerte interacción del haz láser con el material

En general la absorción no-lineal en procesos de irradiación de materiales de interés fotónico tiene lugar para intensidades alrededor de $1-5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ lo que para una duración de pulso de, por ejemplo, 100 fs, implica una *fluencia* (flujo de energía por unidad de superficie) de $1-5 \text{ J cm}^{-2}$. Tales fluencias pueden ser alcanzadas para energías por pulso que van, desde unos pocos μJ para el caso de haces débilmente focalizados, hasta unas decenas de nJ (para haces fuertemente enfocados). La vía experimental para conseguir uno u otro valor de fluencia, aparte del enfoque, es mediante una adecuada selección de la velocidad de barrido de la muestra y de la tasa de repetición de los pulsos.

Se pueden distinguir dos regímenes diferentes de micro-procesado por femtosegundos, dependiendo de si el período del tren de pulsos láser es mayor o menor que el tiempo requerido para que el calor se difunda más allá del volumen focal: el *régimen de baja frecuencia*, en el cual la modificación del material es producida por pulsos individuales¹⁰, y el *régimen de alta frecuencia*, en el que tienen lugar efectos acumulativos^{5,11}. Ya que el tiempo de difusión de calor (τ_{calor}) fuera del volumen focal es, por ejemplo en vidrios, de alrededor de $1 \mu\text{s}$, la transición entre los dos regímenes sucede para frecuencias alrededor de 1MHz.

En cuanto a geometrías de escritura, es posible utilizar dos diferentes, longitudinal y transversal. En estas geometrías la muestra es trasladada respectivamente, a lo largo de, o perpendicularmente a, la dirección de propagación del haz. En la geometría longitudinal, las guías de onda son intrínsecamente simétricas. Sin embargo la longitud de la guía de onda está limitada por la longitud focal de del objetivo de enfoque, y la posibilidad de escribir estructuras complejas está severamente limitada. La geometría transversal logra mucha mayor flexibilidad y permite fabricar guías de onda o circuitos fotónicos tridimensionales y con la única restricción en tamaño dada por las dimensiones e irregularidades del sustrato. Esta técnica tiene, sin embargo, la desventaja de producir una fuerte asimetría en la sección de la guía de onda (plano perpendicular al de propagación de la luz a confinar en la guía). Esto es debido a la diferencia entre el tamaño de la guía de onda perpendicular a la dirección de propagación del haz de irradiación, dado por el diámetro focal del haz, y a lo largo de la dirección de propagación del haz de irradiación^b, dado por el parámetro confocal¹². De hecho, el corte en sección de la guía de onda tiene un ancho igual a unas dos veces el radio medido en la cintura del haz, ω_0 , mientras que tiene unas dimensiones en profundidad del orden del parámetro confocal ($b = 2\pi \omega_0^2/\lambda$), el cual es típicamente mucho mayor.

^b También viene en alguna medida determinada por ciertas aberraciones ópticas que pueden deformar el haz de irradiación, como se explica más adelante.

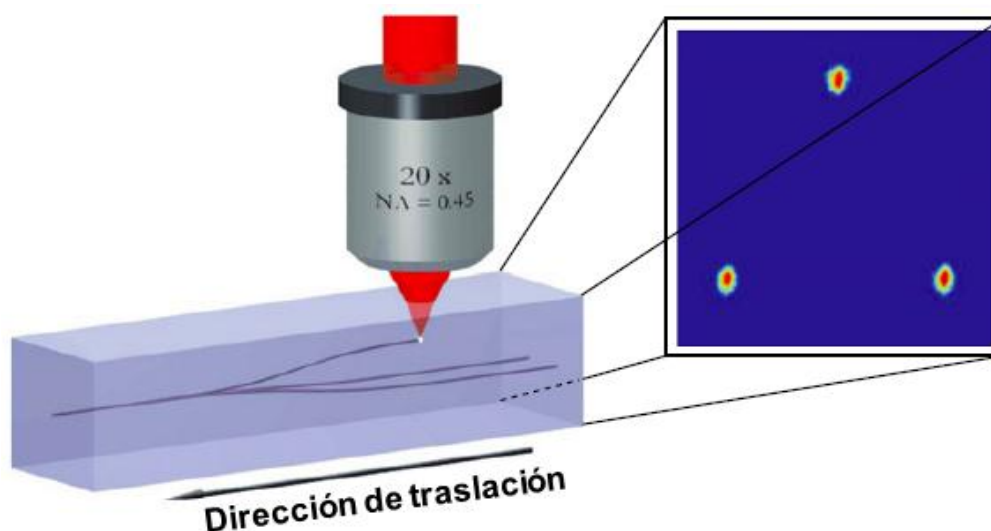


Figura 2.1 Ejemplo de fabricación de un divisor de potencia 3D (“splitter”) por medio de DLW en la geometría de irradiación transversa.

El problema descrito puede resolverse, en el régimen de baja frecuencia en que más claramente se presenta, mediante el uso de las apropiadas técnicas de “perfilado” de haz¹³⁻¹⁵, concretamente introduciendo una geometría de focalización en la cual el haz de escritura por femtosegundos es astigmáticamente perfilado, cambiando tanto los tamaños de spot en los planos tangencial y sagital como la posición relativa de las cinturas de haz. Este perfilado del haz permite modificar el volumen de interacción, entre el láser y el material, de una forma tal que la sección de la guía de onda puede hacerse circular y con un tamaño arbitrario. En el régimen de alta frecuencia es posible obtener una geometría circular de la sección de la guía de onda gracias a la difusión de calor isotrópica fuera del volumen focal^{5,11}.

Para fabricación de guías de onda se emplean diferentes tipos de sistemas láser de femtosegundos. Los más comúnmente usados, debido a que están disponibles en laboratorios de investigación de forma generalizada, son los láseres de Titanio:Zafiro con una etapa de amplificación regenerativa. Estos láseres proporcionan trenes de pulsos con entre 1-200 kHz de frecuencia, unos pocos μJ de energía por pulso y entre 50-200 fs de anchura de pulso (véase *Figura 2.2*). Estos sistemas trabajan en el régimen de baja frecuencia y pueden ser usados para procesar una amplia variedad de materiales, pero tienen una serie de inconvenientes: logran realizar unos cambios reducidos de índice de refracción, típicamente de $1-2 \times 10^{-3}$ (lo que en algunos casos puede resultar insuficiente); y, de importancia más dramática desde el punto de vista tecnológico, sólo permiten bajas velocidades de procesado, en torno a $20-100 \mu\text{m s}^{-1}$ y además estos sistemas requieren montajes experimentales caros y complejos.

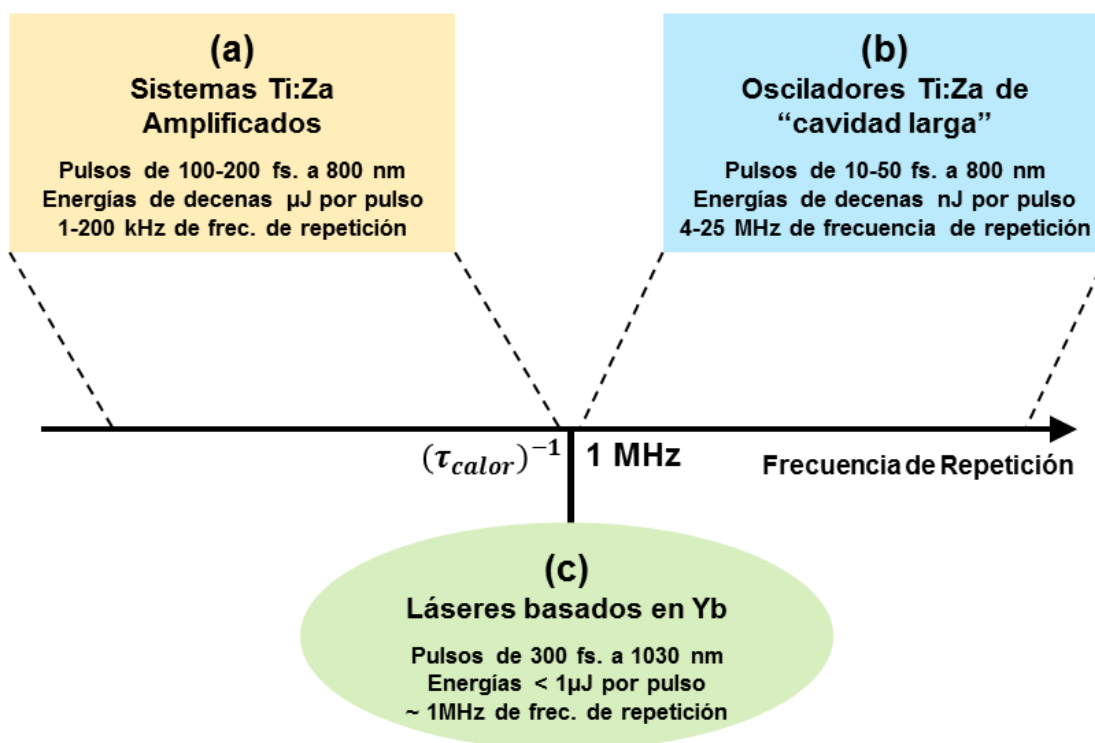


Figura 2.2 Diagrama ilustrando los sistemas láser de femtosegundos más relevantes (a) Sistemas de baja frecuencia de repetición de pulsos. (b) Sistemas de alta frecuencia de repetición. (c) Sistemas de escritura que operan en el régimen intermedio.

También es posible escribir guías directamente con un oscilador de Titanio:Zafiro, si la energía del pulso se reduce al rango de 20-100 nJ pero se aumenta la tasa de repetición hasta 5-25 MHz en una configuración de “cavidad larga”^{5,11} (véase la *Figura 2.2*). En este caso las guías de onda son escritas en el régimen de alta frecuencia y las velocidades de escritura se incrementan dramáticamente, hasta unos pocos cm s^{-1} . Además, contando con los efectos de acumulación térmica inducidos por la superposición de pulsos, es también posible controlar el tamaño de la guía de onda mediante el cambio de la velocidad de escritura. Sin embargo, lo pequeño del rango de intensidad disponible limita la flexibilidad del proceso, y la necesidad de una alta focalización (especialmente si se desea alcanzar el umbral de intensidad del daño permanente -*optical breakdown*- con pulsos de baja energía), sólo permite fabricar estructuras en las proximidades de la superficie, y por lo tanto impide explotar plenamente las capacidades tridimensionales del proceso, y esto constituye su principal limitación. Y más aún, es un rango limitado el de sustratos (por ejemplo vidrios) que pueden ser procesados con este sistema¹⁶.

Los mejores resultados, con diferencia, en términos tanto de velocidad de fabricación como de calidad de las guías de onda, han sido obtenidos usando innovadores láseres basados en Yterbio operando en lo que podemos denominar “régimen intermedio”, concretamente a una frecuencia de repetición del pulso comparable o ligeramente menor

que la inversa del *tiempo de difusión del calor*, indicado como $(\tau_{calor})^{-1}$ en la *Figura 2.2*. Ejemplo de tal sistema es un oscilador/amplificador de potencia -basado en fibra¹⁰- capaz de producir pulsos de 300 fs a 1030 nm de longitud de onda con frecuencias de repetición de 1MHz y unos pocos μJ por pulso. Tales parámetros son ideales para procesar una amplia variedad de materiales. Estos sistemas no necesitando etapas de amplificación, son simples y rentables en términos de coste, y el bombeo con diodos láser les hace especialmente compactos y eficientes, características que resultan especialmente importantes para la aplicación industrial de esta tecnología de micro-fabricación

A partir del trabajo pionero del grupo de *Hirao*^{17,18} se publicaron muchos estudios en la escritura de guías de onda con láser de femtosegundos. Estos incluyen tanto la investigación fundamental, implicada en el estudio de las características ópticas de las guías de onda en función de las condiciones de escritura y composición de los sustratos como la investigación aplicada, enfocada a la fabricación de dispositivos fotónicos. En el primer tipo pueden incluirse las publicaciones que estudian las modificaciones estructurales que producen variaciones del índice de refracción en vidrio de silicio^{4,7} y aquellos que exploran las posibilidades de escribir guías de onda en diferentes materiales, tales como óxido de Silicio dopado, borosilicatos, fosfatos, y vidrios calcogenidos¹⁹⁻²³, y cristales lineales^{24,25}, no lineales²⁶⁻³⁰, y polímeros^{8,9,31}. Los cambios en el índice de refracción y las pérdidas ópticas en las guías de onda así fabricadas dependen del material particular y del sistema de escritura empleado, pero puede decirse que un cambio típico del índice de refracción es del orden de $5-10 \times 10^{-3}$. Este contraste de índice permite utilizar estas guías en combinación estas guías con las fibras ópticas estándar de telecomunicaciones. Esto es posible ya que las guías facultan un acople de modos fibra-guía casi perfecto, y presentan unas pérdidas de propagación que pueden llegar a ser tan bajas como 0.2 dB cm^{-1} . Estos resultados facultaron el desarrollo de dispositivos fotónicos, pasivos y activos, escritos con láser de femtosegundos.

Entre los dispositivos cuya fabricación ha sido demostrada por medio del micro-mecanizado con láser de femtosegundos cabe diferenciar dos grandes categorías:

Los *dispositivos pasivos* tales como *divisores de potencia*, *acopladores direccionales*, *interferómetros Mach-Zehnder*, *moduladores electro-ópticos* y *redes de Bragg*, que representan a su vez segmentos diferenciados para construir con ellos circuitos fotónicos más complejos. La gran mayoría de estos dispositivos han sido fabricados en vidrio de silicio y otros diversos tipos de vidrios tales como soda lime, alkali-zinc-silicato y borosilicatos. En sustratos

crystalinos se han fabricado, principalmente en Niobato de Litio, divisores de potencia³² e interferómetros Mach-Zehnder³³.

La técnica DLW ha sido aplicada a varios materiales activos, y algunos de ellos han resultado apropiados para conseguir dispositivos activos como *amplificadores en guía de onda y láseres*. En particular, el micro-procesado de vidrios dopados con Erblio³⁴ así como co-dopados con Erblio e Yterbio³⁵, ha permitido la consecución de amplificadores en guía de onda en toda la Banda-C (1530 a 1565 nm)³⁶⁻³⁹, así como también láseres sintonizables, láseres de emisión monomodo⁴⁰ y pulsados⁴¹. En general, una gran mayoría de estos dispositivos activos han sido fabricados utilizando vidrios de fosfatos como sustratos, debido a lo adecuados que resultan como matriz de iones de tierras raras, por sus excelentes propiedades espectroscópicas. Entre estas cabe citar un espectro de emisión de banda ancha centrada en las 1.5 μm de longitud de onda, una larga vida media del estado metaestable, y altas eficiencias de bombeo.

También se han publicado resultados de dispositivos activos muy eficientes (láseres), escritos por femtosegundos, basados en Neodimio. En este caso el sustrato ha sido preferentemente el YAG, monocristalino⁴² o cerámico (policristalino)⁴³.

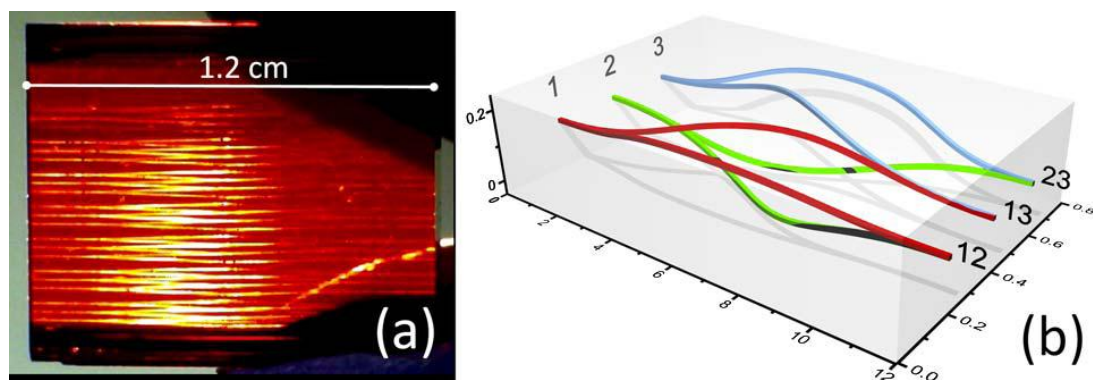


Figura 2.3 (a) Fotografía del primer componente del dispositivo en vidrio GCIS con 10 diferentes prototipos “combinador” de haz 3D de tres vías de para operar a 10.6 μm (b) Diagrama de un segundo diseño de combinador de haz 3D con tres vías de 62.5 mm y 125 mm de radio de torsión. Todas las unidades en (b) están en mm. Extraído de Ref⁴⁴

Para una descripción detallada del estado del arte en cuanto a los resultados en la fabricación de dispositivos fotónicos por medio de la escritura láser de femtosegundos, existen monográficos de diversos autores publicados en los últimos años^{45,46}. Entre los más recientes hitos conseguidos en este campo de la escritura con láser de femtosegundos de dispositivos fotónicos, está la obtención, en un vidrio fosfato dopado

con Yterbio, de láseres en guía de onda con salidas a dos longitudes de onda distintas⁴⁷, la aplicación de control en tiempo real del perfil del haz láser de escritura⁴⁸, así como la fabricación de dispositivos interferométricos en Infrarrojo Medio (MIR) para astrofotónica⁴⁴.

B) Pulsos de femtosegundos y materiales dieléctricos: acotaciones.

Vamos a fijar a priori una serie de puntos que nos ayuden a circunscribir esta Sección, de contenido teórico, a los aspectos que tienen más directa relación con los trabajos experimentales realizados y publicados dentro de la presente Tesis Doctoral. Así, es necesario establecer las siguientes consideraciones previas:

1.- A tenor de los trabajos experimentales publicados como eje de la presente Tesis, nos vamos a referir de forma preferente a la *interacción láser-materia “en volumen” (bulk)*. Es decir, el haz láser ultrarrápido de escritura se focaliza dentro del material, y esto delimita unos mecanismos físicos específicos. Esto ocurre porque la zona de interacción conteniendo una alta densidad de energía, está confinada dentro de un sólido denso y frío, lo que constituye una diferencia fundamental con respecto al enfoque del haz láser en superficie.

2.- El régimen de *láser de femtosegundos* utilizado, o por ser más exactos, las duraciones temporales de nuestros pulsos láser, (siempre por debajo de 1 ps), supone que dicho pulso láser transferirá toda su energía al material en forma de creación de electrones libres, en un tiempo menor al requerido para la transmisión de dicha energía en forma de calor a la red. El calor difundido fuera del área focal se minimiza, incrementando desde el punto de vista técnico la precisión del método.

3.- En cuanto a los materiales objeto de irradiación nos circunscribimos a los *dieléctricos transparentes* (y en concreto el YAG), y queremos referirnos en este capítulo eminentemente teórico a la interacción láser-materia en este tipo de compuestos, de band gap “ancho” (es decir, varios eV), y que son por tanto transparentes, a las longitudes de onda (VIS-IR) de los láseres utilizado para DLW, en el régimen lineal de irradiación de baja intensidad,.

Como segunda característica relevante, este tipo de materiales muestran una conductividad térmica “intermedia” caracterizada por unos valores de D , *coeficiente de Difusividad Térmica*, en el entorno $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que resultan claramente inferiores a los $\sim \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ que presentan los metales (aunque superiores a los valores típicos de D que se registran en materiales vítreos). Por lo tanto las

regiones de tamaño micrométrico se enfriarán en un tiempo de alrededor de $\sim 10 \mu\text{s}$ ($t \sim l^2/D \sim 10^{-5}\text{s}$).

La interacción láser-sólido cuando un haz láser es intensamente focalizado en el interior de un dieléctrico transparente puede ser descrita respecto a dos caso límite: el caso de *baja intensidad*, bien por debajo de umbral de ablación/daño (interacción no-destructiva) y el caso de *alta densidad de energía*, cuando un material es ionizado y los enlaces químicos que ligan los átomos del material llegan a romperse. En general, y excepto cuando explícitamente se precise, en lo que sigue estaremos refiriéndonos a los mecanismos físicos presentes en el segundo caso, de alta intensidad del pulso ($> 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$), si bien ha sido estudiado en la literatura que en límite de baja intensidad del pulso láser se pueden observar transiciones de fase inducidas y formación de estructuras difractivas (contando para ello con mecanismos tales como el foto-blanqueamiento, el efecto foto-refractivo, la foto-polimerización etc.).

Cuando se irradia con alta densidad de energía, hemos de definir el *optical breakdown* como el proceso en el cual la energía láser absorbida causa una fuerte ionización de electrones, y estos subsecuentemente transfieren su energía a la red, causando rotura permanente de enlaces, y convirtiendo el volumen absorbente en un plasma de alta densidad.

C) Absorción de energía- 1.- excitación de portadores

En la irradiación de materiales de band gap ancho (desde los 2.2 eV de ciertos vidrios hasta los 8.8 eV en el Zafiro⁴⁹) usando pulsos láser de femtosegundos con una longitud de onda en el entorno del visible -desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta próximo-, un solo fotón láser no tiene suficiente energía como para excitar un electrón desde la Banda de Valencia hasta la Banda de Conducción. Dicho de otra manera, la absorción de luz que se produzca ha de ser no-lineal ya que no existen transiciones electrónicas permitidas para la energía del fotón incidente.

Por lo tanto un electrón se excita desde una banda a otra gracias a la absorción simultánea de varios fotones (*Ionización Multifotónica*), teniendo una tasa de foto-ionización fuertemente dependiente de la intensidad láser. El número de fotones requeridos para promocionar un electrón a la banda de Conducción es el menor m (n° de fotones) que cumpla $m \hbar\omega > E_g$, donde E_g es la energía del band-gap del material dieléctrico y $\hbar\omega$ es la energía del fotón incidente. En el caso del YAG, con un E_g de aproximadamente 6,5 eV⁵⁰ estaremos hablando de un proceso a 4-5 fotones para un escritura con láser de fs a 800nm.

Para dar una imagen clásica del proceso, baste decir que el valor del campo eléctrico oscilante del pulso láser que transfiere energía a los electrones ligados, debe ser aproximadamente igual al campo eléctrico que une a los electrones de valencia en los átomos, del orden de 10^9 V m^{-1} , y una intensidad láser de hasta $5 \times 10^{20} \text{ W m}^{-2}$ en los casos de más alta intensidad⁵¹. Para conseguir tales valores de campo eléctrico con un pulso láser, se necesita tanto altas intensidades como una fuerte focalización del haz láser (por ejemplo, un pulso láser de $1 \mu\text{J}$ y 100 fs debe ser enfocado en un área de $200 \mu\text{m}^2$).

Debemos enfatizar una de las características básicas de irradiación con láser de femtosegundos: al ofrecer los pulsos láser de fs intensidades pico mucho más altas que los pulsos convencionales, más largos, pueden por tanto inducir transiciones inter-banda de orden alto en una cantidad significativa, en contraste con las transiciones ligadas a defectos (que son de ordenes más bajos).

Este primer proceso físico descrito (de aquí en adelante llamaremos a la Ionización Multifotónica *MPI*, por su siglas en inglés) genera un “cantidad inicial” de electrones libres en la Banda de Conducción. Existe un segundo proceso de foto-ionización, la *Ionización Túnel*. Este proceso puede aparecer cuando el campo electromagnético del láser sea muy fuerte, por ejemplo cuando el pulso láser es muy corto (e.g. $< 10 \text{ fs}$). En el régimen “de campo-fuerte” la superposición de campo de Coulomb del núcleo y el campo eléctrico del láser resulta en una barrera de potencial finita oscilante a través de la cual pueden “tunear” electrones ligados escapando así del átomo. En dieléctricos este mecanismo permite a los electrones de valencia ser excitados a la banda de conducción en un tiempo más corto que el período láser. Tanto la *MPI* como la *Ionización Túnel* pueden caracterizarse y encajarse bajo el mismo marco conceptual de referencia desarrollado por Keldysh⁵². La transición del régimen de *MPI* al de *Túnel* viene caracterizada por el parámetro de Keldysh γ (su valor depende de la amplitud del campo eléctrico del láser y su frecuencia de oscilación, de la masa efectiva y carga del electrón, y de la energía el band-gap). El significado físico de γ es un cociente, el que resulta de dividir (a) el tiempo característico que le lleva al electrón superar la barrera de potencial, entre (b) período de la onda electromagnética incidente. Cuando γ es bastante mayor que uno, lo que es el caso de la mayoría de las investigaciones en interacciones láser-dieléctricos que suelen realizarse⁵³, la *MPI* domina el proceso de excitación. Además, la *Ionización Túnel* jugará un papel significativo sólo en la lámina superficial del material como target de la irradiación, porque al enfocar en el volumen del material, las pérdidas en la radiación causadas por la foto-excitación y absorción en el plasma generado llevan a la intensidad a un nivel donde el mecanismo de *MPI* predomina⁵⁴.

D) Absorción de energía- 2.- Ionización por Avalancha

Los electrones libres promocionados a la banda de conducción por la vía anteriormente descrita se encuentran mayoritariamente ubicados en la parte “energéticamente más baja” de la banda, en el fondo de la misma. A partir de ahí, dichos electrones absorben energía o bien linealmente (es decir, fotones individuales de forma secuencial) o de la misma forma que pasaron de la banda de valencia a la de conducción durante el resto del pulso láser (proceso no-lineal multifotónico). Este proceso de absorción intra-banda por el que estos electrones libres aumentan su energía cinética, es normalmente mediado^c por fonones de red⁵⁵.

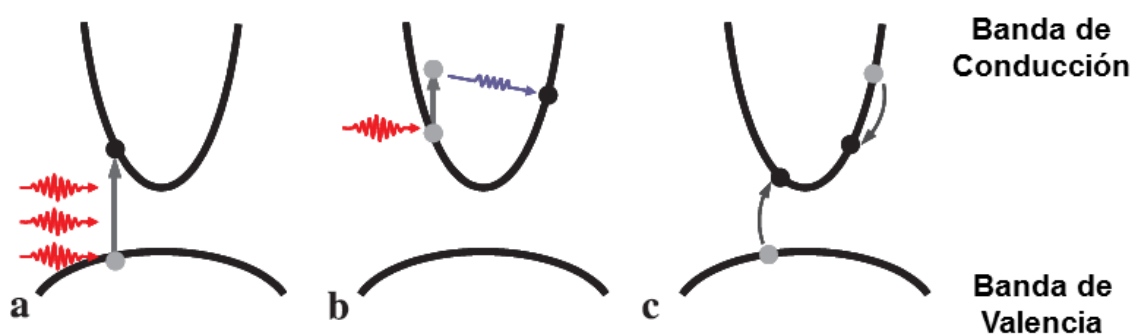


Figura 2.4 ilustración esquemática, mostrando las Bandas de Valencia y de Conducción de un dieléctrico, de (a) *Ionización Multifotónica*. (b) Absorción por portadores libres (c) *Ionización por Impacto*. La sucesión “en cadena” de los procesos (b) y (c) es lo que constituye la llamada *Ionización por Avalancha*.

Cuando los electrones han alcanzado cierta energía crítica, puede empezar a producirse la *Ionización por Impacto*. En este proceso, en cuanto la energía de un electrón residente en los estados de alta energía supera el mínimo de la banda de conducción, por una cantidad superior a la energía del band-gap, puede entonces ionizar a otro electrón de la banda de Valencia, resultando por tanto en dos electrones excitados en el mínimo de la banda de Conducción^{56,57}. Estos electrones, pueden ser excitados de nuevo por el campo electro-magnético del láser gracias al proceso ya descrito de absorción de portadores libres y, una vez que hayan adquirido energía suficiente, colisionar con más electrones de la banda de valencia. Este proceso puede repetirse durante tanto tiempo como esté presente el campo electromagnético del láser con la suficiente intensidad, produciéndose de esta forma la llamada *Avalancha Electrónica*. El crecimiento de la población en la banda de conducción por este proceso de avalancha tiene la forma de βN , donde N es la densidad de portadores (densidades típicas de 10^{29} m^{-3} electrones excitados^{58,59} y β es la tasa de *Ionización por Avalancha*, un parámetro fenomenológico

^c La interacción con los fonones de red se da para mantener la conservación, no sólo de energía, sino también de momento.

que refleja cuantitativamente el hecho de que sólo portadores de alta energía pueden producir Ionización por Impacto.

En los últimos años, se han estudiado procesos que son una variación del proceso de avalancha y que pueden jugar un papel en el caso de irradiar el dieléctrico con un pulso láser suficientemente corto (e.g. < 40 fs) como son la *Avalancha Multifotónica asistida por colisiones*⁶⁰ y *Absorción Multifotónica asistida por huecos*⁶¹, que no se desarrollan aquí con detalle porque su análisis está más allá del horizonte de esta descripción teórica general.

Esta primera fase de la interacción láser-dieléctrico, la correspondiente a la absorción de la energía del pulso láser por parte del material, la estamos basando en una descripción secuencial del proceso físico, a saber:

(1°) *Ionización Multifotónica* que crea una cantidad inicial de electrones libres en la banda de conducción para sirvan de “semilla” y pueda desencadenarse luego.

(2°) *Ionización por Avalancha*, que crea la mayor parte de los electrones libres (en general).

Como explicación física añadida, nos es posible analizar también el balance cuantitativo entre la *Ionización Multifotónica* y la de *Impacto* (como parte del mecanismo de Avalancha) y, en función de la escala de tiempos, conocer cuál predomina a la hora de promocionar electrones de valencia hasta la banda de conducción. En general la *fracción de electrones sobre el total que han sido ionizados por impacto* (n_{imp} / n_{total}) será función de la duración del pulso y de su intensidad.

En los últimos años se han producido investigaciones que han dado lugar a definir un tiempo de paso entre regímenes (t_{MRE}) que representa una frontera a partir de la cuál, para una intensidad láser fijada, la promoción de electrones libres pasar a estar regida por el Impacto entre electrones, en lugar de por la no-linealidad de la *Ionización Multifotónica*. Este t_{MRE} viene dado por un intervalo de tiempo que lleva que a los electrones, promocionados al fondo de la Banda de Conducción por MPI, alcanzar energía suficiente mediante absorción intra-banda como para ionizar a electrones de valencia por Impacto-. Es a partir de ese plazo cuando comienza a tomar relevancia cuantitativa la *Ionización por Avalancha*.

Para un pulso de intensidad que pudiéramos denominar como “media-alta” ($I_1 = 4.3 \times 10^{13}$ W/cm²), después de 450 fs la mitad de todos los electrones libres en la banda de conducción proceden del mecanismo de *Ionización por Impacto*, y alrededor de 1.5 ps después del inicio del pulso casi todos los electrones libres que han llegado a la banda de

conducción lo han hecho por esa vía⁵⁸. Por supuesto, esas escalas varían temporalmente en función de una mayor o menor energía del pulso láser, como puede verse en la Figura 2.5⁵⁸.

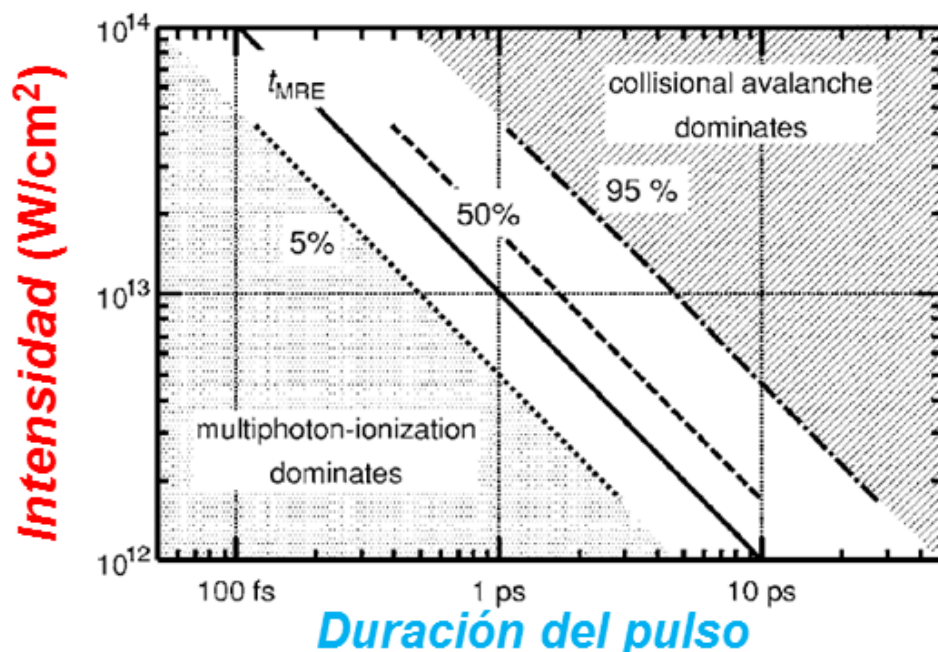


Figura 2.5 Percentiles⁵⁸ de la fracción de electrones *Ionizados por Impacto* n_{imp} / n_{total} como función de la intensidad láser y de la duración del pulso. Las regiones $I_L - t$ donde cualquiera de los procesos de ionización domina al otro están sombreados. El tiempo de transición t_{MRE} marca la transición entre el régimen dominado por la foto-ionización y el régimen dominada por la Avalancha.

E) Relajación de energía – Cambios inducidos en el material

Toda la energía que hay contenida en el gas de electrones libres localmente confinado (plasma *caliente*, debido a la energía cinética de los portadores libres), ha de relajarse y depositarse finalmente en la red, produciendo una serie de cambios en el material, algunos de los cuales afectarán de forma permanente a las propiedades ópticas de éste.

El primer mecanismo de relajación es el de scattering electrón-electrón. En una escala de tiempos de decenas de fs, se homogeniza la distribución de energías/temperaturas en el mencionado gas de electrones. Posteriormente comenzará la interacción, y transferencia de energía, entre los electrones del plasma y los fonones de la red a partir de 1 ps después de comenzar la interacción pulso-material. Para estudiar estos procesos físicos suele emplearse un *modelo de dos temperaturas*⁶² asumiendo que un dieléctrico altamente ionizado puede tratarse como un plasma: una mezcla de dos líquidos con dos diferentes temperaturas, una para electrones y otra para los iones de la red. Las colisiones inelásticas con la red (interacción *electrón-fonón* ó *hueco-fonón*) van

equilibrando la temperatura de la red y del sistema electrónico en el rango de picosegundos.

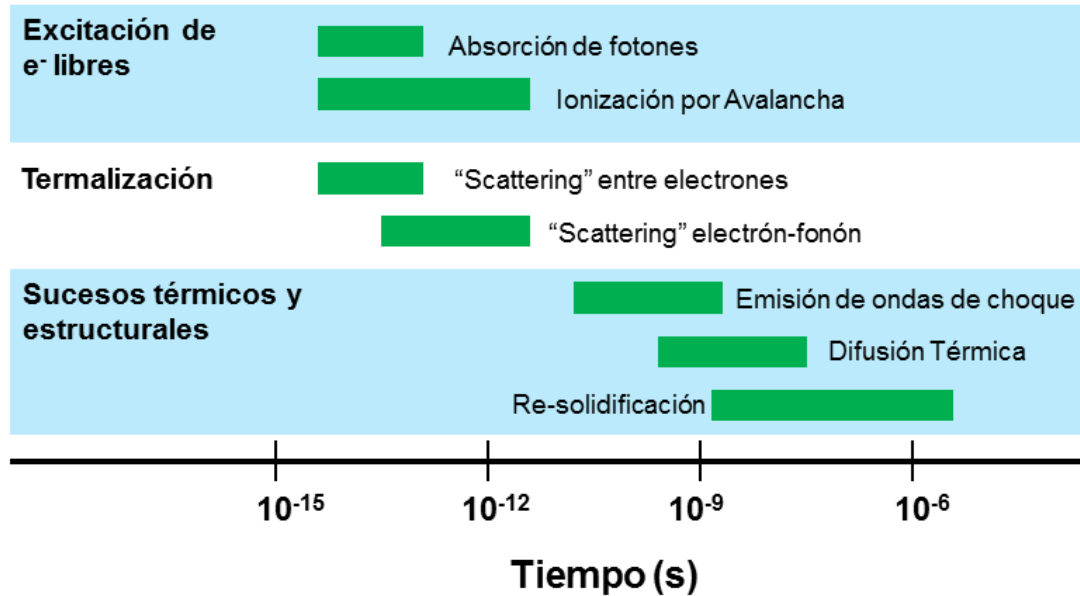


Figura 2.6 Escalas y secuencia temporales de los diversos procesos físicos que tiene lugar al irradiar dentro de un dieléctrico con un pulso láser de femtosegundos⁵⁹.

El movimiento hidrodinámico en la red (generación de ondas de choque), comienza después de que los electrones transfieran energía a los iones en cantidad suficiente para que se modifiquen de forma severa los enlaces inter-atómicos (llegando incluso a la ruptura), usualmente con el pulso ya terminado. Es este el *optical breakdown* que constituye un valor umbral (cifra bastante generalizable, ya que todos los dieléctricos transparentes comparten la lenta difusión térmica, el rápido scattering electrón-fonón y similares tasas de ionización) en unidades de $J\ cm^{-2}$ para caracterizar las condiciones para diferentes duraciones del pulso láser.

Teniendo en cuenta todos los procesos anteriormente descritos, está claro que el cambio en el índice de refracción no es espacialmente homogéneo, y los mecanismos responsables de la dependencia espacial del cambio son diversos: cambios por stress inducido, densificación, cambios en la temperatura efectiva, formación de centros de color, que contribuyen diferentemente para cada sistema material y cada conjunto de parámetros de irradiación^{4,6,12,18,63,64}.

La dinámica compleja, -y en períodos de tiempo subsiguientes a los mencionados, hasta el rango de $10\ \mu s$ - de extensión espacial de “onda de calor”, y “onda de choque” a partir del volumen focal van algo más allá de la ambición de esta introducción teórica, y sólo haremos una descripción básica de estos fenómenos en el siguiente apartado, además de remitir a la bibliografía existente para la eventual profundización por parte del lector^{49,65,66}. Nos centraremos antes en detallar el mecanismo subyacente en la creación

de defectos, fruto de la relajación de la energía liberada por el pulso láser, que afectarán notablemente a las propiedades ópticas del material irradiado.

F) Cambios inducidos en el material: Generación de defectos en el dieléctrico irradiado y Ondas de choque.

Un mecanismo relevante de relajación de energía es la “*localización de la energía*”⁵⁵ almacenada en pares electrón-hueco, que crea portadores auto-atrapados, especialmente *excitones auto-atrapados (STE en inglés)*. Este proceso la energía necesaria para la modificación de la red y así, la acumulación de defectos.

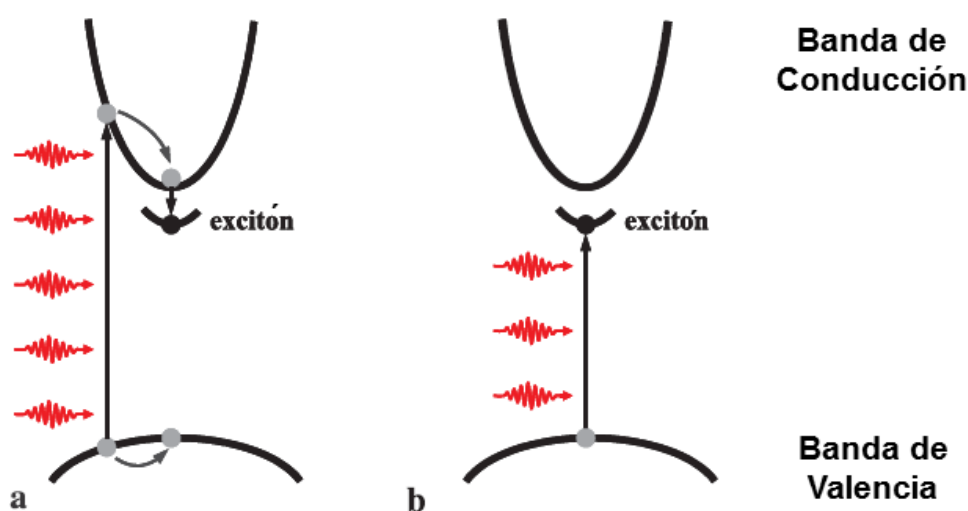


Figura 2.7 Ilustración esquemática de un nivel excitónico y dos rutas básicas para la generación de excitones. **a** Scattering inelástico de electrones excitados por vía multi-fotónica. **b** Absorción resonante directa de múltiples fotones⁵⁵.

Como hemos visto los electrones de valencia son promovidos masivamente a la banda de conducción a través de una ionización no-lineal, dejando un hueco en la banda de valencia. Un electrón y un hueco pueden estar ligados a través de la interacción de Coulomb, lo cual es colectivamente etiquetado como *excitón*, (una excitación electrónica eléctricamente neutral)⁶⁷. En los dieléctricos de band-gap ancho los excitones son de carácter fuertemente ligado y se localizan cerca de un átomo. Pueden formarse por dos diferentes procesos, tal y como puede verse en la *Figura 2.7*. Estos procesos son el *scattering inelástico de los electrones excitados*⁶⁸, que tiene el efecto de frenar los electrones de la banda de Conducción (*Figura 4.a*), y la *absorción resonante directa* de varios fotones (*Figura 4.b*)

En tales dieléctricos de band-gap ancho, los excitones (inestables como son), se relajarán preferentemente por canales localizados, creando excitones auto-atrapados –

bien por la relajación de un excitón libre o cuando un hueco auto-atrapado captura un electrón⁶⁹.

El mayor interés que presentan los STE's en los dieléctricos viene dado por el hecho de que constituyen un medio de convertir excitación electrónica en procesos energéticos atómicos tales como la formación de defectos en un sitio de red originalmente carente de defectos (e.g. *vacantes, intersticiales, o impurezas*). Así, la excitación óptica recibida puede ser suficiente para generar vacantes e intersticiales en redes dieléctricas perfectas. (Estaremos hablando de defectos intrínsecos que no necesitan para su formación de la presencia de un precursor).

En ausencia del atrapamiento de excitones, la excitación electrónica permanecería completamente deslocalizada en un material dieléctrico perfecto. El auto-atrapamiento de excitones⁷⁰ puede suministrar la energía requerida para iniciar defectos intrínsecos, incluyendo pares vacante-intersticial donde un átomo es desplazado en el curso del decaimiento de las excitaciones electrónicas. Defectos puntuales resultan así del decaimiento de excitones auto-atrapados que añaden más niveles de energía, de forma análoga al efecto de las impurezas (véase *Figura 2.7 b*).

Como consecuencia, por tanto, de una intensa irradiación con láser de femtosegundos, cuando los defectos electrónicos creados a partir del decaimiento de los excitones auto-atrapados crecen en número significativamente, pueden formarse "clusters" (aglomeraciones) de defectos, los cuales pueden producir daño macroscópico estructural en el material. Además, el significativo aumento transitorio de volumen asociado con el auto-atrapamiento de excitones que puede crear así mismo perturbaciones en la red original.

Estos defectos originados por la relajación de excitones, son los responsables, creemos, del *daño no permanente en el material*, entendido éste como la acumulación de defectos en una misma zona, que son susceptibles de ser eliminados térmicamente usando annealings (calentamiento controlado) post-fabricación de la estructura por DLW.

Onda de Choque

Enlazando con los párrafos finales del *Apartado E*, debemos recordar que el tiempo de *transferencia de energía electrón-a-ión* y la conducción de calor en un plasma caliente es del orden de picosegundos. Por lo tanto, en una interacción láser-sólido en el rango sub-picosegundo, la energía depositada previamente está confinada en los electrones mientras los iones permanecen fríos.

Así, hay otra vía importante –además de la ya descrita anteriormente creación de defectos en la red del dieléctrico – por la que se manifiesta la relajación de la energía procedente de la interacción *láser de fs fuertemente enfocado - material*. Se trata de la creación de una onda de choque, que provoca deformaciones mecánicas permanentes al someter a la red cristalina a fuerzas más allá de su límite elástico.

En vidrio de silicio calentado por un haz láser fuertemente enfocado, por ejemplo, la transferencia de energía a los iones se realiza a lo largo de un período de 200 picosegundos que es más largo que la duración del pulso láser de excitación, de 100 fs⁴⁹. El movimiento hidrodinámico, (onda de choque generada por la variación ultrarrápida de la densidad en el volumen focal, y emitida hacia el volumen frío circundante), sólo comienza después de que la transferencia de energía (de los electrones libres a los iones constituyentes de la red) haya concluido.

A diferencia de la que se realiza hacia los iones, la transferencia de energía por *conducción de calor electrónica* empieza inmediatamente después de la absorción de energía. Por lo tanto, una “onda de calor” puede propagarse fuera del área irradiada antes de que la onda de choque emerja. Esa onda habrá viajado una cierta distancia para cuando los electrones hayan finalmente transferido su energía a los iones. Completado ese proceso de transferencia energética *electrón-ión* (a los ya mencionados 200 ps de llegar la energía), es el momento en el que la onda de choque deja atrás la onda de calor. Por tanto, llegado ese momento, definimos una distancia respecto del volumen focal, r_{shock} , a la que emerge la onda de choque como hecho físico diferenciado. Esa distancia expresa la relación entre *onda de calor* y *onda de choque*, y depende según $r_{shock} = 1.65 r_0$, de r_0 que es el radio de la esfera en la que se aproxima que se ha depositado inicialmente la energía (energía del láser absorbida).

El material que queda detrás del *frente de onda de choque* puede ser comprimido y transformado en otra fase en tales condiciones de alta presión. Después de la descarga (“unloading”), el material afectado por el shock va a ser transformado entonces en otro estado a presión normal. Como resultado el estado final puede tener propiedades diferentes a aquellas características del estado inicial.

La onda de choque propagándose en el material frío pierde su energía por disipación y gradualmente se transforma en una onda acústica. La distancia a la cual el shock mecánico se detiene define el área afectada por él. Esta distancia se puede estimar a partir de una serie de condiciones mecánicas⁴⁹. Siendo P_0 la presión fría del material⁶⁶ no perturbado, es posible estimar su valor a partir de la densidad de masa inicial ρ_0 y la velocidad c_s del sonido en el material frío, siguiendo $P_0 \sim \rho_0 c_s^2$. Este valor es comparable con el *módulo de Young* del material. La distancia a la que el shock

mecánico se detiene (r_{stop}) es expresada en función del radio r_{shock} , donde el shock inicialmente emerge por vía de la condición de la conservación de la energía

$$r_{stop} \approx r_{shock} \left(\frac{P_{shock}}{P_0} \right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

La onda acústica continua propagándose en $r > r_{stop}$, no afectando aparentemente a la propiedades del material.

La onda de choque descrita en los párrafos precedentes se ha propagado por el volumen circundante al volumen focal irradiado por el láser. En tal región los desplazamientos atómicos inducidos por la onda pueden superar el límite elástico del material. En estos casos, la red cristalina en el entorno del volumen focal queda distorsionada de forma permanente, pudiendo contarse entre las manifestaciones de tal distorsión la presencia de un “campo de tensiones” (*strain field*), en forma de compresiones-dilataciones locales de la red cristalina.

G) Focalización. Propagación del haz láser; efectos no –lineales

La importancia de la Apertura Numérica del objetivo de microscopio

La NA (apertura numérica) del objetivo de microscopio utilizado para focalizar el haz de irradiación determina el ancho del volumen focal, y por lo tanto el tamaño de la modificación resultante. El rango de NA's que pueden ser usadas es, sin embargo, limitado. Se requieren aperturas numéricas mayores que 0.002 para conseguir I_{th} (umbral requerida para dañar un material) usando los valores de E en el rango de mili Julios que están disponibles en los sistemas láser amplificadas que se comercializan. En la práctica, la mínima NA utilizada en los experimentos DLW es significativamente mayor que este valor porque a baja NA, existen procesos no-lineales que compiten con el depósito de energía en el material, por ejemplo *auto-enfoque*. El auto-enfoque –una distorsión del frente de onda que se propaga de pendiente de la intensidad- se manifiesta por sí mismo cuando el pulso láser excede un valor crítico (sobre 4 MW en vidrio de silicio)⁷¹ causando que el pulso colapse en un filamento con un diámetro que es más pequeño de lo que se esperaría partiendo de un focalizado externo^{72,73}.

En los caso de NA's cercanos o mayores que la unidad, puede realizarse DLW en vidrios/cristales con osciladores láser de femtosegundos que liberan tan solo nano Julios de energía por pulso⁵. Se pueden usar osciladores láser con altas frecuencias de repetición para incrementar el área que puede ser modificada en un intervalo dado de

tiempo, y para facilitar el control sobre el tamaño del área micro-mecanizada. En este tipo de sistemas de escritura, el intervalo de tiempo entre pulsos es menor que el tiempo de difusión del calor (aproximadamente 1 μ s). La energía depositada por cada pulso se acumula en el foco antes de difundirse más allá de sus límites, formando una fuente puntual de calor^{10,74}. A causa de la consiguiente difusión, el tamaño de las modificaciones puede sobrepasar el volumen focal, creando estructuras esféricas de hasta 50 μ m de diámetro, usando un spot que el foco sólo mide 0.5 μ m⁷⁵.

Además de alterar la Intensidad del láser requerida, la *NA* también afecta la geometría de la estructura final en experimentos de disparo único. Por encima de una *NA* de 0.6 las estructuras creadas por DLW son casi esféricamente simétricas; por debajo de este valor, estas modificaciones se hacen más grandes y asimétricas. Cambiar el perfil espacial y la divergencia del haz antes de que sea focalizado, de forma tal que perfil del spot focal se aproxime a la simetría circular, puede mitigar la asimetría^{15,74}. El “perfilado de los haces” de escritura para alterar la geometría final en caso baja *NA* es actualmente un campo activo de investigación (ya sea con el uso de rendijas rectangulares o telescopios ópticos, etc. colocados en el camino del haz láser, antes de que sea focalizado¹³).

Propagación del haz láser dentro del material: efectos lineales

Analicemos ahora la propagación puramente dicha del pulso láser de femtosegundos dentro del material dieléctrico que hará de sustrato de nuestra futura guía de onda a escribir. Hemos de tener en cuenta efectos lineales usuales de la propagación láser en el seno de un material, y también otros no-lineales de la interacción láser-materia, al tratarse, en general, de un pulso láser de alta intensidad, concentrado en el tiempo y además fuertemente focalizado.

Empezando con las consideraciones puramente lineales, hay que decir que cuando un haz es enfocado a través de una frontera entre distintos medios materiales (a efectos de escritura láser, digamos que *aire-sustrato* sobre en el que se desea escribir) la posición de su foco se desplazará por efecto de la refracción una distancia proporcional al índice de refracción del 2º medio (el material) respecto a la que tendría si estuviese en el aire, y no hubiera habido cambio de medio

$$F' = n F \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Siendo F' (*Foco paraxial*) la posición real del foco en el medio material medida desde la intercara, n el índice de refracción del medio material, y F la posición del foco en aire (también medida desde la intercara).

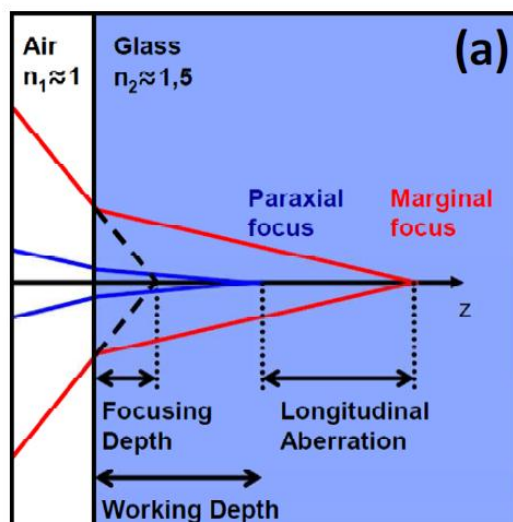


Figura 2.8 Geometría de focalización mostrando la profundidad de focalización lineal (es decir, en condiciones de mismo índice de refracción), el *foco paraxial*, y el *foco marginal*, generado por la aberración longitudinal esférica².

Pero más decisivo resulta el fenómeno de la *Aberración Esférica* definida como el efecto por el cual rayos que provienen de un objeto puntual situado antes de una lente intersectan en diferentes puntos -para diferentes ángulos de incidencia- al otro lado de la lente. Aplicado al caso físico que estamos analizando, el cambio de índice en la intercara aire-material hace que los rayos que incidan en ella con distintos ángulos serán refractados también con ángulos diferentes. Esto se traduce en un cambio sustancial en el *volumen focal* ya que provoca un alargamiento del mismo, dependiente además de la profundidad en el material a la que se esté enfocando el haz; cuanto mayor sea ésta, más se alargará el volumen focal (hasta el punto definido como *foco marginal*), en la dirección de propagación del haz láser de escritura.

Para contrarrestar este efecto óptico, se puede recurrir al uso de elementos activos⁷⁶ que modifican el frente de onda del haz, o reunir unas condiciones experimentales que consigan minimizar los efectos de la Aberración Esférica⁷⁷.

Otras consideraciones relacionadas con el interesante caso de la óptica de focalización de alta apertura numérica a la hora de realizar escritura láser en medios uniáxicos birrefringentes quedan fuera del horizonte de la presente Tesis al estar ésta centrada en el caso del YAG que es un cristal cúbico, que no posee un eje óptico preferente.

Propagación del haz láser dentro del material: efectos NO lineales

En cuanto a efectos no-lineales asociados a la propagación del haz, se ha de tener en cuenta que si tenemos un índice de refracción no lineal n_2 distinto de cero (en YAG, n_2

$\approx 6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$), por *efecto Kerr* óptico, originará varios efectos ópticos no-lineales cuando un pulso láser (intenso) de femtosegundos se propague a través del dieléctrico.

La variación espacial de la intensidad láser $I(r)$ puede crear un índice de refracción espacialmente inhomogéneo en dieléctricos. El típico perfil espacial gaussiano de un pulso láser de femtosegundos, combinado con la dependencia en intensidad, $n(I)$, del valor de n , hacen que el índice de refracción se incremente en la zona del centro del haz como puede verse en la *Figura 2.9*. La variación espacial de n causa un “efecto lente” que tiende a focalizar el haz láser dentro del dieléctrico. Si la potencia pico del pulso láser de femtosegundos superara una potencia crítica para *auto-enfoque*^{78,79} $P_{cr} = 3.77\lambda^2 / 8\pi n_0 n_2$ el pulso acabará en una singularidad.

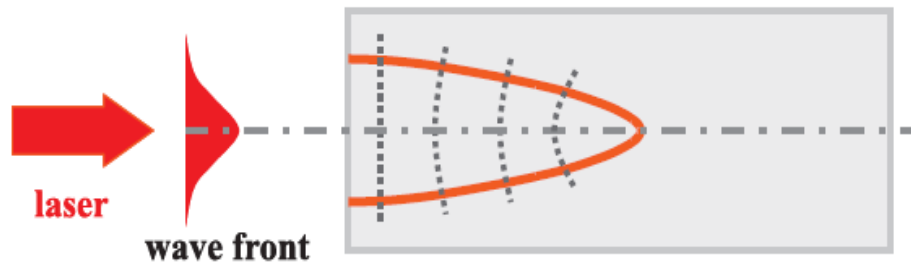


Figura 2.9. Ilustración esquemática de *auto-enfoque*, resultante del índice de refracción no-lineal⁵⁵

No obstante, otros mecanismos tales como el *desenfoque* debido a la ionización no-lineal (efecto divergente en la propagación del haz producido por la interacción con el plasma), en todo caso pueden compensar el Auto-enfoque, y evitar así el colapso del pulso dentro del material dieléctrico irradiado (véase *Figura 2.10*). Cómo se produzca el balance entre estos distintos mecanismos físicos depende del material y de la energía del pulso.

Como consecuencia del Auto-enfoque espacial, la intensidad en el eje –de propagación– de los pulsos láser de femtosegundos dentro de los dieléctricos, especialmente en su pico temporal, puede ser significativamente mayor que su valor original (el que tenía al entrar en el material). Así, el pulso puede verse “afilado” (*pulse sharpening*) temporalmente, con un aumento y decaimiento escalonado de su perfil temporal⁸⁰.

Ya que la intensidad $I(t)$ de los pulsos láser de femtosegundos es altamente dependiente en tiempo, el índice de refracción depende del tiempo. Análogamente al Auto-enfoque, la fase del pulso propagándose puede ser modulada por la envolvente en el dominio temporal del mismo pulso (*auto-modulación de fase*). Usualmente no se analiza con el mismo detalle en la literatura dedicada al DLW el ensanchamiento espectral que se produce fruto del índice no-lineal de refracción y de la derivada temporal de la

intensidad del pulso láser, (y para un pulso simétrico en el tiempo el ensanchamiento sería simétrico en frecuencia).

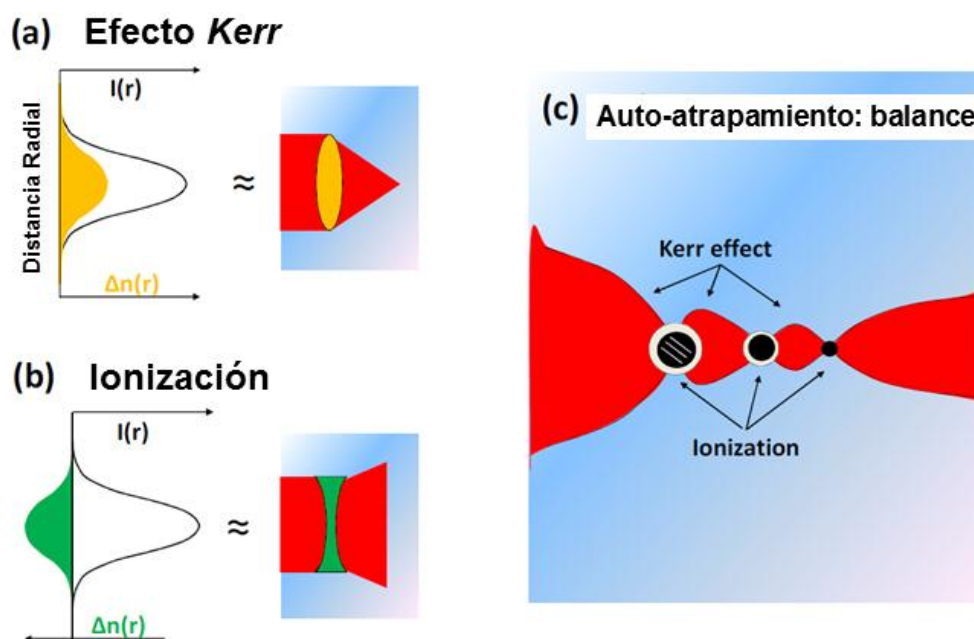


Figura 2.10 Representación esquemática² de (a) *Auto-enfoque Kerr* debido a un valor de n_2 no-lineal positivo (b) *divergencia del haz* en las regiones ionizadas, y (c) el caso particular de *auto-atrapamiento* en el “núcleo del haz”, donde un filamento espontáneo emerge debido al balance/equilibrio entre el auto-enfoque inducido por el *efecto Kerr* y el desenfoque inducido por el plasma.

Propagación del haz láser dentro del material modificado: interacción con el plasma.

En las secciones teóricas anteriores se había descrito el efecto, en el material, del pulso láser de femtosegundos intensamente focalizado, analizándolo secuencialmente en tramos temporales (“llegada” y absorción de la energía, creación del plasma, interacción de éste con la red, relajación de energía por vía de la creación de defectos y la generación de ondas de choque). Pero, en sentido conceptual inverso, resta analizar el efecto de los cambios que se van operando en el material sobre la propagación y características del pulso láser (amén de las propias particularidades de la propagación no-lineal). Sobre todo teniendo en cuenta, si recordamos la escala de tiempos, que antes de que el pulso finalice, una parte significativa del mismo interacciona con un material *ya modificado (plasma)* por el propio pulso.

Como los diversos mecanismos de ionización no-lineal generan un plasma de electrones y huecos dentro del material dieléctrico, este plasma tiene un “efecto *desfocalizante*” sobre la propagación del pulso láser de femtosegundos. La

densidad de electrones más alta se encuentra en el centro del pulso y decrece hacia fuera debido al perfil espacial típico gaussiano de intensidad. La parte real del índice de refracción es modificada por la generación del plasma de portadores (porque $\omega_p / \omega \ll n_0$)⁷⁸,

$$n = n_0 - \frac{N}{2n_0N_c} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Donde $N_c = \omega^2 \epsilon_0 m^* / e^2$, definido como la *densidad característica del plasma* para la cual la frecuencia del plasma iguala a la frecuencia láser. Resulta claro que la presencia del plasma de portadores se traduce en una disminución del valor del índice de refracción, en contraste con el efecto Kerr óptico. Por lo tanto, el índice de refracción tiene su menor valor en el eje del haz y el haz es desfocalizado por el plasma, el cual actúa como una lente divergente, posibilitando la compensación del auto-enfoque antes descrito.

Para otros efectos, no descritos aquí, que la creación del plasma tiene sobre la interacción óptica del material con la propagación del pulso láser de femtosegundos, consúltese el trabajo de Bulgakova y colaboradores⁵⁴. En general, el estudio de esa interacción láser-plasma se encuentra dentro del marco conceptual fijado por la ecuación de Schrödinger no lineal (NSE)⁸¹.

H) Efecto acumulativo de pulsos láser; Multi-pulsos & regímenes de acumulación térmica

Debido a que uno de los artículos publicados como parte fundamental de la presente Tesis Doctoral (*Artículo 2*) está dedicado a una comparativa específica entre dos diferentes tasas de repetición de pulsos, y se relaciona por tanto con el asunto de la acumulación de calor por la llegada sucesiva de pulsos a un determinado volumen material. Así, se puede encontrar la concisa explicación teórica dedicada a este aspecto en el texto de la parte sección introductoria del *Artículo 2* publicado (véase la *Sección V* de la presente Tesis).

REFERENCIAS de la Sección II

- 1 S. Juodkasis H. Misawa, (WILEY-VCH, Weinheim, 2006).
- 2 Airán Ródenas Seguí, Original Manuscript, Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- 3 E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T. H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, *Optics Letters* **21** (24), 2023 (1996).
- 4 A. M. Streltsov and N. F. Borrelli, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **19** (10), 2496 (2002).
- 5 C. B. Schaffer, A. Brodeur, J. F. Garcia, and E. Mazur, *Optics Letters* **26** (2), 93 (2001).
- 6 C. B. Schaffer, J. F. Garcia, and E. Mazur, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **76** (3), 351 (2003).
- 7 J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, and D. M. Krol, *Optics Letters* **26** (21), 1726 (2001).
- 8 Alexandra Baum, Patricia J. Scully, Maria Basanta, C. L. Paul Thomas, Peter R. Fielden, Nicholas J. Goddard, Walter Perrie, and Paul R. Chalker, *Optics Letters* **32** (2), 190 (2007).
- 9 S. Sowa, W. Watanabe, T. Tamaki, J. Nishii, and K. Itoh, *Optics Express* **14** (1), 291 (2006).
- 10 S. M. Eaton, H. B. Zhang, and P. R. Herman, *Optics Express* **13** (12), 4708 (2005).
- 11 K. Minoshima, A. M. Kowalevich, I. Hartl, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Optics Letters* **26** (19), 1516 (2001).
- 12 M. Will, S. Nolte, B. N. Chichkov, and A. Tunnermann, *Applied Optics* **41** (21), 4360 (2002).
- 13 M. Ams, G. D. Marshall, D. J. Spence, and M. J. Withford, *Optics Express* **13** (15), 5676 (2005).
- 14 G. Cerullo, R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, D. Polli, R. Ramponi, P. Laporta, and S. De Silvestri, *Optics Letters* **27** (21), 1938 (2002).
- 15 R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, R. Ramponi, P. Laporta, D. Polli, S. De Silvestri, and G. Cerullo, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **20** (7), 1559 (2003).
- 16 R. Osellame, N. Chiodo, V. Maselli, A. Yin, M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, P. Laporta, L. Aiello, S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio, and G. Pierattini, *Optics Express* **13** (2), 612 (2005).
- 17 K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, *Optics Letters* **21** (21), 1729 (1996).
- 18 K. Miura, J. R. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, and K. Hirao, *Applied Physics Letters* **71** (23), 3329 (1997).
- 19 V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. B. Corkum, D. M. Rayner, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, B. Schreder, M. Kluge, and J. Zimmer, *Journal of Applied Physics* **97** (8) (2005).
- 20 J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, J. S. Hayden, and D. M. Krol, *Applied Physics Letters* **82** (15), 2371 (2003).
- 21 K. Hirao and K. Miura, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239** (1-3), 91 (1998).
- 22 M. Hughes, W. Yang, and D. Hewak, *Applied Physics Letters* **90** (13) (2007).
- 23 A. Zoubir, M. Richardson, C. Rivero, A. Schulte, C. Lopez, K. Richardson, N. Ho, and R. Vallee, *Optics Letters* **29** (7), 748 (2004).

- 24 V. Apostolopoulos, L. Laversenne, T. Colomb, C. Depeursinge, R. P. Salathe,
M. Pollnau, R. Osellame, G. Cerullo, and P. Laporta, *Applied Physics Letters*
85 (7), 1122 (2004).
- 25 T. Gorelik, M. Will, S. Nolte, A. Tuennermann, and U. Glatzel, *Applied*
Physics a-Materials Science & Processing **76** (3), 309 (2003).
- 26 Jonas Burghoff, Christian Grebing, Stefan Nolte, and Andreas Tuennermann,
Applied Physics Letters **89** (8) (2006).
- 27 Amir H. Nejadmalayeri and Peter R. Herman, *Optics Letters* **31** (20), 2987
(2006).
- 28 Amir H. Nejadmalayeri and Peter R. Herman, *Optics Express* **15** (17), 10842
(2007).
- 29 Roberto Osellame, Mirko Lobino, Nicola Chiodo, Marco Marangoni, Giulio
Cerullo, Roberta Ramponi, Henry T. Bookey, Robert R. Thomson, Nicholas D.
Psaila, and Ajoy K. Kar, *Applied Physics Letters* **90** (24) (2007).
- 30 R. R. Thomson, S. Campbell, I. J. Blewett, A. K. Kar, and D. T. Reid, *Applied*
Physics Letters **88** (11) (2006).
- 31 C. R. Mendonca, L. R. Cerami, T. Shih, R. W. Tilghman, T. Baldacchini, and E.
Mazur, *Optics Express* **16** (1), 200 (2008).
- 32 L. Gui, B. X. Xu, and T. C. Chong, *Ieee Photonics Technology Letters* **16** (5),
1337 (2004).
- 33 C. Mendez, G. A. Torchia, D. Delgado, I. Arias, and L. Roso, *Fabrication and*
Characterization of Mach-Zehnder devices in LiNbO3 writen with femtosecond
laser pulses. (2005), pp.131.
- 34 R. R. Thomson, S. Campbell, I. J. Blewett, A. K. Kar, D. T. Reid, S. Shen, and
A. Jha, *Applied Physics Letters* **87** (12) (2005).
- 35 N. D. Psaila, R. R. Thomson, H. T. Bookey, A. K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame,
G. Cerullo, A. Jha, and S. Shen, *Applied Physics Letters* **90** (13) (2007).
- 36 T. Toney Fernandez, G. Della Valle, R. Osellame, G. Jose, N. Chiodo, A. Jha,
and P. Laporta, *Optics Express* **16** (19), 15198 (2008).
- 37 L. H. Huang, A. Jha, S. X. Shen, and X. B. Liu, *Optics Express* **12** (11), 2429
(2004).
- 38 P. Nandi, G. Jose, C. Jayakrishnan, S. Debbarma, K. Chalapathi, K. Alti, A. K.
Dharmadhikari, J. A. Dharmadhikari, and D. Mathur, *Optics Express* **14** (25),
12145 (2006).
- 39 N. D. Psaila, R. R. Thomson, H. T. Bookey, A. K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame,
G. Cerullo, G. Brown, A. Jha, and S. Shen, *Optics Express* **14** (22), 10452
(2006).
- 40 Graham D. Marshall, Peter Dekker, Martin Ams, James A. Piper, and Michael J.
Withford, *Optics Letters* **33** (9), 956 (2008).
- 41 Giuseppe Della Valle, Roberto Osellame, Gianluca Galzerano, Nicola Chiodo,
Giulio Cerullo, Paolo Laporta, Orazio Svelto, Uwe Morgner, A. G. Rozhin, V.
Scardaci, and A. C. Ferrari, *Applied Physics Letters* **89** (23) (2006).
- 42 A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov, I. Khrushchev, and J. Mitchell, *Optics*
Letters **30** (17), 2248 (2005).
- 43 G. A. Torchia, A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, and D. Jaque,
Applied Physics Letters **92** (11) (2008).
- 44 A. Rodenas, G. Martin, B. Arezki, N. Psaila, G. Jose, A. Jha, L. Labadie, P.
Kern, A. Kar, and R. Thomson, *Optics Letters* **37** (3), 392 (2012).
- 45 G. Della Valle, R. Osellame, and P. Laporta, *J. Opt. A-Pure Appl. Opt.* **11** (1)
(2009).

- 46 Matthias Heinrich, Katja Rademaker, and Stefan Nolte, in *Femtosecond Laser*
47 *Micromachining*, edited by Roberto Osellame, Giulio Cerullo, and Roberta
48 Ramponi (Springer Berlin Heidelberg, 2012), Vol. 123, pp. 295.
- 47 M. Ams, P. Dekker, G. D. Marshall, and M. J. Withford, *Optics Letters* **37** (6),
993 (2012).
- 48 P. S. Salter, A. Jesacher, J. B. Spring, B. J. Metcalf, N. Thomas-Peter, R. D.
49 Simmonds, N. K. Langford, I. A. Walmsley, and M. J. Booth, *Optics Letters* **37**
(4), 470 (2012).
- 49 Barry Luther-Davies Eugene Gamaly, Andrei Rode, in *3D Laser*
Microfabrication, edited by Saulius Juozdakis Hiroaki Misawa (Wiley-VCH,
Weinheim, 2006), pp. 5.
- 50 Y. N. Xu and W. Y. Ching, *Physical Review B* **59** (16), 10530 (1999).
- 51 Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*. (Academic Press, 2008).
- 52 L. V. Keldysh, *Soviet Physics JETP-USSR* **20** (5), 1307 (1965).
- 53 V. E. Gruzdev, *Physical Review B* **75** (20) (2007).
- 54 N. M. Bulgakova, R. Stoian, and A. Rosenfeld, *Quantum Electron.* **40** (11), 966
(2010).
- 55 S. S. Mao, F. Quere, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin,
Applied Physics a-Materials Science & Processing **79** (7), 1695 (2004).
- 56 Yablonov.E and Bloember.N, *Physical Review Letters* **29** (4), 907 (1972).
- 57 Bloember.N, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **QE10** (3), 375 (1974).
- 58 B. Rethfeld, *Phys. Rev., B, Condens. Matter Mater. Phys.* **73** (3), 35101 (2006).
- 59 Rafael R. Gattass and Eric Mazur, *Nature Photonics* **2** (4), 219 (2008).
- 60 G. L. Yudin, L. N. Gaier, M. Lein, P. L. Knight, P. B. Corkum, and M. Y.
Ivanov, *Laser Physics* **14** (1), 51 (2004).
- 61 T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum, *Physical Review Letters* **75**
(15), 2819 (1995).
- 62 S. I. Anisimov, Kapeliov.Bl, and T. L. Perelman, *Zhurnal Eksperimentalnoi*
Teor. Fiz. **66** (2), 776 (1974).
- 63 R. Bruckner, *Journal of Non-Crystalline Solids* **5** (2), 123 (1970).
- 64 E. N. Glezer and E. Mazur, *Applied Physics Letters* **71** (7), 882 (1997).
- 65 William L. Kruer, *The physics of laser plasma interactions*. (1988).
- 66 B. Zel'dovich Ya, Yu. P. Raizer, *Shock waves and high temperature*
hydrodynamic phenomena. (Dover, 2002).
- 67 M. Ueta, *Excitonic Processes in Solids*. (Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg,
New York, 1986).
- 68 A. N. Vasil'ev, Y. Fang, and V. V. Mikhailin, *Physical Review B* **60** (8), 5340
(1999).
- 69 Y. Toyozawa, in *Relaxations of Elementary Excitations*, edited by E. Hanamura
R. Kubo (Springer-Verlag, 1980), p. 283.
- 70 Richard T. Williams K.S. Song, Y. Toyozawa, *Self-Trapped Excitons*.
(Springer-Verlag, 1996), p.424.
- 71 A. Brodeur and S. L. Chin, *Physical Review Letters* **80** (20), 4406 (1998).
- 72 J. H. Marburger, *Progress in Quantum Electronics* **4**, 35 (1975).
- 73 Y. R. Shen, *Progress in Quantum Electronics* **4**, 1 (1975).
- 74 G. H. Cheng, Y. S. Wang, Q. Liu, W. Zhao, and G. F. Chen, *Acta Physica*
Sinica **53** (2), 436 (2004).
- 75 C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, *Measurement Science & Technology*
12 (11), 1784 (2001).

- 76 C. Maclair, A. Mermillod-Blondin, N. Huot, E. Audouard, and R. Stoian, *Optics Express* **16** (8), 5481 (2008).
- 77 V. Diez-Blanco, J. Siegel, A. Ferrer, A. R. de la Cruz, and J. Solis, *Applied Physics Letters* **91** (5) (2007).
- 78 Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. (John Wiley & Sons, New York, 1984), p.563.
- 79 P. L. Kelley, *Physical Review Letters* **15** (26), 1005 (1965).
- 80 Marburge.Jh and W. G. Wagner, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **QE 3** (10), 415 (1967).
- 81 Alain M. Miranville Roger m. Temam, *Mathematical Modelling in Continuum Mechanics*, 2nd ed. (Cambridge, 2005).

SECCIÓN III

Escritura de Guías de Onda

con

Haz de Protones

Resumen

Esta Sección está dedicada a la descripción de los aspectos esenciales de la fabricación de guía de onda por Escritura con Haz de Protones (PBW, en inglés).

Se trata la física subyacente en esta técnica de micro-estructuración como un caso particular de técnica de Implantación iónica. Nos centramos en la distinción entre frenado electrónico y frenado nuclear, caracterizando los diferentes tipos de interacción con la red del sustrato que caracterizan a cada uno de ellos.

Se analizan los cambios en el índice de refracción, y los perfiles espaciales de tal parámetro más comunes en las guías de onda así fabricadas.

Por último, se describe brevemente la técnica experimental del PBW en concreto.

Esta Sección se divide en los siguientes *Apartados*:

- A) Introducción General.
- B) Efectos de frenado en el ión incidente.
- C) Iones ligeros y pesados
- D) Irradiación con alta energía: iones “rápidos”
- E) Daño inducido en la red por vía nuclear y electrónica.
- F) Modificación del índice de refracción.
- G) Perfiles de índice de refracción.
- H) Escritura con Haz de Protones (PBW).

A) Introducción General

Desde que se informó sobre la primera guía de onda por implantación de protones en vidrio de óxido de silicio en 1968, esta técnica de fabricación de guías de onda se ha aplicado en más de 100 materiales ópticos distintos (incluyendo cristales, vidrios e incluso polímeros). Se lleva a cabo mediante la implantación de iones a energías que van desde decenas de kilo electron-voltios (keV) hasta varios mega electron-voltios (MeV). La de la implantación iónica es, por tanto, una tecnología ya madura y ha sido ampliamente usada en dispositivos ópticos de comunicaciones^{1,2}. Para cumplir el propósito de conseguir aplicaciones fotónicas en forma de dispositivos, la *Implantación Iónica* ha probado ser un método eficiente de fabricación de estructuras basadas en guías de onda, debido a su preciso control del índice de refracción de los sustratos^{3,4}. De hecho, en algunos cristales con baja temperatura de transición o con propiedades químicas muy estables, la implantación iónica es una de las más efectivas técnicas para fabricar estructuras de guiado en tales materiales^{5,6}.

Dentro del área de investigación de las guías de onda, los aceleradores son a menudo usados porque ofrecen altas energías a las que implantar iones específicos en dosis aceptables⁴. En cuanto a la forma general de llevar a cabo la implantación iónica, baste decir que los iones implantados, normalmente con carga positiva, son extraídos de las fuentes, experimentando una aceleración y una selección posterior dependiente de su masa/energía. Durante el proceso, el haz de iones barre la superficie del material a implantar, lo que asegura una irradiación uniforme sobre la superficie de la muestra.

Aunque esta área de conocimiento ha sido estudiada durante casi 40 años, no hay una explicación única aplicable a todos los materiales en los cuales se practica la implantación iónica, debido a la diversidad de configuraciones y propiedades. Sin embargo existe un modelo simple, que fue originalmente desarrollado por Townsend en 1976 como una predicción⁷, que parece ser una explicación razonable para la mayoría de los cristales. Cuando se ejecuta una implantación de iones ligeros a energías de varios MeV, la mayor parte del daño causado en la red tiene lugar al final del recorrido del ión dentro de los sustratos. El efecto dominante de la implantación iónica en el índice de refracción se venía pensando que es debido usualmente a una disminución en la densidad física^a, por medio de una expansión en volumen (con desorden parcial de la red). Debido a ello, aparece una barrera óptica de índice de refracción menor al original. Tal barrera de índice confina la luz en una estrecha capa con un alto índice de refracción relativo entre sí misma y la superficie del cristal, formando una guía de onda óptica⁴.

^a Veremos en los próximos *Apartados* que, al incrementarse la variedad de iones y energías utilizados/as en esta técnica durante la última década, esto ya no es siempre cierto.

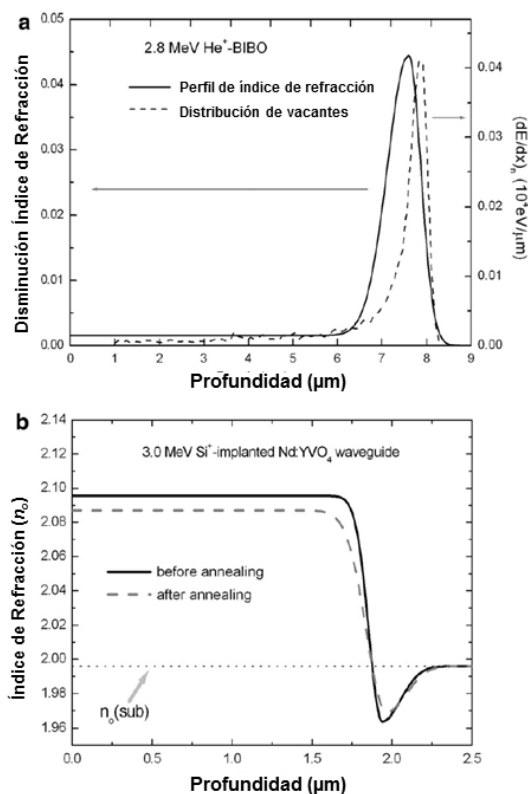


Figura 3.1. (a) Perfil de índice de refracción de una guía de onda en BiB₃O₆ (BIBO) formada por implantación de iones He⁺ a una energía de 2.8 MeV, usando una dosis de $2 \cdot 10^{16}$ iones/cm². Por comparación, se representa también la pérdida de energía por interacción nuclear en función de la profundidad de penetración (distribución de vacantes originadas) en el cristal. (b) Perfil del índice de refracción ordinario de una guía de onda fabricada en Nd:YVO₄ mediante la implantación de iones Si⁺ con energía de 3.0 MeV Si⁺ en dosis de $1 \cdot 10^{15}$ iones/cm² antes (línea continua) y después (línea discontinua) de un tratamiento de “annealing” (calentamiento controlado) a 240 °C durante 60 min⁸.

Si la barrera no es suficientemente alta (en términos de contraste de índice) o ancha (refiriéndose a grosor espacial) puede tener lugar el llamado “efecto de tunneling”, con la consiguiente pérdida de energía confinada^{9,10}. En la *Figura 3.1* puede verse un típico perfil de índice de tipo “barrera” tomado de una guía de onda en BiB₃O₆ formada por implantación de iones He⁺ a una energía 2.8 MeV en dosis de $2 \cdot 10^{16}$ iones/cm².

Ha de mencionarse que en las guías de onda fabricadas en algunos cristales, el índice de refracción puede experimentar un cambio positivo dentro de la región de alcance del ión en el sustrato, formando un pozo de índice de valor incrementado, el cual restringe la luz guiada de una manera en el que no puede producirse el “tunneling” antes mencionado, como puede comprobarse en la *Figura 3.1 b*¹⁰⁻¹⁵. En cualquier caso describiremos en detalle los diversos perfiles de índice que pueden darse, fruto de la implantación iónica, en el *Apartado G* de esta *Sección*.

Tras esta primera aproximación básica, en los siguientes Apartados describiremos con algo más de detalle los mecanismos de interacción del ión-incidente con el sustrato-

objetivo, así como los cambios que pueden producirse en el índice de refracción de tal sustrato y la distribución espacial de los mismos.

Un método mejorado, la llamada implantación por Haz Focalizado de Iones (FIB en inglés), puede proporcionar un haz de iones con diámetros que van desde algunas micras hasta 100 nm e incluso mucho menos, lo cual posibilita implantación selectiva directa en regiones pequeñas, formando guías de onda “acanaladas” escritas directamente (o sea, no planas) sin necesidad de máscaras protectoras¹⁶⁻¹⁸.

La técnica de la escritura por *Escritura con Haz de Protones* (PBW en inglés), es en la práctica el método FIB que ya se viene utilizando en la actualidad, y es de importancia central en esta Tesis, puesto que los *Artículos 4 y 5* de la *Sección V* tratan sobre dicha metodología FIB aplicada a la fabricación de guías de onda, posteriormente caracterizadas y estudiadas ópticamente. Podemos considerar el haz de protones colimado y focalizado del PBW como un caso particular y específico de implantación iónica, a la hora de estudiar los procesos físicos subyacentes de interacción entre el *proyectil* (o sea el ión incidente) y el “*blanco*” u *objetivo* (material en el que se realiza la implantación), así como los cambios inducidos en el índice de refracción del material en el que se realiza la implantación. Estos mecanismos y conceptos físicos serán desarrollados en los siguientes *Apartados* de la presente *Sección*.

La descripción detallada de los aceleradores y de la técnica de implantación iónica como tal puede encontrarse en numerosos libros y artículos^{4,19-21}. Las siguientes páginas serán dedicadas de forma prioritaria a un estudio conciso de los mecanismos físicos subyacentes en la formación de guías de onda por esta técnica.

B) Efectos de frenado en el ión incidente

Existe una cierta variedad de parámetros físicos (masa y carga nuclear del ión, energía que se le transmite, dosis empleada) que caracterizan los principales tipos de implantación iónica. Para precisar a qué nos estamos refiriendo con ión “ligero” o “pesado”, y el rango de energías de implantación usado en cada caso, así como las dosis empleadas, se puede consultar la *Figura 3.2*. Se asume en lo sucesivo que cualquier pérdida de energía por reacciones nucleares (del tipo fusión o fisión), entre la partícula y el núcleo del objetivo, es ignorada.

Técnica de Implantación Iónica	Iones Típicos usados	Energías Típicas empleadas	Dosis Típicas (iones/cm ²)
Implantación de Iones Ligeros	H and He	100 keV – 3 MeV	~10 ¹⁶ –10 ¹⁷
Implantación de Iones Pesados (masa media)	C, N, O, F, Si, P, Cu, Ni, etc.	2–7 MeV	~1 × 10 ¹⁴ –2 × 10 ¹⁵
Irradiación de Iones “rápidos” pesados (masa media)	O, Si, Cl, Cu, etc.	12–50 MeV	~10 ¹² –10 ¹⁴

Figura 3.2. Tabla Compendio de los parámetros generalmente usados para fabricar guías de onda mediante técnicas de haz de iones²².

Dicho esto, ya constituyó una de las conclusiones originales de Bohr la existencia de dos interacciones básicas a considerar a la hora de analizar el frenado de un ión entrante en el material. Es decir, la pérdida de energía de los iones yendo a través de la materia puede ser dividida en 2 componentes:

Por un lado, las pérdidas por transferencia de energía a los electrones del medio creando excitaciones electrónicas o ionización por vía de colisiones inelásticas principalmente con los electrones del objetivo (frenado **electrónico** o *Electronic Stopping*, S_e en unidades de $eV/\mu m/i\acute{o}n$).

Y por otro, las pérdidas de energía por transferencia a los núcleos positivos del medio en forma de colisiones nucleares elásticas (frenado **nuclear** o *Nuclear Stopping*, S_n en unidades también de $eV/\mu m/i\acute{o}n$).

La tasa de energía transferida en cada proceso es función de la carga nuclear y la masa del ión entrante (Z_1 , M_1) y del objetivo (Z_2 , M_2) y también influye un parámetro importante como es la energía del ión incidente. Es a través de esos dos mecanismos de depósito de energía en la red (electrónico y nuclear) que se modifican las propiedades del material en el cual se realiza la implantación. Podemos localizar espacialmente, como primera aproximación, la interacción electrónica a lo largo del camino de entrada del ión en el material, y la segunda (nuclear) en la zona final de la trayectoria, en la que el proyectil finalmente se detiene.

Teniendo en cuenta que, cronológicamente hablando, la aplicación de la implantación iónica dio sus primeros pasos usando iones ligeros energéticos (entre 100 keV y 1 MeV) [refe], hacemos aquí una acotación sobre que ya Bohr en sus primeros trabajos dedujo correctamente que la magnitud del frenado electrónico era considerablemente más grande que el nuclear para este caso (véase *Figura 3.3*).

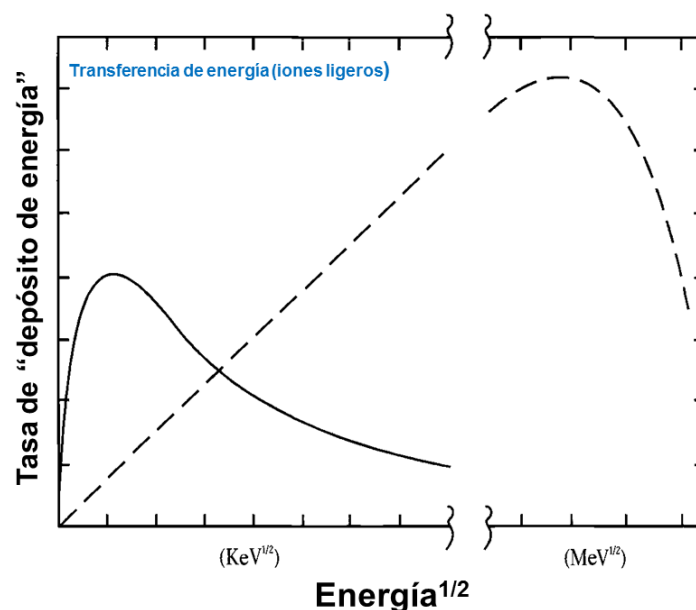


Figura 3.3. Comparación entre las tasas de transferencia de energía para el frenado electrónico (curva discontinua) y la interacción nuclear (línea continua) de un ión ligero entrando en un sólido⁴.

En la descripción que usualmente se hace del frenado de iones ligeros de alta velocidad por la materia, se asumen dos simplificaciones mayores: (1) el ión está moviéndose mucho más rápido que los electrones del “blanco” (objetivo) y es totalmente despojado de sus propios electrones, y (2) el ión es mucho más pesado que los electrones del objetivo^b.

La diferencia cualitativa, a la que nos referíamos en el párrafo anterior, viene marcada porque el efecto dominante de la implantación iónica de iones ligeros en el índice de refracción es usualmente debido al desorden parcial en la red, producido por procesos de daño^c nuclear. Y esto sucede al margen de que S_n muestre en muchos casos menor valor numérico que S_e (según energía y masa del ión a implantar que sean elegidas).

Como puede verse en la *Figura 3.4*, de hecho el ratio entre el valor cuantitativo del frenado electrónico y el nuclear disminuye a medida que nos movemos de los iones ligeros a los pesados para una misma energía dada de implantación. Como explicamos a continuación, este factor (S_e / S_n) no es relevante a la hora de explicar cuál termina siendo el mecanismo predominante de creación de daño en el material implantado. Será el valor absoluto de S_e , el que cumpla la función de delimitar qué factor de frenado se constituye en el mecanismo físico responsable de las modificaciones inducidas en la red del sustrato.

^b Y, en lo referente a las partículas que específicamente son de nuestro interés para el PBW (es decir, H^+), *Linhard* estableció que el frenado de protones es debido solamente a colisiones electrónicas,²³ J. Linhard, Proceedings of the Royal Society of London. Series , Mathematical and Physical Sciences **311** (1504), 11 (1969).

^c “Daño” es utilizado en esta Sección como sinónimo general de “modificación inducida en la red” del material sustrato.

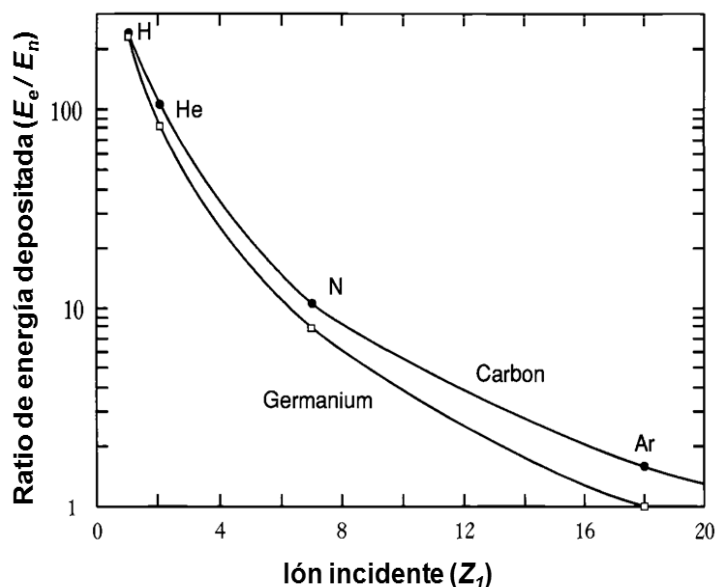


Figura 3.4. Comparación de las *Potencias de Frenado* integradas, la electrónica y la nuclear, para diversos iones incidentes con una energía de 500 keV, implantados en Carbono y Germanio⁴

En la *Figura 3.5 (izqda.)* puede verse que en el caso con irradiación con iones de He, S_n es tres órdenes de magnitud menor que S_e , y en cambio todos los cálculos teóricos y observaciones experimentales muestran que el daño infringido en la red es de índole nuclear. En cambio, en la *Figura 3.5 (dcha)* la diferencia relativa entre S_n y S_e es prácticamente la misma que en la gráfica de la izquierda (de unos tres órdenes de magnitud), pero el valor absoluto de S_e es lo suficientemente elevado como para inducir un porcentaje importante de daño electrónico a la red²⁴.

Va a resultar determinante, para que sea considerable el efecto del *daño de origen electrónico*, la magnitud absoluta de S_e (no relativa a S_n) -así como la dosis de iones incidentes-. Es decir, que aunque estemos en la situación $S_e > S_n$, si de da que $S_e < S_{eTH}$ entonces es el daño nuclear el que juega un papel predominante, ya que S_e es bajo comparado con el valor de S_{eTH} independientemente de su contraste con S_n .

El valor cuantitativo del frenado electrónico, S_e , se confirma así como uno de los parámetros clave que determina la magnitud y extensión del daño electrónico. Cuando S_e , como anteriormente se ha mencionado, está cerca de un valor umbral dependiente del material, los iones individuales generarán cambios considerables en el índice de refracción a lo largo de las trayectorias de los mismos. De esa forma, láminas de guía de onda pueden formarse a lo largo de las regiones irradiadas por donde ha discurrido la trayectoria del ión.

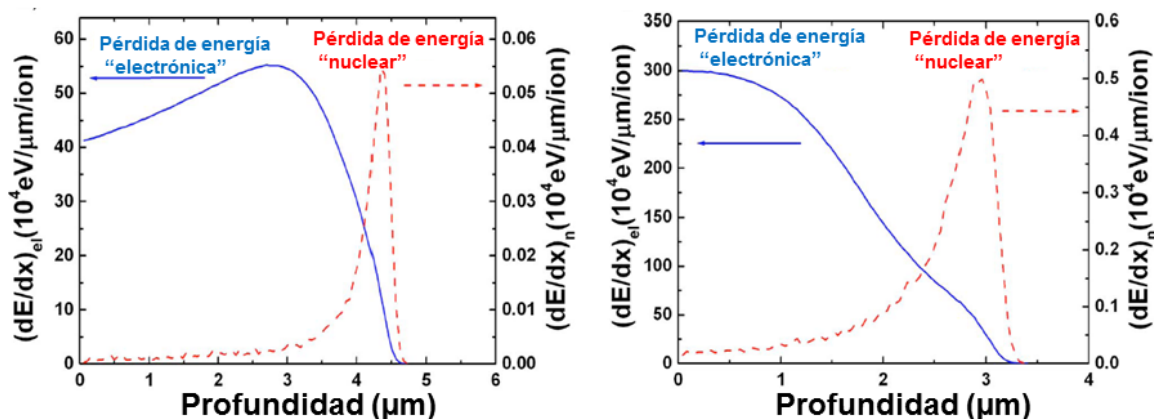


Figura 3.5. Distribución del depósito de energía, electrónica (líneas azules continuas) y nuclear (líneas rojas discontinuas), en cristales de Niobato de Litio, calculadas por *SRIM 2006* para los casos de (a) iones de *He* a 2 MeV (b) iones de *O* a 6 MeV. Nótese los diferentes rangos cuantitativos de las distintas escalas utilizadas²⁴.

Es interesante comprobar que usando iones más ligeros no se llega a alcanzar la situación en la que su S_e supere el umbral en el que el daño electrónico “gana” en importancia al nuclear, ya que al ir incrementando la energía con la que se aceleran dichos iones ligeros, superan su particular máximo de S_e , entran por tanto en el que es conocido *régimen de Bethe*^{4,25}. En dicho régimen, y el material se hace más transparente para tales iones ligeros, llegando a la situación $S_e = S_n$, sin haber S_e alcanzado el valor umbral (absoluto) antes mencionado. El caso de los iones ligeros acelerados por ultra-altas energías (decenas de MeV) constituye un interesante caso particular que se discute más adelante.

C) Iones ligeros y pesados.

El grupo de iones ligeros sólo consiste de Hidrógeno –protones-, Helio o Litio. Los llamados iones pesados (también a veces nombrados como iones de masa media) son los de número atómico no menor que 6, tales como Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Silicio, o Argón. Los iones pesados crean un efecto (en cuanto a defectos) más considerable en las redes de los sustratos que los iones ligeros. En consecuencia, las dosis requeridas para la fabricación de guías de onda con iones pesados son mucho más bajas que para el caso de iones ligeros^{3,22}. Por ejemplo, para fabricar guías de onda eficientes en LiNbO_3 se requieren protones en una dosis de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ o iones de *He* en dosis de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, mientras que usando implantación de iones de *O* la dosis podría reducirse $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ²². Otra diferencia relevante es que, al ser los iones más pesados, es más alta la energía requerida por los iones para obtener adecuadas profundidades de penetración (típicamente unas cuantas micras) dentro de los materiales. Así, la energía típica para conseguir profundidades de penetración de algunas micras, en los iones

pesados oscila entre los 3 a 7 MeV, comparada con el rango de entre 400 keV a 3 MeV para el caso de los iones ligeros.

En general, a modo de clasificación breve, podemos decir que en las guías de onda implantadas con iones *ligeros* el daño nuclear es el dominante y la contribución electrónica al daño es despreciable, mientras que para iones *pesados* los efectos totales de la implantación son la combinación de interacción nuclear y electrónica²². En algunos casos, ya que las excitaciones electrónicas juegan un papel importante en los *cambios de índice de refracción* para iones pesados de unos pocos MeV, -lo que es diferente de los casos de implantación de iones ligeros-, la comunidad científica tiende a usar el término “irradiación con iones pesados”, en lugar de “implantación de iones pesados” para definir este proceso.

La ventaja de la implantación con iones ligeros para formar guías de onda estriba en lo pequeño o despreciable de los efectos en las redes de los materiales-objetivo, aunque han de usarse dosis relativamente altas. La visión inicial que se tenía de los iones pesados era levemente negativa ya que requería implantación de alta energía, lo cual limitaba la disponibilidad del equipamiento necesario. Además, hay considerables modificaciones de red ligadas a este tipo de irradiación que pueden afectar negativamente a las propiedades del material. Sin embargo, la implantación de iones pesados reduce significativamente las dosis para la fabricación de guías de onda y se han conseguido por esta vía buenos resultados en algunos materiales como LiNbO_3 y NdYVO_4 ³. Sin embargo, no parece ser adecuado para otros materiales ópticos como el LiTa_3 y LBO, porque el guiado de las estructuras presenta una calidad muy pobre, mientras que la implantación con iones de He en estas cristales arroja guías de onda excelentes.

D) El caso de los iones “rápidos”

En este apartado nos detenemos en una categoría específica de implantación iónica que viene atrayendo atención en los últimos años para fabricar guías de onda ópticas, son los iones con energías mayores que 1 MeV/uma y que son llamados³ iones “rápidos” (*swift*)^d. Existe una creciente demanda de tales haces de iones altamente energéticos para su uso en física y ciencia de materiales, particularmente en el caso de los iones pesados. En estos casos, el daño electrónico creado por la implantación (*irradiación* es un término que también se usa en este caso), es dominante sobre el daño nuclear a lo

^d en algunos casos, el mínimo valor del umbral par ser considerada irradiación con iones “rápidos” es de ~0.1 MeV/uma

largo de la trayectoria de los iones incidentes (compárense cuantitativamente las escalas de frenado electrónico de la *Figura 3.5.* con la de la *Figura 3.6.* (Izqda.)²⁶.

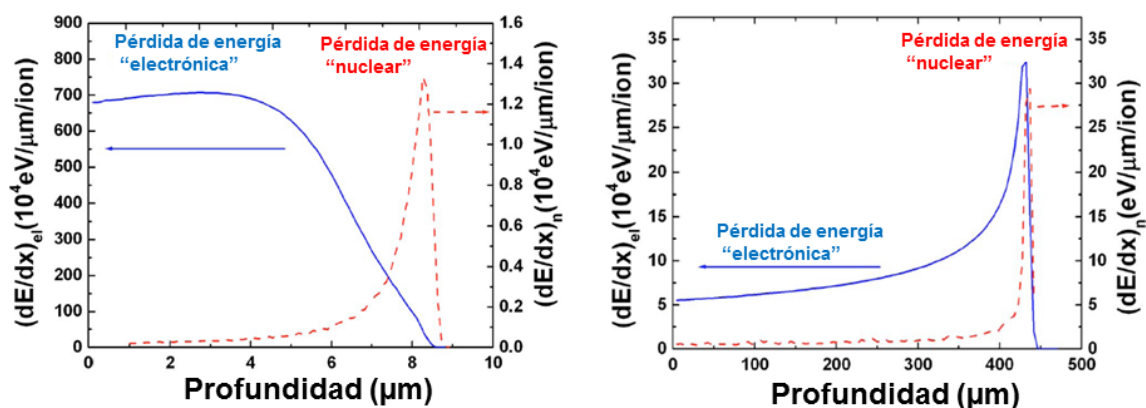


Figura 3.6. Distribución del depósito de energía, electrónica (líneas azules continuas) y nuclear (líneas rojas discontinuas), en cristales de Niobato de Litio, calculadas por *SRIM 2006* para los casos de (a) iones de *Cl* a 46 MeV, es decir el caso de irradiación con iones “rápidos” pesados (b) iones de *He* a 41 MeV, que es el caso iones “rápidos” ligeros. Nótese los diferentes rangos cuantitativos de las distintas escalas utilizadas²⁴.

Esto ocurre particularmente cuando la potencia de frenado electrónico S_e de los materiales sobre los iones incidentes es lo suficientemente alta como para superar un cierto umbral, como ya se ha comentado con anterioridad. Los iones “rápidos” usualmente penetran en los sustratos a grandes profundidades, y el espesor de las estructuras de guiado puede estar entre unos pocos micras a varias decenas de ellas. Ya que la mayor parte de la energía del campo electromagnético puede ser confinada en las regiones de guiado de daño inducido electrónico, el efecto la barrera de daño inducido nuclear puede ser despreciable²⁷.

Actualmente se asume que en el caso de estos iones pesados, cada ión incidente crea así un rastro o traza (*track*) amorfo con un diámetro de varios nm a lo largo de la trayectoria del ión. Las dosis que podríamos denominar “ultra-bajas” ($\sim 10^{12}$ iones/cm² o incluso más bajas), estas “nano-trazas” no se superponen^{27,28}, mientras que en el caso de dosis más elevadas los nano-rastros pueden estar dispuestos con una superposición homogénea, formando una capa intensamente dañada que está enterrada a cierta profundidad bajo la superficie de la muestra^{29,30}. En los casos de baja energía, S_e es pequeño y el daño electrónico consiste principalmente en defectos puntuales que pueden ser eliminados con tratamientos térmicos. Si la energía se incrementa, el daño electrónico puede ser el resultado de superponer varias nano-trazas altamente desordenados. Si que la energía comunicada al ión incidente alcanza un cierto umbral, el impacto de un solo ión forma una traza amorfa y es suficiente para crear modificaciones de índice de refracción para guías de onda^{27,31}.

Se crean así láminas de daño electrónico inducidas por esta irradiación con iones “rápidos” pesados. La profundidad a la que esté localizada dicha lámina amorfa (para el caso de superposición total de las nano-trazas) en la muestra puede ser ajustada seleccionando el ión adecuado así como las energías con las que se irradia. Igualmente, el espesor de tal lámina puede seleccionarse a través de la dosis de iones empleada. La capa de daño irradiada puede usarse como barrera “ancha” que confine la propagación de luz entre ella misma y el aire (guía de onda plana).

Una de las atractivas ventajas de la irradiación con iones pesados “rápidos” es que puede ser aplicable, con buenos resultados, a una amplia gama de materiales de interés. Otra característica curiosa de los iones “rápidos”, en relación a lo mencionado en el párrafo anterior, consiste en las dosis ultra-bajas que se necesitan para la construcción de guías de onda. Por ejemplo, los iones de Ar acelerados con una energía de 60 MeV en dosis de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ han sido usados para fabricar guías de onda en LiNbO₃ y YAG, lo que reduce la dosis en 2-4 órdenes de magnitud comparando con la implantación iónica usual^{32,33}.

La tercera ventaja relevante es que la guía de onda inducida por daño electrónico puede tener un alto índice de refracción comparado con el volumen normal del material, lo que confinaría mejor la luz acoplada. Se reitera aquí que, en general la formación de guías de onda por daño electrónico (como mecanismo predominante), depende fuertemente de los materiales sobre el que son fabricadas. Y además el material elegido determina la energía mínima de irradiación requerida para que los iones pesados puedan formar una guía de onda.

Por otra parte, iones “rápidos” ligeros, como el Helio, han sido también usados para bombardear cristales (por ejemplo de LiNbO₃)^{34,35}. *Peithman* y colaboradores usaron haces de iones de He con energías por encima de los 40 MeV para irradiar láminas de Niobato de Litio. Como puede verse en la *Figura 3.6* (dcha.) en contraste con la situación descrita anteriormente para iones “rápidos” pesados, los iones incidentes a alta energía de He crean picos de energía depositada en la misma posición bajo la superficie, es decir, al final de la trayectoria de los iones. Esto significa que la sinergia de ambos efectos debe ser tomada en cuenta a la hora de analizar las modificaciones estructurales y del índice de refracción en la capa del material donde se concentra el daño inducido.

E) Daño inducido en la red por vía nuclear y electrónica.

Daño Nuclear

Para iones ligeros a energías de cientos de keV, o mayores, la energía es transferida principalmente por excitaciones electrónicas. Cuando la energía del ión es más baja, cerca ya del final de su rango de penetración, hay mas colisiones nucleares que desplacen iones de la red y pueden originar *daño en cascada* que afecta a decenas de sitios de red. Las predicciones sobre el daño inducido por la implantación iónica son difíciles en tanto en cuanto muchos de los átomos desplazados pueden migrar o relajarse de vuelta a sus sitios originales de red. Pese a ello, es útil calcular la probabilidad de que un átomo del objetivo sea desplazado de su sitio de red. La *Figura 3.7* muestra los resultados para tres diferentes dosis de iones de carbono irradiados en la red de silicio, 10^{15} , 10^{16} y 10^{17} iones/cm². Para dosis bajas (10^{15} iones/cm²) esta distribución de daño es similar a la de las impurezas, pero al ir incrementando la dosis de iones, todos los iones del objetivo en un rango más grande de profundidades habrán sido desplazados al menos una vez.

Al final del recorrido del ión dentro del sustrato las colisiones son suficientemente energéticas como para que ambos tipos de iones, cationes y aniones, sean desplazados. En muchos casos las colisiones secundarias (átomos de la red entre sí) destruyen de forma idéntica la red original y por lo tanto se forman largas *cascadas de daño*. Si se asume una *energía típica de desplazamiento*^e, E_d , de 25 eV, entonces el depósito de 50 keV podría implicar que hasta 2000 iones se ven afectados. Incluso si tomamos en consideración que esto es sobrestimar el efecto y que gran parte de los iones volverán rápidamente a sus sitios normales, una cascada de colisiones puede todavía dejar descolocados a unos, estimando, 100 defectos por cada ión incidente. La distribución del daño dentro de la cascada no es uniforme y los cálculos indican que el núcleo central es abundante en vacantes y las regiones periféricas exteriores se colocan los iones como defecto intersticial.

La energía que se requiere para desplazar un átomo de un sitio de red durante un proceso dinámico, tal como una colisión ión-átomo, típicamente se establece en torno a los 25 eV, como se ha mencionado con anterioridad. En un objetivo cristalino (como el YAG) esta E_d decrecerá al incrementarse el desorden en la red, es decir disminuirá al haber una menor densidad de átomos. La energía es transferida a los átomos del objetivo a lo largo de todo el rango de penetración del ión, así que los desplazamientos pueden ocurrir incluso cerca de la superficie, mientras que la distribución de iones

^e Es decir, la energía requerida para desplazar a un ión de su posición usual en la red cristalina.

implantados mostrará un pico a mayores profundidades. Las colisiones secundarias a partir del desplazamiento de iones del objetivo generarán más daño, y en el caso de los iones pesados, esto puede involucrar cientos de iones de red. Los componentes de una cascada de colisiones incluyen vacantes y defectos intersticiales, junto con disposiciones de defectos más complejas.

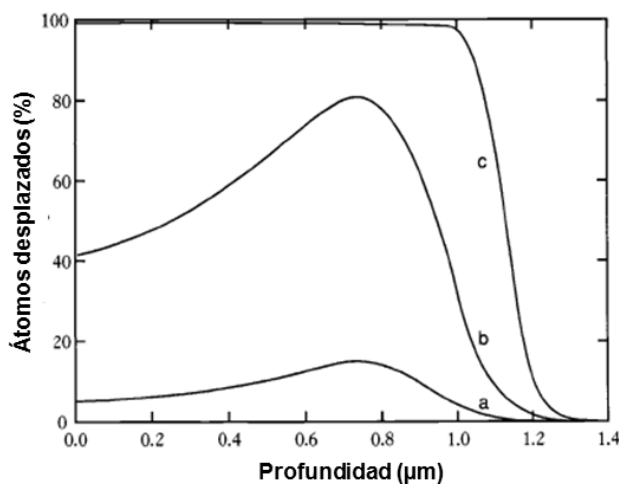


Figura 3.7. Probabilidad de desplazamientos atómicos en la red de óxido de silicio⁴ durante la implantación de iones a 500 keV de carbono en dosis de 10^{15} , 10^{16} y 10^{17} iones/cm²

Daño electrónico

En este apartado pasamos a estudiar el daño de origen electrónico, teniendo en cuenta que aunque la mayor parte de la energía depositada durante la irradiación en general lo es por vía electrónica, ya se ha explicado anteriormente que de ahí no debe pensarse que la mayor parte de las modificaciones inducidas en el material provendrán de interacción electrónica.

Analizando las excitaciones electrónicas particularmente en los dieléctricos (que constituyen nuestros materiales de interés, como el YAG), la energía electrónica puede ser eficientemente transferida a la red y puede desplazar átomos individuales. En general, los procesos electrónicos de formación de defectos son más evidentes en la subred de aniones. Además de la creación de nuevos defectos, la ionización liberará electrones y huecos y así se forman centros de color en los sitios pre-existentes que albergaban defectos, tales como impurezas. Los cambios en las bandas de absorción óptica y la presencia de centros de atrapamiento de carga son dos consecuencias inmediatas de estos centros de color.

En dieléctricos en concreto, la energía de excitación electrónica puede ser usada muy eficientemente para producir defectos puntuales, y también para inducir “sputtering” (eyectar átomos de la superficie del material irradiado).

La naturaleza de la pérdida de energía electrónica por parte del ión incidente tiene varios orígenes posibles, tales como:

- a) Transferencia directa de energía cinética a electrones del material, principalmente debida a interacciones electrón-electrón.
- b) Excitación de electrones débilmente ligados, o deslocalizados, pertenecientes material.
- c) Excitación o ionización de átomos del material fuertemente ligados.
- d) Excitación, ionización o captura de electrones del propio ión incidente.

Excede los límites de esta Tesis profundizar más en las distinciones específicas que describen el daño electrónico. Simplemente precisaremos que la pérdida de energía electrónica no es sólo un caso simple de pérdida de energía inelástica, que en general parece haber una fuerte variación del comportamiento en función de las diferentes tipos de proyectiles y objetivos. De forma práctica, suele dividirse el cálculo de la pérdida de energía electrónica del ión en dos categorías, una para iones ligeros y otra para iones pesados.

Efecto secuencial en la red de ambos tipos de daño

No ha de olvidarse que, aunque la teoría general que venimos describiendo presenta dos tipos de transferencia de energía, estos no son enteramente independientes entre sí. En particular la presencia de ionización en la región de las colisiones nucleares puede inducir una mayor relajación y difusión o la formación de complejos de defectos dentro de la red. La ionización puede adicionalmente alterar los umbrales de desplazamiento de iones. El resultado neto de tales “efectos de sinergia” es que los defectos pueden formarse en regiones que han sido primariamente excitadas por vía electrónica, mientras que el material puede ser estable ante la ionización si la energía electrónica es provista a través de una vía diferente, tal como un haz de electrones.

Concentración espacial del daño: amorfización

La amorfización por implantación iónica opera mediante la formación de cascadas de colisiones –ya mencionadas- que predominan cuando las colisiones nucleares disipan energía al final del recorrido del ión. El número de desplazamientos de átomos que se produzcan es meramente una función de la energía de desplazamiento de los iones, y si

no se produce una recuperación en la cascada (es decir si los iones no vuelven a sus lugares originales) el material es amorfo una vez que se alcance la superposición de volúmenes de daño.

La fracción amorfizada del material, ΔA , se relaciona con el nivel de saturación de la amorfización A_{sat} mediante⁴

$$\Delta A = A_{sat} \left[1 - \exp\left(\frac{-0.4\nu(E)}{E_d} \frac{D}{s \cdot e}\right) \right] \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde E_d es la energía de desplazamiento antes definida, s es la densidad atómica, $\nu(E)$ es la energía de una colisión nuclear, e es el espesor de la capa de material dañado y D la dosis de iones de la irradiación en cm^{-2} .

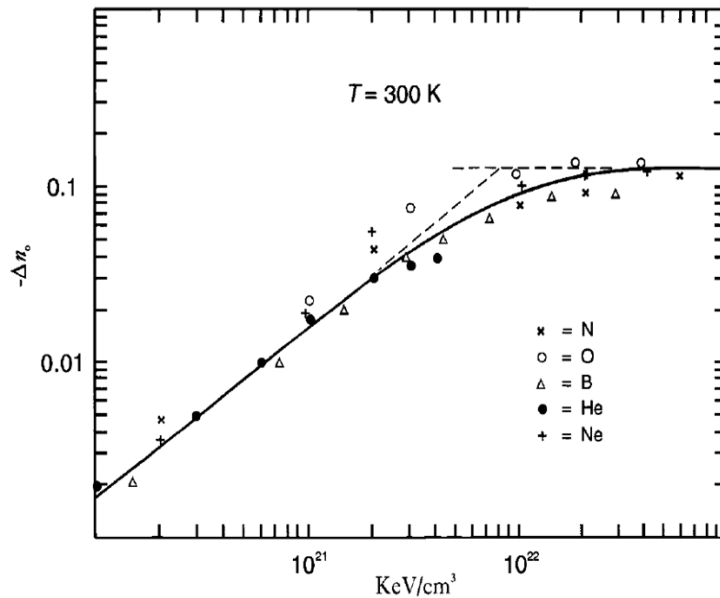


Figura 3.8. Evidencia de que el cambio en el índice de refracción n_0 del LiNbO_3 está principalmente ligado a la energía depositada por colisiones nucleares siguiendo la Ecuación 3.1 (representada con trazo negro continuo) a la que se ajustan bastante bien los datos experimentales. Nótese la independencia respecto al ión usado⁴.

Para un material fuertemente ligado como el LiNbO_3 , Destefanis y colaboradores³⁶ observaron un cambio importante en las propiedades (Figura 3.8) que nos da una “curva” universal en términos de la energía depositada mediante colisiones nucleares. El uso de tal ecuación arroja un valor para la energía de desplazamiento de un átomo, fuera de su sitio de red original, de 32 eV. Los autores argumentan que el cambio en el índice de refracción refleja la amorfización de la red cristalina y que las diferencias en el nivel de saturaciones es lo suficientemente razonable como que para una dosis de 10^{16} iones/ cm^2 el LiNbO_3 ya no era tal material puro. Aparte de la aparente simplicidad del ejemplo de LiNbO_3 , que es primordialmente un resultado obtenido a partir de las

cascadas de colisión nuclear, no debe olvidarse que para modificar la estructura de un dieléctrico sólo es necesario excitar o romper los enlaces químicos y relajar la estructura a un nuevo estado.

En general, se considera que los defectos generados electrónicamente están en sitios independientes en la red mientras que las cascadas de colisiones forman aglomeraciones (“*clusters*”) de sitios de red. La excitación electrónica de las aglomeraciones les permite relajarse localmente en defectos separados. Mientras que está claro que la subsecuente ionización de una región dañada por colisiones puede favorecer la destrucción de defectos, no se puede predecir fácilmente como los procesos de daño electrónico y por colisiones se combinarán durante la implantación.

F) Modificación del índice de refracción.

La implantación iónica en materiales aislantes (dieléctricos) siempre cambia el valor del índice de refracción y dependiendo del material sobre el que se realice, puede o bien incrementar o reducir el valor del índice. Si el mecanismo puede definir una guía incrementando el índice, el implante se hace en la región de guiado. Alternativamente, si el índice sufre una reducción, el haz de iones se usa para implantar en las regiones adyacentes a la guía.

La implantación de iones puede influenciar directamente varios parámetros que determinan el índice de refracción, incluyendo (i) densidad, (ii) polarizabilidad de enlace (iii) stress^f , (iv) absorción óptica, (v) concentración de impurezas y (vi) efectos de portadores libres. En los materiales dieléctricos (que son los que concitan nuestro interés) son los tres primeros efectos los más relevantes.

El efecto dominante (aunque no único) en el índice de refracción de la implantación iónica de iones ligeros a altas energías -que era el que habitualmente se venía practicando, es usualmente debido al desorden parcial de red producido por procesos de daño nuclear⁷. Esto lleva invariablemente a un descenso en la densidad física y por lo tanto a una reducción en el índice de refracción. Así para un ión ligero energético (por ejemplo, 1 MeV He^+), el pico de daño nuclear produce una “barrera óptica” al final del recorrido del ión. La región entre la barrera y la superficie está por lo tanto rodeada por regiones de menor índice de refracción y es posible que actúe como guía de onda. El perfil de índice detallado de tales guías varía bastante en función del sustrato, el tipo de ión y las condiciones de implantación y del posterior calentamiento, pero todas tienen ciertas propiedades generales. La principal característica es que la guía “confinada por

^f Entendiendo el *stress en la red* como dilataciones y/o compresiones, causadas por los desplazamientos iónicos que han sido provocados por los iones incidentes al colisionar con los iones de la red.

barrera” tiene esencialmente una estructura de sustrato cristalino “puro” para su medio de guiado, con sus propiedades cristalinas preservadas (electro-ópticas, no lineales, etc.), a diferencia de otras guías fabricadas por incremento químico del índice de refracción, por ejemplo.

La altura (es decir, el contraste de índice) de la barrera óptica puede ser controlada por la dosis de iones. Para la situación de *saturación del daño* (a una dosis de $\sim 10^{17}$ iones/cm²), que puede corresponder o no a amorfización, se puede alcanzar hasta un 15% de descenso del índice, pero en general está sobre un 5%. En muchos materiales una barrera con descenso de índice de un 2 ó 3% es producida con una dosis moderada de $\sim 10^{16}$ iones/cm² y en algunos casos una dosis de 10^{15} iones/cm² es suficiente para producir tal cambio (e.g. KNbO₃, KTaO₃)- El espesor de la guía se controla mediante la selección de la energía comunicada al ión, y los iones de He⁺ a 1 MeV generalmente tienen un rango de penetración de ~ 2 μ m, suficiente para varios modos si la barrera tiene un $\Delta n \sim -2\%$.

La versatilidad de este método de *confinamiento por barrera de bajo índice*, facilita muchos procesos que no están disponibles usando otros métodos convencionales. Por ejemplo, las guías pueden ser enterradas lejos de la superficie y fabricar estructuras de multicapas usando implantes a distintas energías.

A partir del perfil del frenado nuclear, se espera el consiguiente perfil del valor del índice de refracción es el que venimos describiendo: una barrera óptica de Δn negativo que confina el guiado a una región de índice prácticamente no modificado. Sin embargo, el resultado real es usualmente mucho más complejo. En primer lugar, el perfil de *daño de red permanente* –que no se vuelve a relajar a su estado inicial tras la implantación- puede no corresponderse directamente con el perfil de depósito nuclear de energía. Esto es así porque los defectos puntuales en la “cola” de daño nuclear pueden ser eliminados durante la implantación (o bien térmicamente o por ionización); o justo a la inversa, la producción de defectos puede verse incrementada en la región de la “cola” de frenado nuclear por efectos de sinergia debidos a la energía de frenado electrónico.

El segundo aspecto importante es que el índice de refracción no sólo depende de la expansión de volumen debido al contenido de defectos, sino ha de ser relacionado, de forma más realista con varios parámetros dependientes de defectos, que incluyen cambios no sólo en el volumen (ΔV), sino también en la polarizabilidad de los enlaces

atómicos ($\Delta\alpha$). Siguiendo a *Wei* y colaboradores^{37,38} la ecuación de *Lorentz-Lorenz*^g nos dice

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n^2} \left[-\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right] \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En general el término de ΔV es el dominante, como ya se ha escrito antes dando lugar a la típica barrera óptica con Δn negativo, que puede tener una “cola” extendida hasta la superficie debido a defectos puntuales aislados. Sin embargo, es importante resaltar que las reestructuraciones de la red también resultan en cambios en los enlaces químicos y efectos subsecuentes en la polarizabilidad ($\Delta\alpha$). Esta y otras contribuciones conducen a la posibilidad de pequeños cambios de índice de cualquier signo, incluso en la región que se pretende sea de guiado. Más aún, pueden tener lugar procesos de difusión atómica y de defectos. Tales casos han de ser considerados cuando se discutan y analicen los casos reales con parámetros dados. En el caso especial de $+\Delta n$ (con respecto al material original) en la región de guiado, debemos percibir que el perfil entonces será similar a las guías convencionales, y será posible para los modos ópticos de orden más bajo ser confinados sin necesidad de una barrera óptica. Esto implica poder fabricar la guía con menores dosis consiguiendo bajas pérdidas de propagación.

Hagamos, para finalizar, una síntesis breve de los efectos generales que contribuyen en el aspecto de los perfiles de índice de refracción de una guía de onda fabricada por implantación iónica de iones ligeros a energías 100 keV – 2 MeV^h, y sus características ante el annealing⁴:

- a) Los cambios estructurales que con mayor probabilidad dan lugar a efectos sobre el índice de refracción están causados predominantemente por daño de colisión nuclear (ΔV positivo \rightarrow Δn negativo). Esto genera defectos puntuales a lo largo del camino del ión y más complejos “clusters” (o amorfización) cerca del final del rango
- b) En algunos materiales, la ionización o el daño electrónico (al principio del camino del ión) puede producir defectos puntuales, pero es más probable que la ionización actúe reforzando el daño nuclear (efectos de sinergia). El daño de ionización puede tener el efecto opuesto ayudando al auto-“annealing” de los pares de defectos puntuales.

^g Otro nombre por el que se la conoce es: ecuación de *Clausius-Mossotti*, que abordaremos en la *Sección IV*.

^h Ésa es la que podríamos denominar como Implantación Iónica *clásica*, y que lleva más tiempo siendo estudiada en profundidad.

- c) Los defectos producidos por el daño electrónico y nuclear pueden permanecer o no tras la implantación.
- d) La permanencia de los defectos es más probable al final del rango de penetración del ión.
- e) A dosis altas, los efectos de stress pueden dominar el cambio de índice. En algunos materiales los efectos de stress pueden ser suficientes para inhibir totalmente la amorfización.
- f) Los centros de color activados por la ionización, que pueden producir absorción óptica en la guía, a menudo pueden ser eliminados por calentamiento “annealing” a temperaturas tan moderadas como 200°C.

G) Perfiles de índice de refracción.

Hemos dedicado amplio espacio al perfil que venimos llamando de “barrera óptica”⁷ por su relevancia no sólo conceptual sino también histórica en el contexto de la fabricación de guías de onda por implantación iónica. Más recientemente, se ha encontrado que la irradiación con iones pesados “rápidos” puede generar “barreras anchas” -de menor valor de índice que el natural del sustrato- que están principalmente inducidas por las excitaciones electrónicas en lugar de por colisiones nucleares³¹. Debido al efecto de la velocidad, el daño electrónico puede ser significativamente reforzado, lo cual lo hace dominante sobre la contribución nuclear. Las excitaciones electrónicas crean una capa enterrada altamente dañada o incluso amorfizada, en la cual el índice de refracción se reduce considerablemente. Por ejemplo, la reducción de índice de la barrera electrónica de LiNbO_3 irradiado con iones pesados “rápidos” puede ser tan considerable como 0.1-0.2³¹ lo que es varias veces mayor que la disminución conseguida en las barreras nucleares por implantación de iones ligeros.

Para materiales cristalinos, la destrucción de la red y la amorfización reducen la densidad atómica y electrónica y esto tiene un efecto de reducción del valor del índice de refracción (como se ha visto que ocurre en la zona de “barrera de daño”). Sin embargo, a bajas dosis de iones incidentes, o puramente por ionización, es posible inducir compresión en la red entre las trazas confinadas de daño y/o reestructurar los enlaces locales para incrementar (o reducir) la polarizabilidad de los enlaces. Por lo tanto, en la región de ionización (entre la superficie de la muestra y el final de rango de recorrido) hay dos posibles razones para que el índice de refracción pudiera incrementarse. En materiales anisotrópicos como el LiNbO_3 , el índice más bajo (n_o) se incrementa hacia el valor de n_e (índice más alto), a medida que la zona se hace menos anisotrópica. Sin embargo, para materiales cúbicos los incrementos de índice pueden

aparecer como resultado de relajaciones que conducen a una más alta densidad de empaquetamiento y/o incrementan la polarizabilidad de los enlaces. Esta es posiblemente la situación en el Nd:YAG.

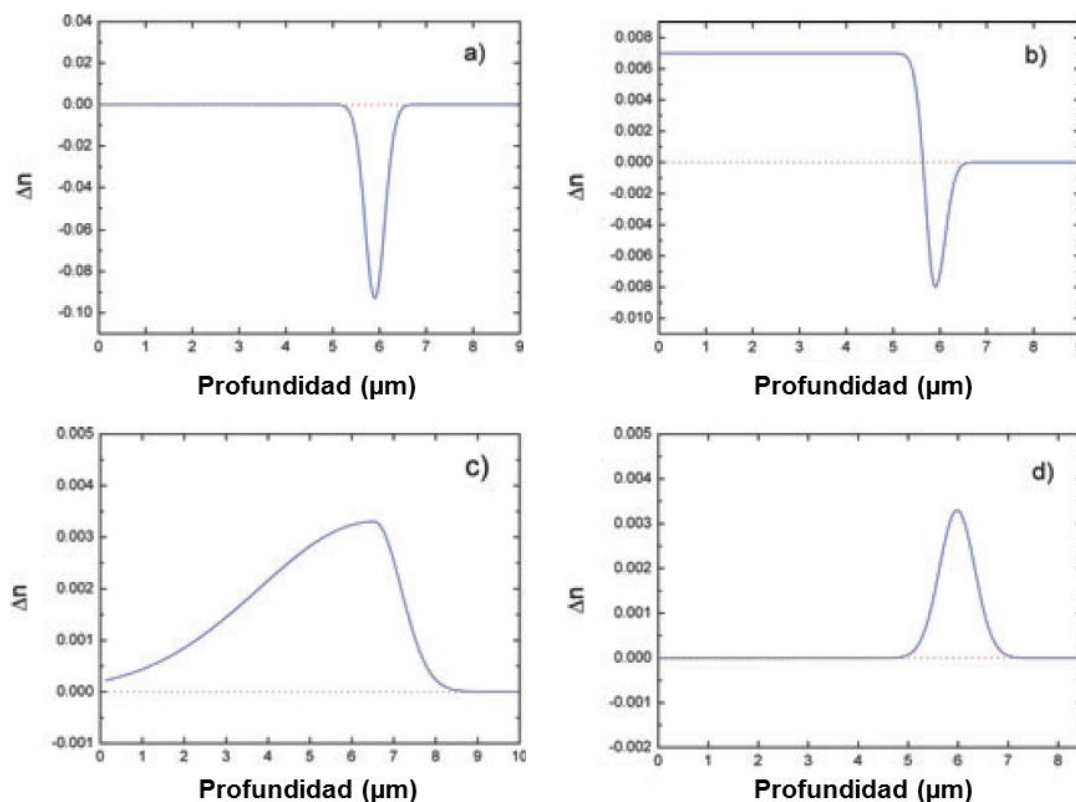


Figura 3.9. Esquemas de los perfiles de índice de refracción de las guías de onda fabricadas por Implantación Iónica: *a*) tipo “barrera”, *b*) tipo “zona de incremento” + “barrera” *c*) “zona de incremento” enterrada inducido por daño electrónico y *d*) tipo “zona de incremento” enterrada inducida por daño nuclear.

Así, según lo anteriormente explicado, en algunos casos los iones incidentes pueden también inducir *incrementos del índice* en la superficie además de cambios de índice negativos en las barreras descritas. Esta posibilidad de índice positivo es a menudo denominada “zona de incremento” (“*enhanced well*”). La formación de esta estructura está estrechamente relacionada con el material de que se trate³. La birrefringencia de los cristales puede ser un factor importante. Los efectos de la irradiación de los iones incidentes modifican la birrefringencia y entonces incrementan el índice de valor menor de los cristales. En la mayoría de los casos, la zona de incremento de índice puede confinar la guía de onda junto con la barrera óptica, formando una estructura de “zona de incremento incrementado + barrera óptica” en cuanto a perfiles de índice de refracción (*Figura 3.9.b*). Tales perfiles son especialmente comunes para guías de onda implantando iones pesados, y son también posibles en muestras implantadas con iones ligeros.

Recientemente, algunos investigadores han encontrado que los cristales cúbicos (Nd:YAG, Nd:GGG) irradiados con iones pesados “rápidos” tienen estructuras de guiado con un pozo enterrado de índice de refracción positivo (*Figura 3.9.c*), el cual es formado por el daño electrónico^{33,39}. El máximo incremento de índice está enterrado en alguna posición dentro del material, mientras que el índice en la superficie mantiene el mismo valor que en el volumen normal (“bulk”) de la muestra.

Para guías realizadas en volumen en cristales ópticos producidas por escritura con haz de protones (PBW) focalizado, los comportamientos en los cambios de índice son diferentes para unas determinadas dosis de irradiación⁴⁰ (*Artículo 4* de la *Sección V* esta Tesis).

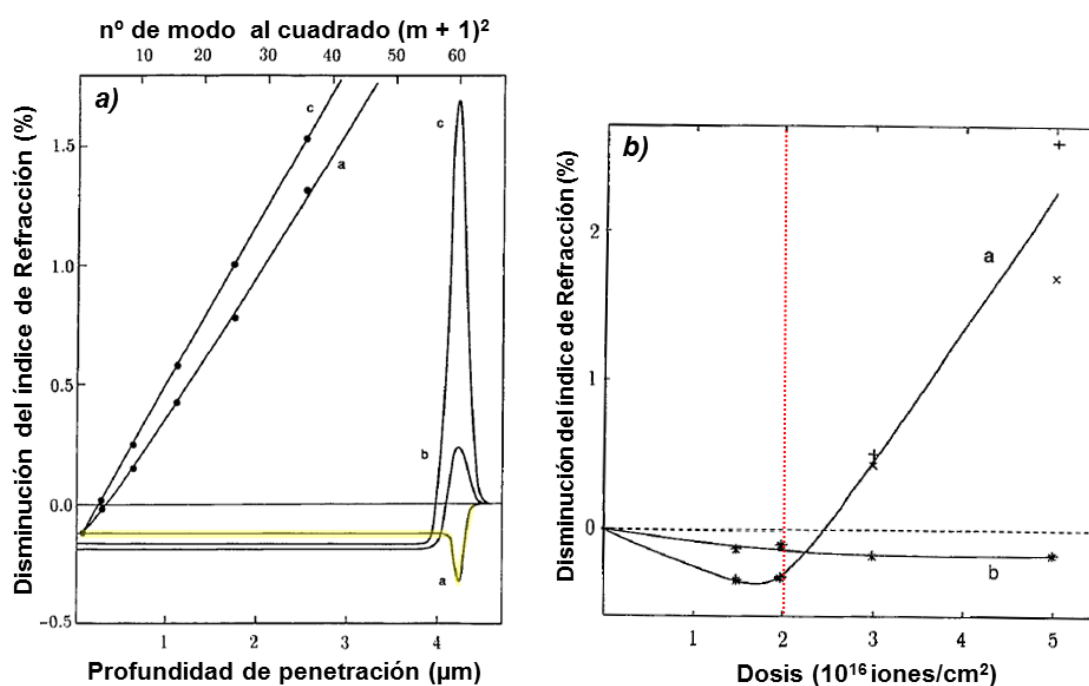


Figura 3.11⁴¹ **a)** Perfiles de índice de refracción creados por una implantación a 300 K de iones He+ con una energía de 2.0 MeV a una dosis de (a) 1,5 (b) 3.0 y (c) 5.0×10^{16} iones/cm², medido a 488 nm. El daño nuclear puede provocar para la dosis más baja (sombreada en amarillo) un incremento de índice de $\sim 0.3\%$. Los modos experimentales (●) son incluidos para los casos de dosis baja y alta, mostrando una pendiente más pronunciada para la dosis por encima del umbral. **b)** Dependencia con la dosis de los cambios de índice en las dos regiones de daño (a) nuclear y (b) electrónico, para los iones a 2. MeV de He+ implantados a 300 K, medidos a 488nm (×) y a 633 nm (+). La línea roja discontinua señala una dosis igual a la usada para fabricar las guías por PBW, objeto de estudio en el *Artículo 4* de la *Sección V* de la presente Tesis.

En los casos de bajas dosis ($\leq 2,5 \times 10^{16}$ iones/cm² en el caso del Nd:YAG, a tenor de los trabajos en implantación iónica publicados⁴¹), la técnica de PBW genera una zona de índice incrementado (pozo invertido) dentro de los materiales al final de la trayectoria de los iones, como puede verse en la *Figura 3.9.d*, y en concreto para el caso del YAG, en la *Figura 3.11 a*. En concreto, el comportamiento del perfil de índice en YAG para

dosis bajas en el caso de la implantación de iones de He^+ con energía de 2.0 MeV, mostrado en la Figura 3.11, nos será muy útil a la hora de interpretar posteriormente los datos incluidos en el *Artículo 4* de la *Sección V* de la presente Tesis.

En el caso PBW, debido a que el daño electrónico de los iones ligeros al final del rango de penetración del ión es despreciable, las colisiones nucleares constituyen el mecanismo dominante. Tal perfil es muy atractivo para aplicaciones prácticas porque ofrece confinamiento simétrico del campo electromagnético de la luz en la propagación del haz.

H) Escritura con Haz de Protones (PBW). Ventajas específicas.

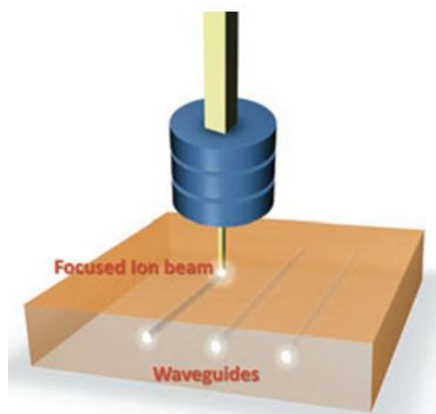


Figura 3.11. Vista general esquemática del proceso de fabricación de guías de onda bajo la superficie de la muestra por procedimiento FIB

El uso de haces focalizados de iones con diámetros entre 100nm y unos pocos micras supone una técnica única para la escritura directa de componentes fotónicos micrométricos y sub-micrométricos⁴². La técnica en cuya descripción nos centramos ahora, el *Proton Beam Writing* como tal, no deja de ser un medio de implantación iónica de iones ligeros (H^+) de alta energía, en el que las partículas-proyectil son especialmente bien enfocadas sobre el material en un spot muy pequeño, de decenas de nanómetros de diámetro.

Para la fabricación de guías de onda los tipos de ión y energías a emplear deben ser seleccionados para alcanzar los criterios de una estructura de guiado. En principio tanto iones ligeros como pesados podrían usarse para escribir guías de onda en materiales, proporcionándoles la energía adecuada. Puede estimarse que para iones ligeros, las energías han de ser de 500 keV hasta algunos MeV, y para iones pesados las energías deberían ser al menos de unos pocos MeV. En la práctica sólo la escritura con haz de

protones (PBW) focalizada a energías de 500 keV a 3 MeV ha sido utilizada para escribir guías de onda en sustratos de interés óptico^{40,43-47}. Difiere esta técnica de la implantación protónica normal en que los protones focalizados generan zonas de índice de refracción positivos al final del rango de penetración del ión, (es decir en la “región barrera” de la implantación de iones H normal), en virtud del uso de dosis moderadas ($\leq 10^{16}$ iones/cm²).

Al ser focalizados los haces de protones con diámetros de unos pocos micras, los canales de guías de onda pueden ser producidos a una profundidad controlada dentro de la muestra de sustrato. La penetración de los haces de protones puede ser bien definida y variada cambiando la energía de los protones. Esto abre un interesante camino para la escritura de estructuras de guiado 3D usando haces de protones a diversas energías⁴². Es más, usando sistemas computerizados de monitorización se pueden producir componentes fotónicos complejos tales como divisores de haz, amplificadores etc^{45,46}. La velocidad de procesamiento de material de la que se tiene noticia (en concreto en el YAG) es del orden de mm/s⁴⁷.

La trayectoria de un protón con una energía de MeV depende básicamente de la interacción con electrones de los átomos y con los núcleos del material. Como ya se ha mencionado, durante la mayor parte de su camino la probabilidad de que el protón interactúe con un electrón es varios órdenes de magnitud mayor que de que lo haga con un núcleo y, como primera aproximación, las colisiones nucleares tienen poco efecto en las trayectorias. A causa de la gran diferencia de masa entre protones y los electrones del material ($m_p/m_e \approx 1800$) las colisiones de protones con electrones no se traducen en desviaciones significativas en la trayectoria de un protón con respecto a su camino en línea recta. Más aún, debido a la diferencia de momentos involucrados, la transferencia de energía en cada colisión protón/electrón es pequeña y, consecuentemente, miles de colisiones tienen lugar antes de que el protón sea detenido. La característica primaria de esos protones de alta energía (e.g. 500 keV – 3 MeV) es, por lo tanto la de penetrar profundamente en el material con un cambio mínimo producido en la superficie de dicha muestra. Además, los efectos de difracción no representan un problema (la longitud de onda de un protón de 100 keV es alrededor de 10^{-4} nm).

La interacción entre un haz de protones y la materia puede resumirse de la siguiente manera.

- (i) El haz de protones viaja en línea recta aparte de un cierto ensanchamiento al final de su camino (donde las colisiones nucleares se vuelven más relevantes). Esto constituye una ventaja considerable sobre la escritura con haces de electrones a la hora de fabricar estructuras tridimensionales de alto

aspect ratio, ya que un haz de electrones muy focalizado se abre, esparciéndose rápidamente al entrar en un material.

- (ii) La exposición del material al haz de protones es relativamente constante (aparte de un incremento de diez veces al final del camino de entrada del protón). Esta característica ofrece una ventaja sobre las litografías de Ultravioleta extremo o de Rayos X, las cuales muestran una reducción exponencial en la dosis con la profundidad, debido a los procesos de absorción óptica.
- (iii) La profundidad de penetración del haz de protones está bien definida y puede ser variada cambiando la energía de dicho haz. Esta es una característica especialmente singular de la técnica que permite, por ejemplo, formar estructuras multinivel en una lámina de material.
- (iv) Realizar litografía con protones también ofrece una virtual ausencia de electrones secundarios de alta energía que de otra forma podrían aumentar la no querida exposición del material (efectos de proximidad). En la escritura por haz de electrones, por ejemplo, una pequeña pero significativa fracción de electrones secundarios son generados, con energías que pueden contribuir al efecto de proximidad en el rango de la micra. Las trayectorias de los protones y los perfiles de pérdida de energía pueden ser simulados con precisión usando cálculos de Monte Carlo. Analizando los así obtenidos perfiles de distribución de energía, la trayectoria del haz de protones sobre las primeras 2 micras de penetración dentro del material está esencialmente contenida dentro de un diámetro de 10 nm, una mejora de varios órdenes de magnitud comparado con el uso de electrones.

Los protones tienen una cualidad añadida que no es aplicable a la escritura con haz de electrones (con la que venimos comparando la técnica de micro-estructuración a la que sus limitaciones restringen al modificado en superficie, o a muy poca profundidad, de los materiales). Los protones energéticos pueden inducir desplazamientos atómicos en materiales cristalinos, lo que a su vez puede alterar las propiedades eléctricas locales. Por ejemplo, a medida que un protón de 2 MeV penetra en Silicio, va perdiendo energía y eventualmente se detiene aproximadamente a 48 μm bajo la superficie. Se crean vacantes de Si a lo largo del camino del protón, con la mayor parte del daño producido al final del recorrido. De acuerdo a los cálculos con software *SRIM*⁴⁸, una dosis de $5 * 10^{15}$ protones/cm² a una energía de 2 MeV introducirá una concentración de defectos de aproximadamente 10^{19} vacantes/cm³ cerca de la superficie, incrementándose

bruscamente hasta a un máximo de 10^{20} vacantes/cm³ en la zona donde finalmente se detiene el protón.

En las *Figuras 3.10* y *3.11* puede comprobarse la configuración experimental utilizada, el proceso de forma esquemática y la apariencia externa de las guías fabricadas por PBW.

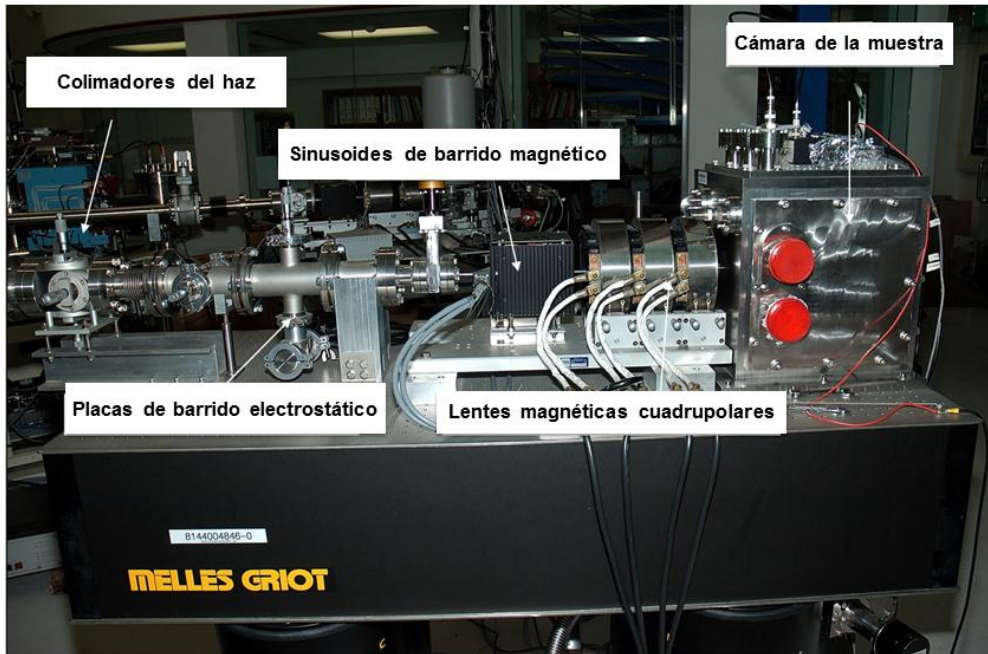


Figura 3.12. Foto del sistema experimental en el que se fabrican las guías de onda en Nd:YAG estudiadas en los Artículos 4 y 5 de la presente Tesis. (Cortesía del Prof. Andrew A. bettiol, NUS, Singapur).

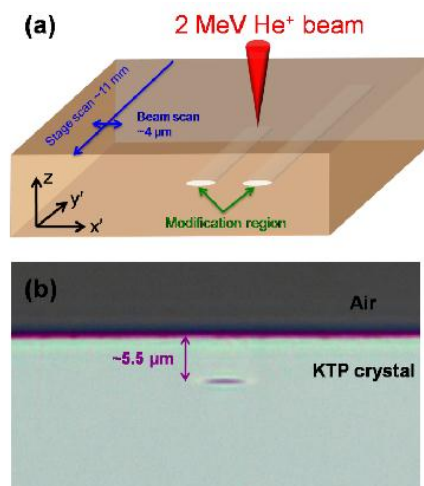


Figura 3.13. (a) Esquema genérico de la escritura de guías de onda enterradas en un material, por el procedimiento PBW. Nótese que hay un doble movimiento del haz de protones durante la escritura: uno en *eje x'* definiendo el tamaño transversal de la guía (“beam scan”), y otro en *y* definiendo su longitud a lo largo de la muestra (el etiquetado como “stage scan”) (b) Foto realizada con microscopio de la profundidad y aspecto de una guía realizada por PBW en el cristal no lineal KTP²⁴.

REFERENCIAS de la Sección III

- 1 H. S. Djie, B. S. Ooi, and V. Aimez, *Applied Physics Letters* **87** (26) (2005).
- 2 M. Fujinami, T. Miyagoe, T. Sawada, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Akahane, *Physical*
Review B **68** (16) (2003).
- 3 Feng Chen, Xue-Lin Wang, and Ke-Ming Wang, *Optical Materials* **29** (11), 1523
(2007).
- 4 P.J. Chandler P.D. Townsend, L. Zhang *Optical Effects of Ion Implantation*.
(Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- 5 D. Kip, B. Kemper, I. Nee, R. Pankrath, and P. Moretti, *Applied Physics B-Lasers and*
Optics **65** (4-5), 511 (1997).
- 6 G. V. Vazquez, J. Rickards, G. Lifante, M. Domench, and E. Cantelar, *Optics Express*
11 (11), 1291 (2003).
- 7 P.D. Townsend, in *Institute of Physics Conference* (Taylor and Francis, 1976), Vol. 28,
p. 104.
- 8 G. M. Davis, L. Zhang, P. J. Chandler, and P. D. Townsend, *Journal of Applied*
Physics **79** (6), 2863 (1996).
- 9 F. Chen, H. Hu, X. L. Wang, F. Lu, and K. M. Wang, *Journal of Applied Physics* **98**
(4) (2005).
- 10 S. P. Pogossian and H. Le Gall, *Journal of Applied Physics* **93** (5), 2337 (2003).
- 11 P. J. Chandler, S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, P. D. Townsend, A. C.
Tropper, and L. Zhang, *Electronics Letters* **25** (15), 985 (1989).
- 12 F. Chen, H. Hu, K. M. Wang, Z. X. Cheng, H. C. Chen, Q. M. Lu, and D. Y. Shen,
Applied Surface Science **181** (1-2), 145 (2001).
- 13 J. Gazecki, J. M. Kubica, M. Zamora, G. K. Reeves, C. M. Johnson, and M. C.
Ridgway, *Thin Solid Films* **340** (1-2), 233 (1999).
- 14 Y. Jiang, K. M. Wang, X. L. Wang, C. L. Jia, L. Wang, Y. Jiao, Q. M. Lu, H. J. Ma, R.
Nie, and D. Y. Shen, *Applied Physics Letters* **88** (1) (2006).
- 15 G. Kakarantzas, P. D. Townsend, and J. Wang, *Electronics Letters* **29** (5), 489 (1993).
- 16 Y. Q. Fu and B. K. A. Ngoi, *Optical Engineering* **44** (12) (2005).
- 17 W. Jarupoonphol, K. Murakami, K. Sakata, M. Takai, A. Hosono, and S. Okuda,
Journal of Vacuum Science & Technology B **21** (4), 1598 (2003).
- 18 C. Meier, D. Reuter, C. Riedesel, and A. D. Wieck, *Journal of Applied Physics* **93** (10),
6100 (2003).
- 19 E. Chason, S. T. Picraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. D. delaRubia, D.
J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer, J. Melngailis, and
A. F. Tasch, *Journal of Applied Physics* **81** (10), 6513 (1997).
- 20 M. I. Current, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and*
Films **14** (3), 1115 (1996).
- 21 Emanuele Rimini, *Ion Implantation: Basics to device fabrication*. (Springer; Kluwer
Academic, 1994).
- 22 F. Chen, *Journal of Applied Physics* **106** (8) (2009).
- 23 J. Linhard, *Proceedings of the Royal Society of London. Series , Mathematical and*
Physical Sciences **311** (1504), 11 (1969).
- 24 F. Chen, *Laser & Photonics Reviews* **6** (5), 622 (2012).
- 25 J.F.Ziegler, *Journal of Applied Physics* **85** (3) (1999).
- 26 Feng Chen, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **33** (3-4), 165
(2008).
- 27 T. Ruiz, A. Mendez, M. Carrascosa, J. Carnicero, A. Garcia-Cabanes, J. Olivares, F.
Agullo-Lopez, A. Garcia-Navarro, and G. Garcia, *Journal of Physics D-Applied*
Physics **40** (15), 4454 (2007).
- 28 J. Olivares, A. Garcia-Navarro, G. Garcia, A. Mendez, F. Agullo-Lopez, A. Garcia-
Cabanes, M. Carrascosa, and O. Caballero, *Optics Letters* **32** (17), 2587 (2007).

- 29 F. Agullo-Lopez, A. Mendez, G. Garcia, J. Olevares, and J. M. Cabrera, *Physical Review B* **74** (17) (2006).
- 30 J. Olivares, G. Garcia, A. Garcia-Navarro, F. Agullo-Lopez, O. Caballero, and A. Garcia-Cabanes, *Applied Physics Letters* **86** (18) (2005).
- 31 J. Olivares, A. Garcia-Navarro, A. Mendez, F. Agullo-Lopez, G. Garcia, A. Garcia-Cabanes, and M. Carrascosa, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **257**, 765 (2007).
- 32 F. Chen N. Dong, D. Jaque, A. Benayas, F. Qiu and T. Nurusawa, *Journal of Physics D:Appl. Phys.* **44**, 5 (2011).
- 33 N. Dong Y. Ren, F. Chen, A. Benayas, D. Jaque, F. Qiu and Tadashi Nausawa, *Optics Letters* **25** (19) (2010).
- 34 M. Levy, R. M. Osgood, R. Liu, L. E. Cross, G. S. Cargill, A. Kumar, and H. Bakhru, *Applied Physics Letters* **73** (16), 2293 (1998).
- 35 Y. C. Yu, C. H. Chen, H. Niu, J. Y. Hsu, and T. N. Yang, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **256** (1), 558 (2007).
- 36 G. L. Destefanis, J. P. Gailliard, E. L. Ligeon, S. Valette, B. W. Farmery, P. D. Townsend, and A. Perez, *Journal of Applied Physics* **50** (12), 7898 (1979).
- 37 D. T. Y. Wei, W. W. Lee, and L. R. Bloom, *Applied Physics Letters* **25** (6), 329 (1974).
- 38 K. Wenzlik, J. Heibei, and E. Voges, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **61** (2), K207 (1980).
- 39 Y. Y. Ren, Y. C. Jia, F. Chen, Q. M. Lu, S. Akhmadaliev, and S. Q. Zhou, *Optics Express* **19** (13), 12490 (2011).
- 40 S. Lagomarsino, P. Olivero, F. Bosia, M. Vannoni, S. Calusi, L. Giuntini, and M. Massi, *Physical Review Letters* **105** (23) (2010).
- 41 L. Zhang, P. J. Chandler, P. D. Townsend, S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, and A. C. Tropper, *Journal of Applied Physics* **69** (6), 3440 (1991).
- 42 F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettiol, and J. A. van Kan, *Mater. Today* **10** (6), 20 (2007).
- 43 E. J. Teo, A. A. Bettiol, P. Yang, M. B. H. Breese, B. Q. Xiong, G. Z. Mashanovich, W. R. Headley, and G. T. Reed, *Optics Letters* **34** (5), 659 (2009).
- 44 E. J. Teo, A. A. Bettiol, M. B. H. Breese, P. Yang, G. Z. Mashanovich, W. R. Headley, G. T. Reed, and D. J. Blackwood, *Optics Express* **16** (2), 573 (2008).
- 45 K. Liu, E. Y. B. Pun, T. C. Sum, A. A. Bettiol, J. A. van Kan, and F. Watt, *Applied Physics Letters* **84** (5), 684 (2004).
- 46 A. A. Bettiol, S. V. Rao, E. J. Teo, J. A. van Kan, and F. Watt, *Applied Physics Letters* **88** (17) (2006).
- 47 A. Benayas, D. Jaque, Y. Yao, F. Chen, A. A. Bettiol, A. Rodenas, and A. K. Kar, *Optics Letters* **35** (23), 3898 (2010).
- 48 <http://www.srim.org/>.

SECCIÓN IV

***Micro-luminiscencia para estudio
de
modificaciones estructurales***

Resumen

En la presente sección se describe el análisis de parámetros de luminiscencia que sirve para obtener información sobre los cambios micro-estructurales originados al crear una guía de onda enterrada en el material.

Se muestra como es posible, a partir de Imágenes 2D de Fluorescencia de una línea de emisión bien concreta del Nd:YAG, obtener información sobre la intensidad y distribución espacial de los cambios inducidos en la red de YAG. Así mismo, se discuten los mecanismos físicos subyacentes y su relación con la espectroscopía.

Aunque el relato se vertebra sobre cambios originados por DLW, las conclusiones obtenidas sobre la relación entre detección espectroscópica y los consiguientes cambios estructurales, son aplicables a otras técnicas de micro-estructuración.

Esta Sección se divide en los siguientes Apartados:

- A) Introducción.
- B) Estudios con Micro-Luminiscencia.
- C) Evidencias adicionales a partir de medidas Raman.
Conclusiones micro-estructurales.
- D) Mecanismos de cambio del índice de refracción.
- E) Determinación de la distribución espacial del cambio total de índice de refracción.
- F) Aplicabilidad de las interpretaciones realizadas.

A) *Introducción*

Una característica general de todos los tipos de modificaciones permanentes en medios cristalinos irradiados con láser de femtosegundos de alta energía es la aparición de un núcleo fuerte y permanentemente dañado^a (incluso con pequeñas zonas amorfizadas) dentro de la región modificada¹. La conversión a amorfo de un medio cristalino generalmente implica una disminución en el valor del índice de refracción la cual viene gobernada por un cambio en la polarizabilidad electrónica debido a la modificación de los enlaces ion-ion². Mientras que tal cambio de fase (de *cristalina* a *amorfa*) implica una clara reducción del índice de refracción, no es fácil el evaluar donde hay una fase amorfa en las regiones del volumen micro-fabricado a menos que se usen métodos destructivos. Adicionalmente, también suelen crearse modificaciones micro-estructurales permanentes –que involucran diferentes grados de modificación de la red en los alrededores de la región central más dañada. En las guías de onda basadas en doble filamento escrito con láser de femtosegundos, se cuenta con que aparezcan tanto volúmenes microscópicos en el núcleo central de material amorfo (altas densidades locales de daño irreversible) como “alrededores modificados” de los que no se cuenta a priori con información sobre su extensión, naturaleza y efectos en el índice de refracción.

En esta Sección vamos a afrontar dicha cuestión explicando como nuestra metodología basada en experimentos de micro-espectroscopía es usada para caracterizar las estructuras que, fabricadas por DLW, se estudian y describen en los *Artículos 1 a 3* de esta Tesis. Todo lo expuesto en cuanto a las modificaciones micro-estructurales, -detectadas a través del análisis de las variaciones medidas en la señal espectroscópica-, así como el efecto de tales modificaciones de la red de YAG en las incrementos/disminuciones del índice de refracción y su distribución espacial, van a poder ser subsiguientemente aplicadas, sin apenas variación conceptual, a un estudio idéntico en micro-estructuras fotónicas fabricadas por *Escritura con Haz de Protones* (PBW), como se describe en las *Artículos 4 y 5* de la presente Sección.

El método aquí expuesto, basado en el estudio micro-espectroscópico de los cambios inducidos por la irradiación con un láser de femtosegundos, difiere de otros estudios previos, que usan técnicas de alta resolución muy sensibles a la fase en que se encuentre el material, (tales como la microscopía de Transmisión de electrones (TEM)¹ o métodos de ataque químico combinado con AFM³), en que puede analizar tridimensionalmente

^a Debe tenerse en cuenta que en esta Sección, en la medida que nos refiramos a “daño” inducido en la red, lo hacemos en un sentido más restrictivo y específico que en la Sección III, y es aquí sinónimo de una *modificación intensa de la red* (es decir, rotura de enlaces y/o acumulación de alto n° de defectos en un volumen dado).

las propiedades espectroscópicas del material más intensamente modificado, con la única limitación en lo referente a la resolución espacial impuesta por el tamaño del spot de excitación^b. Como será mostrado a continuación, además, este método suministra información no sólo sobre la naturaleza y extensión del núcleo dañado sino también sobre las modificaciones micro-estructurales inducidas en sus alrededores.

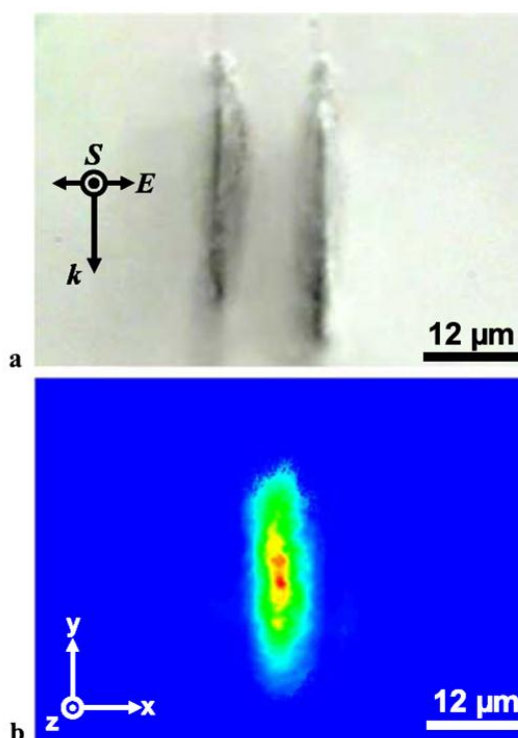


Figura 4.1. Micro-fotografía⁴ óptica de transmisión en el plano x - y de la guía de onda de doble filamento en Nd:cYAG que se presenta como caso de estudio en esta Sección, donde k es la dirección de propagación del láser de escritura, E el vector de campo eléctrico del haz láser de femtosegundos linealmente polarizado, y S la dirección de traslación de escritura. B. distribución de la intensidad en campo cercano del modo fundamental a 632.8 nm, obtenido por acoplamiento de haz en un extremo de la guía de onda, a lo largo de la dirección z .

La presente sección está dedicada a: una combinación de experimentos de micro-luminiscencia (μ -PL), Apartado **B**), y de μ -Raman, Apartado **C**), nos permite estudiar la naturaleza y extensión espacial de las modificaciones micro-estructurales causadas por la escritura de fs. Una vez que se han identificado y localizado espacialmente las distintas modificaciones micro-estructurales, en el Apartado **D**) se examina la correspondencia entre las modificaciones inducidas por el láser de fs y los cambios en el índice de refracción que son responsables del guiado de luz. Finalmente, en el Apartado **E**) se reconstruye a modo de ejemplo el mapa de índice de refracción asociado a la guía

^b A modo de ejemplo, el tamaño de spot láser de excitación, empleado en toma de Imágenes de Fluorescencia en la presente Tesis se estima $\leq 1 \mu\text{m}$. Véase también el Anexo de la Sección V de esta Tesis, en cuanto a discusión de la Resolución Lateral.

de onda creada en Nd:cYAG por doble filamento, por medio de simulaciones de *Propagación de Haz* y cálculos iterativos.

La estructura a la que nos estaremos refiriendo en los sucesivos apartados, y que hemos escogido como ejemplo-guía ilustrativo en esta Sección, puede verse en la microfotografía de la *Figura 4.1(a)*, que muestra una guía de onda formada entre dos filamentos, con una separación entre ellos de 12 micras, pudiendo observarse el modo guiado -procedente de acoplar luz de un láser de He-Ne en uno de los extremos de guía de onda- en la *Figura 4.1-(b)*. La longitud de los filamentos escritos es de 29 μm , siendo la distancia de Rayleigh de nuestro sistema óptico no mayor de 15 μm . Dicha guía de onda fue fabricada usando luz láser linealmente polarizada a una longitud de onda de 796 nm, con una energía de 0.8 μJ por pulso, siendo los pulsos de 120 fs duración, y con una frecuencia de repetición de 1kHz. El haz se enfocó a 500 μm bajo la superficie de la muestra usando un objetivo de microscopio 10x (NA = 0.3) y la muestra se desplazó bajo el haz láser a una velocidad de 50 $\mu\text{m/s}^c$.

Las técnicas experimentales y metodologías de cálculo y simulación que nos han servido en esta Sección para confirmar, validar y ayudar en la interpretación de los datos procedentes de medidas de $\mu\text{-PL}$ (tales como SNOM, cálculos y simulaciones BP, y $\mu\text{-Raman}$), no son, en general, usadas en los *Artículos* incluidos en la Sección V titulada *Experimental, Discusión y Resultados*, que se presentan como núcleo principal de esta Tesis. Las describimos aquí por el importante papel que han jugado a la hora de confirmarnos a priori y de forma general la validez de las modificaciones micro-estructurales deducidas de los datos $\mu\text{-PL}$, así como corroborar la veracidad de los mapas de cambios en el índice construidos sobre las zonas irradiadas con láser de fs para la obtención de guías de onda. El conjunto de experimentos, por tanto, certifica las premisas que luego son discrecionalmente empleadas en la Sección V (*Experimental, Discusión y Resultados*) de la presente Tesis, en la parte que versa sobre la caracterización de micro-estructuras fotónicas fabricadas por DLW y PBW.

B) Estudios de Micro-Luminiscencia

Introducción: línea espectroscópica de emisión del Nd:YAG elegida

Los cambios micro-estructurales en la red que son inducidos durante la escritura de la guía de onda con láser de fs son investigados monitorizando las propiedades de la luminiscencia de los iones Nd^{3+} , siendo así que estos han sido utilizados como sondas

^c Si bien damos aquí estos parámetros de fabricación de las guías que vamos a analizar a continuación como ejemplo explicativo, las conclusiones que se exponen son de carácter general para la técnica de DLW. Véase también *Apartado F)* de esta misma *Sección*.

ópticas. En particular centramos nuestra atención en los cambios espectrales inducidos en la línea de emisión ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ alrededor de 945 nm. Esta línea láser está espectralmente aislada de las otras transiciones sub-Stark ${}^4F_{3/2}(R_i) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_j)$ ^{5,6} como puede verse en la *Figura 4.2*.

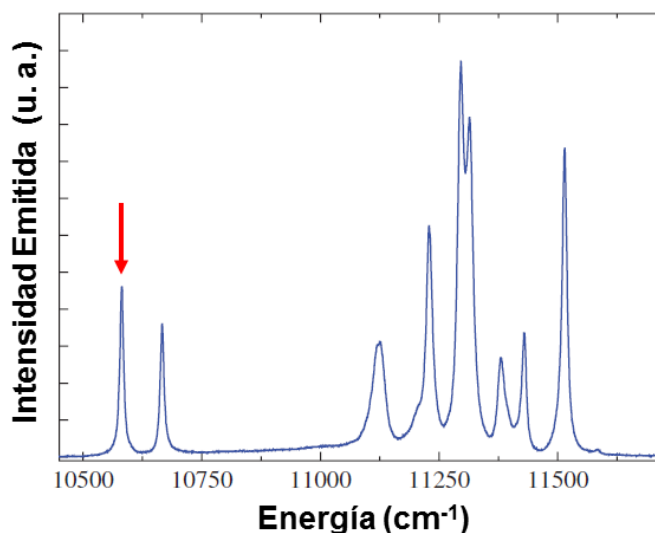


Figura 4.2. Espectro de luminiscencia⁴ del Nd:cYAG entre 10500 y 11600 cm^{-1} . La flecha roja indica la línea de luminiscencia ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ a 945 nm.

Además, esta línea de emisión es especialmente sensible a los cambios en la celda unidad del Nd:YAG y como se explicará con detalle más adelante dicha línea sufre un desplazamiento espectral especialmente intenso hacia energías menores bajo la aplicación al material de presión hidrostática.

Las más claras diferencias entre los espectros tomados de una zona modificada por el láser de fs. con respecto a otro de una zona del volumen normal -no modificada- de la muestra (*Figura 4.3.*) son básicamente tres:

- (i) una reducción en la intensidad de la fluorescencia, (ii) un ensanchamiento espectral (“broadening”) de la línea de emisión, y también (iii) un desplazamiento hacia menores energías (“red shift”) de la posición espectral del pico de la línea de emisión.

Por supuesto, existe una distribución espacial en la magnitud relativa de estos cambios, que serán especialmente intensos en el filamento (zona coincidente con volumen focal del láser de escritura) y van disminuyendo a medida que uno se aleja de dicha zona hacia otras en las que no ha habido interacción entre el haz láser y el material.

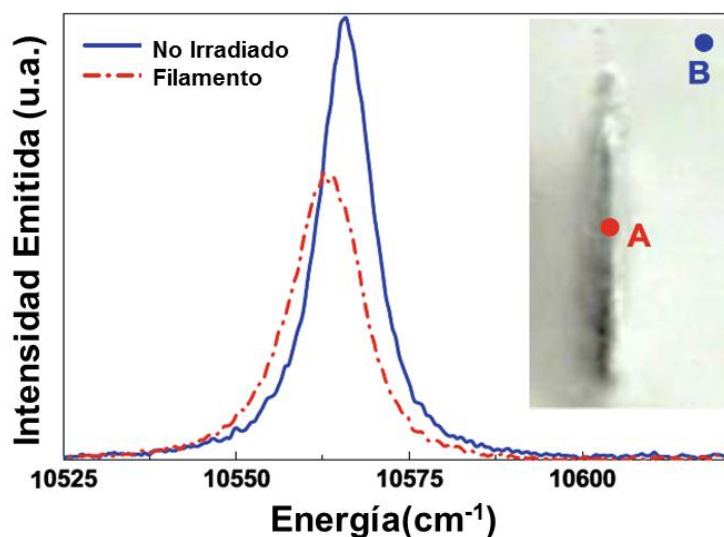


Figura 4.3. Espectros⁴ tomados mediante medidas de micro-luminiscencia correspondientes a la transición ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_3)$ de los iones Nd^{3+} , obtenidos tras excitar con luz láser a 488 nm en un filamento fabricado con láser de fs y en un punto bastante alejado de él, como se indica en la micro-fotografía insertada.

Identificación de cambios micro-estructurales según las variaciones espectroscópicas medidas.

Pasemos ahora a analizar con algo más de detalle las variaciones espectroscópicas observadas, entre las medidas realizadas en zonas del material modificados por láser fs, y otras en aquellas partes de la muestra que permanezcan sin cambios en el Nd:cYAG, así como a enunciar qué modificaciones estructurales delatan tales variaciones en la señal de luminiscencia:

La *reducción de la intensidad de la fluorescencia* generada en el volumen de los filamentos es una característica general de toda la banda ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Una reducción parecida en la intensidad se observa en todas las transiciones sub-Stark dentro de ese canal de desexcitación. Esta reducción generalizada en la intensidad de la fluorescencia sugiere la presencia de una alta densidad de defectos de red e imperfecciones los cuales actúan como *inhibidores de emisión* (conocidos en la literatura como “killers”) de la fluorescencia o aceptores radiativos⁷.

El *ensanchamiento de la línea de emisión* es otro efecto que afecta a todas líneas de emisión que constituyen la banda fluorescente ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Un ensanchamiento de las líneas de emisión sugiere la presencia de desorden de la red allí donde los filamentos están localizados, y, en menor grado, también en zonas anejas. Esto está de acuerdo con la presencia de defectos de red e imperfecciones que se deduce de la reducción en la intensidad de fluorescencia. El ensanchamiento local de las líneas de emisión del Nd:YAG como consecuencia de la modificación de la red de YAG no es un nuevo

fenómeno, y ha sido constatado también en guías de onda fabricadas por implantación iónica en Nd:YAG en las regiones de daño electrónico y nuclear⁸⁻¹⁰.

El *desplazamiento espectral (hacia el rojo, red-shift)* de la línea de emisión se atribuye, a primer orden de aproximación a un cambio en el splitting (separación en energías entre los subniveles que forman un estado) de los estados ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4I_{9/2}$ ^{7,11}. El análisis del espectro completo de micro-luminiscencia ${}^4F_{3/2}(R_i) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ nos permite también una estimación directa del desdoblamiento en energías (“splitting”) del estado metaestable ${}^4F_{3/2}$, que viene dado por la diferencia de energía entre las transiciones ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ y ${}^4F_{3/2}(R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$, terminadas ambas en el mismo sub-nivel del multiplete ${}^4I_{9/2}$. El valor de este splitting nos da una medida del campo cristalino dodecaédrico (D₂) alrededor de los iones Nd³⁺ el cual es sensible a la existencia de re-colocaciones iónicas en la red cúbica. El desdoblamiento en energías (“splitting”) de los sub-niveles correspondientes al estado ${}^4F_{3/2}$ muestra usualmente (zona no modificada del Nd:YAG, es decir bastante lejos de los filamentos) un valor de 84.4 cm⁻¹, y se incrementa hasta los 84.7 cm⁻¹ medido en los filamentos. Este incremento en el splitting del ${}^4F_{3/2}$ (véase *Figura 4.4.*) sugiere inequívocamente un incremento en el campo cristalino dodecaédrico (D₂) y así, a una reducción en las distancias inter-atómicas en la red del Nd:cYAG en los filamentos.

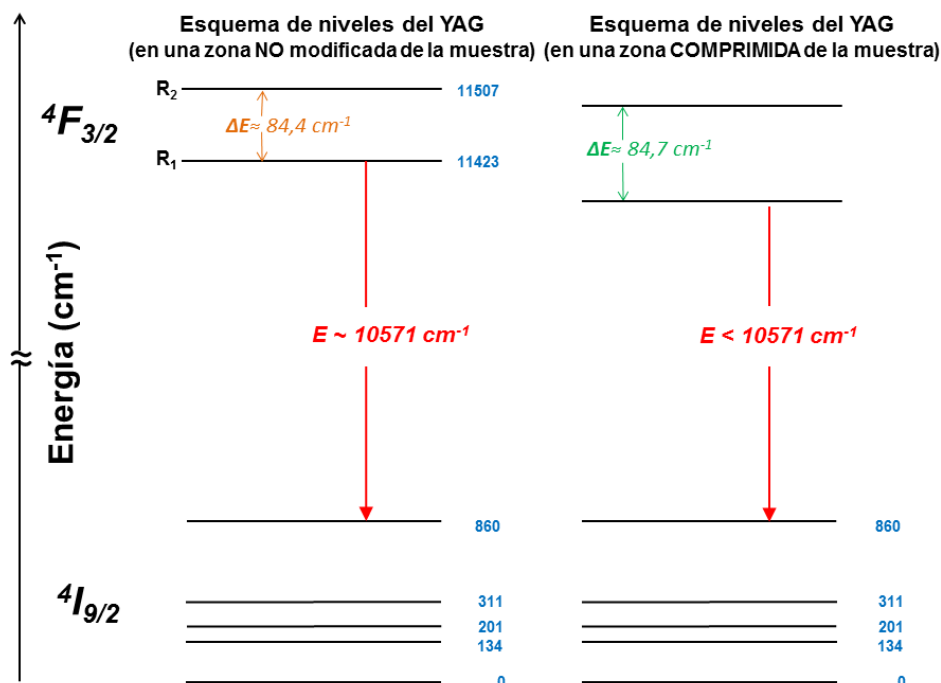


Figura 4.4 Esquema básico de los sub-niveles Stark pertenecientes a los multipletes implicados en la transición utilizada como sonda de los micro-cambios estructurales en la transición. Adviértase el distinto valor de la separación en energía de los dos sub-niveles pertenecientes a la misma multiplete (estado ${}^4F_{3/2}$).

Distribución espacial de los cambios estructurales detectados

Para obtener un completo conocimiento sobre la extensión espacial de los cambios observados en la luminiscencia del Nd^{3+} , y por tanto de la extensión espacial de los correspondientes cambios micro-estructurales (defectos, desorden y cambio en el volumen de la celda unidad), es necesario medir la distribución espacial de la *intensidad*, *ancho de banda*, y *desplazamiento espectral* de la línea de emisión ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$, en un zona lo bastante amplia como para cubrir los volúmenes de Nd:cYAG modificados, y no modificados. Como ejemplo de ello se puede ver una Imagen de Fluorescencia de los iones Nd^{3+} en la *Figura 4.5*, en representación bi y tridimensional en términos de los tres diferentes parámetros ya citados: el desplazamiento en energía, ancho de banda, e intensidad de la transición $R_1 \rightarrow Z_5$.

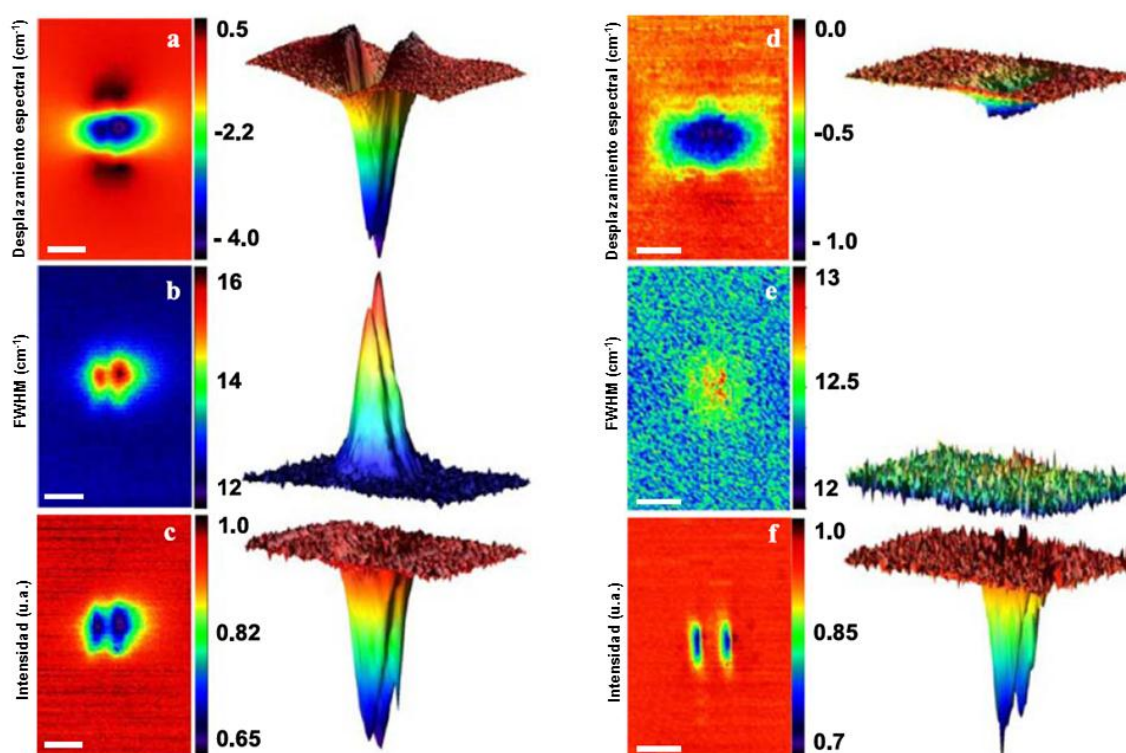


Figura 4.5 Dependencia espacial medida⁴ en la guía de onda tal y como quedó fabricada **a.** del desplazamiento en energías **b.** del FWHM y **c.** de la intensidad, de la línea de emisión de los iones Nd^{3+} correspondiente a la transición entre los niveles Stark ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$; **d.** **e** y **f** muestran las mismas características espectroscópicas que **a.** **b** y **c** respectivamente, medidas en la guía tras un proceso de “annealing” a 1400 °C de 1 h de duración. Las barras de escala son de 12 μm de largo. Los gráficos en 3D antes y después del proceso de annealing están dibujados con la misma escala para así facilitar la visualización y comparación.

A partir de la *Figura 4.5.columna izqda.*, resulta claro que el daño de red, mayoritariamente ubicado en los filamentos como se observa en las micro-fotos ópticas de transmisión, se evidencia en las imágenes de fluorescencia confocal en términos del

(a) FWHM (*Anchura total* de la línea de emisión *a mitad del máximo* de intensidad, en inglés) y (b) la *intensidad de las líneas* espectrales. A primer orden de aproximación, ello se interpreta como prueba del desorden de red y defectos inducidos, respectivamente. Además, existen zonas caracterizadas por (c) un *desplazamiento en energía* de la posición de la línea de emisión que aparece rodeando las zonas de defectos, lo cual puede relacionarse con el campo de tensiones inducido por el proceso de micro-estructuración producido.

Estos hallazgos mencionados son consistentes con trabajos previos por *Gorelik* y colaboradores (véase *Figura 4.6*), a partir del análisis de experimentos de TEM realizados en cortes en sección de cuarzo cristalino irradiado¹. Más aún, se encuentra que los desplazamientos hacia el rojo (menores energías) y azul (mayores energías) de las líneas emitidas coinciden espacialmente con la parte lateral y superior de los filamentos, y que se corresponden con stress compresivo y expansivo, respectivamente. Se tienen referencias de similares fluctuaciones recíprocas de densidad alrededor de los filamentos, medidas en vidrio de Óxido de Silicio¹² y en cristal de Niobato de Litio¹³.

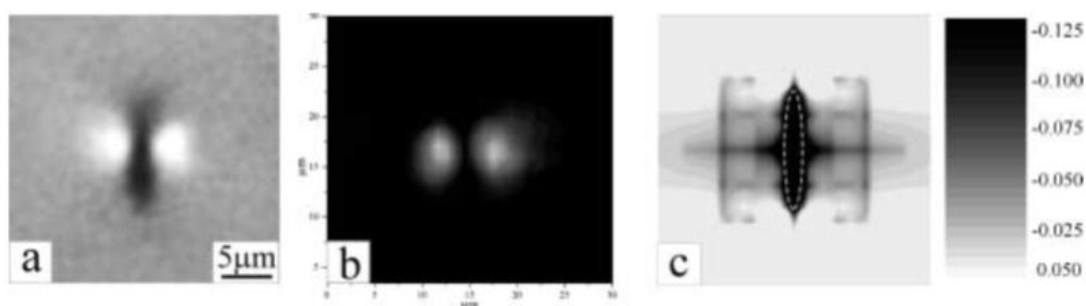


Figura 4.6 Líneas de daño¹ escritas con pulsos de 120 fs a una frecuencia de 1 kHz, con una energía por pulso de 14 μJ en un cristal de cuarzo.: *a*) Imagen óptica obtenida con microscopio de contraste de polarización (cara de salida) de las modificaciones *b*) Distribución de campo cercano de luz de 514 nm guiado por la estructura *c*) Distribución de la presión hidrostática en una matriz de cuarzo después de haber sido expuesta aun único pulso, de acuerdo con cálculos por el método de elementos finitos, siendo el convenio de signos que una “presión negativa” indica una reducción del volumen de la matriz (el elipsoide irradiado está marcado con línea blanca discontinua, y dentro de él las soluciones no se consideran válidas).

Resistencia térmica de los cambios estructurales inducidos por la fabricación de la guía de onda

Para un entendimiento más profundo de la naturaleza de las diferentes modificaciones, en general se usa también la comprobación y estudio de la resistencia térmica de las modificaciones producidas en el material. Se practican “annealings” (calentamientos) en un amplio rango de temperaturas, por ejemplo entre 100 °C y 1400 °C con duraciones temporales de 1 h cada uno.

Sin detenernos aquí en un estudio pormenorizado de la resistencia térmica de las estructuras fabricadas por láser de femtosegundos –que es desarrollado en el *Artículo I* de la *Sección V* de esta Tesis- baste decir que el guiado de onda es observado incluso después de haber sometido la muestra a temperaturas de 1400 °C. Después de haber sido expuesta a esta temperatura (máxima) los estudios espectroscópicos realizados en Nd:cYAG muestran que el máximo desplazamiento espectral inducido (en cualquier caso siempre localizado entre los filamentos inscritos) se reduce de 4 a 1 cm⁻¹ por efecto del tratamiento térmico.

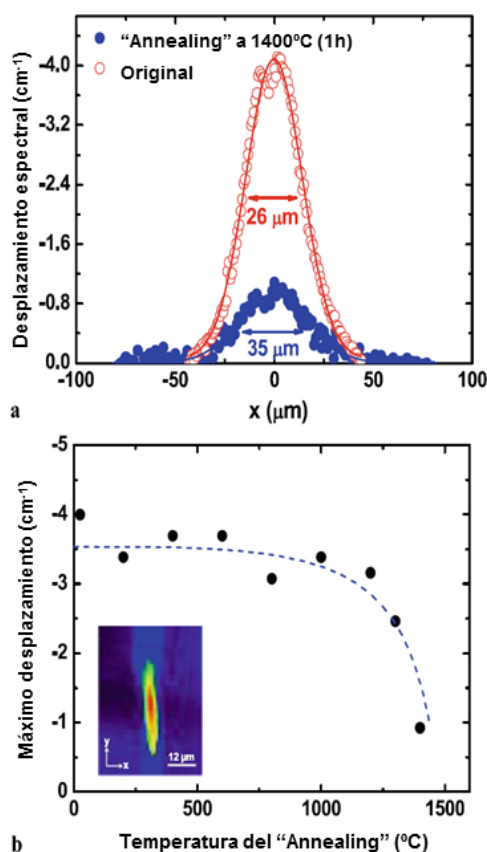


Figura 4.7. a. Desplazamiento espectral⁴ de la línea de emisión ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ de los iones Nd^{3+} obtenida a lo largo del barrido lineal representado por una línea discontinua en la Figura 4.8. Circunferencias rojas y círculos azules representan los datos obtenidos de la guía de onda, tal y como fue fabricada y tras realizar “annealing” (calentamiento controlado) a 1400 °C durante 1 h, respectivamente. **b.** Máximo desplazamiento espectral inducido en función de la temperatura del annealing. Los círculos representan datos experimentales y la línea discontinua es para guiar la vista de la evolución que presentan. La imagen insertada es modo guiado obtenido tras el annealing a 1400 °C.

Esta reducción del corrimiento espectral, se ve acompañada por un pequeño incremento de la extensión espacial (de 26 a 35 μm, como se puede ver en la *Figura 4.7.*), en la que se detectan tales desplazamientos espectrales, lo que sugiere una relajación de la red de Nd:cYAG térmicamente inducida (por efecto del annealing). Así, este comportamiento térmico sostiene la premisa previamente establecida de que el desplazamiento espectral

de la línea de emisión de Nd^{3+} proviene de cambios en el volumen de la celda unidad. A partir de los modos guiados que se obtienen tras someter a las guías de onda - a un calentamiento controlado de 1 h a 1400 °C, se observa que el tratamiento térmico no elimina la guía de onda pero produce un incremento en el ratio entre el tamaño del modo a lo largo de las direcciones x e y (ω_x e ω_y , respectivamente) desde el valor $\omega_y/\omega_x = 3$ según fue fabricada la guía, hasta $\omega_y/\omega_x = 5$.

Por otro lado, la fuerte reducción de la intensidad emitida desde los filamentos sigue estando centrada en su núcleo central tras realizar el procedimiento de annealing (*columna derecha* de la *Figura 4.5*). Esto confirma que el una alta proporción del daño causado en los filamentos tiene una naturaleza irreversible, lo cuál parece indicar la presencia de *optical breakdown*, que consiste en la rotura total de enlaces del sistema Nd:cYAG. Si se representa el perfil horizontal de la intensidad de luminiscencia proveniente de iones Nd^{3+} , antes y después de realizado el proceso de annealing, *Figura 4.8*, puede observarse que los defectos e imperfecciones de red creadas en las cercanías de los filamentos han sido térmicamente recombinados. Este hecho sugiere que los filamentos están principalmente constituidos por un zona amorfa central (un núcleo de daño irreversible), rodeado por una “capa corteza” caracterizada por una alta densidad de defectos (que se pueden recombinar térmicamente), e imperfecciones de red.

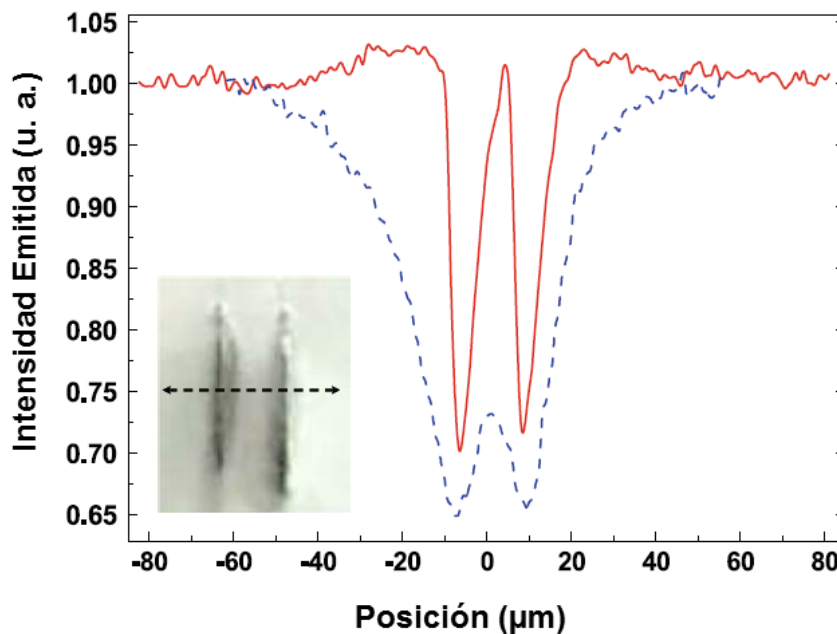


Figura 4.8. Perfil de la intensidad⁴ emitida por la transición ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ de los iones Nd^{3+} obtenida a lo largo del barrido lineal cruzando ambos filamentos, como se puede apreciar en la foto insertada. La línea intermitente (azul) y la línea continua (roja) corresponden a los datos obtenidos de la guía de onda tal y como quedó después de fabricada, y después del proceso de “annealing” a 1500 °C, respectivamente.

C) Evidencias adicionales a partir de medidas Raman. Conclusiones micro-estructurales.

Para conseguir un refuerzo suplementario sobre la morfología de las zonas especialmente modificadas por la irradiación con láseres de femtosegundos (es decir, los filamentos) presentamos ciertas evidencias obtenidas mediante espectroscopía Raman. La *Figura 4.9* muestra unos típicos espectros confocales Raman tomados dentro de la región modificada (filamento) y en otra zona bastante alejada de ella, en un punto no irradiado. La asignación de los modos Raman observados se realiza siguiendo el trabajo de *Papagelis* y colaboradores¹⁴. Como puede comprobarse, una característica general de los espectros Raman dentro de la región modificada es una reducción promedio en la intensidad de todos los modos Raman. Esto, en general, se puede asociar a fenómenos de creación de defectos ya que suelen llevar aparejada la rotura de enlaces. De hecho, ya existen investigaciones previas en las que se venía poniendo de manifiesto una reducción de la señal Raman aquellas áreas dañadas como consecuencia de un proceso de fabricación de guías de onda, en diversos sistemas cristalinos^{15,16}.

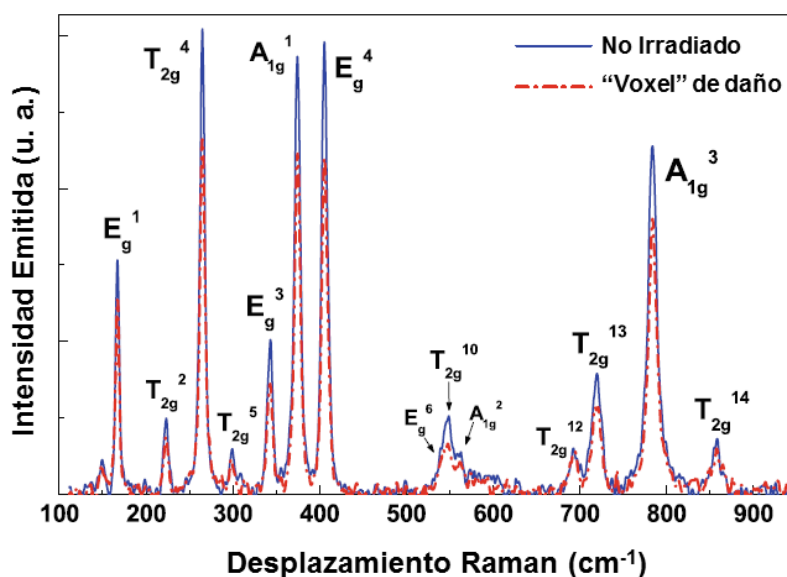


Figura 4.9. a. Espectros de micro-Raman⁴ confocal dentro de un filamento inducido por láser de fs (curvas etiquetadas como “voxel de daño”, en rojo) y lejos de allí, en un punto no irradiado (azul), como se indica en la *Figura 4.2*

La *Figura 4.10*. muestra la intensidad normalizada del modo fonónico A_{1g} ($\omega = 783 \text{ cm}^{-1}$) como fue obtenido a lo largo del barrido horizontal previamente mencionado (recuadro *Figura 4.8*.). Los datos corresponden a medidas realizadas antes de cualquier tratamiento térmico (es decir, la guía de onda tal y como fue fabricada).

A partir de la *Figura 4.10* podemos ver que la reducción en la intensidad (promediando) Raman está espacialmente localizada en el núcleo central de los filamentos. Este hecho

está en consonancia con las conclusiones extraídas de los experimentos de micro-luminiscencia (μ -PL), y sostiene la afirmación acerca de la presencia de un fuerte daño causado en el núcleo de los filamentos. Sin embargo, reseñamos aquí el hecho de esta parte central de los filamentos, caracterizado por un daño local irreversible, es bastante inhomogéneo. De hecho, lo que cabe esperar es que dichas zonas altamente dañadas estén constituidas por una secuencia de micro-explosiones, lo así llamados “voxels” de daño.

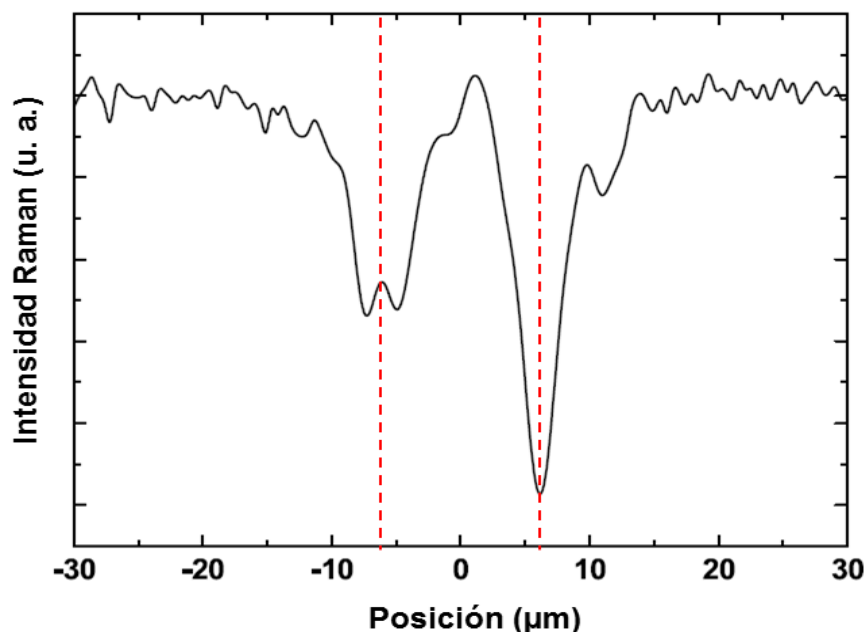


Figura 4.10. Perfil de intensidad Raman obtenido⁴ a lo largo de la dirección de barrido pintada en la foto insertada en la *Figura 4.8*. Las líneas rojas discontinuas marcan la posición del eje central de los filamentos, tal y como se localizan en la fotografía óptica de transmisión. Estos datos son los obtenidos de la guía tal y como queda fabricada (es decir, en ausencia de cualquier tratamiento térmico).

Se realiza un barrido microscópico de $0,1 \mu\text{m}$ de paso espacial a lo largo de uno de los “voxel” para tener datos espectroscópicos Raman sobre él. La *Figura 4.11.a* muestra una fotografía de alta resolución tomada con microscopio, y representada en falso color sobre la transmisión óptica con un objetivo de apertura numérica (NA) de 1.4, en la que se pueden apreciar múltiples focos de modificaciones presentes en el filamento debido a la dramática reducción en la transmitancia que presentan.

Las *Figuras 4.11.b* y *4.11.c* representan, respectivamente, el detalle ampliado de uno de los “voxel” de daño, y la correspondiente intensidad normalizada del modo fonónico A_{1g} a lo largo del recorrido del barrido microscópico del voxel (como indica la línea blanca punteada en la *Figura 4.11 b*). Podemos apreciar una clara reducción en la intensidad del modo fonónico coincidiendo con la reducción de intensidad observada en la transmisión óptica que indica la presencia de tal aglomeración de defectos de red

(*voxel*), con tamaño espacial FWHM en el eje y de ~ 470 nm limitado por la resolución de la medida). Siguiendo la senda marcada por trabajos previos en los cuales la reducción periódica de la señal Raman habían sido asociados con una densidad periódica de defectos de red auto-inducida por láser, en general venimos afirmando que la Figura 8 constituye una evidencia clara de la existencia de “voxels” de daño/defectos de red dentro del filamento inscrito en el material^{17,18}. El tamaño FWHM espacial en el eje y del *voxel* de daño (volumen sub-micrométrico amorfizado) mide alrededor de 470 nm, estando limitado este dato por la resolución instrumental.

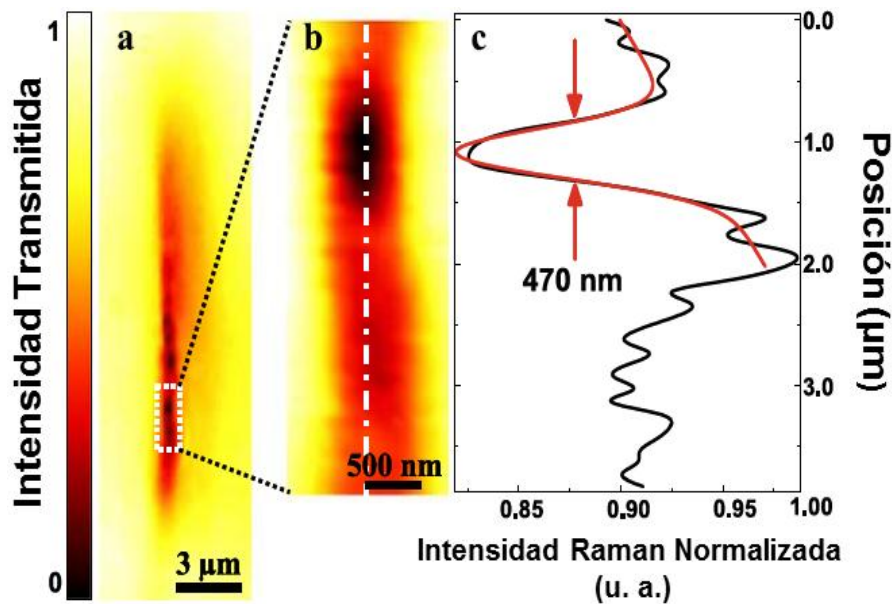


Figura 4.11. a. Micro-fotografía de alta resolución⁴ de la transmisión óptica medida en un filamento b. Detalle ampliado de a. mostrando un filamento individual inducido por láser de fs y la trayectoria del barrido Raman realizado a lo largo de él (línea blanca discontinua). c. Intensidad Raman normalizada a lo largo del barrido y el correspondiente ajuste Gaussiano en la localización del voxel (línea roja continua).

Conclusiones tras los estudios μ -PL y μ -Raman

En resumen, los experimentos de μ -PL y μ -Raman que se han venido describiendo, revelan que los pulsos láser de femtosegundos ha producido cuatro diferentes tipos de modificaciones en el sistema Nd:cYAG con localizaciones espaciales bien diferenciadas. Estas son:

- 1.- Daño irreversible causado a la red cristalina, situado macroscópicamente en el núcleo central de los filamentos. Constituido, como causa probable, por acumulación de volúmenes de plasma auto-enfocados, lo que finalmente induce una línea casi continua de voxels de daño, de contenido amorfo, de tamaño sub-micrométrico.

2.- Material cristalino comprimido con una alta densidad de imperfecciones de red y defectos térmicamente eliminables en la vecindad del núcleo de los filamentos.

3.- Material cristalino comprimido situado entre los filamentos y en los alrededores de ellos, que es térmicamente estable hasta los ~1000 °C.

4.- Una leve dilatación del material cristalino en los vértices inicial y final (sobre el eje y) del filamentos. Esta modificación se muestra estable hasta ~600 °C.

La presencia simultánea de daño de red y cambios en el volumen de la celda unidad en guías de onda escritas con láser de femtosegundos ya había sido propuesta, en el momento de desarrollar los estudios aquí descritos, como fenómeno acaecido en otros materiales transparentes como el LiNbO_3 ^{18,19}. De hecho, esta coexistencia de ambas reacciones del material ante la escritura con láser de femtosegundos ya había sido puesta de manifiesto experimentalmente por *Gorelik* y colaboradores¹.

D) Mecanismos de cambio del índice de refracción

Ecuación de Clausius-Mossotti

A continuación, se asumirá que cada uno de las modificaciones micro-estructurales en la red inducidas durante el proceso de fabricación láser de la guía de onda (daño en la red y cambio inducido por stress en el volumen de la celda unidad) lleva a una contribución independiente y específica al valor del índice de refracción del cristal. De acuerdo con la *relación de Clausius-Mossotti*^d, el índice de refracción de un sólido está determinado por la densidad de átomos constituyentes y por su correspondiente polarizabilidad²⁰.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \times \sum(N_i \times \alpha_i) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En esta ecuación, n es el índice de refracción, N_i es la densidad de átomos de clase i y α es la polarizabilidad electrónica de átomos de clase i . Este modelo, que es ampliamente asumido, predice que cualquier cambio en la densidad de un material impone necesariamente un cambio en el índice de refracción del que se puede conocer un valor

^d La ecuación original relaciona la constante dieléctrica con la polarizabilidad solamente para estructuras cristalinas en las que pueda obtenerse el *Campo Local de Lorentz*. Para la constante dieléctrica ϵ ($n \equiv$ índice de refracción; $n^2 = \epsilon$) a frecuencias ópticas, la contribución dominante es la *polarizabilidad electrónica*, a la que partir de ahora nos estaremos refiriendo con el término “polarizabilidad” o “polarizabilidad de los enlaces”

aproximado usando la *Ecuación 1*. Un cambio local en la densidad de la red causa dos efectos contrarios sobre el índice de refracción, que son descritos a continuación:

El cambio de índice directamente debido a la densidad $(\Delta n)_{dens}$, en caso de producirse una *dilatación/compresión* local de la red que ocasiona una *disminución/aumento* en la densidad de átomos (es decir, una *disminución* en N_i) viene dado por

$$(\Delta n)_{dens} = - \frac{(n^2-1) \times (n^2+2)}{2n} \times \frac{da}{a} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde da es el incremento en el parámetro de red y a es parámetro de red promedio. Así, la *disminución* en la densidad de átomos -inducida por el método de micro-estructuración del que se trate, por ejemplo DLW- debida a la *dilatación de la red* supondría una *disminución* del valor del índice de refracción en la zona; (y viceversa, una *compresión* de la red supondría una *aumento* local de densidad y por tanto un *incremento* de índice).

Pero al mismo tiempo, también:

Si se ha producido una *dilatación*, el consecuente *incremento* en los parámetros de red lleva a un *incremento* en las distancias interatómicas. Esto no sólo modifica la densidad de átomos, sino también su polarizabilidad. La polarizabilidad electrónica de cualquier átomo (o ión) en un ambiente cristalino depende de la distancia interatómica ya que ésta determina el perfil de la curva de potencial electrostático. En una aproximación a primer orden, el *cambio en el índice de refracción por influencia del cambio de densidad sobre la polarizabilidad*^e, $(\Delta n)_{pot}$, (puede ser escrito como:

$$(\Delta n)_{pot} = \frac{(n^2-1)}{n \times (n^2+2)} \times \frac{da}{a} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Por tanto, produciéndose una *dilatación* local en la red, existe un mecanismo que afecta al índice de refracción, en sentido cuantitativamente contrario al antes descrito, ya que tiende a *incrementar* el valor de n .

En general podemos saber cual de los dos mecanismos impone, en función de que observemos uno u otro cambio de índice ligado a la detección de zonas dilatadas o comprimidas. En general en los casos de DLW en YAG, la experiencia acumulada nos

^e Véase NOTA específica, final de esta Sección, sobre mecanismos que provoquen un cambio en la polarizabilidad

dice que la dilatación local de la red viene a producir una disminución del índice y la compresión un incremento del mismo.

Aquí, sin embargo, en el análisis de nuestro caso DLW, estamos asumiendo necesariamente que un cambio en el índice de refracción puede estar causado no sólo por una variación de densidad sino también por la presencia de un cierto grado de daño, incluyendo una posible amorfización en las zonas más intensamente dañadas (por amorfizado entendemos la existencia de micro volúmenes de material con alta densidad de daño no-reversible). Este hecho se debe a las diferencias inducidas por la presencia de daño en las contribuciones electrón-ión y electrón-campo a la polarizabilidad que modifican completamente el índice de refracción resultante, para un valor fijo de densidad^{7,20}. En esta introducción general sobre el análisis de los cambios inducidos por el láser de fs, se considera que para una densidad de red dada, (o sea, para un volumen de celda unidad de red) podemos encontrar diferentes valores del índice de refracción dependiendo del nivel de daño de la red cristalina. El mapa final de índice de refracción asociada a la guía tal y como queda fabricada estará entonces constituido por la superposición de estos dos cambios de red principales. Nos referimos, por tanto, al daño de red observado en los filamentos y al cambio en el volumen de la celda unidad, inducido por la tensión y localizado en el volumen alrededor de los filamentos. De acuerdo con este modelo básico, si llamamos $\Delta n_{vol}(x,y)$ a las modificaciones del índice de refracción en una posición (x, y) causadas por compresiones/dilataciones locales, y $\Delta n_{dam}(x,y)$ para las modificaciones de índice originadas por el daño de la red de cYAG, entonces el cambio neto de índice de refracción en la posición (x, y) , $\Delta n_{tot}(x,y)$ viene dado por

$$(\Delta n)_{tot}(x, y) = (\Delta n)_{dam}(x, y) + (\Delta n)_{vol}(x, y) \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Así, la construcción del mapa de índice de refracción neto requiere un cierto conocimiento de los mapas “individuales” de índice de refracción asociados a cada mecanismo. Para hacerlo así, en los siguientes párrafos describiremos como estos mapas individuales pueden reconstruirse a partir de la información de luminiscencia previamente obtenida.

(a) Contribución al índice de refracción de los cambios en el volumen de la celda unidad.

En este punto hemos de referirnos a una referencia fundamental, no sólo para ser citada en este punto del texto, sino que en general se ha venido utilizando para dar una interpretación física, e incluso una estimación cuantitativa sobre presión inducida, de los

datos espectroscópicos medidos a lo largo de la realización de la presente Tesis. En concreto es un valioso trabajo publicado por *Kobyakov* y colaboradores¹¹ que evalúan el desplazamiento espectral de las distintas líneas de emisión del sistema cristalino Nd:YAG -y entre ellas la que hemos venido usando como sensor de cambios micro-estructurales, es decir, ${}^4F_{3/2} (R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2} (Z_5)$ - bajo la aplicación de presión hidrostática (véase *Figura 4.12*). En particular, en el mencionado trabajo se encuentra para esta línea de emisión de nuestro interés un coeficiente de presión de $-0.75 \text{ cm}^{-1}/\text{kBar}$ ¹¹. El comportamiento similar que muestran tanto los cristales como las cerámicas de YAG hace razonable asumir para las cerámicas de YAG, a primer orden de aproximación, el mismo coeficiente de presión que fue previamente publicado para los cristales de Nd:YAG^{21,22}.

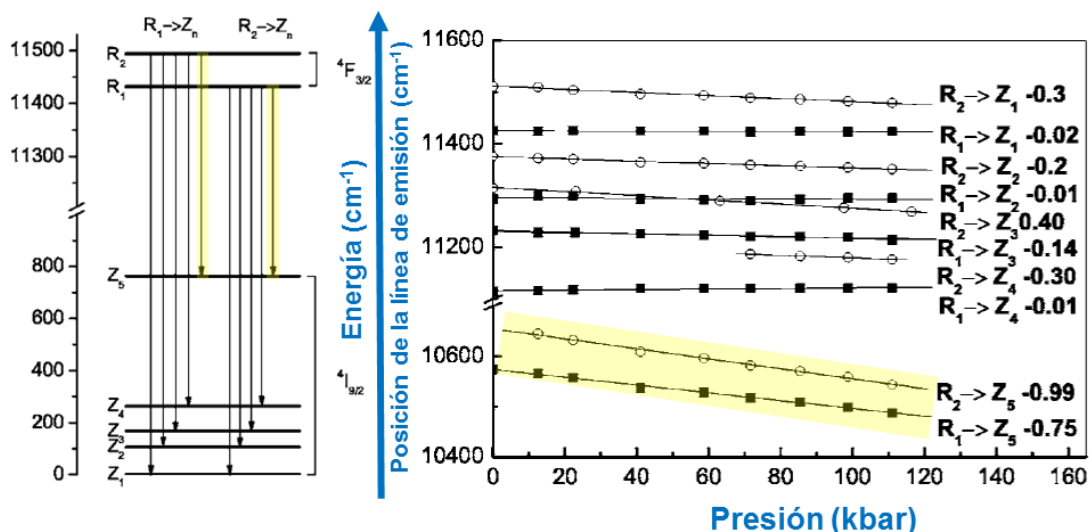


Figura 4.12¹¹. Izqda. Diagrama de energías a presión ambiente de los estados ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4I_{9/2}$ del cristal Nd³⁺:YAG, involucrados en las transiciones de luminiscencia examinadas. Las flechas muestran las transiciones luminiscentes. **Dcha.** Dependencia con la presión de las energías de transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ del cristal Nd³⁺:YAG a T= 300K. Los coeficientes de presión para las transiciones, en unidades de $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, se dan en el gráfico. Las barras de error de los coeficientes de presión son no mayores que $0.02 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ (este valor fue estimado usando un procedimiento de regresión lineal, teniendo en cuenta que las barras de error de los datos individuales son iguales a 2 cm^{-1}). Se somborean en amarillo las 2 transiciones con mayor valor del coeficiente de presión, que son usadas como sensores para estudiar los cambios inducidos en el material por las técnicas de micro-estructuración.

Una vez que el coeficiente de presión es conocido, es entonces posible construir el mapa de stress asociado a la guía de onda y sus alrededores. El mapa de presión obtenido (véase *Figura 4.13 a*) debe interpretarse como una aproximación a primer orden. Ha de destacarse el hecho de que el coeficiente de presión empleado ha sido obtenido bajo la condición de presión hidrostática, pero el campo e tensiones creado durante la escritura de la guía de onda es probablemente no-isotrópico. Siguiendo esta primera

simplificación, hemos encontrado que el stress compresivo creado entre los filamentos llega a ser tan alto como 5.3 kBar. Al mismo tiempo, el stress de tensión (dilatación) creado en los extremos superior e inferior del filamento no es mayor de -0.7 kbar. A partir del conocimiento del campo de stress residual inducido, el cambio relativo en el volumen de la celda unidad, $\Delta V/V$, puede estimarse a partir de la relación:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{R_{stress}}{E_{YAG}} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Donde R_{stress} es el stress residual dado por R_{stress} (kBar) = $-0.75 \cdot \Delta E_{Nd}$, donde ΔE_{Nd} es el desplazamiento espectral de la línea de emisión $R_1 \rightarrow Z_5$ medido en cm^{-1} , y $E_{YAG} = 3080$ kBar es aproximadamente el *Módulo de Young* del sistema Nd:cYAG^{21,22}. Así, a partir de la *Figura 4.5* es posible obtener la variación espacial del cambio relativo registrado en el volumen de la celda unidad. Se observan cambios en el volumen de la celda unidad tan grandes como $\Delta V/V \approx -5 \cdot 10^{-3}$ situados en los filamentos, (y en la zona entre ellos de menor valor). De acuerdo con el modelo de Clausius-Mossotti²⁰ el cambio en el índice de refracción causado por una modificación en el volumen de la celda unidad, - ignorando la posible modificación causada en la polarizabilidad electrónica-, está dado (fruto de derivar la *Ecuación 4.1*) por:

$$(\Delta n)_{vol} = - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde $n \approx 1.83$ es el índice de refracción del sistema Nd:cYAG. Así, a partir de las expresiones anteriores, es posible obtener la distribución espacial de la contribución al cambio de índice de refracción causada por las modificaciones en el volumen de la celda unidad. Los resultados de este análisis se muestran en la *Figura 4.12.a*.

Como puede observarse, el fenómeno de la escritura láser de femtosegundos induce un stress residual en la muestra que produce un incremento del índice de refracción entre los filamentos de 5×10^{-3} , el cual se extiende unas cuantas micras en torno a ellos.

NOTA:(En este caso, como es usual, despreciamos el valor de $(\Delta n)_{pot}$, ya que para la variación de volumen de celda unidad dada, su valor de signo contrario a $(\Delta n)_{vol}$ es un orden de magnitud menor al de éste).

Este incremento del valor del índice de refracción se ve acompañado también por una leve reducción (del orden de -8×10^{-3}) en la base y la cúspide de los filamentos. Estos resultados del campo de tensiones encajan bastante bien con el trabajo de simulación de

Burghoff y colaboradores¹², en guías de onda basadas en doble filamento fabricadas en LiNbO_3 .

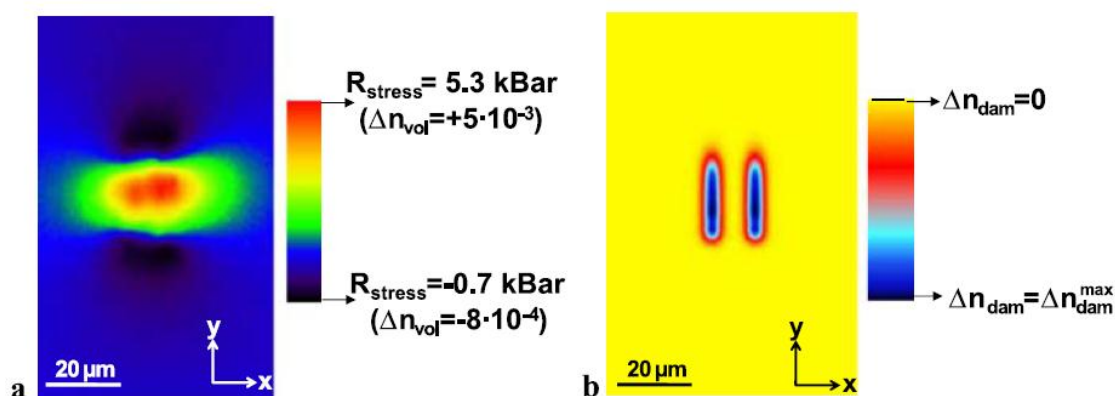


Figura 4.13. **a.** Dependencia espacial⁴ del estrés residual y del correspondiente cambio en el índice de refracción **b.** Dependencia espacial asumida para el descenso en el índice de refracción causado por daño local en la red de Nd:cYAG

(b) Contribución al índice de refracción del daño de red en los filamentos.

Trabajos anteriores realizados por *P.D. Townsend* y *S.J. Field* habían establecido que, para el caso particular del cristal de Nd:YAG, el daño local de red puede producir una reducción local en el índice de refracción^{2,8}. De hecho, tales autores informaban de que, para niveles moderados de daño, se pueden alcanzar reducciones del índice de refracción tan considerables como un 3% (es decir, tan altas como 6×10^{-2})². La reducción de índice de refracción inducida por daño es un fenómeno que no está restringido al caso particular del sistema Nd:YAG. De hecho, en el caso de otros medios transparentes tales como el LiNbO_3 , se ha demostrado como el valor del índice de refracción puede ser modulado por el daño controlado en la red cristalina, a través de la creación de “*nano-trazas (tracks) amorfas*”²³. De acuerdo con estudios previos, puede asumirse que el daño de red producido en los filamentos causa una reducción local del índice de refracción cuya distribución espacial reproduce la forma de los filamentos, independientemente del campo de tensiones previamente analizado²⁴. Por lo tanto, el mapa de distribución de $\Delta n_{dam}(x,y)$ puede ser reconstruido desde el dato de la variación espacial de la intensidad de luminiscencia en la *Figura 4.5c* El mapa de $\Delta n_{dam}(x,y)$ obtenido de acuerdo a tales premisas se muestra en la *Figura 4.13b*. Nótese que la relación lineal implícitamente asumida entre daño en la red y reducción del índice de refracción sólo permite postular el perfil de la contribución al cambio de índice total, pero no su magnitud. De esa forma, el mapa de la *Figura 4.13b* se normaliza a un máximo de “cambio en el índice de refracción inducido por daño” que se determina a continuación.

E) Determinación de la distribución del cambio total en del índice de refracción

Para poder extraer la distribución espacial del cambio total de índice de refracción, hemos de determinar la máxima reducción de índice de refracción Δn_{dam} inducida en los filamentos. Para este propósito se puede aplicar cálculos de propagación de haces (BP) para simular la propagación de la luz en las guías de onda bajo diferentes suposiciones del valor de Δn_{dam} . Así, a continuación vamos a determinar Δn_{dam} comparando el resultado teórico (de propagación de la luz a través de la distribución estimada de índice de refracción), y encontrando de forma iterativa el valor de Δn_{dam} que encaja mejor los resultados experimentales. El proceso se realiza para la configuración de acoplamiento de luz por un extremo de la guía. Adicionalmente se llevan a cabo experimentos SNOM (microscopía de campo cercano) en configuración de transmisión.

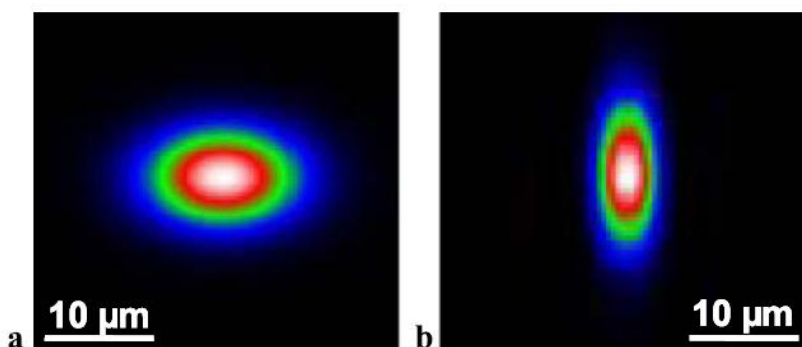


Figura 4.14 Modo fundamental a 632.8 nm, simulado⁴ asumiendo que **a.** una disminución despreciable del índice de refracción en los filamentos **b.** un descenso inducido por daño del índice de refracción en los filamentos de 9×10^{-2} . Nótese la concordancia entre la simulación en **b.** y el dato experimental de la *Figura 1b.*

El acentuado carácter elíptico del modo TEM_{00} (*Figura 4.1.b*) revela el incremento en el confinamiento del modo que está producido por las reducciones del índice de refracción inducidas por daño en los filamentos. Este hecho queda claramente de manifiesto en la *Figura 4.14* que muestra la distribución de intensidad de campo cercano del TEM_{00} simulada por FD-BMP sin haber incluido datos de reducción en el índice de refracción inducido por daño (es decir, asumiendo $\Delta n_{dam} = 0$). Si comparamos entre la *Figura 10a* y la *10b*, resulta claro que aunque la compresión de la red es el mecanismo principal que produce confinamiento de la luz en ambas dimensiones, el modo experimentalmente observado viene fuertemente determinado la presencia de filamentos (con un índice de refracción reducido). Es un hecho cierto, entonces, que el perfil del modo de la guía de onda está principalmente determinado por la separación entre filamentos. De hecho hemos observado una reducción monótona en el ratio ω_y/ω_x al incrementar la distancia entre filamentos y ese ratio alcanza un valor cercano a 1 cuando los filamentos se

separan $20\mu\text{m}$. Para obtener la contribución exacta, así como la magnitud, de la reducción del índice de refracción en los filamentos, se calcula la distribución del modo TEM_{00} para distintos valores de Δn_{dam} entre 0 y -0.2. La mejor concordancia obtenida entre los datos experimentales de la *Figura 4.1b* y las simulaciones BP se consiguen para $\Delta n_{\text{dam}} \approx -0.09$. La distribución espacial del modo de propagación TEM_{00} a 632.8 nm simulado para este valor se muestra en la *Figura 4.10b*. Como puede observarse, los cálculos reproducen bastante bien el perfil elíptico encontrado experimentalmente (*Figura 1b*). Debe hacerse énfasis en que esta reducción el índice de refracción es comparable a la que se asume en las guías de onda de doble filamento escritas con pulsos láser de femtosegundos de alta energía en cristales de LiNbO_3 ¹². Más aún, este valor es también comparable con las reducciones de índice de refracción de las que se ha informado en las regiones de daño nuclear de guías de onda fabricadas en Nd:YAG por implantación iónica (≈ -0.05 y ≈ -0.06 para el caso de guías de onda implantando carbono y helio, respectivamente)^{8,10}.

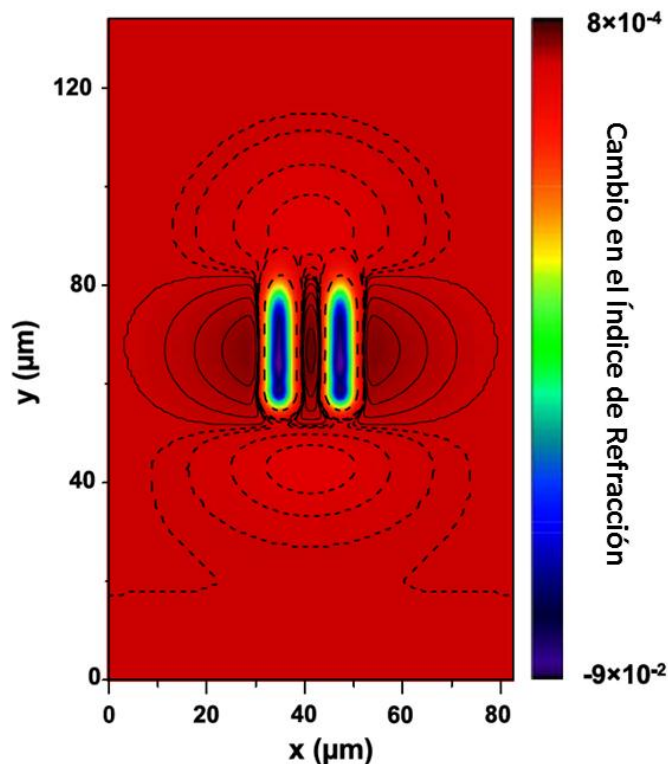


Figura 4.15. Distribución del cambio en el índice de refracción⁴ de una guía de onda fabricada en Nd:cYAG por doble filamento escrito con láser de femtosegundos. La escala de color del mapa es lineal, y las “isobaras” están separadas por un incremento (líneas continuas) de factor 2 y por una disminución (líneas discontinuas) de factor 0.5, con máximos y mínimos locales de 8×10^{-4} y -2×10^{-4} , respectivamente.

Una vez que se ha determinado ya la reducción del índice de refracción originada en los filamentos, es posible construir la distribución del cambio total de índice de refracción a

partir de los datos de la *Figura 4.13* y de la *Expresión (1)*. Tal distribución resultante del cambio de índice se muestra en la *Figura 4.15*. En ella, la escala de color lineal se refiere casi enteramente al fuerte descenso del índice de refracción en los filamentos, y en aras de la claridad se han incluido también las “isobaras” del campo de tensiones. Ha de insistirse de nuevo en la reseñable similitud entre estos resultados y los obtenidos en el trabajo de simulación de Burghoff y colaboradores, sobre guías de onda por doble filamento en LiNbO_3 ¹².

Examinando en detalle la *Figura 4.15*, está claro que el incremento del índice de refracción es el responsable del guiado de luz ya que produce confinamiento tanto en la dirección vertical (y) como en la horizontal (x). En este sentido, puede afirmarse que incremento del índice de refracción producido por el campo de tensiones es el principal mecanismo que ocasiona la formación de la guía de onda, como ya ha sido establecido en guías de onda por doble filamento fabricadas en cristales de LiNbO_3 y Nd:YAG ^{12,25}. Al mismo tiempo, los filamentos constituyen dos barreras de bajo índice que aportan un fuerte confinamiento de luz en la dirección horizontal (x). Este hecho está además apoyado por las observaciones previas sobre la influencia de los tratamientos térmicos en el modo de la guía de onda. Cuando la compresión de la red se relaja por efecto del annealing, es entonces consecuentemente suavizado el incremento de índice de refracción entre los filamentos, y por tanto el modo de la guía de onda está menos confinado en la dirección y , así que el modo de la guía de onda se hace más elíptico (ver lo insertado en *Figura 4.7b*). Además, de acuerdo con la información contenida en la *Figura 4.15*, se espera que también haya guiado de luz en los laterales externos de los filamentos. En este caso, el confinamiento de luz se espera que tenga lugar entre el índice de refracción más bajo de los filamentos y el volumen normal de Nd:cYAG . La observación experimental de esta posibilidad, que hemos visto posteriormente en otros experimentos, da más fundamento y apoyo a lo observado, sosteniendo la existencia de ambos modelos de mecanismos de cambio de índice, y por tanto la validez de nuestra metodología.

Para corroborar la distribución de índice de refracción mostrada en la *Figura 4.14*, adicionalmente se estudia la propagación de la luz en la guía de onda por medio de SNOM (microscopía de campo cercano). Los resultados experimentales obtenidos gracias a esta técnica son presentados en la *Figura 4.15.b*. Ha de resaltarse que la imagen de transmisión de SNOM ha sido obtenida sin ninguna señal topográfica presente (véase *Figura 4.16.a*) lo que indica que la rugosidad de la superficie no es la causa del contraste de campo cercano que se observa en la imagen. En este caso, una fibra ilumina un extremo de la guía y un objetivo de microscopio de baja apertura numérica en la cara opuesta, recoge la luz transmitida. Queda de manifiesto que la

imagen óptica obtenida muestra importantes contrastes ópticos. El contraste óptico, definido como el ratio entre la máxima y la mínima intensidad recogida resulta ser tan alto como un 50%. La máxima intensidad recogida resulta ser cuando la fibra SNOM se coloca entre los dos filamentos. En tal caso, la luz altamente divergente que llega desde la punta metalizada de la fibra es confinada entre los filamentos debido a las barreras de índice reducido (es decir, tiene lugar el guiado de la radiación salida de la fibra SNOM).

En la imagen SNOM de la *Figura 4.16.b*, se observa un pequeño incremento en la intensidad transmitida en los laterales externos de los filamentos. Esto aporta evidencias de que el confinamiento de luz también ocurre en estas localizaciones, como es de esperar a partir de la *Figura 4.15*. Por lo tanto, cuando la fibra SNOM se coloca en el lateral externo de los filamentos, la luz es confinada entre el filamento y el volumen no modificado (bulk) ya que ambos tienen un índice de refracción menor que la zona lateral mencionada.

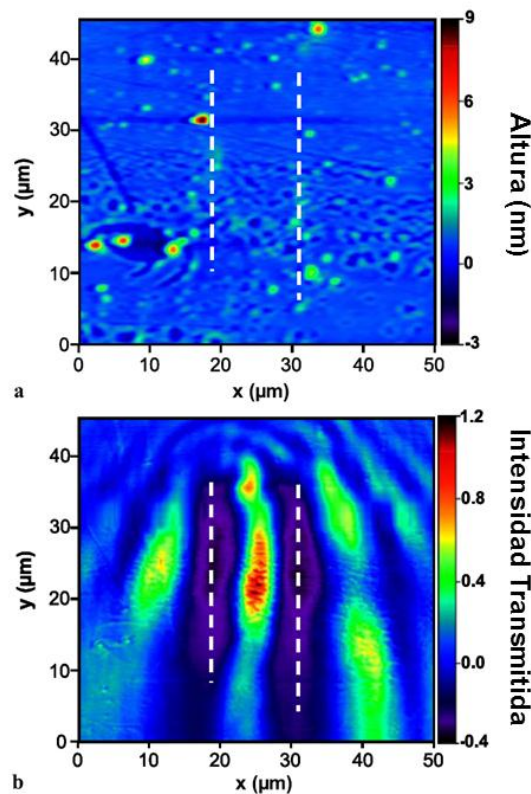


Figura 4.16⁴ **a.** Topografía de AFM y **b.** Imagen SNOM en transmisión de la guía de onda en Nd:cYAG de doble filamento escrita con láser de fs. Las Líneas blancas discontinuas indican la posición de los filamentos.

La imagen óptica de SNOM es también usada para estimar el contraste de índice de refracción en la guía de onda. Los cálculos BP reproducen el contraste óptico obtenido experimentalmente cuando se asume un contraste de índice de refracción (medido como el contraste de índice de refracción entre el volumen no modificado original y los

filamentos) de 6×10^{-2} . De hecho, este valor es muy cercano al contraste óptico extraído del mapa de índice de la Figura 4.15, el cual fue obtenido de la comparación entre experimentos de acople de luz por un extremo de la guía y sus correspondientes cálculos BP.

F) Aplicabilidad de las interpretaciones realizadas.

Existen motivos que podríamos adjetivar como “históricos” a nivel del Grupo de Investigación al que está adscrito el candidato, que nos han llevado a estructurar esta Sección en torno a un caso de micro-estructuración por DLW para ejemplificar en él el uso de las Imágenes de Fluorescencia como método indirecto de determinación de los cambios que en la red son inducidos por la fabricación de la guías de onda.

Pero los dos conjuntos de conclusiones que han sido descritos a lo largo de las páginas precedentes pueden ser aplicados a otros métodos de micro-estructuración, como de hecho hacemos en los trabajos descritos en los Artículos 4 y 5 de la presente Tesis Doctoral (Sección V) al usarlos en guías fabricadas por PBW.

Determinadas variaciones en los valores en parámetros espectroscópicos de la emisión de luminiscencia, tales como

- i) disminución de la intensidad,
- ii) desplazamiento de la posición en energías del pico, y
- iii) ensanchamiento de la línea

son interpretables como evidencias de que en la red de YAG se ha inducido

- i) existencia de daño local,
- ii) campos de compresiones/dilataciones y
- iii) presencia de desorden local de red.

Y lo son aunque el método de micro-estructuración sea PBW en lugar de DLW.

Lo mismo sucede con la forma en la que las modificaciones estructurales inducidas crean un determinado perfil bi-dimensional de distribución de la intensidad de los cambios en el valor del índice de refracción. Así, la relación entre cambios locales en la densidad de red, y la presencia de daño, son “traducibles” en incrementos o disminuciones locales de n , para una guía de onda creada por un haz de protones focalizado en una muestra dieléctrica (en concreto de YAG).

Por tanto, es necesario dejar sentado que las conclusiones parciales en cuanto a la metodología e interpretación de datos que se han desarrollado e ido construyendo a lo largo de la presente Sección, NO se circunscriben exclusivamente al ámbito del DLW.

NOTA: En relación al cambio local de polarizabilidad que pueda inducirse en un material por mecanismo distintos al *cambio de volumen de la celda unidad*, éstos no se han considerado en general en los estudios de guías fabricadas por DLW. La razón es que en general ha bastado tener en cuenta los cambios de índice estimados a partir de las *compresiones/dilataciones* inducidas y el *daño* originado en la red, para explicar satisfactoriamente el perfil de los modos guiados, corroborado además por las simulaciones presentadas en esta Sección.

Pero tal aproximación no debe llevar a pensar que la polarizabilidad electrónica de los enlaces no pueda verse modificada, por vías distintas a la del cambio en el volumen de la celda unidad de YAG (y consecuentemente de la curva de potencial electrostático de un enlace). De hecho, la explicación que se postula para el caso de guías fabricadas por PBW más adelante en esta Tesis, (*Artículo 4* de la *Sección V*), para explicar un incremento local de n en YAG a pesar de coincidir espacialmente con una dilatación, incide directamente en la posibilidad de que otros factores, como por ejemplo la de una cierta densidad local de protones, alteren la polarizabilidad de los enlaces, modificando por tanto el perfil de índice de refracción.

Una evidencia suplementaria, en este caso en otro material (Zafiro), fue puesta de manifiesto en investigaciones que *Benayas* y colaboradores desarrollaron mediante la misma técnica de micro-luminiscencia²⁶.

REFERENCIAS de la Sección IV

- 1 T. Gorelik, M. Will, S. Nolte, A. Tuennermann, and U. Glatzel, *Applied*
 Physics a-Materials Science & Processing **76** (3), 309 (2003).
- 2 P.J. Chandler P.D. Townsend, L. Zhang *Optical Effects of Ion Implantation*.
 (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- 3 R. S. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova, D. M. Rayner, M. Mehandale, V. R.
 Bhardwaj, and P. B. Corkum, *Optics Express* **11** (7), 775 (2003).
- 4 A. Rodenas, G. A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L.
 Roso, and D. Jaque, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **95** (1), 85 (2009).
- 5 Alexander A. Kaminskii, *Laser Crystals*. (Springer, Berlín, Heidelberg, New
 York 1981).
- 6 Alexander A. Kaminskii, *Laser & Photonics Reviews* **1** (2), 93 (2007).
- 7 B. ; Imbusch Henderson, G.F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*.
 (Oxford University Press, Oxford, 2006), p.645.
- 8 S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, A. C. Tropper, P. J. Chandler, P. D.
 Townsend, and L. Zhang, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **27** (3), 428
 (1991).
- 9 Yan-Xia Kong, Feng Chen, D. Jaque, Yang Tan, Ning-Ning Dong, Qing-Ming
 Lu, and Hong-Ji Ma, *Journal of Physics D-Applied Physics* **41** (17) (2008).
- 10 G. V. Vazquez, J. Rickards, G. Lifante, M. Domench, and E. Cantelar, *Optics*
Express **11** (11), 1291 (2003).
- 11 S. Kobayakov, A. Kaminska, A. Suchocki, D. Galanciak, and M. Malinowski,
Applied Physics Letters **88** (23) (2006).
- 12 J. Burghoff, S. Nolte, and A. Tuennermann, *Applied Physics a-Materials*
Science & Processing **89** (1), 127 (2007).
- 13 N. T. Nguyen, A. Saliminia, S. L. Chin, and R. Vallee, *Applied Physics B-*
Lasers and Optics **85** (1), 145 (2006).
- 14 K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, and G. A. Kourouklis, *Physica Status Solidi*
B-Basic Solid State Physics **233** (1), 134 (2002).
- 15 S. M. Kostritskii and P. Moretti, *Phys. Status Solidi C* (11), (c)3126 (2004).
- 16 C. A. Merchant, J. S. Aitchison, S. Garcia-Blanco, C. Hnatovsky, R. S. Taylor,
 F. Agullo-Rueda, A. J. Kellock, and J. E. E. Baglin, *Applied Physics Letters* **89**
 (11) (2006).
- 17 Amir H. Nejadmalayeri and Peter R. Herman, *Optics Express* **15** (17), 10842
 (2007).
- 18 Airan Rodenas, Amir H. Nejadmalayeri, Daniel Jaque, and Peter Herman,
Optics Express **16** (18), 13979 (2008).
- 19 Jonas Burghoff, Christian Grebing, Stefan Nolte, and Andreas Tuennermann,
Applied Surface Science **253** (19), 7899 (2007).
- 20 Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, New York,
 2005), p.704.
- 21 A. Ikesue, Yan Lin Aung, T. Yoda, S. Nakayama, and T. Kamimura, *Optical*
Materials **29** (10), 1289 (2007).
- 22 H. Yagi, T. Yanagitani, T. Numazawa, and K. Ueda, *Ceramics International* **33**
 (5), 711 (2007).
- 23 T. Ruiz, A. Mendez, M. Carrascosa, J. Carnicero, A. Garcia-Cabanes, J.
 Olivares, F. Agullo-Lopez, A. Garcia-Navarro, and G. Garcia, *Journal of*
Physics D-Applied Physics **40** (15), 4454 (2007).

- ²⁴ Yi Jiang, Ke-Ming Wang, Xue-Lin Wang, Feng Chen, Chuan-Lei Jia, Lei Wang, and Yang Jiao, *Physical Review B* **75** (19) (2007).
- ²⁵ K. Rademaker J. Siebenmorgen, S. Nolte, G. Huber, presented at the Europhoton Proc. , 2008 (unpublished).
- ²⁶ A. Benayas, D. Jaque, B. McMillen, and K. P. Chen, *Optics Express* **17** (12), 10076 (2009).

SECCIÓN V

Experimental, Resultados y Discusión

Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments

A. Benayas,¹ W. F. Silva,² C. Jacinto,² E. Cantelar,¹ J. Lamela,¹ F. Jaque,¹ J. R. Vázquez de Aldana,³ G. A. Torchia,³ L. Roso,³ A. A. Kaminskii,⁴ and D. Jaque¹

¹*Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain*

²*Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceio, Alagoas, Brazil*

³*Grupo de Optica, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Salamanca 37008, Spain*

⁴*Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia*

Received August 25, 2009; revised November 16, 2009; accepted December 1, 2009; posted December 22, 2009 (Doc. ID 116238); published January 26, 2010

We report on femtosecond laser writing of channel waveguides in Nd³⁺ ion doped YAG ceramics by multiple inscriptions of damage filaments. Waveguiding between filaments was found to resist annealing temperatures as high as 1500°C. Microluminescence imaging experiments have been carried out to elucidate the potential application of the obtained waveguides as integrated laser sources as well as to elucidate the waveguiding mechanisms. © 2010 Optical Society of America
OCIS codes: 230.7380, 180.2520, 160.3380.

Neodymium-doped transparent YAG ceramics (hereafter Nd:cYAG) is nowadays one of the most promising laser materials with outstanding properties [1–3]. The future incorporation of Nd:cYAG in compact devices requires the fabrication of channel waveguides in which the 2D light confinement would lead to a much higher optical intensities. Among the different methods already used for the fabrication of channel waveguides in the Nd:cYAG system [4], direct laser writing with femtosecond pulses is of special relevance because of its reduced processing times, its simplicity, and its true 3D versatility [5]. In the case of a Nd:cYAG system, waveguides based on the so-called double-line approach have shown excellent optical and superior laser properties [6,7]. The main drawback of these waveguides is the instability of the strain-field-induced refractive index increment, i.e., of the waveguide, against thermally induced lattice relaxation [6]. This is a negative aspect in laser waveguides, where relevant pump induced thermal loadings are expected to occur [8].

In this Letter we report on the fabrication of thermally resistant Nd:cYAG waveguides by an approach consisting of the consecutive inscription of two orthogonal pairs of femtosecond filaments. The ability of the obtained structure for light confinement and its thermal stability has been investigated. The potential application of the obtained waveguides as laser sources has been explored by luminescence imaging experiments.

The Nd:cYAG sample used in this work was provided by Baikowski Ltd. (Japan) and was a 1 × 1 × 1 cm³ prism with a nominal Nd³⁺ concentration of 2 at. %. Damage filaments were inscribed by using an amplified Ti:sapphire laser system providing 120 fs pulses linearly polarized at 796 nm and 1 kHz of repetition rate. The laser beam was focused 250 μm below the surface with a 10× microscope objective

(NA=0.3). The on-target pulse energy was set to 3 μJ, leading to ~40-μm-long filaments. In a first step, two filaments were written separated 30 μm by translating the sample in the direction perpendicular to the laser polarization and the pulse propagation, with a speed of 50 μm/s. Then the sample was turned 90° and a second pair of filaments, overlapping to the first one was inscribed. The end-face of the obtained quadruple-line structure is shown in Fig. 1(a). The ability of the obtained structure as an optical waveguide was investigated by both end-coupling experiments using a He–Ne laser [Fig. 1(b)] as well as by transmission scanning near-field microscopy (SNOM) working at 532 nm [Fig. 1(c)]. In both cases a strong evidence of waveguiding between the two orthogonal pairs of filaments (indicated by the dashed white lines) was observed. The waveguide's mode seems to be determined and controlled by the position of the filaments. To provide experimental evidence of such control, we fabricated a second waveguide with a reduced filament separation of 15 μm. The obtained waveguide's mode, which extension is fully given by the separation between filaments, is shown in Fig. 1(d). This control over waveguide's mode is an advantage over double-line waveguides, in which the waveguide's mode is determined not only by the position of the filaments but also by the complex strain field created around them [6]. It should be noted that any polarization was confined by the waveguide. The waveguide's propagation loss was estimated, by measuring the scattering intensity versus propagation length, to be no larger than 2 dB/cm.

To elucidate which way the multifilament inscription has modified the luminescence properties of neodymium ions, confocal microluminescence experiments were performed. The same experimental setup as that of [6] was used. Figure 2(a) includes the

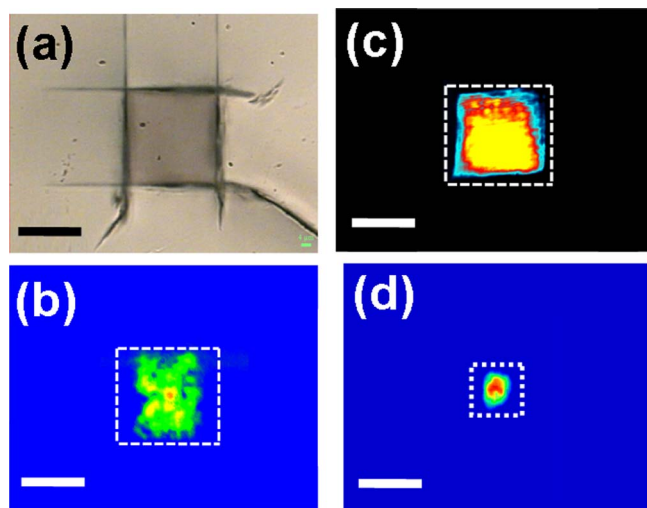


Fig. 1. (Color online) (a) Optical transmission micrograph of a Nd:cYAG multifilament waveguide with a filament-filament distance of $30\ \mu\text{m}$. (b) Near-field intensity distribution of the fundamental mode at $632.8\ \text{nm}$ corresponding to the structure shown in (a). (c) SNOM transmission image of the multifilament waveguide shown in (a). (d) Near-field intensity distribution of the fundamental mode at $632.8\ \text{nm}$ corresponding to a waveguide with a filament-filament distance of $15\ \mu\text{m}$. In all the cases the white dashed lines indicate the position of the filaments. Scale bar is, in all the cases, $20\ \mu\text{m}$.

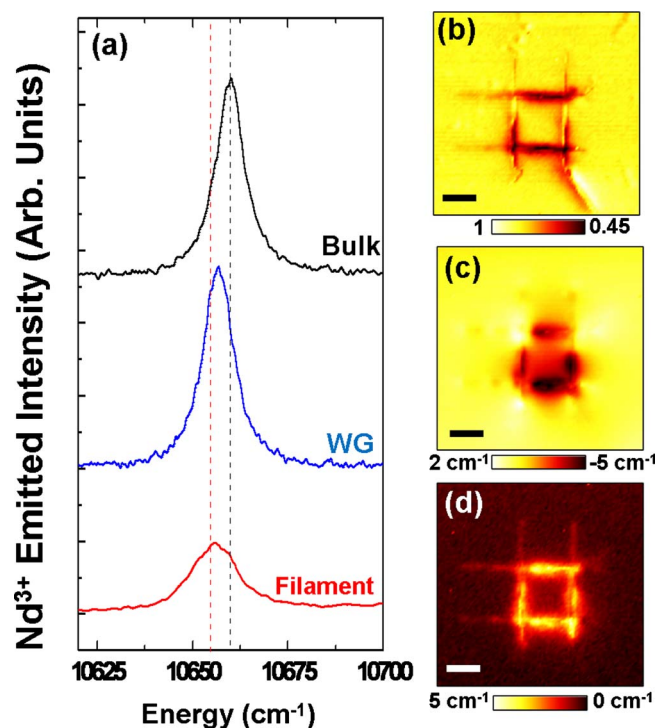


Fig. 2. (Color online) (a) Emission spectrum corresponding to the $\text{Nd}^{3+} {}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ laser transition as obtained from a unprocessed area, from the waveguide and from a filament. (b), (c), and (d) are the spatial dependences of the luminescence intensity, induced spectral shift, and induced spectral broadening of the $\text{Nd}^{3+} {}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ emission line in the as-fabricated waveguide, respectively. Scale bar is, in all the cases, $20\ \mu\text{m}$.

microluminescence spectra corresponding to the ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ laser transition of neodymium ions [9], as obtained from an unprocessed area (bulk), from one filament and from the waveguide (area delimited by the four filaments). A first inspection, Fig. 2(a) evidences a clear redshift of this Nd^{3+} emission line at filament's location being this accompanied by a relevant broadening and intensity reduction. To unequivocally correlate these changes with the location and extension of the filaments, the spatial distribution of the intensity, spectral shift, and bandwidth of this Nd^{3+} emission line have been measured [Figs. 2(b)–2(d), respectively]. Since luminescence reduction, spectral redshifting and line broadening are unequivocally related to lattice damage [10], lattice compression [11], and local disordering, respectively, the luminescence maps of Fig. 2 indicate that a relevant damage and disordering of the Nd:cYAG network has been locally produced at filaments. The absence of any luminescence quenching at waveguide's location indicates that the obtained structure is a promising candidate for integrated laser action. Whereas the induced damage and disordering is well localized at filaments, the induced lattice compression (denoted by the luminescence redshift) spreads out, extending over the waveguide's area. Taking into account the pressure coefficient of the ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ luminescence line ($\sim 0.75\ \text{cm}^{-1}/\text{Kbar}$, [10]) we can estimate that a residual compressive stress of 3.75 and 2.75 Kbar has been induced at the filaments and at the waveguide, respectively. The refractive index map that can be inferred from the luminescence images of Fig. 2, according to previous works [5], is constituted by a refractive index reduction at the damaged filaments (of the order of $\Delta n_{\text{damage}} \sim -10^{-2}$) and by a pressure induced refractive index increment at waveguide's volume (of the order of $\Delta n_{\text{pressure}} \sim +10^{-3}$).

To check the thermal resistance of the waveguide, it was annealed for 4 h at different temperatures ranging from 200°C up to 1500°C , i.e., up to $0.75T_m$, T_m being the YAG's melting point ($\sim 2000^\circ\text{C}$). The variation of the aspect ratio of the waveguide's mode (defined as the ratio between vertical and horizontal mode extensions) for the different annealing temperatures is shown in Fig. 3(a). We have found that the shape of waveguide's mode is thermally stable. This can be clearly observed when comparing the $632\ \text{nm}$ waveguide's modes obtained in the as-fabricated structure and after the 1500°C annealing [bottom insets in Fig. 3(a)]. This is an advantage over the previously fabricated double-line waveguides in which the aspect ratio of the waveguide's mode was already strongly affected for relatively low annealing temperatures of 1000°C due to the thermal erasing of the strain field [see Fig. 3(a)] [6]. To make this fact more evident we have included in Fig. 3(a) the waveguide's modes obtained from a double-line waveguide before and after 1500°C annealing. The luminescence images obtained from the quadruple-line structure after 1500°C annealing are shown in Figs. 3(b)–3(d). It is

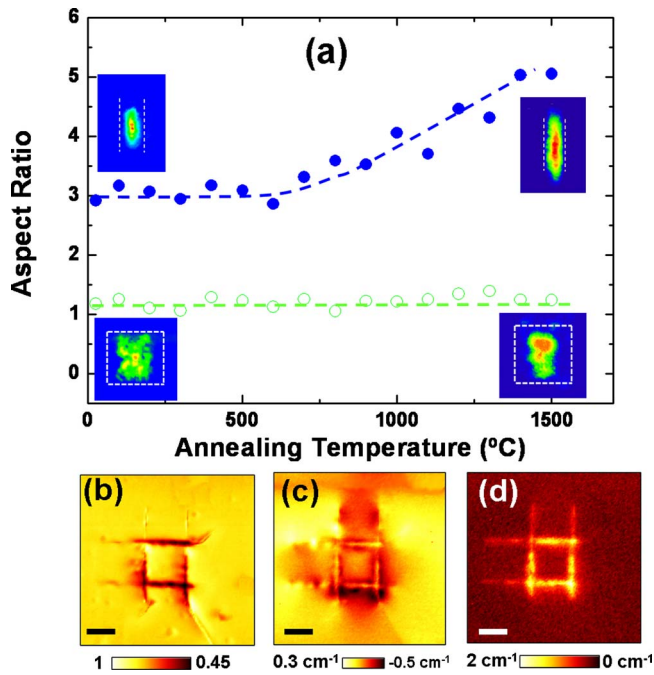


Fig. 3. (Color online) (a) Variation of the aspect ratio of the waveguide's mode (defined as the ratio between vertical and horizontal mode extensions) for the different annealing temperatures as obtained for double-line and quadruple-line waveguides (solid and open circles, respectively). The insets are the waveguide's modes for each case as obtained from the as-fabricated structures and after 1500°C annealing. Dashed lines indicate the location of filaments. (b), (c), and (d) are the spatial dependence of the luminescence intensity, induced spectral shift, and induced spectral broadening of the ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ Nd³⁺ emission line as obtained from a quadruple-line waveguide after thermal annealing at 1500°C for 4 h, respectively. The filament-filament separation is 30 μm, and the scale bar is, in all the cases, 20 μm.

clear that the local damage created at filaments (causing the luminescence reduction) is not thermally reversible [see Fig. 3(b)]. On the other hand, the induced spectral shift [Fig. 3(c)] has been drastically modified in respect to that obtained from the as-fabricated structure [see Fig. 2(c)]. According to previous discussion, we can conclude that the thermal annealing has reduced by 1 order of magnitude (from 3.75 down to 0.3 Kbar), the maximum induced compressive stress in the close surroundings of the filaments, and has almost completely removed the induced compression at waveguide's location. Finally, the comparison between the luminescence images of Figs. 2(d) and 3(d) reveals a noticeable reordering of the Nd:YAG network as a consequence of the ther-

mal annealing. Thus, it is clear that the 1500°C thermal annealing does not remove the damage-induced refractive index reduction produced at filaments.

In summary, we have demonstrated an approach for the fabrication of channel waveguides in Nd:YAG ceramics consisting of multiple inscription of damage filaments by femtosecond pulses. The reported structures have shown an excellent optical confinement that is thermally stable up to temperatures as high as 1500°C. We have provided experimental evidence that the luminescence efficiency of neodymium ions at the waveguide's volume is not affected by the multifilament inscription. In addition, the waveguide's luminescence images have provided information about the different mechanism modifying the refractive index. In as-fabricated structures the refractive index was modified both at the filaments (due to local damage) and in the region limited by them (due to local compression), whereas after 1500°C thermal annealing the strain field is almost completely removed in such a way that waveguiding is provided by the reduced index walls ($\Delta n_{\text{damage}} \sim -10^{-2}$) constituted by the filaments.

This work has been supported by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2007-64686 and CSD2007-00013), the Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid (UAM-CAM) (CCG08-UAM/MAT-4434), CEAL-Banco Santander, and CAPES and CNPq.

References

1. A. Ikesue and Y. L. Aung, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1936 (2006).
2. A. A. Kaminskii, *Laser Photonics Rev.* **1**, 87 (2007).
3. J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, and T. Yanagitani, *Appl. Phys. B* **71**, 469 (2000).
4. F. Chen, Y. Tang, and D. Jaque, *Opt. Lett.* **34**, 28 (2009).
5. S. Nolte, M. Will, J. Burghoff, and A. Tuennermann, *Appl. Phys. A* **77**, 109 (2003).
6. A. Ródenas, G. A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. B* **95**, 85 (2009).
7. G. A. Torchia, A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111103 (2008).
8. N. Pavel, V. Lupei, J. Saikawa, T. Taira, and H. Kan, *Appl. Phys. B* **82**, 599 (2006).
9. A. A. Kaminskii, *Laser Crystals* (Springer, 1981).
10. B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford Science, 1989).
11. S. Kobayakov, A. Kamińska, A. Suchocki, D. Galanciak, and M. Malinowski, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 234102 (2006).

ARTÍCULO N° 1***Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments***

A. Benayas, W.F. Silva, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J.R. Vázquez de Aldana, G. A. Tochia, L. Roso, A.A. Kaminskii and D. Jaque,
OPTICS LETTERS Vol. 35, N° 3 (2010) 330-332

Objetivo principal

Un mejor control del modo guiado es lo que representa el principal objetivo de este trabajo mediante la construcción de guías de onda siguiendo una nueva geometría en la que cuatro filamentos de daño se cruzan dos a dos, para formar la en la parte central que queda delimitada ente ellos. Se pretende con esta geometría una mejora sobre la geometría ya usada anteriormente de guía de onda por doble filamento escrito con láser, ganando control sobre el modo. Otra importante mejora que se espera es el aumento de la resistencia térmica de las guías frente a las de doble filamento.

La zona de guiado está limitada perimetralmente por cuatro filamentos de daño óptico en los que se ha producido una reducción del valor del índice de refracción. Esto de por sí bastaría para formar una guía de onda en el área circunscrita con esos cuatro filamentos.

Pero es que, además, tenemos físicamente presente también el mecanismo usual de guiado en las guías de onda de doble filamento (también fabricadas por DLW, por supuesto). Nos referimos al aumento del índice de refracción debido a la compresión de la red de YAG que se produce en el área que queda limitada entre los filamentos.

La cuantía de cada uno de esos cambios descritos, con respecto a los valores originales del índice de refracción del YAG, son: Δn (por daño) $\sim -10^{-2}$ y Δn (por presión) $\sim 10^{-3}$.

Por otro lado, es de resaltar aunque sea de importancia algo más secundaria, que el daño que se produce en la red es bastante intenso en comparación con lo visto anteriormente. Este daño se produce especialmente en la zona de cruce de filamentos, y hace que la emisión de luminiscencia en tales zonas descienda en un 55%.

En cuanto a la distribución espacial de los efectos causados en la red de YAG, destaquemos igualmente que es muy distinta entre unos y otros. Tal y como se destaca en el propio texto del *Artículo 1*, el daño y el desorden inducido a la red (monitorizados a través de la reducción en la intensidad emitida y el aumento del ancho de línea, respectivamente) se encuentran muy bien localizados en los filamentos. Pero, en

cambio, la compresión de la red (que identificamos gracias al desplazamiento espectral de la posición del pico de emisión) está distribuida sobre la zona que ocupa la guía de onda. Los puntos donde la red se dilata son fácilmente localizables. Podemos afirmar que la compensación mecánica entre las distorsiones de red de distinto signo (compresión/dilatación) resulta muy evidentes, a partir de la observación de las Imágenes de Fluorescencia.

Mejora en la resistencia térmica de las guías

La segunda parte del artículo está dedicada a someter a la muestra a una serie de calentamientos (“annealings” de 4 h) a distintas temperaturas, terminando la serie a 1500 °C, para analizar la resistencia térmica de la estructura. Las conclusiones de mayor interés son:

- 1) Unos efectos físicos resisten y siguen presentes en las redes de YAG claramente más que otros al sufrir la muestra este proceso térmico, tal y como se ha descrito que ocurre para las guías de doble filamento (*Sección IV*). Yendo al análisis de las imágenes de luminiscencia obtenidas después del annealing a temperatura más alta (1500 °C):

El daño creado en los filamentos no resulta en general térmicamente reversible. En cambio, el annealing sí que ha reducido en un orden de magnitud el máximo stress compresivo en los filamentos y lo ha eliminado prácticamente en la propia guía. Por último, también se ha producido un reordenamiento notable de la red de YAG inducido por el calor aportado a la muestra durante este proceso.

Es, esencialmente, la existencia de una proporción alta de daño no reversible, lo que hace a estas guías térmicamente resistentes.

- 2) El hecho de que sean cuatro filamentos limitando el modo en todas direcciones, ayuda a que el relación de aspecto del modo entre sus dimensiones horizontal-vertical se mantenga incluso a altas temperaturas. Esto supone un claro contraste con la evolución de un modo guiado en una estructura de doble filamento (véase *Figura 3 del Artículo 1*).
- 3) Hay un cambio en cuanto a cuáles son los mecanismos actuantes de cambio de índice de refracción de guiado antes y después de practicar el “annealing” en la estructura a 1500 °C. Antes de realizarlo, como hemos indicado al principio, contábamos tanto con una “barrera de bajo índice” rodeando a la guía, como un incremento de índice en la zona de guiado propiamente dicha. Pero a tenor de los datos de luminiscencia de los que disponemos, parece claro que tras el annealing sólo persiste el descenso de índice perimetral que delimita así la guía de onda,

habiendo sido térmicamente borrado el campo de stress entre los filamentos. Por tanto el índice de refracción dentro de la guía vuelve a ser aproximadamente el índice de refracción original de la red de YAG.

Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes

A. Benayas · W.F. Silva · A. Ródenas · C. Jacinto · J. Vázquez de Aldana · F. Chen · Y. Tan · R.R. Thomsom · N.D. Psaila · D.T. Reid · G.A. Torchia · A.K. Kar · D. Jaque

Received: 9 August 2010 / Accepted: 12 November 2010 / Published online: 30 November 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract We report the improvement of ultrafast laser written optical waveguides in Yb:YAG ceramics by tailoring the presence of heat accumulation effects. From a combination of ytterbium micro-luminescence and micro-Raman structural analysis, maps of lattice defects and stress fields have been obtained. We show how laser annealing can strongly reduce the concentration of defects and also reduce compressive stress, leading to an effective 50% reduction in the propagation losses and to more extended and symmetric propagation modes.

A. Benayas and W.F. Silva contributed equally to this work.

A. Benayas (✉) · D. Jaque
Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain
e-mail: antonio.benayas@uam.es

W.F. Silva · C. Jacinto
Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, Instituto de Física,
Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, Alagoas,
Brazil

A. Ródenas · R.R. Thomsom · N.D. Psaila · D.T. Reid · A.K. Kar
School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt
University, Edinburgh EH14 4AS, UK

J. Vázquez de Aldana
Grupo de Óptica, Departamento de Física Aplicada, Facultad de
Ciencias Físicas, Universidad de Salamanca, Salamanca 37008,
Spain

F. Chen · Y. Tan
School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, People's
Republic of China

G.A. Torchia
Centro de Investigaciones Ópticas, CONICET-CIC,
1900 La Plata, Argentina

1 Introduction

Ultrafast Direct Laser Writing (DLW) has already been established itself as powerful technique for the fabrication of integrated photonic devices in dielectric media through the controlled modification of refractive index at the microscale. When compared to other microstructuring techniques, DLW shows several advantages such as truly three-dimensional (3D) fabrication capability, absence of restrictive sample preparation requirements, a mainly one-step process, and suitability for processing large areas, short processing times, good repeatability and low manufacturing costs. DLW has been demonstrated to be a very powerful technique capable of producing structural changes and modifying the refractive index in transparent media. Indeed, DLW of waveguides (WGs), photonic crystals, microresonators and micro-diffraction elements has been already demonstrated in a great variety of dielectric materials including glasses and crystals [1–10]. These DLW devices have shown excellent properties, especially when referring to waveguides. DLW allows for the fabrication of buried channel waveguides in a wide range of optical materials whose propagation properties can be easily tailored by an adequate choice of the writing parameters [11–14]. Under appropriate writing conditions, WGs with low losses (<0.6 dB/cm) and preserving the original properties of the inscribed material (electro-optical coefficients, laser gain, nonlinear response, Raman gain) have been already reported [15–21].

Among the different writing parameters that can be used for the WGs optimization, the repetition rate of femtosecond laser pulse train is one of the most critical parameters, as it affects the excitation-relaxation cycle between subsequent femtosecond laser pulses arrive at the focal spot volume. It has been previously demonstrated that when high repetition

rates are used, thermal accumulation between consecutive pulses can greatly increase the temperature and drive fast annealing process at the moving laser focal volume [22–25]. It has subsequently been postulated that the presence of local annealing effects could substantially affect the magnitude, extension and nature of the microstructural changes produced by DLW. In some materials, such as lithium niobate crystals, it has been shown how the use of high repetition rates leads to a reduction in the lattice damage, where the rapid annealing induced defect recombination was stated to be at the basis of the achieved superior optical performance (in terms of propagation loss) [15]. However, in such studies not only high repetition rates were used, but also different pulse overlapping, heat accumulation parameters, and laser pulse energies, therefore mixing different laser-crystal interaction effects on the same process. Here, we present a comprehensive study of structures inscribed using approximately the same parameters, except for the time between pulses which is varied almost three orders of magnitude (from 1 ms to 2 μ s) to study its effect on the final device. To characterize the different channel waveguides resulting in each case, we present a detailed micro-spectroscopy analysis of the resultant crystal lattice changes together with comparison of the resultant waveguide guiding properties.

The crossover from the non-thermal to the thermal regime (in which the time between pulses matches the heat diffusion time from the focal volume) is determined by the critical frequency [24]:

$$f_{cr} = \frac{D_{th}}{d_{laser}^2} \quad (1)$$

where D_{th} is the thermal diffusivity of the irradiated material and d_{laser} is the focal spot diameter. Therefore, a normalized frequency parameter, $f_n = f_{laser}/f_{cr}$, is used to easily determine whether the waveguide is fabricated in presence or absence of thermal accumulation between consecutive pulses. It is important to note here that when the time between pulses is much longer than the heat diffusion time from the focal spot (~ 0.1 – 10μ s), rapid cooling takes place and the extension of the heat affected zone outside the focal volume is therefore completely negligible, and that regime can be classified as the non-thermal one, with $f_n \sim 0$. Once the pulse repetition rate is increased, so that no cooling can be effectively produced, the temperature at the focal volume will increase instead of decrease, and cooling will only be produced once the laser has moved to a different region of the sample. This writing regime is therefore regarded as the thermal one, with $f_n \geq 1$.

Among the different materials in which the writing of photonic circuits is desired, YAG polycrystalline ceramics (cYAG) are of particular relevance [26]. On one side, YAG ceramics constitute an excellent platform for the development of highly efficient laser circuits because their outstand-

ing properties such as good mechanical and thermal properties and the possibility of large scale and composite fabrication. Besides, YAG ceramics can also be easily doped with high concentrations of rare-earth ions so that they offer a solid-state laser medium capable of low lasing threshold and high power laser generation. DLW has been already demonstrated to be a powerful technique for the fabrication of photonic crystals and waveguides in YAG ceramics, but only in the low repetition rate regime (1 kHz) [20, 27–29].

Fundamental studies have concluded that when a low repetition rate train of ultrashort pulses is tightly focused inside a YAG ceramic, local damage is produced at focus, and that this damage is accompanied by a lattice compression in its surroundings [30]. The first effect (damage) causes a refractive index reduction whereas the second effect (compression) leads to a local refractive index enhancement. The writing parameters and geometry strongly determine the dominant effect and, hence, the waveguiding mechanism. In this sense, it is possible to find in the literature both “*stress-induced*” and “*damage-induced*” YAG ceramic waveguides with completely different properties (the former are low loss waveguides whereas the latter shows a superior thermal stability) [31]. The “double filament” approach, which uses both mechanisms (stress and damage) in a complementary way, has been found to be especially suitable for the fabrication of waveguides in YAG with tailored properties. Doping with neodymium ions provides the fabricated WGs with optical gain that has been used in the past for highly efficient laser light generation [20]. Nevertheless, all the structures fabricated up to now have been written with low repetition rates, and the potential benefit of using high repetition rate laser sources as a way of improving the waveguide quality is still unexplored. In addition, no attempt to fabricate these WGs in YAG ceramics doped with other laser ions different from Nd^{3+} has been performed, to the best of our knowledge.

Ytterbium doped YAG ceramics (Yb:cYAG) have demonstrated in the past an outstanding laser performance in both continuous wave and pulsed regimes [32, 33]. When compared to Nd^{3+} ions, ytterbium doping shows different advantages most of them based on their very simple energy level diagram. This avoids excited state absorption of laser and pump radiations and leads to low quantum defect between pump and laser photons (thus reducing thermal loading during laser operation). In addition, Yb^{3+} ions exhibit a strong photon-phonon coupling [34]. This weak isolation from the environment therefore makes ytterbium ions excellent luminescence probes for the detection of microstructural changes that can be induced in the YAG ceramic network. This characteristic feature can be used, for instance, to determine how the YAG network is modified by ultrashort pulses in the presence or absence of heat accumulation between consecutive pulses. Despite its interest from both an

applied and fundamental point of view, and also despite the outstanding results recently obtained from DLW fabricated Yb:YAG crystalline waveguides [35], there are neither reports on the DLW of waveguides in Yb:YAG ceramics in the thermal and non-thermal regimes, nor any attempt to elucidate the nature and extension of the microstructural changes induced in the YAG network.

In this work we report on the waveguides fabricated by DLW in Yb:YAG ceramic in the thermal and non-thermal regimes by using high (500 kHz) and low (1 kHz) writing frequencies. The optical properties (propagation modes, polarization dependences and propagation losses) of waveguides fabricated under the same pulse energy, fluence, and pulse overlapping conditions were systematically compared. The microstructural modifications induced in the YAG network in each case were investigated by confocal fluorescence and Raman microscopy mapping experiments. The differences observed in the structural properties of the structures fabricated in presence/absence of thermal accumulation effects have been discussed and related to the different propagation properties of the structures, leading to an effective improvement in waveguide properties with respect to previous works.

2 Experimental

2.1 Waveguide writing

The Yb:cYAG sample used in this work was a $2 \times 10 \times 6$ mm sample provided by Baikowski Inc. The nominal Yb³⁺ concentration was 1 at.%, and the average grain size was determined by scanning electron microscopy (SEM) experiments to be close to 2 μm . For the purpose of WG laser writing all the samples' faces were polished to optical quality. Two sets of WGs were written 400 μm below the surface. In both sets we used the transverse geometry in which the infrared pulses were focused inside the sample through the 10×6 mm face and the sample was translated parallel to the 10 mm dimension. WG were fabricated by the consecutive writing of two parallel damage tracks separated by 20 μm (i.e. a “double-line” approach). Both the 400 μm writing depth and 20 μm separation between tracks are known to be parameters which yield good single mode confinement around 1 μm wavelength and therefore these are taken as standard. The separation between pulses along the scan direction was kept constant to about 4–5 nm, yielding a constant overlapping rate in the sample of about 99.8% (thus ensuring same total fluence dose). The laser polarization and focusing optics were also the same. As two lasers with different repetition rates were employed, different translation speeds had to be used, in order to keep the pulse overlapping rate to the same value. The two different experimental setups used are the following:

- (a) *Thermal regime*: A Yb doped fibre laser (Fianium Ltd.) providing ≈ 300 fs pulses at $\lambda_0 = 1064$ nm with a pulse repetition rate of 500 kHz. The laser polarization was adjusted to be perpendicular to both the incident beam and sample translation direction. The writing beam was focussed into the Yb:cYAG sample by using an aspheric 0.4 numerical aperture lens, giving a spot diameter of $1.22 \times \lambda_0/\text{NA} = 3.2$ μm . (That calculation did not take into account the fact that we were focusing inside a material. Then, the “real” beam spot size was probably bigger than that, but it was still within the same size order of magnitude.) Given the thermal diffusivity of Yb:YAG (3×10^{-6} m^2/s) [36], and according to expression (1), the critical frequency (f_{cr}) is of about 280 kHz, yielding a normalized frequency $f_n \approx 1.75$, i.e. basically the critical frequency for thermal accumulation. At this frequency thermal annealing effects are activated while keeping the waveguide's morphology, that is, avoiding the drastic morphological changes which would be observed if waveguides were fabricated at the highest repetition rates (i.e around the MHz range) [15]. Structures were written by translating the sample at 2.5 mm/s. The pulse energy was set to 600 nJ yielding a pulse fluence of ~ 7 J/cm^2 .
- (b) *Non-thermal regime*: An amplified Ti:sapphire laser system providing 120 fs pulses at $\lambda_0 = 796$ nm and 1 kHz of repetition rate. For all experiments, the laser polarization was again adjusted to be perpendicular to both the incident beam and sample translation direction. The laser beam was focused with a $20\times$ microscope objective (numerical aperture, $\text{NA} = 0.4$), giving a spot size of 2.5 μm . In this case the normalized frequency is about $f_n \approx 0.002$, which means that thermal accumulation between subsequent pulses is almost negligible. The sample was translated at 4 $\mu\text{m}/\text{s}$ so that pulse overlapping was also kept constant with respect to the 500 kHz waveguides. Two different on-target energies were used: 400 nJ and 600 nJ. The use of these two pulse energies allows for comparative studies with the 500 kHz structure maintaining fixed the pulse energy (600 nJ), or the pulse fluence (~ 8 J/cm^2), respectively.

For both regimes described, the Gaussian focal spot size was always calculated using the NA, beam diameter and wavelength of the lasers. Both laser set ups are being extensively used in a variety of everyday experiments and therefore they are very well characterized. Furthermore, any slight variation from the calculated value could never produce the strong thermal effects that are investigated in the present work both by micro-spectroscopy and optical propagation experiments

2.2 Waveguide's propagation properties

The waveguiding properties of the resulting structures as optical waveguides were firstly investigated by end-face coupling experiments using a linearly polarized He–Ne laser (at wavelength of 632.8 nm). For this purpose, laser radiation was focused into the waveguide using a 20× microscope objective and the laser light propagating along the waveguide was collected using another 20× microscope objective. The obtained near-field intensity distribution of the fundamental mode was recorded with a charge coupled device (CCD) camera. The propagation losses of the WG were determined by using the Fabry–Pérot method at 632.8 nm [37].

2.3 Micro-Photoluminescence and Raman characterization

For μ -PL experiments studies of the waveguide's cross-section, an Olympus BX-41 fibre-coupled confocal microscope was used. The continuous wave 920 nm radiation from a Ti:sapphire laser was focused 5 μ m deep below the sample surface using a 50× microscope objective with numerical aperture NA = 0.6. The theoretical lateral and axial resolution of the confocal system were estimated to be close to 1 μ m. In this configuration, the 920 nm laser radiation locally excites the Yb³⁺ ions from their fundamental state ²F_{7/2} up to the upper level of the ²F_{5/2} manifold [34]. The subsequent ²F_{5/2} → ²F_{7/2} emissions from the Yb³⁺ ions is collected using the same microscope objective and, after passing through a confocal aperture, is analyzed by a CCD detector attached to a fibre-coupled spectrometer (SPEX500M). The Yb:cYAG sample was mounted on an XY motorized stage with a spatial resolution of 100 nm. The motorized stage and CCD were controlled with LabSpec©software for automatic acquisition and analysis of the obtained spectral data. Three-dimensional maps of the Yb³⁺ spectral properties (i.e., emitted intensity, emission bandwidth, and energy position of the emission lines) were obtained by fitting Lorentzian line-shapes to the spectra and by plotting the values obtained for each measuring point. The plot and graphical analysis of the obtained results was performed with the WSMP©software [38].

For μ -Raman measurements a Renishaw inVia Reflex confocal microscope was used. Raman spectra were measured using the 514 nm line of an Argon laser. Power on the sample was of 10 mW, and a 50×, 0.75 NA objective was used to focus 5 μ m below the sample surface. Pre-calibration of the equipment was always routinely performed on a crystalline Silicon reference. Phonon modes were assigned following prior work by Papagelis et al. [39].

3 Results and discussion

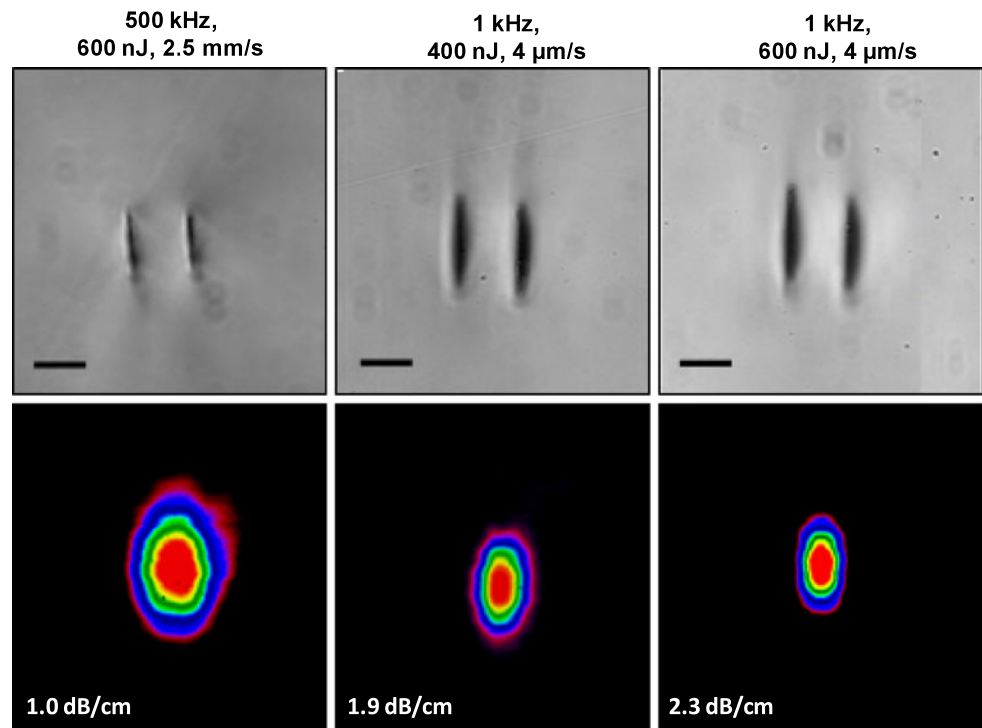
3.1 Waveguiding properties

Figure 1 (top row) shows the optical microscope cross-section views of the modification tracks formed with 1 and 500 kHz pulse repetition rates. Clear differences in the changes can be observed in the morphology of the structures fabricated using the 1 and 500 kHz systems. Firstly, a weaker contrast and a smoother modification is noted for the structure fabricated in the thermal regime (500 kHz), suggesting not only a lower density of defects, but also less intense stress profiles as a result of the thermal process. Similar effects have been already reported in lithium niobate waveguides, and have been attributed to the presence of heat accumulation and rapid thermal annealing [15]. In addition, previous studies on post-fabrication annealing of these types of waveguides in Nd:cYAG samples showed that only annealing temperatures of above 1000°C could significantly reduce both the density of defects and the induced stress fields [30].

The bottom row in Fig. 1 shows the corresponding mode profiles recorded at 632.8 nm for each structure. The propagation modes included in Fig. 1 were obtained with the laser polarization parallel to the damage tracks. Waveguiding was also observed in both structures for the orthogonal polarization (electric field perpendicular to the damage tracks) but with a lower coupling efficiency and larger propagation losses. The waveguide fabricated using 500 kHz repetition rate displayed a smoother, more symmetric and more extended propagation mode. This is in contrast to the propagation modes observed for the waveguides fabricated in the non-thermal regime (1 kHz), which seem to be fully confined between the damage tracks. Thus, the propagation modes unequivocally suggest that thermal accumulation modifies the refractive index map, smoothing it and reducing the refractive index contrast.

Finally, we measured the Fabry–Pérot interference patterns for each structure at 632.8 nm (not shown for the sake of brevity). The obtained propagation losses have been indicated in Fig. 1. As can be observed, the presence of heat accumulation and rapid annealing processes have strongly reduced the propagation losses from \sim 2 dB/cm down to 1 dB/cm. Thus, it can be concluded that, at least in the case of polycrystalline ceramics, the presence of thermal accumulation process during fabrication can result in a strong improvement of the waveguide propagation properties. It is important to note that the fabrication parameters here reported are only intended to demonstrate how the heat accumulation effects associated with the laser writing technique in crystals can be used to substantially improve the device quality. A further development of the waveguide quality can therefore be expected following complete optimization of the process presented here.

Fig. 1 (Top) Optical microscope cross-section views of the modification tracks formed with 1 and 500 kHz pulse repetition rates. (Bottom) Corresponding mode profiles recorded at 632.8 nm for each structure. The propagation losses obtained in each case are indicated. Common scale bar is 20 μm



3.2 Fluorescence properties

The different propagation properties observed suggest that the presence of thermal accumulation leads to different modification of the YAG ceramic network and hence, to different refractive index maps. In order to obtain a further understanding of the microstructural modifications induced by the DLW process, the Yb^{3+} based fluorescence maps of the different structures have been measured.

Figure 2 presents a typical $\mu\text{-PL}$ emission spectrum obtained using our confocal microscope. It consists of a narrow and intense peak (at $\approx 10300 \text{ cm}^{-1}$) corresponding to the Yb^{3+} zero-phonon transition and a broad laser emission band (at $\approx 9700 \text{ cm}^{-1}$) attributed to radiative transitions from the lowest energy sublevel of the ${}^2\text{F}_{5/2}$ manifold to intermediate sublevels of the ${}^2\text{F}_{7/2}$ ground state [34]. Between these two bands a rich structure is observed. This is conventionally related to other inter Stark transitions as well as to phonon side-bands [34]. The bottom graph in Fig. 2 shows the detail of the $\mu\text{-PL}$ emission spectra obtained when the 920 nm excitation spot was localized at an unmodified volume (bulk), within the waveguide's volume (i.e. between damage tracks) and at one of the damage tracks. The data correspond to the waveguide written at 1 kHz and with a pulse energy of 600 nJ. It is clear from these detailed spectra that the Yb^{3+} emission spectrum has been strongly modified by the DLW process. The emitted intensity at the zero-phonon line has been reduced at damage tracks. This reduction is accompanied by an associated increase in the emitted

intensity at 10200 cm^{-1} . We attribute this behaviour to the presence of a high density of defects as a consequence of the optical breakdown induced at focal volume. These defects lead to an increment in the effective photon path due to multiple scattering. In other words, scattering induces a random trajectory in the fluorescence photons. In the case of Yb^{3+} doped materials, changes in the effective photon path modify the relative intensities of the different emission lines due to the so-called self-trapping (or self-absorption) of emission [40, 41]. For those fluorescence lines overlapping with absorption transitions, any increment in the photon path between the excitation volume and the detection system, leads to an intensity reduction (since self-absorption is enhanced). This is the case for the zero phonon line. This reduction in the fluorescence intensity of self-absorbed emission lines in turns causes an intensification of those emission bands not affected by self-absorption (as observed for the 10250 cm^{-1} emission band). According to this argument, the change in the ratio between the emitted intensities at 10250 and 10325 cm^{-1} is a direct indicator of the presence of defects. Figure 3 shows the spatial variation of the ratio between the emitted intensities at 10250 and 10325 cm^{-1} in the three waveguides under study in this work. In the three cases this ratio is only modified at the damage tracks. This fact clearly indicates that in each case, defects have been created only in damage tracks, and the waveguide's volume being almost free of them. The magnitude of the observed change has been found to be strongly dependent on the repetition rate used during waveguide writing while the pulse energy

was not so critical. For the waveguide written with 500 kHz pulses the induced ratio change has been found to be not more than 200% (from an “intensity ratio” value of 0.1 at the bulk to an “intensity ratio” value around 0.2 at damage tracks), whereas for the waveguides written with 1 kHz pulses this change has been found to be close to 800% (from

an “intensity ratio” value of 0.1 at the bulk to an “intensity ratio” value slightly below 0.8 at damage tracks). Since, as discussed before, this fluorescence ratio is indicative of the presence of defects, the data presented in Fig. 3 unequivocally indicate that the presence of heat accumulation leads to a partial recombination of laser-induced defects. This is, indeed, in agreement with the lower propagation losses obtained for these waveguides and is also in accordance with previous studies that reveal that when fs pulses are focused inside crystalline materials, two different kind of defects are created at focus; permanent defects (associated to irreversible optical breakdown of the crystalline network) and thermally removable defects [42]. We postulate that the heat accumulation has led to the partial recombination of thermally removable defects in the 500 kHz written waveguides. In the waveguides written with 1 kHz the density of defects is larger at damage tracks, since both permanent and thermally removable defects are present [42].

The lower density of defects in the 500 kHz waveguide also explains the more symmetrical propagation mode obtained for this structure (see Fig. 1). It is known that in double-line waveguides, the mode confinement (mode size) in the dimension perpendicular to damage tracks is determined by the refractive index barrier (reduction) caused by the lattice damage at damage tracks [30]. Thus, in the thermal waveguides, this damage is strongly reduced, lowering the refractive index barrier and thus reducing the horizontal confinement.

Further information about the microstructural changes induced in the YAG network can be obtained from the analysis of the spectral position of emission bands. It is known that the spectral positions of fluorescence lines of rare-earth ions in YAG (as in any other crystal) are strongly dependent of the crystal field (CF) acting on them [34]. Since the CF is determined by the inter-atomic distances between the luminescent ions and the closest neighbours, any modification in these distances causes a variation in the CF and consequently, in the spectral position of emission lines. In order to take advantage of this fact we have measured the spatial variation of the spectral position of the zero-phonon line in

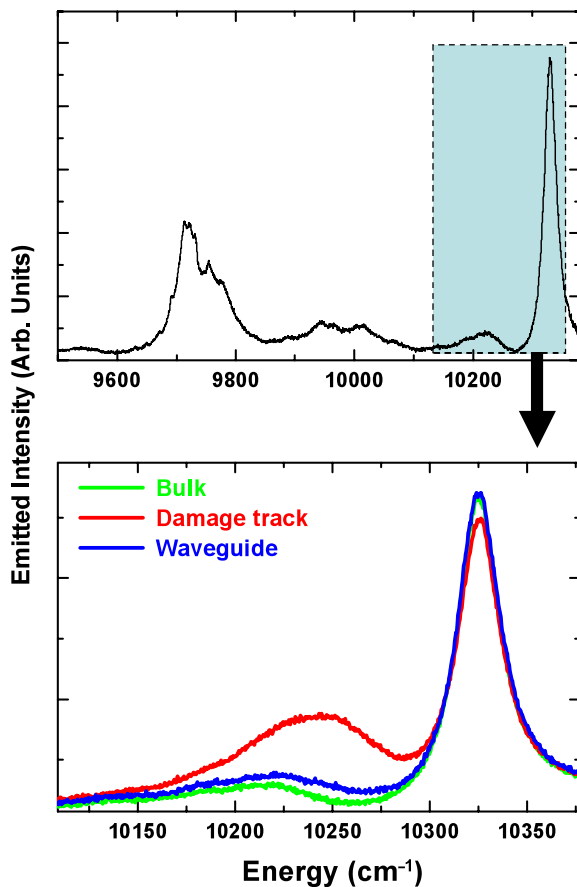


Fig. 2 (Top) Typical μ -PL emission spectrum obtained from our confocal microscope. (Bottom) Detail of the μ -PL emission spectra obtained when the 920 nm excitation spot was localized at an unperturbed volume (bulk), at the waveguide’s volume (i.e. between damage tracks) and at one of the damage tracks. Data correspond to the waveguide written at 1 kHz and with a pulse energy of 600 nJ

Fig. 3 Spatial variation of the ratio between the ytterbium emitted intensities at 10250 and 10325 cm^{-1} in the three waveguides under study in this work. Scale bar is 20 μm

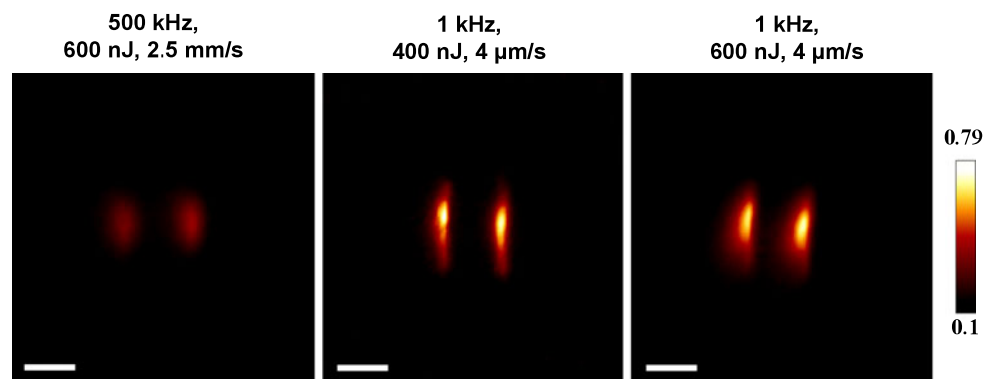
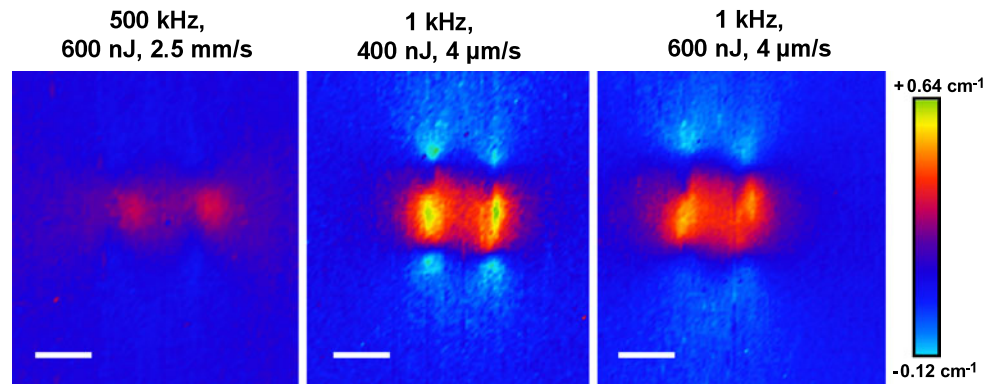


Fig. 4 Spatial variation of the spectral position of the ytterbium zero-phonon line in the three waveguides under study. Scale bar is 20 μm



the three waveguides under study, with our results shown in Fig. 4. It is clear that the zero-phonon line is shifted to higher energies at damage tracks and between them and to lower energies at their apices. According to previous works on Nd:YAG ceramics [30], these shifts can be attributed to the appearance of a compressive stress (causing a reduction in the inter-atomic distances) at damage tracks and between them. This is accompanied by a tensile stress at the apexes of damage tracks. Note that in the case of Nd:cYAG compressive stress was traced by the red-shift of emission bands whereas in the case of Yb:cYAG it causes a blue-shift of the zero-phonon line [30]. This fact suggests that the pressure induced spectral shift of Nd^{3+} and Yb^{3+} fluorescence lines is the opposite. Unfortunately, there are not reports on the behaviour of Yb^{3+} ions in compressed YAG system, so this hypothesis cannot be supported at this stage.

The comparison between the fluorescence images of Fig. 4 allows us to obtain a first order comparison between the extension and magnitude of the stress maps generated in the presence and absence of heat accumulation. The fluorescence image of the 500 kHz waveguide has been found to be of lower contrast than those corresponding to the 1 kHz waveguides. This suggests that heat accumulation has not only produced defect recombination but also partial annealing of the strain field (which indeed is expected to be activated for temperatures above 800°C) [30]. Since, in a first order approximation, the stress-induced refractive index change is proportional to the induced fluorescence shift, the data of Fig. 4 imply a lower refractive index modulation for the waveguides written in the thermal regime. This is indeed confirmed by the larger waveguide propagation mode obtained for these waveguides (see Fig. 1).

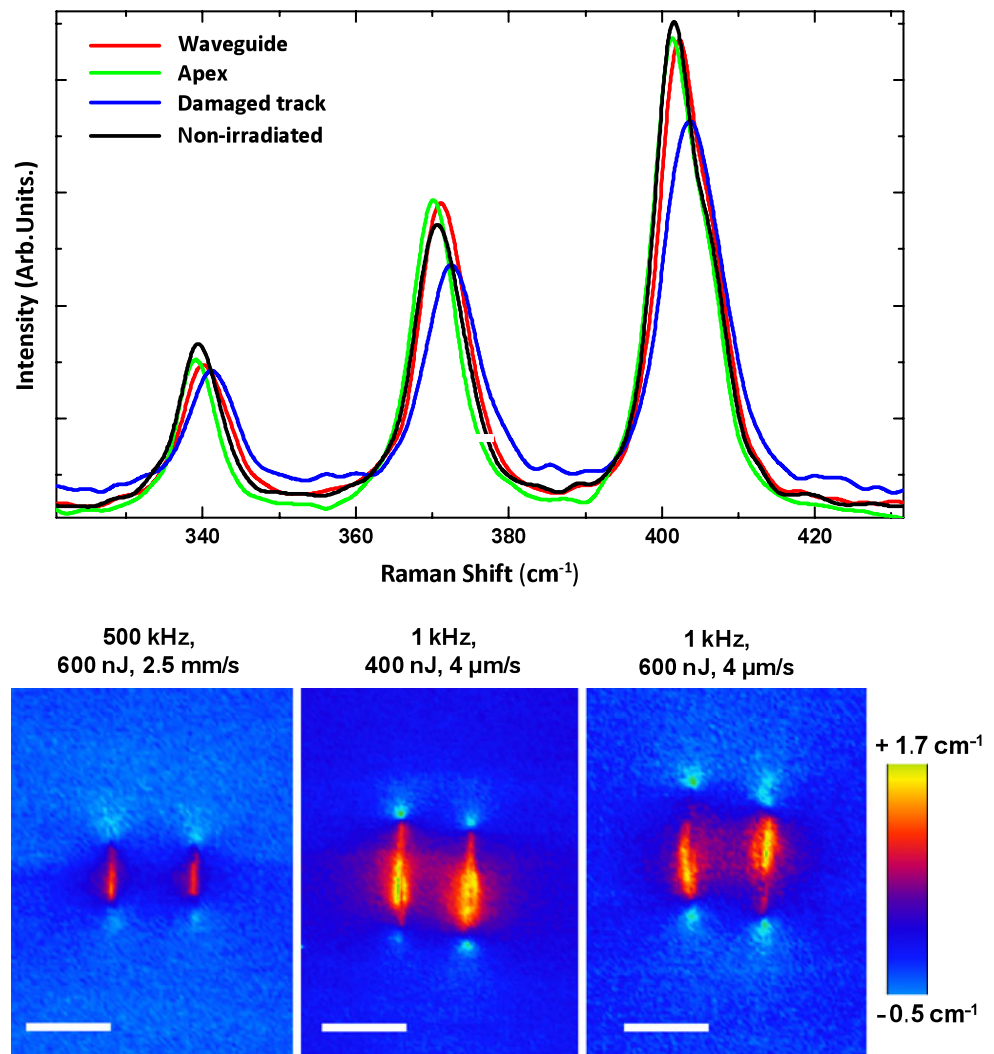
As a secondary issue related with the data plotted in Fig. 4, it is necessary to point out the comparison between shift maps from two different waveguides (400 and 600 nJ pulse energy) made with the same repetition rate (1 kHz). When we were increasing the fluence, the residual stress instead of increase suffered a slight decrease. As a matter of fact, the relation between irradiation fluence and induced

stress not always follows a linear trend. Indeed, some previous works reported in other materials (M.S. Amer et al. [43]), have established that a “saturation” point on the material’s structure reaction to the pulse fluence increment. So, for pulse fluencies above this value, the induced stress reduces its value with the increasing pulse fluence. In addition, such type of trend, which includes a saturation point, seems to be more probable when writing laser beams linearly polarized are used (as in our case) [43]. The relationship and quantitative trend between pulse energy deposited (irradiation fluence) on material’s lattice, and the induced stress on that lattice does not seem to be trivial, and it deserves a more specific investigation to be done in the future.

3.3 Raman measurements

To obtain a deeper understanding of the induced microstructural changes and also to corroborate previous assumptions that ytterbium blue-shift is related to an effective local compression, μ -Raman spectroscopy of the three waveguide has been analyzed. Figure 5(top) shows the Raman spectra as obtained from the damage tracks, the apexes, the waveguide, and the bulk non irradiated volume. It is clear that both the intensity and position of Raman modes depends on the excited volume. Indeed, the Raman modes shift to higher vibration energies at both the damage tracks and within the waveguide volume, whereas they shift to lower vibration energies at apexes. This fact is most clearly appreciated in the Raman images shown at the bottom of Fig. 5, in which we have displayed the 2D map of the induced shift in the A_{1g} Raman mode at 371 cm^{-1} . It is important to note that the same behaviour was obtained for all the Raman modes, which are not shown here for the sake of brevity. Based on the work of J. Arvanitidis et al. [44], who measured the pressure dependence of all phonon modes, we have concluded that a permanent compressive stress has been created at damage tracks and between them, these being compensated by the appearance of a tensile stress at the apexes (as assumed in Sect. 3.2). The stress maps that can be inferred

Fig. 5 (Top) Raman spectra as obtained from the damage tracks, the apexes, the waveguide, and the bulk. (Bottom) Raman images showing the 2D map of the induced shift in the A_{1g} Raman mode at 371 cm^{-1} . Scale bar is $20\text{ }\mu\text{m}$



from the Raman images are in accordance with those previously obtained for DLW waveguides in Nd:cYAG [30].

The previous work of J. Arvanitidis et al. reported the experimental Grüneisen parameters of all the observed phonon modes [44]. These data allow us to estimate the magnitude of the stress fields associated with each Raman mode, which yield very similar values, as expected for almost hydrostatic conditions. Therefore, average values for the stress fields were obtained by using the different Grüneisen parameters of each phonon mode. The maximum residual compressive stress has been found at the damage tracks, being about ~ 0.3 and 0.5 GPa for the waveguides written in the thermal and non-thermal regime, respectively. Thus, we have confirmed that rapid annealing (present in 500 kHz waveguides) has partially removed the residual stress created by DLW. This is consistent with the low contrast obtained in the fluorescence images of these waveguides (see Fig. 4). Finally, the maximum residual stress for 1 kHz waveguides is comparable to that obtained in Nd:cYAG waveguides written with similar pulse energies [30].

4 Conclusions

In summary, optical waveguides in Yb:YAG ceramics have been fabricated by DLW. The effect that rapid annealing has on the propagation features and structural properties of the obtained waveguides has been investigated by using laser repetition rates well above and well below the critical frequency. It has been found that those waveguides written in the thermal regime, i.e. in presence of rapid annealing shows better propagation properties (more symmetrical mode and lower propagation losses) than those written in the non-thermal regime. These improved properties have been successfully explained in terms of a partial recombination of defects, which has been monitored through the analysis of the specific features of ytterbium emissions (ratio between self-absorbed and non self-absorbed ytterbium bands). In addition, Raman and fluorescence images both concluded that heat accumulation also lead to a reduction in the residual stress generated in the irradiated areas.

The remarkable laser properties of ytterbium ions in YAG ceramics together with the improved propagation properties of the waveguides written in the presence of heat accumulation effects, make the structures reported in this work promising candidates for efficient integrated laser sources.

Acknowledgements This work has been supported by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2007-64686, MAT2009-06580-E/MAT, FIS2009-09522 and CSD2007-00013), the Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid (UAM-CAM) (CCG08-UAM/MAT-4434, PHAMA P2009/MAT1756), CEAL-Banco Santander, the Brazilian CAPES and CNPq, by Chinese NSFC (10925524), the Spanish Ministerio de Ciencia and Argentinean CONICET (PIP 11220090100394), and the UK Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), grant numbers EP/G030227/1 and EP/D047269/1. We would also like to thank Renishaw for the long-term loan of an inVia Reflex Raman microscope as part of the Renishaw–Heriot–Watt Strategic Alliance.

References

- D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3071 (1994)
- K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996)
- Y. Kawata, H. Ueki, Y. Hashimoto, S. Kawata, *Appl. Opt.* **34**, 4105–4110 (1995)
- E.N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R.J. Finlay, T.-H. Her, J.P. Callan, E. Mazur, *Opt. Lett.* **21**, 2023 (1996)
- Y. Sikorski, A.A. Said, P. Bado, R. Maynard, C. Florea, K.A. Winick, *Electron. Lett.* **36**, 226–227 (2000)
- J. Burghoff, C. Grebing, S. Nolte, A. Tunnermann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 8 (2006)
- W. Watanabe, T. Asano, K. Yamada, K. Itoh, *Opt. Lett.* **28**, 2491 (2003)
- N. Takeshima, Y. Narita, S. Tanaka, Y. Kuroiwa, K. Hirao, *Opt. Lett.* **30**, 352 (2005)
- Y. Chen, K. Sugioka, K. Midorikawa, *Opt. Lett.* **29**, 2007 (2004)
- G. Zhou, M. Gu, *Opt. Lett.* **31**(18), 2783 (2006)
- J. Burghoff, S. Nolte, A. Tunnermann, *Appl. Phys. B* **89**, 127 (2007)
- M. Hughes, W. Yang, D. Hewak, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131113 (2007)
- A.M. Streltsov, N.F. Borrelli, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2496 (2002)
- N.T. Nguyen, A. Salimonia, S.L. Chin, R. Vallée, *Appl. Phys. B* **85**, 145 (2006)
- A.H. Nejadmalayeri, P.R. Herman, *Opt. Express* **15**, 10842 (2007)
- R. Osellame, M. Lobino, N. Chiodo, M. Marangoni, G. Cerullo, R. Ramponi, H.T. Bookey, R.R. Thomson, N.D. Psaila, A.K. Kar, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 241107 (2007)
- H.T. Bookey, R.R. Thomson, N.D. Psaila, A.K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame, G. Cerullo, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **19**, 892 (2007)
- W.F. Silva, C. Jacinto, A. Benayas, J.R. Vazquez de Aldana, G.A. Torchia, F. Chen, Y. Tan, D. Jaque, *Opt. Lett.* **35**, 916–918 (2010)
- S.M. Eaton, C.A. Merchant, R. Iyer, A.J. Zilkie, A.S. Helmy, J.S. Aitchison, P.R. Herman, D. Kraemer, R.J.D. Miller, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 081105 (2008)
- G.A. Torchia, A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111103 (2008)
- B. McMillen, K.P. Chen, H. An, S. Fleming, V. Hartwell, D. Snoko, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 111106 (2008)
- C.B. Schaffer, J.F. Garcia, E. Mazur, *Appl. Phys. A* **76**, 351–354 (2003)
- C.B. Schaffer, A. Brodeur, J.F. Garcia, E. Mazur, *Opt. Lett.* **26**, 93 (2001)
- S. Juodkakis, H. Misawa, I. Maksimov, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5239 (2004)
- S.M. Eaton, H. Zhang, P.R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A.Y. Arai, *Opt. Express* **13**, 4708 (2005)
- A.A. Kaminskii, *Laser Photonics Rev.* **1**, 93 (2007)
- A. Ródenas, G. Zhou, D. Jaque, *Gu. Min, Appl. Phys. Lett.* **93**, 151104 (2008)
- A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov, I. Khrushchev, J. Mitchell, *Opt. Lett.* **30**, 2248 (2005)
- J. Siebenmorgen, K. Petermann, G. Huber, K. Rademaker, S. Nolte, A. Tünnermann, *Appl. Phys. B* **97**, 251 (2009)
- A. Ródenas, G.A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L. Roso, D. Jaque, *Appl. Phys. B* **95**, 85 (2009)
- A. Benayas, W.F. Silva, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J.R. Vázquez de Aldana, G.A. Torchia, L. Roso, A.A. Kaminskii, D. Jaque, *Opt. Lett.* **35**, 330 (2010)
- J. Dong, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, *Opt. Lett.* **32**, 1890 (2007)
- H. Yoshioka, S. Nakamura, T. Ogawa, S. Wada, *Opt. Express* **17**, 8919 (2009)
- B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University Press, New York, 1989)
- J. Siebenmorgen, T. Calmano, K. Petermann, G. Huber, *Opt. Express* **18**, 16036 (2010)
- T. Taira, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **13**, 798 (2007)
- R. Regener, W. Sohler, *Appl. Phys. B* **36**, 143 (1985)
- I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007)
- K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, *Phys. Status Solidi, B Basic Res.* **233**, 134 (2002)
- D.S. Sumida, T.Y. Fan, *Opt. Lett.* **19**, 1343 (1994)
- F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Opt. Mater.* **24**, 103 (2003)
- A. Benayas, D. Jaque, Ben McMillen, K.P. Chen, *J. Appl. Phys.* **107**, 033522 (2010)
- M.S. Amer, M.A. El-Ashry, L.R. Dosser, K.E. Hix, J.F. Maguire, Bryan Irwin, *Appl. Surf. Sci.* **242**, 162–167 (2005)
- J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis, S. Ves, *Phys. Status Solidi, B Basic Res.* **241**, 3149–3154 (2004)

ARTÍCULO N° 2

Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes

A. Benayas, W.F. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R.R. Thomsom, N. D. Psaila, D.T. Reid, G.A. Torchia, A. K. Kar and D. Jaque.

APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE & PROCESSING Vol. 104, N° 1 (2011), 301-309

La idea principal

En este trabajo se realiza una investigación comparativa entre dos diferentes regímenes de interacción del láser de escritura con el material, según estén presentes o no efectos térmicos acumulativos entre un pulso láser y el siguiente.

En el texto del *Artículo 2* viene cuidadosamente explicado como se ajustan todos los parámetros de escritura para que sean equivalentes, entre la fabricación de guías usando el régimen *térmico* y el *no térmico*. Lo que diferencia un régimen de otro es si la zona irradiada puede enfriarse de manera efectiva entre un pulso y el siguiente, o si, por el contrario, va a irse produciendo un incremento sucesivo de la temperatura local por acumulación del efecto de varios pulsos consecutivos (véase *Figura ARTC 2.1*). De ahí que en la *Ecuación 1* del *Artículo 2* se tenga en cuenta la *Difusividad Térmica* del YAG como parámetro imprescindible en el cálculo del valor-frontera que supone el tránsito de un régimen a otro. La frecuencia de repetición de pulsos en la que se establece tal umbral es $f_{cr} = 280$ kHz.

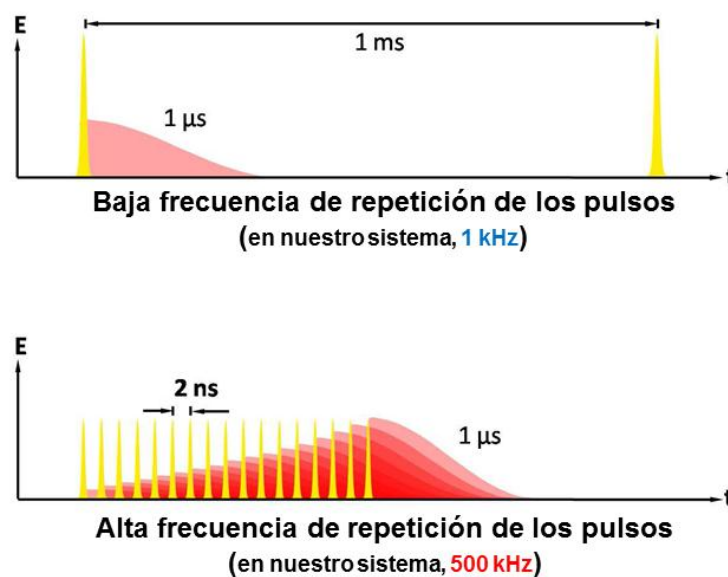


Figura ARTC 2-1. Los dos regímenes de escritura con láser de fs descritos en este trabajo, según estén presentes o no efectos de acumulación térmica entre pulsos consecutivos.

De lo que se tenían evidencias previas es de que la mencionada acumulación térmica, que se da irradiando con una alta frecuencia de repetición de pulsos, produce en el material un “annealing” local en la zona irradiada, lo que afecta a la magnitud y extensión de los cambios que los pulsos láser están induciendo en el material. O sea que el interés físico es máximo, sobre todo si tenemos en cuenta que se tiene noticia de muchos más procesos de escritura (en YAG) usando bajas frecuencias de repetición que de aquellos realizados con una alta frecuencia de repetición de pulsos.

Se diseñaron cuantitativamente dos conjuntos de parámetros para la fabricación de dos guías de onda con igual geometría, que se pretende se diferencien única y exclusivamente en la frecuencia de repetición de los pulsos láser como variable que afecte físicamente al material. (La única diferencia es que el proceso de escritura no térmico se realiza con una longitud de onda (λ) de 796 nm y el térmico con $\lambda = 1030$ nm, pero se cuenta con que tal diferencia tenga una mínima influencia en el contraste entre los procesos). Un proceso será *no térmico* usando una frecuencia de 1kHz, y el otro será de índole *térmica*, empleando una frecuencia de 500 kHz. Se elige una velocidad de escritura (movimiento de la muestra bajo el haz láser) considerablemente más rápida para el 2º caso, y así se consigue que la cantidad de energía depositada en una cierta área del objetivo sea en ambos regímenes de irradiación la misma. La polarización de los haces láser y la NA de los objetivos de microscopio es idéntica para las dos situaciones experimentales. Finalmente, se ha realizado la irradiación para el proceso no térmico con dos energías por pulso –medida en el objetivo- distintas, para igualar con respecto al térmico o bien la energía por pulso (600 nJ) o la fluencia¹ de cada pulso (aproximadamente 8 J/cm²).

Todo lo descrito anteriormente se proyecta para lograr obtener guías de onda en las que sus procesos de escritura hayan sido totalmente idénticos, exceptuando el parámetro cuya influencia se desea estudiar, que es la cantidad de pulsos arribados al material por unidad de tiempo, y por tanto estudiar el efecto que la acumulación de calor tiene sobre las propiedades estructurales de las guías de onda.

Cambiamos de ión luminiscente

Otro punto relevante del diseño y plan inicial a la hora de poner en marcha el trabajo experimental recogido en el *Artículo 2* es el uso del Yterbio como ión activo luminiscente. Desde un punto de vista aplicado es muy interesante al ser un ión láser muy utilizado, ya se puede aprovechar el bajo *defecto cuántico* que exhibe su esquema de niveles de energía, y además es una Tierra Rara que muestra un más fuerte acoplamiento fotón-fonón, lo que supone una buena base para que actúe como sensor

¹ Fluencia = Energía depositada por unidad de área

luminiscente de los cambios micro-estructurales inducidos por el DLW (si bien en determinados casos resulta complicada la interpretación de su espectro de luminiscencia).

El uso de iones Yb^{3+} es especialmente novedoso en el marco de esta Tesis, mayoritariamente centrada en el Neodimio como ión luminiscente utilizado.

Así mismo, y en cuanto a la comunidad científica, el trabajo recogido en el *Artículo 2* constituye la primera fabricación de este tipo de guías de onda DLW en cerámica de YAG dopada con iones distintos de Nd^{3+} .

“Nueva” espectroscopía y su interpretación

A lo largo del trabajo presentamos una nueva variable espectroscópica de la que servimos para obtener información sobre los cambios estructurales inducidos por la acción del DLW. Podemos hacer esto debido a las peculiaridades específicas del esquema de niveles de energía del Yterbio, y el fenómeno de la auto-absorción que afecta a su luminiscencia (ya que existe un rango de longitudes de onda que pueden ser tanto absorbidas como emitidas). Usamos el balance entre intensidades de dos diferentes líneas de emisión, como parámetro sensor de la presencia de defectos. Así cuando aumenta el valor del cociente (entre la línea asociada a 10200 cm^{-1} y la siempre más intensa a) postulamos que ello es debido a una presencia de defectos de red en el volumen de red de Yb:YAG (*Figuras 2 y 3 del Artículo 2*). Por lo tanto, adaptamos y ampliamos nuestras posibilidades de interpretación espectroscópica en función del ión de Tierra rara con el que estamos trabajando. Y la novedad es que en este caso jugamos con el hecho de que los defectos más que inhibir la emisión de luminiscencia, estén impidiendo aflorar fotones ya emitidos (de energía 10325 cm^{-1}) y prolongando su trayectoria dentro del material, aumentan las posibilidades de dichos fotones de ser re-absorbidos. Los fotones de energía 10200 cm^{-1} aunque sufriendo scattering igualmente en los defectos, no se ven afectados por la re-absorción.

La clave del proceso está en los defectos actuando como centros de scattering de fotones, ya que asumimos que la existencia de defectos aumenta el camino efectivo recorrido por los fotones 10325 llevando a una mayor probabilidad de auto-absorción de aquellos con energía en el entorno de los 10325 cm^{-1} .

Por otro lado, se dispone de un conocimiento previo de que la irradiación por DLW da lugar a una compresión de la red de YAG, localizada en los filamentos y en la zona comprendida entre ellos. Evidentemente este efecto no va a dejar de existir por el hecho de que el YAG esté dopado con iones Yb^{3+} en lugar de Nd^{3+} . El cambio más significativo viene dado por el hecho de que ahora el aumento de campo cristalino que sienten los iones Yb^{3+} -fruto de la mayor cercanía de sus primeros vecinos-, produce

que la emisión de luminiscencia presente un desplazamiento de la posición del pico de emisión hacia mayores energías, medido en la zona de los filamentos (y entre ellos, aunque cuantitativamente menor). Como es también usual, se ha producido una dilatación, de menos intensidad en la zona limítrofe inferior y superior de los filamentos de daño.

Es necesario comprobar de forma experimental que efectivamente se ha producido una compresión local en la red de YAG, y así además podremos asignar inequívocamente ese cambio estructural con la señal emitida por nuestro sensor luminiscente (iones Yb^{3+} , en este caso) en forma de *corrimiento hacia el azul*. Realizamos, por tanto, unas medidas adicionales, obteniendo mapas 2D de espectroscopía Raman en la guía de onda y la zona circundante. Los modos Raman del YAG y su evolución ante la presión son bien conocidos, y nos sirven como calibración independiente de las dilataciones-compresiones habidas y su distribución por la zona irradiada y alrededores. Estas medidas nos confirman que se ha producido la compresión que se esperaba, y sirviéndonos de trabajos previos de *Arvanatidis* y *colaboradores*, podemos también estimar de forma aproximada el valor cuantitativo de la compresión sufrida por la red de YAG y su consiguiente distribución espacial.

Confirmación de las ventajas del régimen térmico: el “annealing en tiempo real”

El trabajo representa una rigurosa comprobación experimental de las diferencias esperables entre la irradiación a baja frecuencia de repetición de pulsos, es decir 1kHz (régimen no térmico), y la realizada con una alta frecuencia (500 kHz, régimen térmico).

Los valores de pérdidas ópticas de propagación son considerablemente menores en las guías fabricadas por el segundo método (1.0 dB/cm frente a valores ~ 2.0 dB/cm medidos en las guías fabricadas en régimen no térmico). Esa mejora en la calidad óptica, así como la mayor simetría del modo guiado en ellas, son relevantes desde el punto de vista aplicado. Además, tales características suponen una confirmación indirecta, desde un enfoque más orientado al análisis micro-estructural, de que los defectos que han permanecido en el volumen de la guía (región entre filamentos), lo han hecho en mucha menor cantidad cuando la guía ha sido fabricada en presencia de efectos térmicos acumulativos –es decir, usando 500 kHz de frecuencia repetición de pulsos láser de escritura-.

Todo ello se ve corroborado por los mapas comparativos de emisión de luminiscencia de los iones Yb^{3+} , que acreditan que la acumulación de calor -que viene dada por la

mayor proximidad temporal entre pulsos- hace que la tensión de red inducida por la DLW en la red de YAG sea considerablemente menor, en comparación con aquella producida en el régimen no térmico de escritura de las guías (*Figura 4 del Artículo 2*).

El “annealing “ producido por pulsos consecutivos (régimen térmico) también origina la desaparición de aquella proporción de defectos no permanentes que ha sido creada por el DLW, facilitando su recombinación. Por supuesto, seguirá habiendo defectos en la red cristalina, tanto en el área de la guía de onda como especialmente en los filamentos. Siempre se inducen defectos permanentes (irreversibles) y estos siguen presentes pese a haber fabricado la guía bajo el régimen de alta repetición de pulsos. Pero, desde luego, la densidad total de defectos inducidos en la red de YAG es mucho menor en el caso de *guías térmicas* que en las “no térmicas”.

Direct laser writing of near-IR step-index buried channel waveguides in rare earth doped YAG

A. Rodenas,^{1,4} A. Benayas,² J. R. Macdonald,¹ J. Zhang,³ D. Y. Tang,³ D. Jaque,^{1,2} and A. K. Kar^{1,5}

¹*School of Engineering and Physical Sciences, David Brewster Building, Heriot Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK*

²*Fluorescence Imaging Group, Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Campus of Excellence, 28030 Madrid, Spain*

³*School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore*

⁴*e-mail: arodenas@gmail.com*

⁵*e-mail: a.k.kar@hw.ac.uk*

Received July 22, 2011; revised July 29, 2011; accepted July 29, 2011;
posted July 29, 2011 (Doc. ID 151541); published August 26, 2011

A new (to our knowledge) ultrashort laser pulse irradiation regime that allows us to directly modify and increase the refractive index of rare earth doped YAG polycrystalline ceramics has been identified. Single-mode buried channel waveguides in both Ho:YAG and Er:YAG ceramics at the near-IR wavelengths of 1.55 μm and 1.95 μm are demonstrated by fabricating positive square step-index cores. Minimum propagation losses of 1.5 dB cm^{-1} at a 1.51 μm wavelength have been preliminarily obtained. Confocal microluminescence mapping reveals that the increased refractive index regions retain the near-IR spectral properties of Er³⁺ ions in the YAG crystalline matrix. © 2011 Optical Society of America

OCIS codes: 130.0130, 140.3390.

Since the pioneering work of Davis *et al.* [1], direct laser writing (DLW) with subpicosecond pulses has become a well established and versatile technique for the micro-processing of transparent media for integrated optics applications. Because of its inherent advantage for three-dimensional (3D) processing inside the bulk of substrates, ultrafast DLW has already been used for the straightforward demonstration of numerous photonic devices such as 3D photonic crystals [2], photonic lanterns [3], integrated gratings [4], and near-field lenses [5].

Ultrafast DLW has also been proved to be an almost universal technique for waveguide (WG) writing in almost any transparent material [6–8]. Within the field of solid state lasers, rare earth doped ceramic yttrium aluminum garnet (RE:cYAG) is of special relevance [8]. So far, the DLW process in YAG has been based on the direct creation of surface or volume damage [9,10] and on the use of the collateral strained regions as waveguide cores [6,8]. By properly distributing the directly written low index cladding regions and their associated stress fields, it has been possible to produce RE:cYAG WGs with high thermal resistance (close to 1500°C) [11] or highly efficient waveguide laser oscillation (~60%) at a 1.06 μm wavelength by using the so-called “Type II” waveguide fabrication approach [12]. Although most of these devices were fabricated in Nd:YAG, much attention is now being paid to rare earth ions such as Er³⁺, Ho³⁺, or Tm³⁺ for their near-IR to mid-IR optical applications. However, the realization of low-loss buried channel waveguides for long near-IR wavelengths in YAG has never been achieved and requires better control over the refractive index distribution and contrast than that achievable by the Type II approach.

In this work we demonstrate that buried channel WGs capable of good optical confinement for 2 μm radiation can be fabricated in RE:cYAG by using a new (to our knowledge) DLW regime. We also evaluate the near-IR

luminescence from the Er:cYAG waveguides in order to assess the potential application of the WGs as integrated laser sources operating around 2 μm .

High-quality Ho:cYAG and Er:cYAG polycrystalline ceramics were used in this work. Samples were fabricated by the reactive vacuum sintering method, using Al₂O₃ (commercial), coprecipitated Y₂O₃, and rare earth oxide powders [13]. Different samples were studied, each being singly doped with Er³⁺ and Ho³⁺ ions at different concentration levels from 0.3 to 3 at.%. We found that neither the specific dopant nor these doping levels are relevant for the fabrication of waveguides. For waveguide DLW, samples were fixed to an Aerotech 3D translation stage. The beam was provided by an IMRA μ Jewel mode-locked laser system (100 kHz repetition rate, 1047 nm central wavelength) and was focused 100 μm below the sample’s surface by using an achromatic lens (0.6 NA). Pulse duration was set to 350 fs and 660 fs for the different results presented here. The propagation properties of the waveguides were tested by in-coupling different diode lasers (operating either at 1.55 or at 1.95 μm) with SMF28 fibers and by imaging the output near-field modes with a 0.65 NA microscope objective aligned to a FLIR SC700 near-IR camera.

As a first attempt and based on recent results [14], low-loss channel WGs were fabricated following the so-called Type II approach using 340 fs pulses. Figures 1(a) and 1(b) show the optical transmission micrographs of Type II structures obtained with 625 and 320 nJ pulse energies, respectively. The presence of damage tracks is clear in both cases. For the structure fabricated with the highest pulse energy, an obvious signature of visible light confinement between tracks is observed due to lattice strain. Despite the fact that these waveguides are capable of single-mode guiding at around a 1 μm wavelength [8,12], no near-IR confinement was obtained for any of these structures at 2 μm . This fact unequivocally indicates that

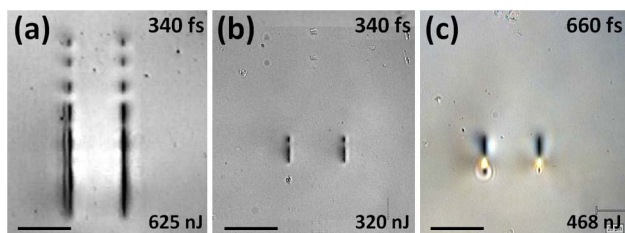


Fig. 1. (Color online) Cross sectional optical transmission images of the “double-line” Type II structures fabricated in cYAG with 340 and 660 fs pulses. Pulses were focused from the top of the images. Translation speed was in all cases 0.1 mm/s. Pulse energy was (a) 625 nJ, (b) 320 nJ, and (c) 468 nJ. Scale bar is 20 μm .

the strain field created between damage tracks does not induce a sufficient refractive index contrast for a guided mode to appear at long near-IR wavelengths.

With the aim of increasing the induced stress fields between damage tracks, we studied the potential use of longer pulse durations. We also found that no near-IR waveguiding between tracks could be observed in any of the structures fabricated. Yet, for certain specific pulse durations and energies (660 fs and around 400 nJ), we found that a direct refractive index increase could also be produced at the focal region [Fig. 1(c)] together with some damage. This phenomenon is reported here for first time in YAG (that we know of), but previous works have shown that positive refractive index changes can be produced inside crystals by properly tailoring the irradiation conditions on each case. This type of index modification is usually named “Type I.” Type I waveguides have been hitherto demonstrated in LiNbO_3 , ZnSe , and Nd:YCOB crystals, by means of the so-called multiscan (MS) fabrication technique, where several single-laser scans are overlapped transversal to the writing direction to form a square positive step-index core [15–17]. By using this approach, we fabricated different cores in which the writing parameters (writing speed, polarization, multiscan overlapping, and pulse energy) were systematically varied while keeping pulse duration and repetition rate fixed to 660 fs and 100 kHz, respectively. We found that for reduced pulse energies between 300–450 nJ and 0.5 mm s^{-1} scan speeds, the structures supported single-mode propagation at $1.55 \mu\text{m}$ and at $1.95 \mu\text{m}$. Figure 2 shows the optical microscope transmission image of an MS WG fabricated with 360 nJ, together with its near-field images of fundamental modes at 1.55 and $1.95 \mu\text{m}$, with horizontal $1/e^2$ intensity mode field diameters of $9.0 \mu\text{m}$ and $11.9 \mu\text{m}$, respectively. Data included in Fig. 2 clearly demonstrate that the WGs have axially symmetric mode profiles. The visible cracks at the surface of the WG facet in Fig. 2(a) were only observed after the polishing process. However, for pulse energies higher than 370 nJ, scan separations lower than $0.6 \mu\text{m}$, and scan speeds lower than 0.5 mm s^{-1} , cracks were also observed to be present in as-fabricated WGs.

Among the possible applications in which these near-IR YAG WGs can be used, the fabrication of integrated waveguide lasers is one of the most promising. For that purpose the waveguides should have low propagating losses, so they will be able to provide laser oscillation with low thresholds and high slope efficiencies. At the

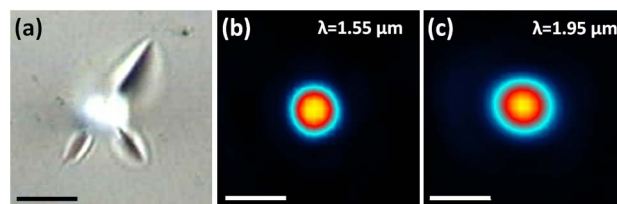


Fig. 2. (Color online) (a) Cross sectional optical transmission pictures of a multiscan waveguide fabricated in Ho:cYAG with 660 fs and 360 nJ pulses. Scan separation and writing speed were $0.6 \mu\text{m}$ and 0.5 mm s^{-1} , respectively. (b), (c) Measured near-field intensity mode images as obtained for 1.55 and $1.95 \mu\text{m}$ light, respectively. Scale bar is $10 \mu\text{m}$.

same time, it is also required that the fabrication procedure does not cause deterioration of the original luminescence properties of bulk RE:cYAG, to ensure that the emission and absorption cross sections of the laser transitions remain high.

The propagation losses of the fabricated MS WGs were determined using the well known Fabry–Perot propagation loss measurement technique, by employing a tunable diode laser across the 1509.5 – 1510.5 range in 0.01 nm steps, as described elsewhere [16,18]. Propagation losses at $\lambda = 1.51 \mu\text{m}$ were found to be of 1.5 dB cm^{-1} . This value is comparable to that previously reported at the same wavelength for MS WGs in polycrystalline ZnSe and single-crystal Nd:YCOB samples ($\sim 1 \text{ dB cm}^{-1}$) [16,17]. A great deal of work still remains to be done in order to reach further optimization of the propagation properties, not only by optimizing the writing parameters, but also by analyzing in detail the effect of postfabrication thermal treatments such as that recently discovered to be critical in cYAG-based buried waveguides [19].

The possible effect that the MS fabrication process has on the near-IR luminescence properties of RE:cYAG WGs has been investigated by confocal microluminescence experiments. For that purpose, we used a fiber-coupled confocal microscope attached to a 920 nm Ti:Sapphire laser. The 920 nm excitation beam was focused into the sample (placed on a motorized stage) by using a $100\times$ microscope objective (0.95 NA). The near-IR emitted luminescence was collected by the same microscope objective and, after passing several filters and apertures, was focused into a fiber-coupled high-resolution spectrometer equipped with a N_2 cooled AsGaIn array. In the following we describe the results obtained from the analysis of the waveguides fabricated in 1 at.% erbium doped cYAG samples with the same writing parameters as the structure in Fig. 2(a). Figure 3 shows, at the left, the normalized Er^{3+} emission spectra in the 1400 – 1700 nm range at the core and from a nonirradiated point. It is observed that the WG’s emission spectrum preserves the characteristic and rich spectral structure of Er^{3+} ions in the YAG crystalline matrix well. This fact unequivocally indicates that the MS DLW process has increased the local refractive index without producing a strong deterioration in the near-IR luminescence of rare earth ions. Detailed analysis of the luminescence spectra also reveals, however, that a luminescence decrease of 35% and a line broadening of 10% has still been induced at the waveguide core. This indicates that the origin of the refractive index increment is related to a slight distortion

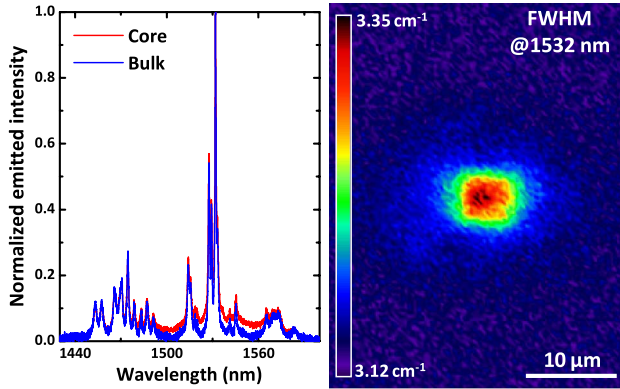


Fig. 3. (Color online) Left: Normalized near-IR microluminescence spectra obtained from a nonirradiated zone and from the core of a waveguide fabricated in an Er:cYAG sample. Data correspond to the structure fabricated with the same parameters as that included in Fig. 2. The intensity decrease at the core (without normalization) with respect to the bulk crystal was $\sim 35\%$. Right: Surface two-dimensional map of the variation of the peak linewidth of the most intense peak at 1532 nm. The increase in linewidth is $\sim 10\%$.

of the YAG crystalline network, probably related to the creation of lattice point defects. A spatial mapping of the induced line broadening provides an image of the extension and location of the microstructural changes and, hence, of the refractive index topology. Such an image is shown in Fig. 3 at the right. This image reveals the presence of the well defined and square shaped waveguide core. This evidences the creation of a step-index waveguide, as was expected for an MS writing process.

In summary, we report the fabrication of buried channel waveguides in RE:YAG ceramics by the multiscan direct laser writing method. Waveguiding is provided by the direct Type I refractive index increment created at focus. The advantage of the waveguides reported here over the typically used Type II stress-induced ones is their capability for light confinement at $2\ \mu\text{m}$, as well as the ease with which the core parameters, such as size and contrast, can be tailored. Luminescence images of the waveguides have revealed that the writing process causes only a slight modification of the luminescence properties of near-IR emitting ions (such as erbium or holmium). This fact, together with their relatively low propagation losses, makes the structures presented here promising candidates for integrated laser sources operating close to $2\ \mu\text{m}$.

A. Rodenas acknowledges financial support from the Spanish Ministerio de Educación under the Programa de Movilidad de Recursos Humanos del Plan Nacional de I+D+I 2008/2011 for abroad postdoctoral research. D. Jaque thanks the Caja Madrid Foundation for a Professor Visiting Grant. J. Zhang and D. Y. Tang acknowledge

financial support from the National Natural Science Foundation of China (NSFC) under the contract numbers 50902139 and 60928010. This work has been also supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MAT 2010-16161), by the Comunidad Autónoma de Madrid (Project S2009/MAT-1756, PHAMA), and by the UK Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) (grant numbers EP/G030227/1 and EP/D0472969/1).

References

1. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
2. G. Zhou and M. Gu, *Opt. Lett.* **31**, 2783 (2006).
3. R. R. Thomson, T. A. Birks, S. G. Leon-Saval, A. K. Kar, and J. Bland-Hawthorn, *Opt. Express* **19**, 5698 (2011).
4. G. D. Marshall, P. Dekker, M. Ams, J. A. Piper, and M. J. Withford, *Opt. Lett.* **33**, 956 (2008).
5. J. Barrio, J. Lamela, A. Ródenas, G. Zhou, G. Lifante, F. Jaque, D. Jaque, and M. Gu, *Appl. Phys. B* **103**, 51 (2011).
6. J. Burghoff, C. Grebing, S. Nolte, and A. Tünnermann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 081108 (2006).
7. V. Apostolopoulos, L. Laversenne, T. Colomb, C. Depeursinge, R. P. Salathe, M. Pollnau, R. Osellame, G. Cerullo, and P. Laporta, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1122 (2004).
8. A. Ródenas, G. A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. B* **95**, 85 (2009).
9. G. A. Torchia, P. F. Meilan, A. Rodenas, D. Jaque, C. Mendez, and L. Roso, *Opt. Express* **15**, 13266 (2007).
10. A. Ródenas, G. Zhou, D. Jaque, and M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151104 (2008).
11. A. Benayas, W. F. Silva, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J. R. Vázquez de Aldana, G. A. Torchia, L. Roso, A. A. Kaminskii, and D. Jaque, *Opt. Lett.* **35**, 330 (2010).
12. G. A. Torchia, A. Ródenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111103 (2008).
13. D. Luo, J. Zhang, C. Xu, X. Qin, D. Tang, and J. Ma, "Fabrication and laser properties of transparent Yb:YAG ceramics," *Opt. Mater.* (to be published).
14. A. Benayas, W. F. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R. R. Thomson, N. D. Psaila, D. T. Reid, G. A. Torchia, A. K. Kar, and D. Jaque, *Appl. Phys. A* **104**, 301 (2011).
15. R. Osellame, M. Lobino, N. Chiodo, M. Marangoni, G. Cerullo, R. Ramponi, H. T. Bookey, R. R. Thomson, N. D. Psaila, and A. K. Kar, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 241107 (2007).
16. J. R. Macdonald, R. R. Thomson, S. J. Beecher, N. D. Psaila, H. T. Bookey, and A. K. Kar, *Opt. Lett.* **35**, 4036 (2010).
17. A. Ródenas and A. K. Kar, "High-contrast step-index waveguides in borate nonlinear laser crystals by 3D laser writing," *Opt. Express*, submitted for publication.
18. H. T. Bookey, R. R. Thomson, N. D. Psaila, A. K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame, and G. Cerullo, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **19**, 892 (2007).
19. A. Benayas, N. Dong, Y. Yao, F. Chen, A. A. Bettiol, and D. Jaque, *Opt. Lett.* **36**, 3278 (2011).

ARTÍCULO N° 3***Direct laser writing of near-IR step-index buried channel waveguides in rare earth doped YAG***

A.Ródenas, A.Benayas, W.F. Silva, J. R. Macdonald, J. Zhang, D. Y. Tang, D. Jaque and A. K. Kar.
OPTICS LETTERS Vol. 36, N° 17 (2011) 3395-3397

Fabricación de guías por DLW Tipo I en YAG: relevancia y novedad

Es este un trabajo de especial novedad y complejidad entre los realizados en YAG dopado con iones de Tierras Raras. Resaltamos la novedad como característica esencial, porque cambiamos tanto el rango espectral de trabajo (en cuanto al guiado, y también en lo referente a los mapas de luminiscencia), como la estructura básica de las guías de onda fabricadas por DLW, en cuanto a su configuración y a los mecanismos de modificación del índice de refracción subyacentes.

El cambiar la Tierra Rara con respecto al Neodimio usado casi siempre (o al Yterbio del *Artículo 2*) involucra medidas experimentales en nuevos rangos espectrales, y así tratamos con valores claramente pertenecientes al Infrarrojo Cercano (NIR en inglés), como son 1,55 y 1,95 μm para el guiado de luz. Para el caso concreto del Erblio –en el que se realiza el mapa de luminiscencia- las longitudes de onda de emisión analizadas se encuentran entre 1,44 y 1,59 μm . Ello requiere usar detectores específicos (y más difíciles de conseguir), y dificulta una interpretación tan completa a nivel estructural de los datos espectroscópicos como había podido realizarse anteriormente en el caso del Neodimio.

A nivel de fabricación hay un conjunto de parámetros claramente diferentes a aquellos anteriormente usados (*Artículos 1 y 2*, así como *Sección IV*). Se emplean pulsos más largos (hasta 660 fs), y el binomio *energía por pulso/velocidad de escritura* se combina de forma tal (360 nJ/pulso y 0.5 mm s⁻¹) que el total de energía depositado por unidad de volumen es menor que en las experiencias previas. La frecuencia de repetición de los pulsos se mantuvo a 100 kHz, lo cuál es un valor intermedio entre los dos rangos estudiados en el *Artículo 2* de la presente Tesis. Pero la novedad experimental auténticamente destacable en cuanto a la fabricación de las guías, es el uso de la técnica de multi-barrido por la que se recorre irradiando varias veces la misma zona (dejando un espaciado transversal sub-micrométrico entre los puntos donde incide el spot del láser de escritura en cada una de las pasadas), y consiguiendo una superposición del efecto del haz láser en el material.

Todo ello se traduce en la fabricación de un nuevo tipo de guía de onda fabricado por DLW en YAG, si bien ya había sido creado antes en distintos cristales como LiNbO₃, ZnSe, y Nd:YCOB. En este caso no tenemos un campo de tensiones creado entre dos filamentos de daño (guías de Tipo II), sino que se ha creado un núcleo de índice de refracción incrementado (Tipo I) con respecto a la zona circundante de YAG. Por lo tanto, una guía de onda Tipo I se produce en el volumen de irradiación, mientras que en la Tipo II la zona de guiado está en los alrededores de dicho volumen.

Así, por un lado existen unos mecanismos físicos subyacentes de modificación del índice de refracción distintos a los ya descritos, que resultan interesantes en sí mismos desde el punto de vista fundamental. Y en un ámbito más aplicado, estas guías de onda de Tipo I se revelan como capaces de proporcionar un contraste de índice suficiente para el confinamiento monomodo en longitudes de onda de casi 2 μm . El intento de que guías de onda del Tipo II usual (doble filamento) -que habían demostrado su capacidad de guiado monomodo en el entorno espectral de 1 μm en anteriores trabajos- confinaran eficazmente luz de longitudes de onda pertenecientes al NIR ($> 1 \mu\text{m}$), se manifestó como infructuoso, por el contrario. De hecho, el primer tramo experimental directamente relacionado con este trabajo estuvo íntegramente dedicado a intentar la fabricación de guías Tipo II, en las mismas muestras que se describen en el *Artículo 3*, que fueran capaces de guiar modos en el rango espectral 1,5 – 2 μm , sin que se obtuviera resultado positivo alguno.

Caracterización de las guías y cambios estructurales detectados

Una vez enfatizado suficientemente el carácter novedoso de la fabricación, tanto en las guías resultantes (Tipo I) como en su metodología experimental (multi-barrido del haz láser de escritura), hemos de resumir algunos hitos importantes en lo relativo a la caracterización de las guías y los cambios estructurales habidos en el material.

Estudiamos sólo dos de los parámetros espectroscópicos habituales, ya que en este caso no podemos realizar ninguna interpretación del desplazamiento espectral de la posición del pico de luminiscencia. Nos hallamos (trabajando con Er:YAG) ante un diferente esquema de niveles de energía, del que no sabemos hacer corresponder un eventual desplazamiento de la emisión de luminiscencia hacia el rojo/azul con una asignación compresión/dilatación.

Así pues, se concentra la atención de las medidas espectroscópicas 2D -llevadas a cabo en la guía de onda y sus alrededores- en la disminución de la intensidad de emisión del pico más importante a 1532 nm (como sensor del daño óptico causado), que revela que un cierto daño óptico ha sido causado a la red de YAG en la localización de la guía. Se

detecta también un aumento en el ancho de esa línea de emisión, si bien es cierto que revela un desorden inducido en la red bastante leve (menos de un 10% de incremento en la FWHM medida en la guía, comparada con la FWHM de la línea de emisión medida en el volumen de YAG no modificado).

En suma, podemos postular que el daño causado por la DLW al crear la guía de onda, lo ha sido de forma muy homogénea y su distribución en la red de YAG es muy regular y espacialmente concentrada, a tenor del poco desorden de red inducido. En cualquier caso, llama nuestra atención el poco desorden de red detectado (un incremento que apenas alcanza el 10% en la FWHM de la línea estudiada), a tenor del sustantivo daño que parece haberse causado a la red de YAG (una disminución del 35% en la emisión integrada medida).

Una conclusión final especialmente digna de mención, desde el punto de vista aplicado, es que, tal y como se subraya en el texto del *Artículo 3*, el espectro de emisión de la guía de onda mantiene las características y estructura espectral de emisión propias de los iones Er^{3+} en la matriz de YAG cristalino. Así, podemos confiar en la posibilidad de fabricar fuentes láser integradas (es decir, en guía de onda) que emitan en el rango NIR, especialmente en una *ventana óptica de telecomunicaciones* como es el entorno de 1,55 μm .

Para alcanzar ese objetivo tecnológico, la tarea que queda por delante es la de reducir las pérdidas ópticas de propagación por debajo de los actuales valores medidos en el *Artículo 3* (alrededor de 1,5 dB/cm). Esto puede realizarse refinando la técnica de fabricación, probando leves variaciones en los parámetros de fabricación usados, así como llevando a cabo tratamientos térmicos a posteriori en las guías, que tan buen resultado han dado en guías fabricadas en Nd:YAG por PBW, como se ve en el *Artículo 5* de la presente Tesis.

Microstructuring of Nd:YAG crystals by proton-beam writing

A. Benayas,^{1,*} D. Jaque,¹ Y. Yao,² F. Chen,^{2,3} A. A. Bettiol,⁴ A. Rodenas,⁵ and A. K. Kar⁵

¹*GIEL, Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain*

²*School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China*

³*State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*

⁴*Centre for Ion Beam Applications, Department of Physics, National University of Singapore, Singapore*

⁵*School of Engineering and Physical Sciences, Heriot Watt University, Edinburgh, Scotland, UK*

*Corresponding author: antonio.benayas@uam.es

Received August 30, 2010; revised October 11, 2010; accepted October 12, 2010;
posted October 27, 2010 (Doc. ID 134274); published November 18, 2010

We report on the microstructuring of Nd:YAG crystals by direct proton-beam writing. Buried channel waveguides have been fabricated with full spatial control by the combined variation of crystal position and proton energy. The fluorescence images of the obtained structures have been used to evaluate the potential application of the fabricated structures for laser gain as well as to elucidate the mechanism at the basis of the refractive index increment induced at the end of the proton path. We have concluded that this increment is very likely a local enhancement in the electronic polarizability caused by nuclear collisions. © 2010 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3530, 140.0140, 160.0160, 230.7380.

Nowadays there is a great interest in the creation of microstructures in optically active materials for the development of integrated optical circuits. Ion implantation is a well-known technique capable of controlled refractive index modification in optical materials [1,2]. These refractive index changes are associated with structural modifications that occur through electronic or nuclear interactions [2,3]. Ion implantation has been traditionally applied to the fabrication of surface plane waveguides [1], creating a refractive index barrier at the end of the ion path. Fabrication of 2D structures by ion implantation is also possible, but it requires the use of additional methods, such as photoresist masking, to define the desired optical circuit [4]. The formed surface plane or channel waveguides, although interesting, cannot be incorporated in three-dimensional optical devices, because they require the air-crystal interface for complete optical confinement.

Focused proton-beam writing (PBW) (typically at energies of 1–2 MeV) has emerged in recent years as a very promising method to produce optical waveguides [5]. In such cases, the nuclear collisions will be at the origin of the local refractive index increment [6] occurring mainly at the end of the ion range. The proton beam induces these refractive index changes either because of the local modification of the bond polarizability or the local density at the nuclear collision volume [7]. During the trajectory of the proton beams, the electronic excitations create only removable point defects, which are considered to make little or no contribution to the refractive index changes [2]. The physical features of MeV protons avoid distortions in the focused proton beam (i.e., protons travel in a straight line). This results in a well-defined penetration depth that can be fully controlled by the proton beam energy. So, with respect to other direct microstructuring techniques applicable to optical materials, PBW shows some advantages such as deeper penetration depths and straight irradiation paths (not affected by collisions such as in the ion implantation tech-

nique, nor by optical effects such as in femtosecond laser writing) [8].

Despite its inherent interest, PBW has been applied only to a few optical active glasses [7,9], and it has not been yet applied for the microstructuring of laser active crystals. Among them, Nd:YAG is the most used and studied due to its outstanding thermal and spectroscopic features [10]. It has been established that the hypersensitive fluorescence lines of this system allow denoting slight changes in the YAG lattice to understand the basic mechanisms of other microstructuring techniques [11–13]. So the application of PBW to Nd:YAG is an interesting open question from both the fundamental and applied point of views.

In this Letter, we report on the fabrication of buried waveguides located at a controlled depth by PBW. The optical propagation properties of the fabricated waveguides have been analyzed. The combination of confocal fluorescence images and micro-Raman (μ -Raman) experiments has been used to elucidate the structural changes induced in the Nd:YAG lattice and to correlate them with the refractive index changes that were caused.

The optically polished Nd:YAG crystal (doped by 1 mol.% Nd³⁺ ions) are cut into wafers with dimensions of 10 mm × 10 mm × 2 mm. Figure 1 shows, schematically, the buried optical waveguide fabrication process. The PBW was carried out using the proton beam writer facility at National University of Singapore. A beam of 1–2 MeV protons was focused down to approximately 1 μ m and magnetically scanned over a lateral range of 4 μ m at a rate of approximately 3 mm/s to fabricate waveguides in the Nd:YAG crystals. The stage was simultaneously scanned along the length of the waveguide at a rate of 9 μ m/s for a total length of 1 cm. During the irradiation, the beam current was approximately 129 pA. Proton fluences in the range of \sim 1016 ions/cm² were used. The buried waveguide was defined by translating the sample orthogonally to the proton beam by using a motorized stage (EXFO inchworm stage).

During the irradiation, the beam current was maintained at approximately 120 pA. Proton fluencies in the range of $\sim 10^{16}$ ions/cm² were used. The buried waveguide was defined by translating the sample orthogonally to the proton beam by using a motorized stage (EXFO inchworm stage) with a speed of approximately 10 μ m/s. Figure 1 also includes a cross-sectional optical transmission image of the buried waveguide as obtained with 1 MeV implantation energy and total fluence of 2×10^{16} ions/cm². A very clear optical contrast is observed at a 10 μ m depth, in agreement with the penetration depth of 1 MeV protons in Nd:YAG crystals. When the proton energy was increased up to 2 MeV, a similar optical image was obtained with a modified area $\sim 27 \mu$ m below the surface (picture not shown for the sake of brevity). The high-contrast micrograph of Fig. 1 denotes a relevant refractive index change as a consequence of nuclear collisions. Some material modification is also observed along the ion path, denoting a slight modification in the YAG lattice as a consequence of electronic interactions.

The optical propagation properties of the obtained structures were measured by using a conventional end-coupling setup [11]. It has been found that the fabricated structures were capable of optical confinement in both

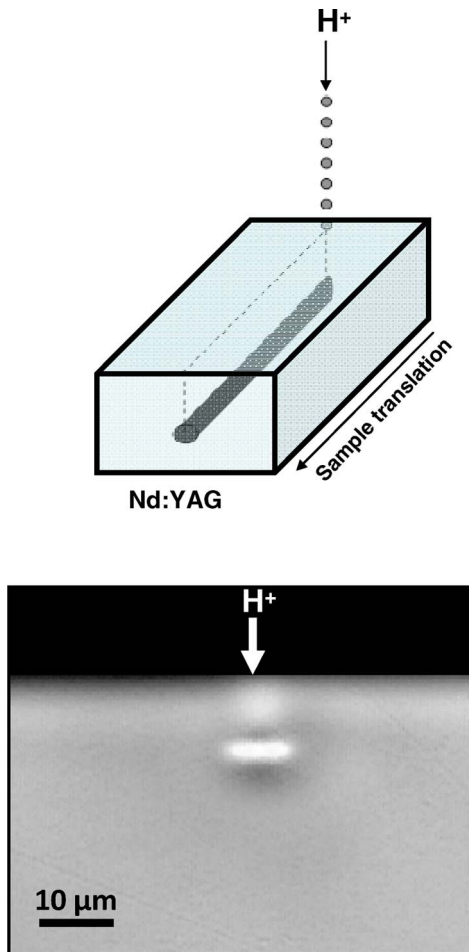


Fig. 1. (Color online) Top, schematic diagram of the focused PBW fabrication process. Bottom, optical transmission image of the cross section of the 1 MeV irradiated area (dose 2×10^{16} ions/cm²).

TE and TM polarizations, with a quasi-circular shape. As an example, Fig. 2 shows the TE waveguide modes at 632 nm as obtained from the waveguides fabricated with 1 and 2 MeV. As can be observed, the depth at which the waveguide is produced can be controlled through the proton energy, showing the true 3D possibilities of PBW. The propagation losses of the as-fabricated waveguides were determined to be close to 4 dB/cm, according to previous works [14].

The data of Fig. 2 denote a local increment of the refractive index at the end of the ion path. The mechanism causing this refractive index increment is unknown, but its knowledge is fundamental for further improvement and control over the fabricated structures. For this purpose we have taken advantage of the high “pressure sensitivity” of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ fluorescence line of the Nd ions in YAG (located at around 940 nm), to the environmental changes around these ions [11,12,15]. The spatial variation of the energy position, FWHM, and the integrated intensity of this line as measured over the waveguide cross section is shown in Fig. 3. As can be observed, the spectral changes of this hypersensitive fluorescence line appear at the end of the proton penetration range, where the waveguide has been formed. In this area, a slight blueshift, accompanied by a line broadening close to 40%, has been induced. According to previous works [11,12], these changes denote that an overall YAG lattice dilatation has taken place at the nuclear damage region (where proton ions are finally stopped) accompanied by a certain degree of induced disorder of the YAG lattice [11,16]. Thus, several microstructural modifications are spatially overlapping in this area. Similar microstructural modifications have been found to exist in traditional proton implanted Nd:YAG waveguides [14]. From the observed spectral shift and the pressure coefficients of the Nd³⁺ lines [12], we have estimated that the averaged residual tensile stress is close to 0.6 kbar. This weak dilatation and the relevant disordering previously mentioned can be explained in terms of the final accommodation of implanted protons into the YAG lattice as a consequence of nuclear collisions [2]. Such collisions have also induced a slight ($\sim 10\%$) reduction in the integrated Nd³⁺ luminescence [Fig. 3(c)] that can be correlated, in a first-order approximation, to the presence of damage in the YAG lattice. The open question is why such modifications have caused a local refractive

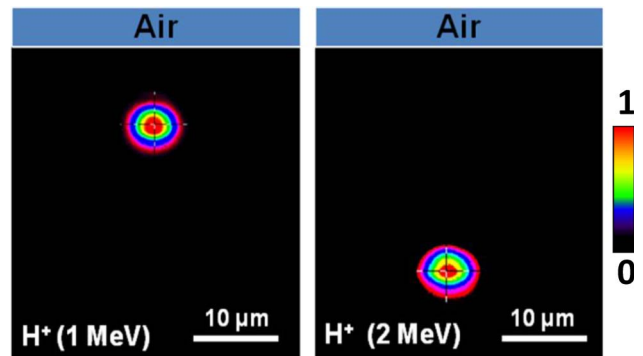


Fig. 2. (Color online) Measured near-field intensity distribution of TE modes at 632 nm as obtained from the channel waveguides obtained with 1 and 2 MeV irradiation energies. Implantation dose was 2×10^{16} ions/cm². Scale bar is 10 μ m.

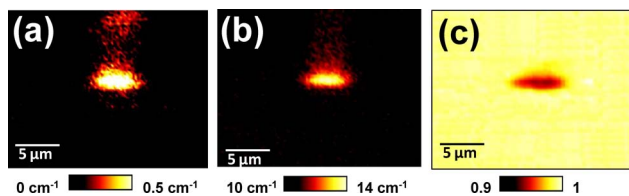


Fig. 3. (Color online) Spatial dependence of the (a) spectral shift (b) bandwidth, and (c) integrated intensity of the hypersensitive ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ Nd^{3+} emission line at around 938 nm.

index increment. It has been previously stated that, for low H^+ implantation fluencies (below 3×10^{16} ions/ cm^2 , as in our case), YAG lattice expansion and damage are very weak and the refractive index is enhanced due to the proton induced changes in bond polarizability of the YAG lattice or because of lattice compaction [2,17]. According to these previous works and the fluorescence images of Fig. 3, we can conclude that the refractive index increment is localized in a slightly dilated and damaged area due to the dominant change in bond polarizability caused by nuclear collisions and by the subsequent final accommodation of protons into the YAG lattice [17]. In addition, the fluorescence images of Fig. 3 can be also used to explain the moderate propagation losses obtained. It seems to be clear that the waveguide modes overlap with the partially damaged area localized at the end of the proton track, so that scattering effects take place. Further experiments are required to check the possible removal of such defects without erasing the electronic polarizability modification.

To confirm our conclusions about structural changes associated with PBW, complementary μ -Raman experiments were carried out by using a Renishaw inVia Reflex confocal microscope, as described elsewhere [18]. μ -Raman data, not shown for the sake of brevity, have confirmed the presence of a disordered and slightly damaged area just at the end of the proton track [19]. The simultaneous presence of these two effects is again attributed to the presence of nuclear collision induced defects.

In summary, we have reported on the microstructuring of Nd:YAG crystals by using the PBW technique. Buried channel waveguides with controlled depth position via an appropriate choice of proton energy have been fabricated with high modal symmetry and quality. Confocal fluorescence images of the fabricated structures have been used, in combination with μ -Raman measurements, to elucidate the structural modifications that lead to the refractive index increment produced at the end of the ion path. We have found that waveguiding is achieved in a slightly dilated and distorted YAG volume. It has been proposed that, for the low fluence level used in this work, the refractive index is locally increased as a consequence of proton induced changes in the bond polarizability of the YAG lattice. In addition, it has been also found that the fluorescence properties of Nd:YAG are well pre-

served at the waveguide volume, making the produced structures good candidates for integrated laser sources.

The work is supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (10925524), the Program for New Century Excellent Talents for Universities, China (NCET-08-0331), the 973 Project (2010CB832906), the Universidad Autónoma de Madrid and Comunidad Autónoma de Madrid (Projects CCG087-UAM/MAT-4434 and PHAMA S2009/MAT-1756), the Spanish Ministerio de Educacion y Ciencia (MAT 2007-64686 and MAT 2010-16161), a Banco Santander-CEAL-UAM project, and Deputy President (Research & Technology) Office of the National University of Singapore (cross faculty grant CFG09P06). A. K. Kar and A. Ródenas would like to thank Renishaw for the long-term loan of an inVia Raman microscope, as part of the Renishaw Heriot-Watt Strategic Alliance.

References

1. F. Chen, X. L. Wang, and K. M. Wang, *Opt. Mater.* **29**, 1523 (2007).
2. P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation* (Cambridge University, 1994).
3. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **106**, 081101 (2009).
4. F. Chen, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **33**, 165 (2008).
5. A. A. Bettioli, S. Y. Chiam, E. J. Teo, C. Udalgamaa, S. F. Chana, S. K. Hoia, J. A. van Kana, M. B. H. Breesea, and F. Watta, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **267**, 2280 (2009).
6. A. Roberts and M. L. von Bibra, *J. Lightwave. Technol.* **14**, 2554 (1996).
7. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, 2005).
8. H. Misawa and S. Juodkazis, *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications* (Wiley-VCH Verlag, 2006).
9. A. A. Bettioli, S. V. Rao, E. J. Teo, J. A. van Kan, and F. Watt, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 171106 (2006).
10. A. A. Kaminski, *Laser Crystals* (Springer-Verlag, 1981).
11. A. Ródenas, G. A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. B* **95**, 85 (2009).
12. S. Kobayakov, A. Kamińska, A. Suchocka, D. Galanciak, and M. Malinowski, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 234102 (2006).
13. F. Chen, Y. Tan, and D. Jaque, *Opt. Lett.* **34**, 28 (2009).
14. Y. Tan and F. Chen, *J. Phys. D* **43**, 075105 (2010).
15. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
16. B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University, 2006).
17. L. Zhang, P. J. Chandler, P. D. Townsend, S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, and A. C. Tropper, *J. Appl. Phys.* **69**, 3440 (1991).
18. A. Benayas, W. F. da Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R. R. Thomsom, A. K. Kar, N. Psaila, D. T. Reid, G. A. Torchia, and D. Jaque, "Ultrafast laser inscription of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes," *Appl. Phys. A* (to be published).
19. K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, and G. A. Kourouklis, *Phys. Stat. Sol. B* **233**, 134 (2002).

ARTÍCULO N° 4***Microstructuring of Nd:YAG crystals by proton-beam writing***

A. Benayas, D. Jaque, Y. Yao, F. Chen, A.A. Bettiol, A. Rodenas, and A.K. Kar
OPTICS LETTERS Vol. 3, N° 23 (2010)

Justificación/motivación del trabajo

La técnica de Proton Beam Writing (PBW, o *Escritura con Haz de Protones*) ofrece una serie de interesantes características, como se ha descrito en la Sección III, para producir guías de onda ópticas, y por extensión dispositivos fotónicos en general. Estas características son básicamente 1) una bien definida profundidad de penetración, sintonizable a través de la variación de la energía de los iones implantados; 2) que se alcance tal profundidad de penetración siguiendo los iones (protones) una trayectoria recta sin distorsiones significativas, lo que permite fabricar estructuras bien definidas dentro de la muestra.

En este método de fabricación de guías de onda el efecto sobre el material, y el cambio consiguiente inducido en el valor del índice de refracción, viene dado principalmente por las colisiones nucleares al final del recorrido de los protones. La excitación electrónica que se pueda causar a lo largo de su camino crea sólo defectos puntuales (que pueden ser posteriormente eliminados, a tenor de lo explicado en la Sección III).

Con tan prometedora técnica, constituye una idea atractiva el realizar este tipo de microestructuración en un material como el Nd:YAG tanto por motivos aplicados como fundamentales:

- a) El Nd:YAG es el más usado y estudiado de los materiales activos láser (de estado sólido) por sus destacadas cualidades térmicas y espectroscópicas que se han revisado en la Sección I. Así pues, merece la pena realizar en él la fabricación de guías de onda mediante PBW, para obtener fuentes láser con bajas pérdidas (alta eficiencia) en posibles circuitos fotónicos integrados.
- b) Desde un punto de vista más conceptual, se ha venido acumulado experiencia (trabajos DLW) usando la línea de emisión de los iones Nd^{3+} en YAG (en torno a 938 nm). Dicha línea actúa como sonda que nos suministra información sobre la distribución e intensidad de los cambios estructurales producidos como consecuencia del proceso de micro-estructuración. Ahora esto puede ser ventajosamente aplicado al estudio de los cambios inducidos en el material al fabricar guías de

onda en Nd:YAG mediante PBW así como de los mecanismos físicos subyacentes.

Localización de la guía de onda y su caracterización básica

Tenemos pruebas experimentales presentes en nuestro trabajo de lo dicho en el primer párrafo (y en la *Sección III*), como puede verse –véase *Figura 2* del artículo- al haber conseguido dos guías a diferentes profundidades (10 y 27 μm bajo la superficie de la muestra) usando dos diferentes energías de irradiación (1 y 2 MeV respectivamente) manteniendo fija la dosis empleada (10^{16} iones/ cm^2 en ambos casos). Es, así mismo, la primera demostración de PBW en YAG, la matriz láser por excelencia.

La presencia de la guía de onda en la muestra, simplemente observando la transmisión de luz blanca en microscopio óptico está clara desde el primer momento, (si bien debe precisarse que, para otras guías realizada a la misma profundidad con menores dosis, la identificación de las mismas resultó considerablemente más difícil). Teniendo en cuenta, además, su posición (véase *Figura 1* del *Artículo 4*), tanto la observación mencionada con luz blanca como los experimentos de guiado a 632 nm nos dictan que se ha producido un incremento local del índice de refracción en la zona observada al microscopio, ya que es la única explicación posible para la aparición de una guía de onda tan localizada a profundidades de varias μm bajo la superficie.

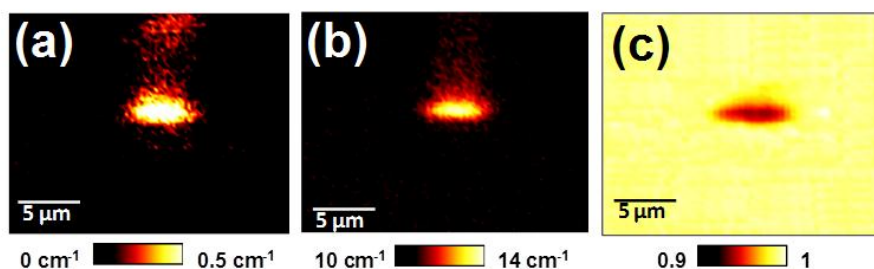


Figura ARTC 4-1. Dependencia espacial de (a) Desplazamiento de la posición del pico (b) Ancho de la línea (c) Intensidad integrada de la línea hipersensible ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de emisión, a aproximadamente 938 nm.

Del análisis de las Imágenes de Fluorescencia confocal tomadas en la guía de onda y alrededores, (*Figura ARTC 4-1*), se constata que en la zona en la que se encuentra la guía de onda:

- a.- Hay un ligero “blue-shift” (desplazamiento a mayor energía) de la línea de emisión.
- b.- Hay un notorio incremento del ancho de línea (de hasta el 40%).

c.- Hay un descenso leve de la intensidad de emisión.

Toca traducir estos cambios espectroscópicos detectados en términos estructurales y tratar de discernir sus interrelaciones y como han funcionado, para dar lugar a un incremento del valor del índice de refracción.

Cambios estructurales observados y su interpretación (I)

Se observa una dilatación de la red (detectada mediante el “blue-shift”) en la zona en la que los protones se detienen, al final de su camino. Cuantitativamente, el más importante de los tres es un drástico aumento del desorden (que nos es revelado por incremento ancho de línea de emisión) inducido en la red de YAG. Y finalmente medimos también un cierto daño de red (medido por la disminución de intensidad de luminiscencia), no muy dramático, creado en la zona a la que nos venimos refiriendo.

Sin repetir aquí lo explicado en el propio texto sobre la relación de estos cambios con el incremento local en el índice de refracción, así como el nivel de pérdidas de propagación que se estiman en la guía, vamos a realizar un par de consideraciones que revisten especial interés.

Lo que resulta significativo del efecto de esta técnica de micro-estructuración en la red cristalina del YAG es que dos aspectos físicos que suelen ir de la mano, como el desorden inducido en la red y el daño producido en ella (lo sabemos por anteriores experiencias estudiando DLW o Implantación Iónica), muestran valores comparativamente dispares. A tenor de lo analizado en trabajos en DLW (*Artículos 1-3 y Sección IV*) unos niveles considerables de desorden inducido en la red suelen ser un factor anejo a un daño de cierta entidad creado en la red. Dicho de otra forma, no todo el *desorden* inducido es *daño* causado a la red, pero cuando se desordena mucho la red cristalina, suele ser porque una parte importante de la red cristalina ha sido dañada. Al menos ha sido así en trabajos previos de micro-estructuración analizados con técnicas de micro-luminiscencia.

Es evidente que la entrada de los protones y su posterior detención en esta zona donde se registran los cambios ha incrementado fuertemente el desorden. Esto se ha producido al alterar lo suficiente la red para que el entorno de iones emisores Nd^{3+} próximos entre sí (situados en un área del tamaño del spot láser focalizado), presente inhomogeneidades respecto a la situación de unos iones con respecto a sus vecinos. Pero ese nivel de perturbación no ha sido suficiente para llegar a dañar significativamente la red. En todos los casos a lo largo de esta Tesis Doctoral, se define el “daño” como la inhibición de suficientes centros luminiscentes de tal manera que la emisión recogida decrezca significativamente.

Así, podemos postular que el tipo de defectos, tensiones, etc. que han sido creadas al formar la guía de onda por las colisiones nucleares y la inclusión de los protones en la red de YAG, no pertenecen a la variedad más dramática de los mismos en densidad suficiente como para perturbar la red significativamente en la zona, más allá del aumento del desorden.

Cambios estructurales observados y su interpretación (II): el cambio de n

El segundo aspecto que se desea comentar está directamente relacionado con la postulación de un mecanismo como responsable del incremento del índice de refracción. Así, cabe resaltar que el *Artículo 4* hace un aporte muy importante en la discriminación de tal mecanismo, entre los dos posibles candidatos que el trabajo previo de *Zhang* y colaboradores (*Referencia 17 del Artículo 4*) había proclamado como posibles explicaciones. En dicho trabajo, la implantación de iones He^+ con energías de 2 MeV y dosis similares a las empleadas en nuestro trabajo ($1.5 - 2 \times 10^{16}$ iones/cm²). Para estos parámetros se detectó un incremento de índice en torno a 0.3% en la zona de daño nuclear. En la discusión se explicaba que los defectos puntuales producidos habían encontrado acomodo en la red formando una nueva “fase relajada” o estructura y el índice de refracción incrementaba su valor: o por cambios en la polarizabilidad de los enlaces, o por una compactación de la red.

Lo datos obtenidos en nuestra investigación nos permiten decantarnos por la primera opción, ya que el cambio de densidad que hemos medido con nuestra técnica espectroscópica es justo el contrario al que podría dar lugar a un aumento local del índice de refracción. En nuestro sistema lo que ocurre en la zona de la guía de onda es una dilatación (disminuye la densidad).

Así, por eliminación, es como podemos afirmar que ha tenido lugar un cambio local en la polarizabilidad de los enlaces, aumentándola de forma que el resultado neto es un incremento en el valor de n . Por tanto, hemos identificado el origen del aumento local de índice de refracción, si bien con los datos que obran en nuestro poder no podemos profundizar más en tal explicación, ni pretender describir con certeza el mecanismo concreto por el que la polarizabilidad de los enlaces de red de YAG ha sido modificada.

Se produce una dilatación de red de YAG, que solemos interpretar como causa de disminución de n en los trabajos de análisis espectroscópico de cambios estructurales inducidos por DLW. Lo que de diferente hay nuestro caso (habiéndose producido esa dilatación de red y *simultáneamente un incremento de índice en la misma zona*) es la presencia de una cierta concentración de protones, que se postula como causa posible del incremento local de polarizabilidad, adicional al ya asociado a la dilatación de la red

(véase Sección IV). Y así se impondría al efecto de la dilatación en sí mismo sobre el valor de n , siendo la resultante neta local un aumento del valor de índice de refracción, que explica la aparición de la guía de onda localizada en la zona de detención de los protones, al final de su rango de penetración en la muestra.

Thermal optimization and erasing of Nd:YAG proton beam written waveguides

Antonio Benayas,^{1,4} Ningning Dong,² Yicun Yao,² Feng Chen,² Andrew Anthony Bettiol,³ and Daniel Jaque^{1,5}

¹*Fluorescence Imaging Group, GIEL, Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, International Campus of Excellence Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain*

²*School of Physics, Key Laboratory of Particle Physics and Particle Irradiation (MOE) and State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*

³*Centre for Ion Beam Applications, Department of Physics, National University of Singapore, Singapore*

⁴*e-mail: antonio.benayas@uam.es*

⁵*e-mail: daniel.jaque@uam.es*

Received May 31, 2011; revised July 15, 2011; accepted July 18, 2011;
posted July 20, 2011 (Doc. ID 148386); published August 15, 2011

We report on how the optical and structural properties of Nd:YAG proton beam written waveguides are modified when they experienced annealing treatments from 50 °C to 950 °C. The microstructural changes caused in the vicinity of the nuclear damage region were found to be stable up to 700 °C, so that higher annealing temperatures lead to a complete waveguide erasing. Before this “erasing” temperature, the partial thermal-induced defect recombination reduces the propagation losses, reaching its minimum value (below 1 dB/cm) after a 400 °C thermal annealing. © 2011 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3530, 140.0140, 160.0160, 230.7380.

Proton beam writing (PBW) is rapidly growing as a useful technique for the fabrication of microstructured optical devices [1–3]. Indeed, PBW has been very recently used for the fabrication of optical structures in diamond and Nd:YAG [4,5]. This technique overcomes the traditional limitation of ion implantation, which requires the presence of the air–crystal interface for complete optical confinement [6]. This is so because PBW creates a refractive index increment close to the end of the ion range. Since protons propagate with a well-defined straight trajectory, the position and extension of this refractive index enhanced area is determined by the position and size of the microbeam. Furthermore, the waveguide’s depth can be controlled via an appropriate choice of proton energy so that true 3D microstructuring can be achieved.

Nd:YAG crystal is the most used and studied laser system due to its outstanding features and broad range of laser applications [7]. The fabrication of PBW buried channel waveguides on Nd:YAG crystals with high modal symmetry and quality capable of low threshold laser oscillation under 808 nm pumping has been very recently reported [5,8]. Previous microstructural imaging experiments conclude that waveguiding, taking place close to the proton stopping region, is very likely based on a refractive index increment caused by the modification of bond polarizability [5]. This modification is caused by the nuclear collisions as well as by the subsequent final accommodation of protons. Nuclear collisions were found to cause also some local damage. Indeed, the partial spatial overlap between the waveguide’s mode and the damaged area was assumed to be the main source of optical losses. Based on this scenario, the propagation properties of the PBW Nd:YAG waveguides (mode size and propagation losses) are expected to be strongly dependent on the nature and magnitude of the proton-induced microstructural changes (modification of bond polarizability and damage). Therefore, the properties of PBW Nd:YAG waveguides can be tailored (and probably

optimized) by after-irradiation thermal treatments in order to remove damage defects without erasing the electronic polarizability modification. The full understanding of the physical mechanism governing the light confinement in PBW waveguides can be reached if, during thermal treatments, not only the optical but also the microstructural properties are investigated. Structural imaging of Nd:YAG microstructures is possible from the analysis of their hypersensitive fluorescence lines. It should be noted that the knowledge on the thermal-induced variations in PBW Nd:YAG waveguides is also interesting from an applied point of view. This is so because PBW Nd:YAG-based waveguides are expected to heat substantially during laser operation in such a way that thermal stability could determine the pump working range of a potential laser device. Despite its great interest, the thermal stability and possible optimization of PBW Nd:YAG laser waveguides are still unexplored questions.

In this Letter, we report on how PBW Nd:YAG waveguides are modified by postfabrication annealing processes (between 50 °C and 950 °C). The optical propagation properties of the waveguides have been analyzed after each annealing in terms of guided mode size and propagation losses. The confocal fluorescence images have been used to obtain information about how the magnitude and spatial extension of the PBW-induced microstructural changes are thermally modified and this has been used to understand the thermal evolution of the optical properties.

The PBW waveguides were fabricated using proton beam writing facilities at the National University of Singapore. A beam of 1 MeV protons was focused down to approximately 1 μm and magnetically scanned over a lateral range of 4 μm at a rate of approximately 3 mm/s to fabricate waveguides inside the sample (an optical polished Nd:YAG crystal with an Nd content of 1 at. %). For defining the buried waveguide, the stage was simultaneously scanned by translating the sample orthogonally

to the proton beam along the length of the waveguide (1 cm) at a rate of $10\ \mu\text{m/s}$. During the irradiation, the beam current was maintained at approximately 120 pA so that proton fluencies close to $5 \cdot 10^{15}$ ions/cm² were achieved. After fabrication, the waveguide was annealed during 1 hr in an open atmosphere oven for temperatures increasing from 50 °C up to 900 °C. After each annealing step the optical propagation properties (at 632 nm), such as propagation losses and waveguide mode size, were measured by using conventional Fabry–Perot and end-coupling setups [9]. In addition, microstructural imaging of the waveguides were also measured after each annealing step by using a 488 nm pumped confocal scanning fluorescence microscope, as described elsewhere [10].

Figure 1 shows the waveguide's mode size (i.e., the horizontal diameter of the coupling mode, measured taking the usual $1/e$ intensity criterion), as a function of the annealing temperature. There is a clear stability of the guided mode until thermal treatments at 450–550 °C; below this temperature the waveguide's mode is not affected by thermal cycles retaining a good symmetrical shape with an almost constant size (see insets in Fig. 1). Annealing temperatures above 500 °C caused distortions in the waveguide's mode accompanied by a relevant size increment. After a crystal treatment of 700 °C a drastic distortion in the waveguide mode was produced and after 750 °C no waveguiding was observed. Figure 1 indicates that the structural modifications at the basis of waveguide formation are slightly affected by temperatures below 500 °C but drastically modified by temperatures above the “erasing point” of 750 °C. In order to verify this, the fluorescence images of the waveguide after each annealing step were measured.

As an example, Fig. 2 shows the fluorescence images (obtained in terms of the spatial variations of both intensity and spectral shift of the 938 nm hypersensitivity fluorescence line of Nd:YAG [11,12]) obtained after 50 °C, 700 °C, and 900 °C annealing. In previous work it was stated that the blueshift of the Nd:YAG fluorescence revealed the existence of an overall lattice dilatation at the end of proton track [5]. This spectral shift still retains measurable values after 700 °C annealing, but almost disappear after the 900 °C annealing. This is more evident in Fig. 3(a), in which we displayed the spectral blueshift

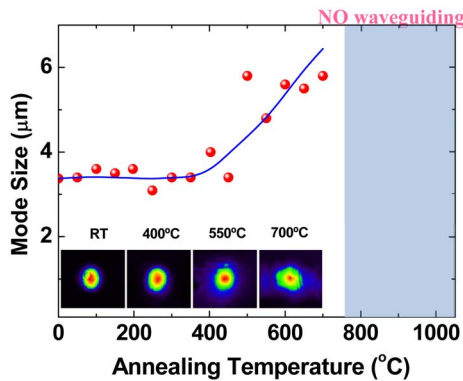


Fig. 1. (Color online) Size of the 632 nm waveguide mode plotted as a function of the annealing temperature. Dots are experimental data and solid line is an eye guide. Insets show near-field images of the 632 nm waveguide's coupling mode taken after different annealing temperatures.

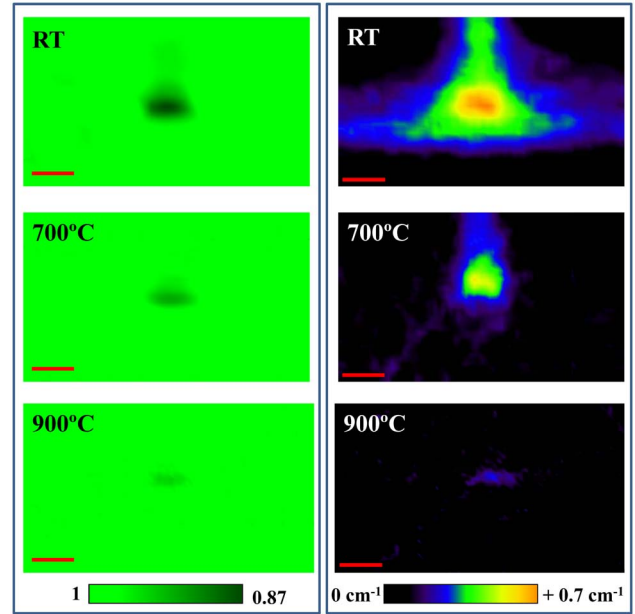


Fig. 2. (Color online) Spatial dependence of the (left column) integrated intensity and spectral shift (right column) of the hypersensitive ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}\text{Nd}^{3+}$ emission line at around 938 nm measured at three different temperatures. Scale bar is $5\ \mu\text{m}$ in all the images.

induced at the end of ion track as a function of the annealing temperature. In a first-order approximation (linking the measured spectral blueshift with the degree of proton-induced dilatation), data shown in Fig. 3(a) suggest that the YAG lattice expansion slightly decreases for annealing processes between RT and 700 °C. Larger temperatures have induced a drastic lattice relaxation so that the original local density is recovered. That lattice relaxation seems to be mainly responsible for optical erasing of the waveguide, by means of decreasing the refractive index contrast originated by a locally induced change in the electronic polarizability [5,13].

Figures 2 and 3(b) also evidenced that the proton-induced lattice damage (denoted by the fluorescence reduction caused at the end of proton path) is also monotonously recovered by thermal treatments. Indeed, the damage-induced fluorescence reduction decreases monotonously in the whole temperature range. The complete erase of the proton-induced damage by cumulative annealing processes suggests that the proton-induced damage consists of thermally removable defects, i.e., protons do not cause a catastrophic damage in the YAG network.

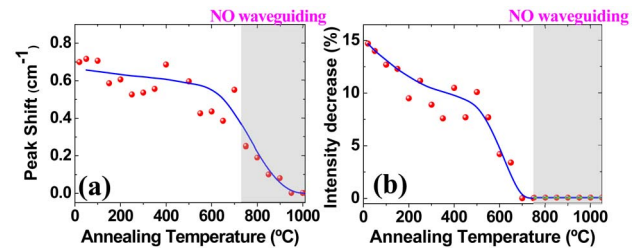


Fig. 3. (Color online) (a) Spectral shift and (b) emitted integrated intensity of the hypersensitive ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}\text{Nd}^{3+}$ emission line at around 938 nm as a function of annealing temperature. Blue line is an eye guide.

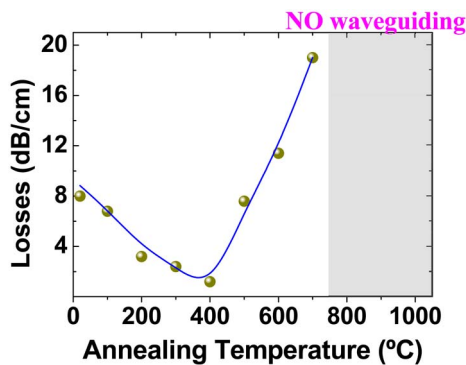


Fig. 4. (Color online) Propagation losses on coupling light measured as a function of annealing temperature. Blue line is an eye guide.

Previous works concluded that in PBG Nd:YAG waveguides the spatial overlap between the waveguide's mode and the damage area determines the propagation losses of the structure due to defect-induced scattering. Thus, the waveguide propagation losses depend on both the damage degree (larger defect densities lead to a larger scattering probability) and mode size (larger modes lead to a larger spatial overlap with the damaged area). Subsequent thermal treatments have been found to improve the first parameter (damage is thermally removed) and to deteriorate the second one (thermal-induced lattice relaxation reduces refractive index contrast leading to larger waveguide modes). Therefore, the waveguide propagation losses are expected to reach an optimum value for a given annealing temperature below the erasing point. Experimental data included in Fig. 4 have confirmed this prediction; it has been found that a clear optimization in terms of propagation losses has been achieved after 400 °C annealing, reaching propagation losses as low as 1 dB/cm. For annealing temperatures ranging from RT up to 400 °C, waveguide losses decrease due to the partial damage recovery that takes place while keeping the waveguide mode at a constant size [see Figs. 3(a) and 3(b)]. For annealing temperatures above 400 °C, thermal-induced damage recovery continues but waveguide losses increase due to the drastic enlargement of the waveguide mode (see Fig. 1).

In summary, we have determined the thermal stability of Nd:YAG laser waveguides fabricated by PBW. It has been found that the structures were stable up to 500 °C, being completely erased above 750 °C. The variation of the proton-induced microstructural changes with annealing temperature has been determined. It has been found that complete waveguide erasing is caused by a full thermal-induced lattice reordering that vanishes to the

electronic polarizability change initially induced at the end of the proton's path. In addition, we found that the proton-induced lattice damage was consistent with a noncatastrophic (reversible) defect creation. Finally, it has been also found that remarkable optimization of waveguiding features could be obtained with an annealing process at a temperature of 400 °C, this being caused by the interplay between the thermal-induced defect recombination and lattice relaxation.

The work is supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (10925524), the Program for New Century Excellent Talents for Universities, China (NCET-08-0331), the 973 Project (2010CB832906), the Universidad Autónoma de Madrid and Comunidad Autónoma de Madrid (PHAMA S2009/MAT-1756), the Spanish Ministerio de Educacion y Ciencia (MAT 2010-16161), and Deputy President (Research & Technology) Office of the National University of Singapore (cross faculty grant CFG09P06).

Reference

1. A. A. Bettiol, S. Y. Chiam, E. J. Teo, C. Udalgamaa, S. F. Chana, S. K. Hoia, J. A. van Kana, M. B. H. Breesea, and F. Watta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267**, 2280 (2009).
2. A. Roberts and M. L. von Bibra, *J. Lightwave Technol.* **14**, 2554 (1996).
3. A. A. Bettiol, S. V. Rao, E. J. Teo, J. A. van Kan, and F. Watt, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 171106 (2006).
4. S. Lagomarsino, P. Olivero, F. Bosia, M. Vannoni, S. Calusi, L. Giuntini, and M. Massi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 233903 (2010).
5. A. Benayas, D. Jaque, Y. Yao, F. Chen, A. A. Bettiol, A. Rodenas, and A. K. Kar *Opt. Lett.* **35**, 3898 (2010).
6. P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation* (Cambridge University, 1994).
7. A. A. Kaminskii, *Laser Crystals* (Springer-Verlag, 1981).
8. Y. Yao, Y. Tan, N. Dong, F. Chen, and A. A. Bettiol, *Opt. Express* **18**, 24516 (2010).
9. Y. Tan, F. Chen, L. Wang, X. L. Wang, K. M. Wang, and Q. M. Lu, *J. Lightwave Technol.* **26**, 1304 (2008).
10. A. Ródenas, G. A. Torchia, G. Lifante, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, L. Roso, and D. Jaque, *Appl. Phys. B* **95**, 85 (2009).
11. S. Kobayakov, A. Kamińska, A. Suchocka, D. Galanciak, and M. Malinowski, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 234102 (2006).
12. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
13. L. Zhang, P. J. Chandler, P. D. Townsend, S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, and A. C. Tropper, *J. Appl. Phys.* **69**, 3440 (1991).

ARTÍCULO N° 5***Thermal optimization and erasing of Nd:YAG proton beam written waveguides***

Antonio Benayas, Ningning Dong, Yicun Yao, Feng Chen, Andrew Anthony Bettiol and Daniel Jaque
OPTICS LETTERS Vol. 36, N° 16 (2011) 3278-3280

Idea básica del trabajo

En este trabajo, que es una lógica continuación del *Artículo 4*, se analiza la resistencia térmica de la guía de onda fabricada mediante el uso de PBW. El calentamiento controlado o “annealing” es una herramienta habitual usada para la caracterización de las guías de onda, así como para su optimización ya que se eliminan defectos tras la fabricación de las mismas, reduciendo así el nivel de pérdidas ópticas. La realización de tratamientos térmicos de forma sistemática proporciona información fundamental y mejora las propiedades de las guías de onda.

Hay que destacar que se ha realizado un cuidadoso y exhaustivo trabajo experimental. Tras cada annealing (de 50° C en 50°C, una hora de tiempo en horno abierto) se realizan varios tipos de medidas en la muestra: Acople de luz láser (632 nm), fotografía con cámara CCD del mejor modo de propagación, medida de pérdidas ópticas por el procedimiento de Fabry-Perot –esto cada 100 °C-, y realización de un mapa 2D de emisión de luminiscencia (línea hipersensitiva ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, a 938 nm), en la zona de la guía de onda y alrededores, usando nuestro microscopio confocal con plataforma motorizada.

Descripción de la evolución de las pérdidas y del tamaño del modo guiado

Cuando se analiza la evolución de las pérdidas y del tamaño del modo confinado, se detectan dos tendencias claramente diferenciadas en función del rango de Temperaturas:

- Hasta 400°C (incluido) el annealing tiene un efecto positivo desde un punto de vista de las propiedades ópticas de la guía, con una acusada reducción de las pérdidas ópticas de propagación en la misma. Ello ocurre sin que se vea afectado el tamaño (diámetro) del modo guiado y manteniendo éste un perfil altamente simétrico.
- Tras ir sufriendo la muestra annealings a temperaturas superiores a 400°C, las pérdidas ópticas en la guía vuelven a incrementarse drásticamente, y el modo guiado deja de estar tan bien confinado como hasta ese momento y es por ello

que su tamaño aumenta considerablemente. Para temperaturas d por encima de los 700 °C, la guía de onda ha sido eliminada (“borrada”) de la muestra.

Se establece una conexión, como describimos en los párrafos siguientes, entre esta evolución de las características de la guía de onda (hasta su total desaparición como estructura de confinamiento de luz,) y el gradual cambio estructural que hemos ido rastreando usando la emisión de los iones Nd^{3+} como sondas ópticas.

Cambios estructurales detectados por luminiscencia en función de la T de annealing (I): relajación de la dilatación local de la red de YAG

En el primer tramo de temperaturas de los annealing, hasta 400 °C, atendiendo al desplazamiento en la posición del pico de emisión apenas se observa una leve relajación de la dilatación en la zona de la guía de onda. Por otra parte, llevando nuestra atención a los niveles de intensidad emitida, vemos que los defectos inducidos en la red van desapareciendo y es altamente probable que ésta sea la causa de la disminución en los valores medidos de pérdidas ópticas de propagación. En suma, esta primera fase de calentamientos secuenciales va haciendo desaparecer los defectos de red, y el poco daño óptico existente (ver *Artículo 4*), en mayor medida de lo que relaja la dilatación de red que permanece prácticamente incólume.

Es a partir de 500 °C cuando se comienza a apreciar una progresiva relajación de la dilatación inducida en la red. Realicemos aquí una importante puntualización aclaratoria, fruto del análisis de los datos experimentales recogidos:

La evolución de la dilatación local, medida en la red a medida que se suceden los annealings a mayores temperaturas, y su correlación con la progresiva desaparición de la guía (que entendemos se produce al ir volviendo la polarizabilidad de los enlaces a sus niveles usuales de red de YAG no modificada) hacen pensar que ese mecanismo de dilatación de red, fruto de las colisiones nucleares y del acomodo/alojamiento de los protones entrantes en la red de YAG, está en conexión con el incremento de la polarizabilidad de los enlaces, que como ya se estableció en el *Artículo 4*, es la causa primordial de la formación de nuestra guía de onda.

Observando y contrastando los datos contenidos en las *Figuras 1 y 3.b* del *Artículo 5*, parece claro que la progresiva relajación de la red a partir del calentamiento a 500 °C (*Figura ARTC 5-1 derecha*) está en clara relación con el aumento del tamaño del modo guiado (*Figura ARTC 5-izquierda*). La completa desaparición de la guía, como estructura que confina la luz, se da tras un tratamiento térmico a 700 °C de temperatura de annealing, en donde sólo queda una leve dilatación remanente.

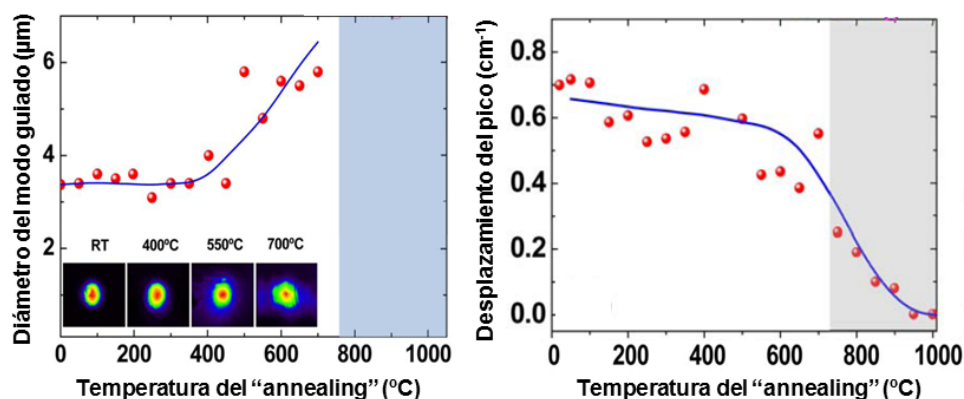


Figura ARTC 5-1. (Izquierda) Diámetro del modo de 632 nm acoplado en la guía de onda en función de la temperatura del annealing a la que se somete a la muestra. Los puntos son datos experimentales y la línea roja sirve de guía visual. Las figuras insertadas son imágenes de campo-cercano del modo de 632 nm acoplado tomadas después de diferentes temperaturas de annealing. **(Derecha)** Desplazamiento espectral del pico de la emisión (línea hipersensible ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ aproximadamente 938 nm) en función de la temperatura del annealing. La línea azul actúa como guía.

Así, postulamos que la observación de la progresiva relajación de la red, desde su estado “dilatado” hasta recuperar la red de YAG su configuración usual, nos sirve como monitorización de la recuperación de los valores de polarizabilidad de enlace que existían en el material antes de la formación de la guía de onda.

Cambios estructurales detectados por luminiscencia en función de la temperatura de annealing (II): reversibilidad de los defectos inducidos en la red de YAG

A partir de la temperatura de annealing “crítica” mencionada anteriormente (500 °C), la desaparición de defectos térmicamente inducida incrementa su ritmo notablemente. Respecto a esto último, se puede ver en la *Figura 3.b* del *Artículo 5* que hay dos tendencias en la recuperación de los niveles de emisión de luminiscencia: uno más suave hasta el annealing practicado a 500°C. De ahí en adelante se aprecia otro tramo de descenso (del porcentaje de disminución de la luminiscencia emitida) bastante más acusado hasta los últimos annealings realizados, donde se observa que el material ha vuelto prácticamente al estado inicial, previo a la fabricación de la guía de onda (al menos en lo referente a la eficiencia de luminiscencia).

La casi total erradicación de los defectos y trazas de daño óptico residual (ver mapa 2D de intensidad de luminiscencia en *columna derecha Figura 2* del *Artículo 5*) tras realizar el annealing a 900°C, nos revela el carácter reversible de los defectos de red inducidos por protones en el proceso de formación de la guía de onda.

Así, podemos confirmar la hipótesis implícita que formulábamos en el *Artículo 4*: fue un cambio “suave” para la red el producido por las colisiones nucleares, y consiguiente ubicación definitiva de los protones, localizado al final del rango de trayectoria de los protones dentro de la muestra de YAG. Tal proceso, que desordenó la red apreciablemente, fue de carácter leve en cuanto a la intensidad y extensión del daño causado. Además, los resultados plasmados en el *Artículo 5*, que ahora hemos comentado, respecto a la eliminación y/o recombinación de tales defectos por vía térmica, subrayan el aspecto no-catastrófico (reversible) de tales defectos inducidos.

Así, junto a esta valiosa información sobre los mecanismos de afección estructural y su perdurabilidad, hemos obtenido también la posibilidad de mejora muy perceptible en la calidad óptica de las guías de onda en Nd:YAG mediante PBW, por vía de calentamiento controlado a temperaturas dentro de un cierto rango moderado.

Luminescence Quantum Efficiency of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Garnet Laser Ceramics Determined by Pump-Induced Line Broadening

Antonio Benayas, Daniel Jaque, Carlos Jacinto, and Alexander A. Kaminskii

Abstract—Pump-induced line broadening has been used to investigate the thermal loading of laser-diode-pumped $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser ceramics with different Nd^{3+} -ion concentrations. This new method here proposed allow us to obtain, in an easy and direct way, the concentration dependence of the luminescence quantum efficiency of Nd^{3+} -ions in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics. The experimentally obtained concentration-induced quantum efficiency quenching has been found to be in a very good accordance with theoretical models.

Index Terms—Ceramics, laser measurements, luminescence, Nd:YAG lasers.

I. INTRODUCTION

NEODYMIUM-DOPED $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals (hereafter Nd:YAG) occupy a preeminent position among solid-state laser materials, due to their excellent thermomechanical properties (such as large hardness, high thermal conductivity, and high stress-fracture limit) combined with outstanding fluorescence properties such as high emission cross section and long lifetime [1].

In the past years, a great deal of scientific effort has been made in the development and optimization of new fabrication techniques for Nd^{3+} -ion doped ceramic YAG lasing media (hereafter Nd:cYAG) [2]–[9]. The preparation procedure of Nd:cYAG allows the incorporation of high Nd^{3+} doping levels without an appreciable reduction in the optical quality so that highly absorbent laser elements (required for microchip

lasers [10], [11], for example) can be achieved [12]. In addition, ceramic techniques also allow large-size gain media of predesigned geometry with the additional possibility of layered structure fabrication [13]. These ceramic materials also offer reduced cost and complexity of the fabrication processes. Furthermore, some previous works have pointed out the superior mechanical properties of Nd:cYAG when compared to Nd:YAG crystals. Finally, the actual composition of Nd:YAG is improved in ceramics with respect to crystals in which, depending on the growth procedure, a non-homogeneous distribution of yttrium and aluminum can be induced, as could be the case of Nd:YAG crystals grown by the Czochralski technique [14], [15].

The future incorporation of Nd:cYAG active elements in compact integrated laser devices requires a full understanding of their thermo-optical properties, heat storage, and others relevant parameters that could affect their optical and laser properties. Indeed, this knowledge is crucial in those Nd:cYAG-based systems operating under high pump powers. The luminescence quantum efficiency (η_f), defined as the ratio of the number of radiative (luminescent) de-excitations to the total number of de-excitations from the metastable state in a given laser system, is one of the most important parameters determining the pump-induced thermal loading of Nd^{3+} -ion-based solid-state lasers, as it determines the heat rate delivered by the population of the laser level (determined by the laser threshold). The heat delivered to the laser medium by the steady-state population of the laser-emitting level is strongly determined by η_f . A gain medium with low η_f has higher non-radiative decay probabilities and larger thermal loads that cause relevant thermal gradients, deteriorating the laser performance. If the quantum efficiency (and its dependence on the doping level) is known, the rate of heat delivered can be estimated as a function of pump power and the Nd^{3+} lasant content. This allows an optimum device design.

The luminescence quantum efficiency of Nd:YAG materials can be measured by different techniques. For instance, an estimation of η_f can be obtained by applying the so-called Judd–Ofelt formalism [16], [17]. This method has provided excellent results when applied to Nd^{3+} -ion doped crystals [18]. Nevertheless, it is based on some assumptions (such as equal population for all the levels of the ground $^4\text{I}_{9/2}$ manifold) that are not fulfilled. In addition, the Judd–Ofelt formalism requires a precise knowledge of the ion concentration in the solid, this being usually a large error source. Alternatively, η_f

Manuscript received May 21, 2010; revised July 5, 2010; accepted July 11, 2010. Date of current version November 24, 2010. This work was supported in part by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología under Grant MAT2007-64686, Grant MAT2009-06580-E/MAT, and Grant CSD2007-00013, in part by the Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid (UAM-CAM), under Grant CCG08UAM/MAT-4434 and Grant S2009/MAT-1756, Centro de Estudios de América Latina-Banco Santander, and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. The work of A. A. Kaminskii was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research.

A. Benayas and D. Jaque are with Grupo de Investigación en Espectroscopía Láser, Departamento de Física de los Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain (e-mail: antonio.benayas@uam.es; daniel.jaque@uam.es).

C. Jacinto is with the Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 57072-970, Brazil (e-mail: cjacinto@if.ufal.br).

A. A. Kaminskii is with the Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia (e-mail: kaminalex@hotmail.com).

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/JQE.2010.2060315

can be measured by photoacoustic and photothermal methods [19]–[21]. Although these methods have provided relatively good results in a great variety of systems, they require rather complicated optical setups involving, for example, time-resolved measurements. In addition, non-direct mathematical treatment of the experimental data is needed, this being another error source.

In this paper, we present a new method that does not require complicated experimental setups for the determination of the pump-induced thermal loading in Nd:cYAG lasers and, hence, their η_f . The method is based on the measurement of the pump-induced temperature increase in the laser active volume from the thermally induced line broadening of luminescence lines. The pump-induced thermal loading in the presence and absence of laser oscillation has been used to estimate the fractional thermal loading and fluorescence quantum efficiency of Nd:cYAG lasers with different doping levels. The experimentally obtained results are then compared with previous theoretical predictions.

II. THEORETICAL BASIS

A. Thermal Load in Presence/Absence of Laser Oscillation

When a neodymium-doped material is optically excited with a radiation of wavelength λ_p , the pump-induced thermal loading taking place at the active volume is strongly dependent on the presence or absence of laser radiation [22]. In the absence of laser oscillation, an electron excited up to the ⁴F_{3/2} metastable state has a probability η_f of de-excitation by a photon emission. The terminal state of this radiative emission could be any of the energy levels that lie below the ⁴F_{3/2} state: ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}, or ⁴I_{15/2}. These inter-manifold transitions (⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2–15/2}) have different luminescence spectral densities (given by the so-called luminescence branching ratios $\beta_{9/2}$, $\beta_{11/2}$, $\beta_{13/2}$, and $\beta_{15/2}$, respectively), leading to an average fluorescence wavelength λ_f (equal to 1050 nm in the particular case of the Nd:YAG system). On the other hand, the system also presents the probability $(1 - \eta_f)$ of undergo a nonradiative de-excitation down to the ground state. Thus, in the absence of laser action, the steady temperature T_{nl}^{st} achieved at the active volume, which is proportional to the heat transferred to the sample, can be written as [23]

$$T_{nl}^{st} = T_0 + k P_{abs} \left[1 - \eta_f \frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right] \quad (1)$$

where T_0 is the room temperature, P_{abs} is the absorbed pump power, and k is a constant which depends on a great variety of parameters such as the pump spot size and sample's thermal conductivity. Thus, the rate at which the steady temperature of the active volume increases with P_{abs} is given by

$$\frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} = k \left[1 - \eta_f \frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right]. \quad (2)$$

As an additional and complementary approach for comparing the absence/presence of laser oscillation (i.e., absence/presence of stimulated emission generation) acting as an upper metastable level de-population mechanism, we take into

account that the fractional thermal loading expression can be written as [24], [25]

$$\eta_h = 1 - \eta_p \left[(1 - \eta_l) \eta_f \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right) + \eta_l \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_l} \right) \right] \quad (3)$$

where η_p is the pump quantum efficiency and η_l is the fraction of ions excited to the upper metastable level that are extracted by stimulated emission (for no laser extraction $\eta_l = 0$). In (3), we assume that: 1) the only cause of less-than-unity pump quantum efficiency is the presence of nonradiative sites, and 2) there is no upconversion or excited-state absorption. Also, it is assumed that the only reasons for supporting that the radiative quantum efficiency being less than unity are concentration quenching and multiphonon decay.

In the presence of laser oscillation and for pump powers well above threshold (where stimulated emission dominates over the spontaneous emission), it can be assumed that only radiative transitions are being generated (i.e., $\eta_l = 1$). The terminal states of these transitions are determined by the laser cavity. Also, in these conditions all the ions excited up to the metastable state de-excite by the emission of a photon of wavelength λ_l (laser wavelength). In our particular case, this laser wavelength is 1.06 μm , corresponding to the inter-Stark ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} laser transition [1]. Under these conditions, and considering the contribution of two-photon excitation up to higher energy levels as negligible, the steady temperature T_l^{st} achieved at the active volume is given by

$$T_l^{st} = T_0 + k P_{abs} \left[1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \right] \quad (4)$$

and, consequently, the rate at which the steady temperature of active volume increases with P_{abs} is given by

$$\frac{dT_l^{st}}{dP_{abs}} = k \left[1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \right]. \quad (5)$$

Therefore, from (2) and (5) it is clear that the presence of stimulated emission could lead to different pump-induced thermal loadings in the active volume, whose temperature is expected to follow different increases with P_{abs} . Indeed, the ratio between the rates at which the steady temperature of active volume increases with the absorbed pump power in the presence/absence of stimulated is given by

$$\frac{\frac{dT_l^{st}}{dP_{abs}}}{\frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}}} = \frac{1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l}}{1 - \eta_f \frac{\lambda_p}{\lambda_f}}. \quad (6)$$

Thus, the fluorescence quantum efficiency can be obtained by measuring the temperature of the active volume of the sample as a function of P_{abs} in the presence and absence of laser oscillation. But the measurement of the active volume's temperature is a challenging task. In this paper, this problem is overcome by detecting, instead of temperature, the P_{abs} dependence of the line broadening generated from the sample active volume, just as a thermal probe.

B. Line Broadening as a Thermal Probe

It is a well-established phenomenon that in optically active ions with weak electron–lattice coupling (e.g., Ln³⁺-doped

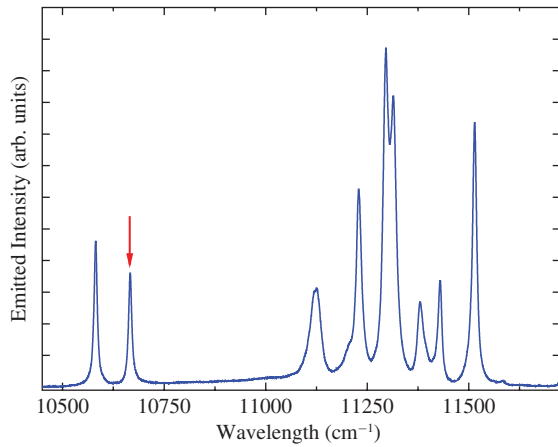


Fig. 1. Nd:cYAG luminescence spectrum between 10 500 and 11 600 cm^{-1} . Arrow indicates the 11 423 cm^{-1} $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ 852 cm^{-1} luminescence line investigated in this paper.

luminescent materials), in which the homogeneous line broadening dominates over the inhomogeneous one, any increase in the local temperature leads to a spectral broadening of the emission lines as a result of clear dependence of the phonon density of states on temperature [26]–[29]. It has been demonstrated in Nd:YAG crystals that, around room temperature, that the linear spontaneous emission linewidth increases linearly with the local temperature (as we experimentally checked for ceramic samples and, indeed, for all the neodymium contents used in this paper). This thermally induced line broadening is especially relevant in the “sensitive” 11 423 cm^{-1} ($4F_{3/2}$) \rightarrow ($4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence line (indicated by an arrow in the Nd:cYAG emission spectrum of Fig. 1), which is spectrally isolated from other emission lines, making its analysis easier. The thermally induced line broadening of this particular line is evidenced in Fig. 2, where we have displayed the 11 423 cm^{-1} ($4F_{3/2}$) \rightarrow ($4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence line at two different temperatures. A clear line broadening has been observed, due to the induced broadening being proportional to the temperature (see inset in Fig. 2). This linear relation makes the 11 423 cm^{-1} ($4F_{3/2}$) \rightarrow ($4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence line a promising thermal probe.

It should be noted that the temperature increase does not only induce a line broadening but also a noticeable blue shift. This phenomenon is due to the thermal dependence of the net crystal field affecting the Nd^{3+} -ions. In addition, previous works have also found a linear relationship between the peak position and temperature [1], so that the spectral position of line’s peak can be also used as a thermal probe. Nevertheless, in this paper we have focused on the linewidth as the thermal probe since we found that the fitting procedure leads to a lower systematic error in the determination of linewidth than in the peak position.

Thus, the measurement of the linewidth of this luminescence line in the presence and absence of laser oscillation (laser radiation) would, in principle, allow the determination of the ratio $(dT_{nl}^{st}/dP_{abs})/(dT_{nl}^{st}/dP_{abs})$ in Nd:cYAG lasers and, according to (6), the determination of the Nd^{3+} fluorescence quantum efficiency. This would require, of course, the imple-

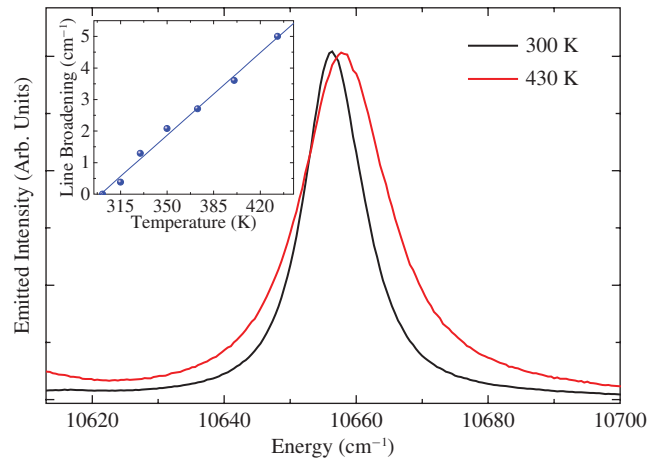


Fig. 2. Luminescence spectra corresponding to the 11 423 cm^{-1} $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ 852 cm^{-1} inter-Stark transition at two different temperatures (300 and 430 K). Inset shows line broadening dependence with temperature. Data correspond to the 2% neodymium-doped sample.

mentation of an experimental setup for the measurement of the 11 423 cm^{-1} ($4F_{3/2}$) \rightarrow ($4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence spectrum generated from a Nd:cYAG laser gain medium, which is described in the next section.

C. Multiwavelength Pumping Method

For highly doped Nd:cYAG samples, laser gain is not possible due to the large concentration-induced fluorescence quenching, and so it is not possible to determine η_f from intracavity thermal loading measurements. In this case, we have estimated η_f by comparing its pump-induced thermal loading (in the absence of laser gain) for two different pump wavelengths: 0.745 and 0.806 μm (direct excitations of the $4F_{7/2}$ and $4F_{5/2}$ states), where Nd^{3+} -ions show strong absorption peaks. According to (2), the use of different pump wavelengths leads to different increments in the steady temperature of the active volume with P_{abs} . The ratio between them is given by

$$\frac{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.806 \mu\text{m}}}{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.745 \mu\text{m}}} = \frac{1 - \eta_f \frac{0.806 \mu\text{m}}{\lambda_f}}{1 - \eta_f \frac{0.745 \mu\text{m}}{\lambda_f}}. \quad (7)$$

Thus, it is also possible to determine the luminescence quantum efficiency of neodymium-doped samples by just comparing the pump-induced thermal loading generated under two different excitation wavelengths [30]. Under the approach described above, this implies the measurement of the 11 423 cm^{-1} ($4F_{3/2}$) \rightarrow ($4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} linewidth as a function of P_{abs} at two excitation wavelengths (806 and 745 nm).

III. EXPERIMENTAL

The Nd:cYAG samples under study in this paper were provided by Baikowski Ltd. (Japan). The nominal Nd^{3+} lasant concentration were 0.6, 1.0, 2.0, and 4.0 at.% (we have measured the absorption spectra on the three lowest neodymium concentration samples for checking these values). All the samples were polished to optical quality.

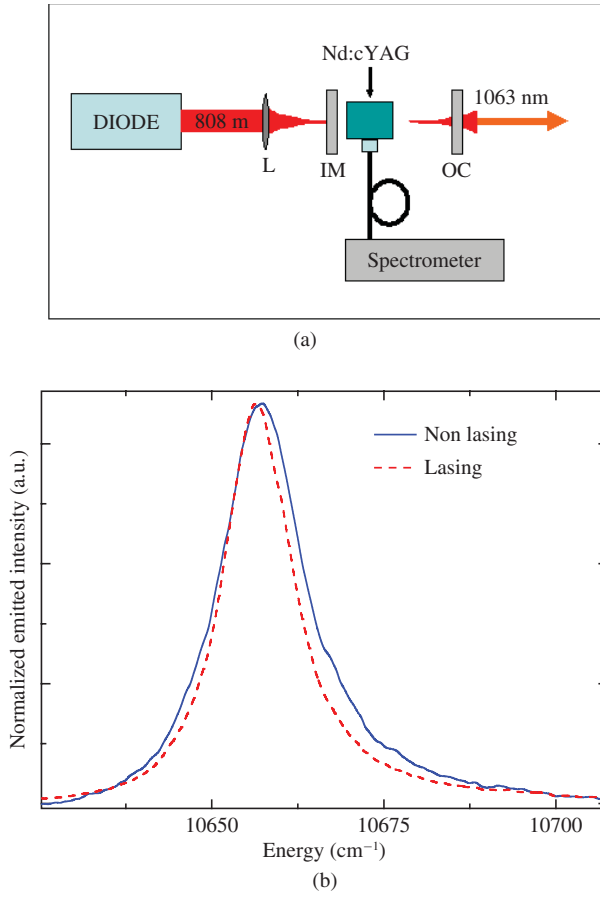


Fig. 3. (a) Schematic diagram of the experimental setup used in this paper for the intracavity thermal loading measurements, IM and OC refers to input mirror and output coupler. (b) Luminescence spectra corresponding to the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 852 cm^{-1} inter-Stark transition in the presence/absence of laser oscillation. Data were obtained from a 2% neodymium-doped sample for an absorbed pump power of 5.5 W.

For the luminescence spectrum measurements at different temperatures, we used an open oven based on a thermoelectric stage to which the sample was glued. The temperature was electronically controlled with a thermocouple. The thermal resolution and stability of the open oven were estimated to be $1\text{ }^\circ\text{C}$. Once the sample reached the desired temperature, it was pumped by a $100\text{-}\mu\text{m}$ fiber-coupled laser diode emitting at $0.808\text{ }\mu\text{m}$ wavelength. The laterally collected luminescence signal was collected and directed to a high-resolution spectrometer (sensitivity 0.01 nm) equipped with a high-gain charge coupled device (CCD) detector, allowing real-time measurements of the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence linewidth.

The experimental setup used for intracavity thermal loading measurements is schematically shown in Fig. 3(a). We used an end-pumped hemispherical cavity with a flat dichroic input mirror (IM; $R > 99.9\%$ at $1.06\text{ }\mu\text{m}$ and $T = 90\%$ at $0.808\text{ }\mu\text{m}$). The output coupler (OC) has a radius of curvature of 10 cm . The OC transmittance was 1% at $1.06\text{ }\mu\text{m}$ wavelength. End pumping was performed by a $100\text{-}\mu\text{m}$ fiber-coupled laser diode emitting at $0.808\text{ }\mu\text{m}$ wavelength. The fiber output was first collimated and then focused by a single 5-cm focal length lens into the ceramic samples. The pumping

mode radius was measured to be approximately $80\text{ }\mu\text{m}$. The cavity length was around 9.8 cm , leading to an optimum spatial overlap between the laser and pump beams. The Nd:cYAG samples were placed as close as possible to IM where the beam waists are located. The $1.064\text{-}\mu\text{m}$ laser oscillation was turned on/off by a slight misalignment in the OC. The $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence spectrum generated from the active volume was collected by placing a $150\text{-}\mu\text{m}$ fiber as close as possible to the Nd:cYAG sample. This fiber was connected to a high-resolution spectrometer equipped with a high-gain CCD detector, allowing real-time measurements of the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence linewidth. A typical result obtained with this experimental setup is shown in Fig. 3(b). In this figure, we show the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence generated from a 2 at.% lasant doped Nd:cYAG pumped with 5.5 W, in the presence/absence of laser oscillation. As can be observed, the spectrum obtained in the presence of laser oscillation shows a narrower emission line. This reflects, according to the inset of Fig. 2, a reduction in the temperature of the active volume due to the presence of stimulated emission at $1.064\text{ }\mu\text{m}$ wavelength (in agreement with previous works [31], [32]). By performing similar measurements at different pump powers, it is possible to plot the pump-induced thermal loading in the presence and absence of laser oscillation.

As commented before, for the 4 at.% lasant doped sample it was not possible to generate $1.064\text{ }\mu\text{m}$ laser oscillation (in our pumping condition) due to the high concentration-induced luminescence quenching. The experimental setup used for η_f determination of this sample was identical to that described in Fig. 3, but replacing the diode laser by a tunable Ti:Al₂O₃ laser, removing the cavity mirrors, and carrying out the measurements as a function of pump power.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 4 shows the spectral broadening induced in the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} luminescence line as a function of P_{abs} in the presence and absence of laser oscillation as obtained for the 0.6, 1, and 2 at.% lasant Nd:cYAG doped samples. In all the cases, we have found that pump-induced line broadening is reduced in presence of laser oscillation at $1.064\text{ }\mu\text{m}$ wavelength. Since line broadening is proportional to the increase in local temperature, we can conclude that for Nd:cYAG lasers with Nd³⁺ in the 0–2 at.% concentration range, the pump-induced thermal loading is reduced by the presence of laser oscillation. From the analysis of the Nd³⁺-ion luminescence spectra obtained at different temperatures, we have verified (not shown for the sake of brevity) that, for all neodymium concentrations studied in this paper, the thermally induced line broadening ($\Delta\lambda$) of the $11\,423\text{ cm}^{-1}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 852 cm^{-1} transition increases linearly with temperature. Consequently, we can rewrite (6) as

$$\frac{\frac{dT_l^{st}}{dP_{abs}}}{\frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}}} = \frac{\frac{d\Delta\lambda_l}{dP_{abs}}}{\frac{d\Delta\lambda_{nl}}{dP_{abs}}} = \frac{1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l}}{1 - \eta_f \frac{\lambda_p}{\lambda_f}} \quad (8)$$

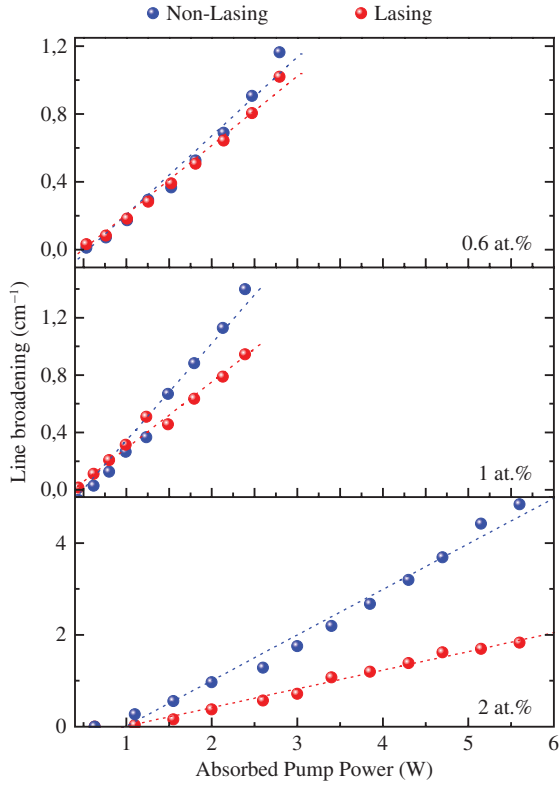


Fig. 4. Induced line broadening of the $11\,423\text{ cm}^{-1} 4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ 852 cm^{-1} inter-Stark transition in the presence/absence of laser oscillation for three different Nd^{3+} -ion contents. Dashed lines are linear fits for each data collection.

where $d\Delta\lambda_l/dP_{abs}$ and $d\Delta\lambda_{nl}/dP_{abs}$ are the rates at which the linewidth of the $11\,423\text{ cm}^{-1} (4F_{3/2}) \rightarrow (4I_{9/2}) 852\text{ cm}^{-1}$ luminescence transition increases with P_{abs} in the absence and presence of laser oscillation, respectively. The ratio $(d\Delta\lambda_l/dP_{abs})/(d\Delta\lambda_{nl}/dP_{abs})$ was found to be 0.95, 0.79, and 0.53 for the 0.6, 1, and 2 at.% lasant doped samples, respectively. According to (8), these values lead to a fluorescence quantum efficiency of 0.96, 0.80, and 0.54 for the 0.6, 1, and 2 at.% Nd:YAG ceramics. The relative error of the obtained values was estimated by performing repetitive experiments, all of them under exactly the same experimental conditions. We have concluded that the final error in the determination of luminescence quantum efficiency was, in all the cases, below the 10%.

As commented earlier, the fluorescence quantum efficiency of the 4 at.% lasant doped sample was measured by means of multiwavelength thermal loading measurements. We have measured the spectral broadening induced in the $11\,423\text{ cm}^{-1} (4F_{3/2}) \rightarrow (4I_{9/2}) 852\text{ cm}^{-1}$ luminescence transition vs. P_{abs} for 4 at.% lasant doped Nd:cYAG sample, under excitation at 0.745 and 0.806 μm . As was observed for the other three concentrations, the luminescence linewidth follows also a linear dependence with the temperature, so that we can write (7) as

$$\frac{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.806\ \mu\text{m}}}{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.745\ \mu\text{m}}} = \frac{\frac{d\Delta\lambda_{nl}^{0.806\ \mu\text{m}}}{dP_{abs}}}{\frac{d\Delta\lambda_{nl}^{0.745\ \mu\text{m}}}{dP_{abs}}} = \frac{1 - \eta_f \frac{0.806\ \mu\text{m}}{\lambda_f}}{1 - \eta_f \frac{0.745\ \mu\text{m}}{\lambda_f}} \quad (9)$$

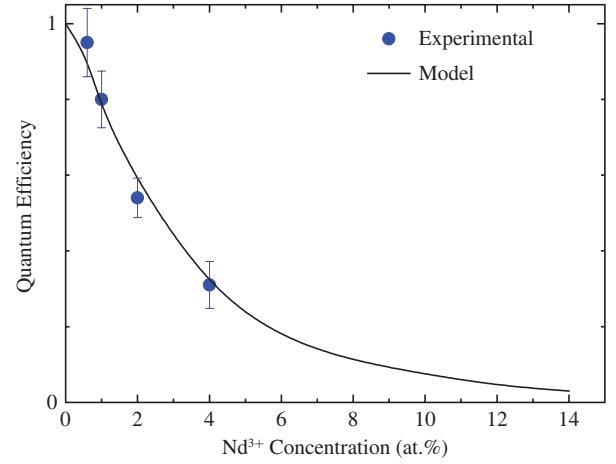


Fig. 5. Luminescence quantum efficiency of Nd:cYAG as a function of Nd^{3+} laser ion concentration. Points represent our experimental data, and the continuous line is the theoretically obtained trend obtained in [33].

where $d\Delta\lambda_{nl}^{0.806}/dP_{abs}$ and $d\Delta\lambda_{nl}^{0.745}/dP_{abs}$ are the rates at which the linewidth of the $11\,423\text{ cm}^{-1} (4F_{3/2}) \rightarrow (4I_{9/2}) 852\text{ cm}^{-1}$ luminescence line increase with P_{abs} at 0.806 and 0.745 μm wavelength pumping, respectively. We have found only slight changes in these rates when the pump wavelength is tuned from 0.745 up to 0.806 μm . Indeed, experimental measurements have provided $d\Delta\lambda_{nl}^{0.745}/dP_{abs} \approx 4.64\text{ cm}^{-1}/\text{W}$ and $d\Delta\lambda_{nl}^{0.806}/dP_{abs} \approx 4.53\text{ cm}^{-1}/\text{W}$. Thus, we have observed that, when pumping with shorter wavelengths (0.745 μm), the pump-induced line broadening is slightly larger than that obtained under longer wavelength (0.806 μm) pumping. (This experimental observation is only a consequence of the higher quantum defects for low excitation wavelength, i.e., the fluorescence quantum efficiency does not depend on the pump beam wavelength.) Solving (9) for the quantum efficiency and taking into account the experimentally observed thermal loading rates, we have obtained $\eta_f = 0.31$. In this case, the estimated error was larger than that of intracavity measurements, which is close to 20%.

Fig. 5 shows the dependence of the fluorescence quantum efficiency determined in this paper on the Nd^{3+} content. It has been found η_f decreases by almost 50% when the Nd^{3+} doping increases from 0.6 to 2 at.%. The concentration-induced fluorescence quenching in $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystalline materials is a well-known phenomenon. Nevertheless, there are great discrepancies between the different quenching curves reported until now. For example, it has been previously assumed that the fluorescence quantum efficiency follows a $(1 + C_{Nd}/C_0)^{-1}$ trend, where C_{Nd} is the Nd^{3+} -ion content. This was based on the assumption that, independent of the Nd^{3+} -ion content, the transfer probability follows a quadratic increase with the Nd^{3+} -ion content. Nevertheless, the experimental values found in this paper differ from that trend. More recently, and based on the detailed analysis of the variation of the fluorescence decay curves, it has been found that the net transfer probability (which includes static and dynamic transfers) between Nd^{3+} -ions cannot be universally considered to follow a C_{Nd}^2 trend. Recent works [33] have found that

the dependence of the net transfer rate between Nd³⁺-ions on the ion concentration varies from linear to quadratic. Based on these findings, the concentration dependence of the fluorescence quantum efficiency of Nd:cYAG has been reported [33]. The resulting calculated curve is shown as a solid line in Fig. 5. As can be observed, a good agreement between our experimental data and the predictions made by Lupei *et al.* [33] has been found. This supports the validity of our experimental approach for the determination of the luminescence quantum efficiency.

V. CONCLUSION

In summary, we have measured the pump-induced thermal loading of Nd:cYAG laser (ceramics) by a new and simple method, which is based on the real-time measurement of luminescence line broadening. The method is based on the linear thermal dependence of the luminescence linewidth of selected Nd:cYAG luminescence lines, which allows its use as a reliable and sensitive thermal probe. The analysis of the emission spectra generated from laser-diode pumped Nd:cYAG in the presence and absence of laser emission was used to determine how the pump-induced thermal loading achieved in the active volume is modified by laser oscillation. From the analysis of the different heating rates, the luminescence quantum efficiency was determined for all the Nd³⁺-ion contents allowing for laser oscillation. For the high laser-ion-doped sample (4 at.%, from which laser oscillation was not possible), the luminescence quantum efficiency was obtained by multiwavelength pump-induced thermal loading measurements. The concentration dependence of the Nd:cYAG luminescence quantum efficiency was found to be in good agreement with the previous theoretical models that consider a non-monotonous concentration dependence of the transfer rate between Nd³⁺-ions [33]. In addition to the good results obtained for the particular case of Nd:cYAG, the new method, based on the use of linewidths as thermal sensors, emerges as a powerful tool for the determination of luminescence quantum efficiencies in Ln³⁺-doped solid-state lasers.

ACKNOWLEDGMENT

A. Benayas would like to thank Dr. E. Martín Rodríguez for her helpful and kind support in recording the absorption spectra measurements and for the final version of this paper.

REFERENCES

- [1] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals Springer Series in Optical Sciences*, vol. 14. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1990, chs. 2, 6, 8.
- [2] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K. Ueda, and A. A. Kaminskii, "Characterizations and laser performances of highly transparent Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics," *Opt. Mater.*, vol. 29, no. 10, pp. 1258–1262, Jun. 2007.
- [3] A. A. Kaminskii, "Laser crystals and ceramics: Recent advances," *Laser Photon. Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 93–177, May 2007.
- [4] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, "Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers," *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 1033–1040, Apr. 1995.
- [5] T. Taira, "RE³⁺-Ion-Doped YAG Ceramic Lasers," *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol. 13, no. 3, pp. 798–809, Jun. 2007.
- [6] V. Lupei, A. Pavel, T. Taira, I. Shoji, and A. Ikesue, "Laser emission under resonant pump in the emitting level of concentrated Nd:YAG ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 5, pp. 590–592, Jul. 2001.
- [7] J. Wisdom, M. Dignonnet, and R. L. Byer, "Ceramic lasers: Ready for action," *Photon. Spectra*, vol. 38, nos. 2–8, p. 50, Feb. 2004.
- [8] J. Dong, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, "Ytterbium and chromium doped composite Y₃Al₅O₁₂ ceramics self-Q-switched laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 19, pp. 191106–191108, May 2007.
- [9] G. A. Torchia, A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso, and D. Jaque, "Highly efficient laser action in femtosecond-written Nd:yttrium aluminum garnet ceramic waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 11, pp. 111103-1–111103-3, Mar. 2008.
- [10] J. J. Zayhowski, "Microchip lasers 1," *Opt. Mat.*, vol. 11, nos. 2–3, pp. 255–267, Jan. 1999.
- [11] J. Dong, P. Deng, F. Gan, Y. Urata, R. Hua, S. Wada, and H. Tashiro, "Highly doped Nd:YAG crystal used for microchip lasers," *Opt. Commun.*, vol. 197, nos. 4–6, pp. 413–418, Oct. 2001.
- [12] A. Ikesue and Y. L. Aung, "Ceramic laser materials," *Nature Photon.*, vol. 2, pp. 721–727, Dec. 2008.
- [13] K. Ueda, J.-F. Bisson, H. Yagi, K. Takaichi, A. Shirakawa, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, "Scalable ceramic lasers," *Laser Phys.*, vol. 15, no. 7, pp. 927–938, Jul. 2005.
- [14] I. E. Reimanis, M. E. Hawley, T. E. Mitchell, and D. S. Zhou, "Fracture characteristics of Czochralski-grown Y₃Al₅O₁₂ : Yb," *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 78, no. 8, pp. 2282–2286, 1995.
- [15] M. Kruczek, E. Talik, H. Sakowska, M. Gała, and M. Świrkowicz, "X-ray photoelectron spectroscopy investigations of Y₃Al₅O₁₂ : Yb single crystal," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 40, nos. 4–5, pp. 439–443, 2005.
- [16] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
- [17] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, Dec. 1962.
- [18] A. A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
- [19] J. A. Muñoz, R. di Paolo, J. O. Tocho, F. Cusso, B. Castañeda, R. Pérez-Salas, R. Aceves, and M. Barboza-Flores, "Luminescent quantum efficiency of Eu²⁺ ions in mixed KCl_{1-x}Br_x crystals," *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 10, no. 18, pp. 4113–4118, May 1998.
- [20] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, "Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 3, pp. 034104-1–034104-3, Jan. 2005.
- [21] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers, and T. Catunda, "Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, pp. 125107-1–125107-9, 2006.
- [22] D. C. Brown, "Heat, fluorescence, and stimulated-emission power densities and fractions in Nd:YAG," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 34, no. 3, pp. 560–572, Mar. 1998.
- [23] Z. D. Luo, Y. D. Huang, M. Montes, and D. Jaque, "Improving the performance of a neodymium aluminium borate microchip laser crystal by resonant pumping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 715–717, 2005.
- [24] T. Y. Fan, "Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, no. 6, pp. 1457–1459, Jun. 1993.
- [25] C. Jacinto, T. Catunda, D. Jaque, L. E. Bausá, and J. García-Solé, "Thermal lens and heat generation of Nd:YAG lasers operating at 1.064 and 1.34 μm," *Opt. Exp.*, vol. 16, no. 9, pp. 6317–6323, Apr. 2008.
- [26] W. M. Yen, W. C. Scott, and A. L. Schawlow, "Phonon-induced relaxation in excited optical states of trivalent praseodymium in LaF₃," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 1A, pp. A271–A283, Oct. 1964.
- [27] S. A. Johnson, H. G. Freie, A. L. Schawlow, and W. M. Yen, "Thermal shifts in the energy levels of LaF₃ : Nd³⁺," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 57, no. 6, pp. 734–737, 1967.
- [28] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*, vol. 44. London, U.K.: Oxford Univ. Press, 2006, ch. 5.
- [29] T. Kushida, "Linewidths and thermal shifts of spectral lines in neodymium-doped yttrium aluminum garnet and calcium fluorophosphate," *Phys. Rev.* vol. 185, no. 2, pp. 500–508, Sep. 1969.

- [30] D. Jaque, Z. D. Luo, and J. García Solé, "Quantum efficiency of Nd-doped lasers measured by pump-induced crystal heating: Application to the $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal," *App. Phys. B*, vol. 72, no. 7, pp. 811–814, Apr. 2001.
- [31] D. Jaque and J. García Solé, "Temperature decrease induced by stimulated emission in the Nd^{3+} ion-doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 334, nos. 4–6, pp. 309–313, Feb. 2001.
- [32] N. Pavel, V. Lupei, J. Saikawa, T. Taira, and H. Kan, "Neodymium concentration dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μm laser emission and of heating effects under 809- and 885-nm diode laser pumping of Nd:YAG," *Appl. Phys. B*, vol. 82, no. 4, pp. 599–605, Jan. 2006.
- [33] V. Lupei, T. Taira, A. Lupei, N. Pavel, I. Shoji, and A. Ikesue, "Spectroscopy and laser emission under hot band resonant pump in highly doped Nd:YAG ceramics," *Opt. Commun.*, vol. 195, nos. 1–4, pp. 225–232, Aug. 2001.



Antonio Benayas received a degree in physics from the Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Madrid, Spain, in 2007. He is currently pursuing the Ph.D. degree on ceramic laser materials and microstructured laser systems at Grupo de Investigación en Espectroscopía Láser (GIEL), Departamento de Física de los Materiales, Facultad de Ciencias, UAM.

He won the special prize from the Universidad de Castilla La Mancha, Albacete Campus, Spain, during the Arquímedes National Research Contest

for Undergraduate Students in 2005.



Daniel Jaque received the degree in physics from Sussex University, Brighton, U.K., in 1995, beginning his research career in the fabrication and characterization of waveguides and photonic devices in nonlinear media by ion implantation. He received the Ph.D. degree in physics from the Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain, in 1999, where his research subject was the development of multifrequency solid-state lasers based on rare-earth-doped nonlinear crystals.

He moved to the Universidad Complutense de Madrid, Madrid, where he investigated the optical and superconducting properties of nanostructured thin films fabricated by electron beam lithography. In 2002, he joined the Material Science Department, Universidad Autónoma de Madrid. He has published over 150 papers in international refereed journals and written a text book on optical spectroscopy of solids. His current research interests include the fabrication of photonic devices by direct laser writing in a laser gain medium and its characterization by means of fluorescence confocal microscopy by using laser ions as optical probes.

Dr. Jaque was awarded the Young Researcher Prize given by the European Association for the Study of Rare Earths and Actinides in 2006. He was an Associate Editor of *Optics Express*.

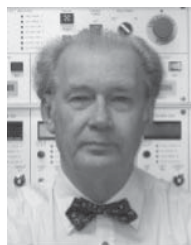


Carlos Jacinto was born in Brazil. He received the B.Sc. and M.Sc. degrees in physics from the Federal University of Alagoas, Maceió, Brazil, in 2000 and 2002, respectively, and the D.Sc. degree from the Physics Institute of São Carlos, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, in 2006, for his work on thermo-optical characterization of laser materials using the thermal lens technique.

He has been an Associate Professor at the Physics Institute, the Federal University of Alagoas, since 2006. His current research interests include spectro-

scopic studies in nanostructured materials (ion-doped solids and liquids) using mainly conventional spectroscopy, thermal lens, Z-scan techniques, thermal and electronic nonlinearities in materials with laser action, thermal and optical properties as a function of the temperature (at low and high temperatures), and optimization of laser action in glasses, crystals, and liquids.

Dr. Jacinto is a member of the Brazilian Physical Society and the Optical Society of America.



Alexander A. Kaminskii received both the Candidate and Doctor degrees in physical and mathematical sciences from the Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, in 1965 and 1974, respectively.

He joined the Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, in 1965, and is currently the Head of the Laser Crystal Physics Laboratory. In 1961, he began his investigations of new crystals doped with lanthanide ions under the guidance of the Nobel Prize winner Alexander M. Prokhorov, in

the Department of Physics, Moscow State University, Moscow. Since 1981, he has been a Full Professor of solid-state physics. Since 1994, he has also been the Director of the Joint Open Laboratory for Laser Crystals and Precise Laser Systems under the auspices of the Division of Physical Sciences, Russian Academy of Sciences. He discovered almost 50% of all known laser crystals doped with lanthanide activators, among them the class of disordered fluorides and oxides, and the widely used practical laser and nonlinear laser crystals. He discovered many new laser channels of triply ionized lanthanides. He has authored or co-authored more than 750 scientific publications, including nearly 50 review articles in refereed authoritative journals, and has written five books. His current research interests include the physics and spectroscopy of laser and nonlinear laser crystalline materials.

Dr. Kaminskii has received several prizes and awards for his original contributions in the field of quantum electronics, optics, and solid-state physics, including the Alexander von Humboldt Prize (twice) and the Rozhdestvenskii Prize. He is a member of the editorial boards of the international journals *Physica Status Solidi*, *Material Science*, *Laser Physics Review*, and the *Russian Journal of Quantum Electronics*. He is also the Editor of the series of books on Laser Material Science. He is the Chairman of the Scientific Council on Atomic and Molecular Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences. He is also a Vice-President of the International Union of Pure and Applied Physics and a member of the Committee on Freedom and Responsibility in the Conduct of Science of the International Council for Science. He is a Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences.

ARTÍCULO N° 6***Luminescence quantum efficiency of Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ garnet laser ceramics determined by pump-induced line broadening***

Antonio Benayas, Daniel Jaque, Carlos Jacinto and Alexander A. Kaminskii

IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 46, N° 12, (2010) 1870-1876

El principal objetivo del trabajo es conocer un parámetro tan importante a la hora de caracterizar un sistema láser como lo es la *eficiencia cuántica*, mediante medidas de luminiscencia que nos ayudan a establecer la carga térmica del proceso objeto de estudio. La eficiencia cuántica es un dato de especial relevancia a la hora de conocer un sistema, tal y como se destaca en la introducción del Artículo. Es bien sabido que cuanto mayor sea la eficiencia cuántica menor será la proporción de carga térmica que habrá de soportar el sistema. Así cuando se conoce la cantidad de calor que se libera al medio desde el nivel láser (o metaestable) en función de la concentración de Nd³⁺ y de la potencia de bombeo, se puede afinar bastante en la elección de la concentración más adecuada, llevando así a un diseño óptimo del dispositivo láser.

Hemos de notar que el calor que se genera, carga térmica η_h en el sistema, viene dado por la *Ecuación (3)* del Artículo, a saber (usando la notación del *Artículo 6*):

$$\eta_h = 1 - \eta_p \left[(1 - \eta_l) \eta_f \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right) + \eta_l \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_l} \right) \right]$$

Y cada uno de los dos miembros que se hallan dentro del corchete nos sirve para conocer la carga térmica del sistema según haya o no acción láser, ya que:

$$\text{Acción Láser OFF } (\eta_l = 0) \quad \rightarrow \quad \eta_h = 1 - \eta_p \left[\eta_f \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right) \right]$$

$$\text{Acción Láser ON } (\eta_l = 1) \quad \rightarrow \quad \eta_h = 1 - \eta_p \left[\eta_l \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_l} \right) \right]$$

Por lo tanto, hemos de advertir sutilmente que el conocimiento de η_f (eficiencia cuántica radiativa) no nos da información sobre el calor liberado al sistema durante la acción láser, sino cuando estemos bombeando la cavidad en la situación pre-láser. Sistemas con eficiencia cuánticas bajas tendrán umbrales láser altos y requerirán potencias de bombeo considerables. La “baja” eficiencia cuántica nos estaría diciendo sobre el sistema que, mucha de la población en el estado metaestable se está des-excitando por vía de procesos no-radiativos, mecanismos físicos ambos que trabajan contra el objetivo de conseguir inversión de población en el nivel $^4F_{3/2}$ usando las potencias de bombeo más reducidas posibles.

Ya enfatizada la importancia de la eficiencia cuántica y del conocimiento que nos brinda sobre nuestro sistema de interés, se resalta también en la primera parte del artículo que los métodos existentes para calcular o medir la eficiencia cuántica tienen serios inconvenientes tales como:

Aplicación del formalismo Judd-Offelt

- La necesidad de asumir hechos que no siempre son ciertos en los sistemas láser reales (por ejemplo que la población de los distintos niveles del estado fundamental sea la misma).
- Requiere un conocimiento preciso de la concentración de iones en el sólido, (que constituye una fuente considerable de error).

Métodos foto-acústicos o foto-térmicos

- Necesitan de montajes ópticos experimentales de cierta complejidad.
- Usan un tratamiento matemático indirecto de los datos experimentales, que constituye una fuente de error.

El método que presentamos en el *Artículo 6*, en cambio, no requiere un montaje experimental complicado ni cálculos matemáticos de especial complejidad.

Llegando ahora al análisis de la esencia del trabajo, hay dos ideas que se consideran interesantes en la forma en la que llevamos a cabo la medida de la eficiencia cuántica, a saber:

- La primera es **obtener la eficiencia cuántica a partir de un cociente** entre los valores de una misma variable física medidos para cada una de las dos situaciones, con y sin acción láser presente. Y la variable física en cuestión es “*el cambio de temperatura de la muestra en función del cambio de potencia de bombeo absorbida por la misma*”.

Así, podemos despejar el valor de η_f , eficiencia cuántica de fluorescencia, de la ecuación 6 del Artículo

$$\frac{\frac{dT_l^{st}}{dP_{abs}}}{\frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}}} = \frac{1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l}}{1 - \eta_f \frac{\lambda_p}{\lambda_f}}$$

Usando esta fórmula nos evitamos el tener que medir o estimar una constante, k -que ha sido cancelada ya que se encontraba originalmente en el numerador y el denominador de dicha ecuación-. Esto supone un paso importante, ya que la información física que contiene k es difícil de medir/estimar por los medios a nuestro alcance, y constituye una más que probable fuente de error. Por tanto, sólo nos vemos requeridos a conocer la

Temperatura en el sistema en función de la potencia de bombeo para dos diferentes situaciones, con y sin acción láser presente.

El motivo por el que resulta físicamente significativo comparar las dos situaciones, es porque cuando un sistema alcanza la inversión de población, y se encuentra por encima del umbral láser, la desexcitación del nivel metaestable (${}^4F_{3/2}$ en el caso del Nd:cYAG) se realiza primordialmente por vía de la emisión estimulada, es decir emitiendo fotones láser (recuérdese que en tal caso $\eta_l = 1$). Es decir, para una potencia de bombeo dada, se espera que el sistema esté más “frío” cuando ocurre la acción láser, ya que los procesos no-radiativos que depositan energía en la red en forma de calor desde el mencionado nivel metaestable se ven dramáticamente reducidos en relación a la situación “no-láser”. (Por supuesto, en ambas situaciones sigue presente la liberación de calor al sistema debido a las siguientes transiciones no-radiativas: del nivel al que bombeamos ópticamente al nivel metaestable, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$; y ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (al fundamental desde el nivel de destino de la transición láser)).

La medida de η_f para la muestra de Nd:YAG del 4% de iones Nd^{3+} , en la que no es posible obtener acción láser debido al “*quenching*” por concentración, se realiza por un método de cociente de los valores de la misma variable física. Toma relevancia aquí el hecho de haber realizado el trabajo con Nd:YAG cerámica que permite introducir altos contenidos de Nd sin pérdida de la calidad estructural y óptica de las muestras.

Para el estudio de esta muestra del 4%, no usamos una comparación de los valores (dT/dP_{abs}) con acción láser *ON* vs. *OFF*, sino que en este caso la comparación de (dT/dP_{abs}) es para dos diferentes longitudes de onda de excitación, como se ve en la *Ecuación 7*

$$\frac{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.806 \mu m}}{\left. \frac{dT_{nl}^{st}}{dP_{abs}} \right|_{0.745 \mu m}} = \frac{1 - \eta_f \frac{0.806 \mu m}{\lambda_l}}{1 - \eta_f \frac{0.745 \mu m}{\lambda_f}}$$

- Para llevar a cabo lo anteriormente descrito por tales vías, se ha de medir para todas las muestras la temperatura en las dos situaciones (láser/no-láser, o bajo 2 diferentes longitudes de onda de excitación). Y es ahí donde reside el segundo de los puntos fuertes, novedosos, del trabajo:

Esta **medida de la Temperatura se realiza por métodos espectroscópicos**, utilizando el ensanchamiento (homogéneo) de cierta línea de emisión de la luminiscencia de los iones Nd^{3+} , para lo que previamente se ha practicado una

“calibración” del *ensanchamiento de línea*, $\Delta\lambda$ (cm^{-1}) medido en función de T ($^{\circ}\text{C}$), calentando progresivamente a partir de la temperatura ambiente.

La correcta realización de tales medidas iniciales de calibración es la clave de todo el desarrollo experimental posterior. Esto se realiza para cada una de las muestras, que contienen diferentes concentraciones de iones Nd^{3+} , ya que aun siendo lineales todas las relaciones $\Delta\lambda$ vs. T las pendientes pueden ser distintas en función de la concentración de iones activos luminiscentes.

En lo experimental dichas medidas se hicieron usando una plataforma de calentamiento, tal y cómo se menciona en el artículo. Entre los parámetros en los que ser especialmente cuidadoso está sin duda el esperar un *tiempo de estabilización térmico* antes de grabar el espectro de emisión de la banda analizada, (tras variar la temperatura entre un punto de medida y otro), para asegurar así que la totalidad del volumen de la muestra se encontraba en equilibrio a la misma temperatura. Igualmente, se mantuvo la potencia del láser de bombeo en valores mínimos para que el calentamiento local inducido por bombeo óptico fuera despreciable y no perturbara el experimento.

Cabe destacar, así mismo que es la primera vez que se obtiene el valor de la temperatura, en un sistema como el descrito, por medio de la medida de la anchura de línea de emisión luminiscente.

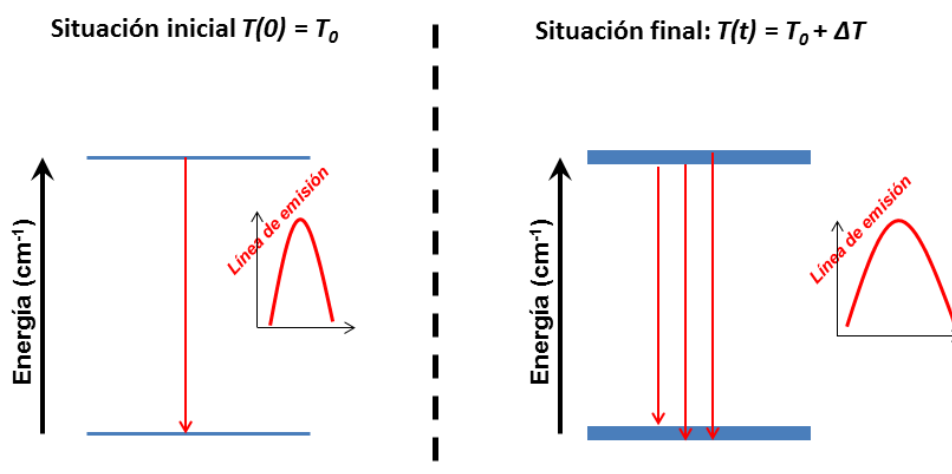


Figura ARTC 6-1. Diagrama esquemático del cambio en el ancho de línea de emisión - ensanchamiento homogéneo- inducido a través de una reducción en la vida media de desexcitación del nivel superior o metaestable (*upper state*), producida por un incremento de temperatura del sistema.

El mecanismo físico que nos permite vincular la **detección de un cambio en la anchura de línea de emisión** de luminiscencia con un **cambio de temperatura ocurrido en el sistema** viene idealizadamente descrito en la *Figura ARTC. 6 -1*. Al

aumentar la temperatura es bien sabido que se produce un ensanchamiento de la línea de emisión, ya que el contexto de la red (cristalina) dinámica en la que está ubicado el ión luminiscente evoluciona, aumentando la densidad de estados fonónica, e incrementándose la anchura de los niveles de energía de dicho ión fruto del acoplamiento ión-fonón. Por decirlo de otra forma, la indeterminación en energías del estado del ión aumenta.

Es un caso de **ensanchamiento homogéneo**, es decir que afecta a todos los iones a Nd^{3+} por igual.

Por último, y como queda descrito en detalle en el tramo final del artículo, los datos experimentales que se obtienen, de dependencia con la concentración de la eficiencia cuántica de luminiscencia, permiten corroborar el modelo construido por *Lupei y colaboradores*, que afirmaba que la probabilidad de transferencia neta de energía entre iones Nd^{3+} varía entre una tendencia lineal y cuadrática.

Nota: Hay un pequeño error de tipografía que reseñar en el texto publicado del *Artículo 6*. La línea de emisión que estamos utilizando como sonda térmica en todo el trabajo, está perfectamente bien identificada en la Figura 1, y es la correspondiente a la emisión ~938 nm. Pero a la hora de rotularla con notación espectroscópica donde pone en el artículo $11423 \text{ cm}^{-1} (^4F_{3/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}) 853 \text{ cm}^{-1}$, debería poner **11506** $\text{cm}^{-1} (^4F_{3/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}) 853 \text{ cm}^{-1}$. Simplemente, la energía del sub-nivel del estado emisor no estaba correctamente escrita.

High-resolution confocal fluorescence thermal imaging of tightly pumped microchip Nd:YAG laser ceramics

A. Benayas · E. Escuder · D. Jaque

Received: 4 October 2011 / Revised version: 30 November 2011 / Published online: 8 February 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract A modified two-path confocal microscope was used to obtain fluorescence images of a Nd:YAG microchip element in the presence of a tightly focused 808 nm pump beam. Based on the temperature-induced homogeneous line broadening, high-resolution ($<1\ \mu\text{m}$, $<1^\circ\text{C}$) thermal images of the pump volume and surroundings were obtained from the spatial variation of Nd^{3+} linewidth. Based on this direct, pure optical and non-contact method, thermal gradients as low as $0.02^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ were detected at focal volume, this being in agreement with theoretical predictions. The thermal imaging technique here presented opens the possibility of accurate compensation of thermal effects for the development of stable and efficient microchip lasers.

High-resolution thermal imaging is one of the most challenging tasks that modern micro/nano technology is nowadays facing. This implies the achievement of thermal images with a spatial resolution better than $1\ \mu\text{m}$ and, at the same time, with a thermal accuracy better than 1°C . Such images are nowadays required in a large number of applications ranging from biology (temperature is known to be one of the key parameters determining cell and tissue dynamics) [1, 2], to micro/nano electronics (where the detection of hot-points is a crucial issue toward the optimization of integrated circuits) [3, 4]. In addition to all these fields, thermal imaging is also being required by photonics, especially

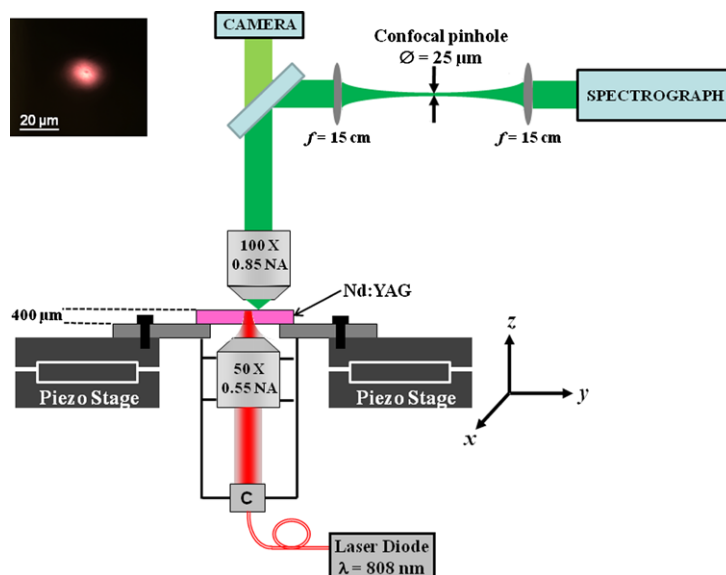
for the study, design and improvement of microchip solid-state lasers. In such systems the presence of focalized pump beams leads to the appearance of relevant thermal gradients. These, in turns, could strongly affect the laser performance of the whole laser system due to a great variety of physical effects such as thermal lensing, thermal birefringence, thermal induced fluorescence quenching and so on [5–7]. It should also be pointed out that, in microchip lasers, pump-induced non-homogeneous temperature distributions are not always undesirable as they provide stability to the plane-plane resonator [8, 9]. Thus, a good knowledge of the temperature distribution induced inside the microchip gain medium becomes essential for tailoring the laser performance of the laser device. Different methods have already been demonstrated to be able to elucidate the temperature distribution and thermal loading taking place inside a laser gain medium. In some cases they were based on the spatially resolved analysis of luminescence traces (whose fluorescence is highly temperature dependent) [10], whereas in other cases researches used infrared thermography, thermal lens spectroscopy or holographic shear interferometry for thermal sensing and imaging [11–13]. Despite the good results obtained in terms of imaging and temperature resolution, these techniques were not able to get sub-micrometric spatial resolutions because of the use of low numerical aperture optics and/or because they are based on the analysis of large wavelength radiations. This low spatial resolution would be overcome if thermal sensing were obtained based on the near infrared fluorescence generated by the gain medium and, simultaneously, by the use of high numerical aperture optics.

Among the different microchip laser systems that would benefit of the achievement of high-resolution thermal imaging, neodymium-doped YAG ceramics (hereafter Nd:cYAG) are of special interest. When compared with

A. Benayas (✉) · E. Escuder · D. Jaque
Fluorescence Imaging Group, Departamento de Física de Materiales C-04, Instituto “Nicolás Cabrera”, Campus de Excelencia, Universidad Autónoma de Madrid-CSIC, Madrid 28049, Spain
e-mail: antonio.benayas@uam.es

D. Jaque (✉)
e-mail: daniel.jaque@uam.es

Fig. 1 Experimental set-up used in this work, with two different optical paths: one for 808 nm wavelength pumping of the sample (*bottom part* of the scheme), and another one for collecting Nd³⁺ ions emitted luminescence (at the *top*). *Inset* shows an optical micro-picture of the Nd:YAG sample in the presence of the 808 nm focused beam



the conventionally used crystals, Nd:YAG ceramics offer the possibility of high Nd³⁺ incorporation without relevant degradation in optical quality so that highly absorbent laser elements can be obtained allowing for further miniaturization of the final laser device. In addition, some previous works have pointed out the superior mechanical properties on Nd:cYAG when compared to Nd:YAG crystals [14–17]. Despite its interest, and up to the best of our knowledge, thermal imaging of a Nd:cYAG microchip element is still an interesting issue for further improving of experimental methods to obtain it.

In this work we have developed a modified confocal fluorescence microscope capable of high-resolution thermal imaging of tightly pumped microchip laser gain media. The capabilities and advantages of the two-beam confocal microscope have been demonstrated by the acquisition of high-resolution thermal images of a Nd:YAG microchip ceramic gain medium in the presence of a tightly focused 808 nm beam at different excitation densities.

The Nd:YAG ceramic sample used all along this work was provided by Baikowsky Inc. The nominal Nd³⁺ concentration was 4 at% and the average grain size was estimated to be 2 μm. The microchip element was 400 μm thick with a cross sectional area of 2 × 2 mm². The sample was placed on a piezoelectric XYZ stage that is part of a modified confocal microscope as schematically drawn in Fig. 1. The 808 nm beam from a fiber coupled laser diode (100 μm in diameter and 0.22 NA) was focused into the sample by using a long working distance 100X microscope objective (0.95 NA). The absorption coefficient at 808 nm of the Nd:YAG sample was measured to be around 36 cm⁻¹ leading to an absorption length close to 250 μm so that the 808 nm radiation was fully absorbed by the microchip element. The optical image of both sample and 808 nm focused

beam was measured by using second 100X (0.9 NA) microscope objective and a CCD camera. The inset at the right in Fig. 1 shows a typical optical image of the Nd:YAG ceramic sample evidencing the presence of the 808 nm spot. From this image we estimated a spot size of 10 μm. The fluorescence generated by Nd³⁺ ions was collected by the upper microscope objective and focused into a pinhole (75 μm in diameter) by using a 12.5 cm focal length lens. A second lens of the same focal length was used to collimate the fluorescence after passing through the pinhole that was finally dispersed and analyzed with a CCD detector attached to a high-resolution spectrometer. This set-up allowed us to acquire the Nd³⁺ emission spectrum at different locations with respect to the 808 nm spot with a spatial resolution well below 1 μm. It should be noted that this double beam set-up has the advantage that excitation and collection paths were different and not synchronized.

Figure 2(a) shows the emission spectra corresponding to the hypersensitive ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ Nd³⁺ emission lines at around 940 nm as obtained at the center of the 808 nm spot for two different excitation powers. Several differences can be appreciated between both spectra such as different relative intensities, a slight blue-shift and the appearance of a new (weak) emission between two main peaks, which corresponds to a thermally induced transition [18–20] (that is, we should certainly use a different physical mechanism from previously reported measurements of FWHM to obtain the sample's temperature studying the Raman signal) [21]. Nevertheless, the most appreciable change has been produced in the emission line width of both peaks. When the 808 nm pump power is increased there is a remarkable increment in the Full Width at Half Maximum (FWHM) of both peaks. We state that as the pump power is increased the local temperature at focal point increases due to non-radiative de-

excitations, this leading to a larger homogeneous line broadening [22]. In order to extract the pump-induced temperature increase from the observed line broadening we have systematically measured the FWHM of the previously mentioned ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ emission line under very low excitation intensity as a function of temperature. Results are shown in Fig. 2(b). As can be observed, the FWHM increases almost linearly with temperature (at a rate close to $0.04 \text{ cm}^{-1}/\text{C}^\circ$) within the 25–125°C range. Therefore, and taking into account our spectral resolution and fitting accuracy, the analysis of the fluorescence line widths of this hyper-sensitivity line allows us for point-by-point thermal readings with a resolution better than 1°C. For thermal imaging the upper

collection objective is scanned in the surroundings of the 808 nm spot, determining at each point the FWHM of the Nd^{3+} fluorescence line under non-lasing conditions, and translating it into temperature according to Fig. 2(b). Figure 3 shows thermal images of the Nd:cYAG microchip element in the surroundings of the 808 nm spot as obtained at three excitation powers (0.5, 0.7 and 1.1 Watts). We recall that these thermal maps are, indeed, FWHM fluorescence images translated into temperature units by using the experimental (calibration) data of Fig. 2 (b). From a first inspection of the three thermal images it is clear that both the temperature reached at focus and the thermal contrast as between 808 nm focal spot and surroundings increases with the 808 nm pump power as was, indeed, expected. For the minimum pump temperature (0.5 W) the temperature contrast was 4°C increasing up to $\sim 10^\circ\text{C}$ for 1.1 W of pump power. For a better understanding and comprehension of the spatial distribution of temperatures' field, we have plotted in Fig. 4 the one-dimensional profile for the case in which the pump power is the highest used in present work (1.1 W), and in the same way it is possible to appreciate the spatial and thermal resolution offered by this novel technique.

The experimentally obtained temperature contrasts can now be compared to those theoretically expected. The induced temperature difference, ΔT , between any point in the plane orthogonal to laser beam and the “cold point” (that is the point in which we can assume the temperature is equal to *room temperature*, as a rough approximation), for solid-state media in the presence of an absorbed focused “top hat” beam, which is a good approximation for laser system pumping by a fiber coupled diode, is given by [23]

$$\begin{aligned} \Delta T &= T(r, z) - T(r_0, z) \\ &= \frac{\eta_h * P_0 * e^{-\alpha l} * \alpha}{4\pi * K_c} \times \left(\ln \frac{r_0^2}{r^2} \right) \quad \text{considering } r > \omega_p \end{aligned} \tag{1}$$

where η_h is the fractional thermal load (0.69) [21], P_0 is the pump power (1.1 W, the highest used value), α is the absorption coefficient (40 cm^{-1}), l is the sample thickness (length in pump direction, $400 \mu\text{m}$ in our sample), K_c is Nd:cYAG thermal conductivity ($10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [24], r_0 is the fixed

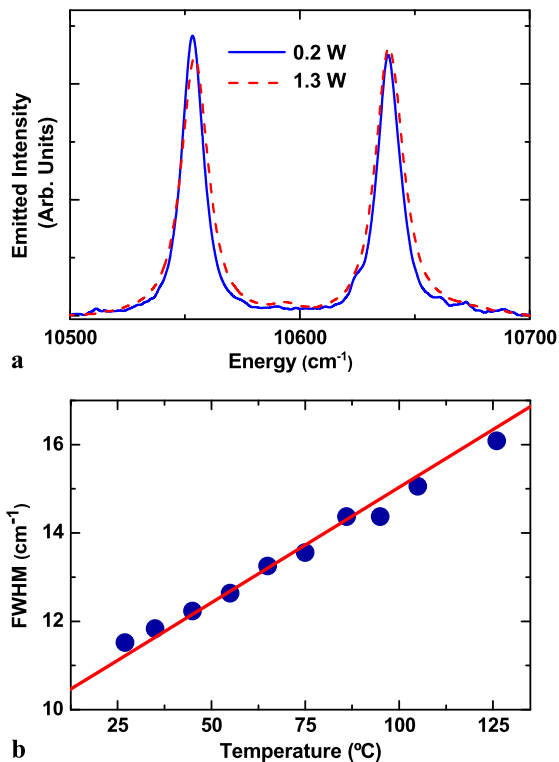
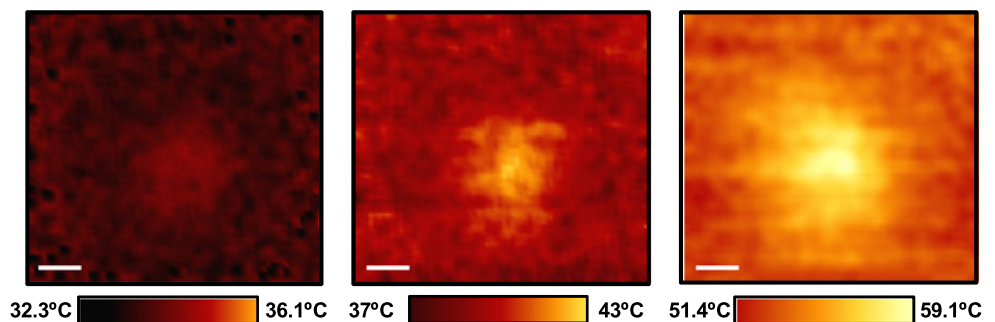


Fig. 2 Emission spectra from (a) Nd:cYAG ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ inter-Stark transitions at around 940 nm as obtained at two different 808 nm absorbed pump powers. (b) Full Width Half maximum of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ at 11423 cm^{-1} line as a function of temperature. Red line is the linear fitting of the experimental points

Fig. 3 Two-dimensional temperature distribution maps as obtained for three different 808 nm pump powers (0.5, 0.7 and 1.1 W from left to right). Scale bar is 10 microns in all the cases



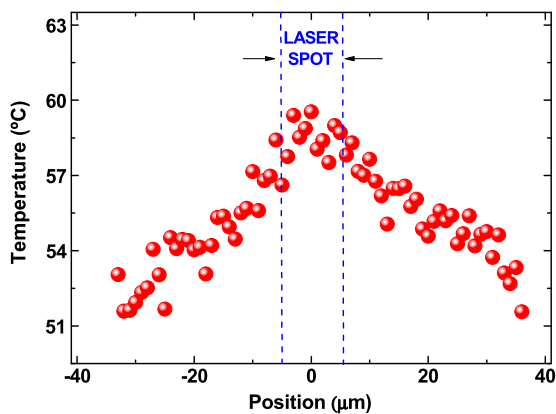


Fig. 4 One-dimensional temperature profile as a function of x position extracted from 2D map recorded for a 808 nm pump power of 1.1 W

distance from focus center—the origin of our coordinates—to “cold point” and its value has been selected to be the sample’s thickness, based on previous works dealing with thermal flux in the same kind of slab geometry system as ours [25]. Finally, r is the distance from focus center to the point in which we are calculating the temperature (5 μm and 30 μm , in order to be able to compare with experimental data plotted at Fig. 3 for 1.1 W pumping). We are considering that, despite the diode’s beam divergence, on the top side of the sample in which we are collecting the luminescence, ω_p is still smaller than r (an assumption supported by our experimental observations of laser spot in the top side of the sample).

Equation (1) predicts a temperature contrast (between focus center and a point placed 30 μm far away of the center) lower than 19°C for a 808 nm pump power of 1.1 W, which is, indeed, close enough to the value experimentally obtained (almost 9°C) taking into account certain necessary assumptions respect several values used in the calculations. A discrepancy between calculations and experiment is expected, because of the point that we are using an equation that was built up for cooled systems and this is not our case. Besides, we are also using $\alpha = 36 \text{ cm}^{-1}$ as a valid value for absorption’s coefficient of Nd:YAG but that is true at 808 nm narrow peak, and our laser diode source is emitting in broader band centered at that wavelength, so the actual α value is slightly lower in fact.

As commented before, in microchip laser systems the laser stability and performance is determined by the pump-induced thermal lens which, in turns, is determined by the thermal gradients induced at the surroundings of the pump spot. This thermal gradient can be estimated directly from the thermal images obtained for different pump powers. Results are shown in Fig. 5. Although the pump-induced thermal gradient increases with the pump power, as expected, it does not show a linear relationship as was, indeed, predicted by expression (1). We state that this supra-linear term is

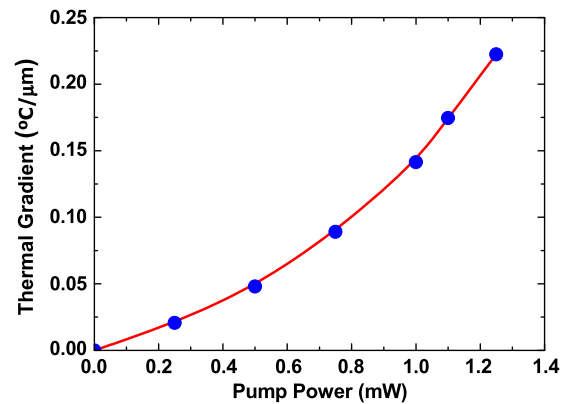


Fig. 5 Thermal gradient induced in a Nd:cYAG microchip element in the surroundings of a tightly focused 808 nm beam as a function of the pump power. Red line is only for eye-guiding purpose

caused by the temperature dependence of the different physical parameters involved (1) such as the thermal conductivity and the fractional thermal load (both of them are expected to be temperature dependent, especially the second parameter since it depends on the fluorescence quantum efficiency that usually decreases with temperature due to the thermal activation of multi-phonon de-excitations). All these effects are difficult to predict, so that the direct information provided by our fluorescence thermal imaging set-up becomes an powerful tool to understand the thermal effects in microchip Nd:cYAG lasers.

In summary, we have demonstrated how double beam confocal fluorescence microscopy can be used to obtain high-resolution thermal images of Nd:cYAG microchip elements in the presence of tightly focused pump beams. Thermal images are obtained on the basis of the spatial variation of the line width of hypersensitive emission lines of Nd^{3+} due to the thermal induce enhancement of homogeneous line broadening. The thermal image obtained for different pump powers have revealed the presence of thermal gradients in the surroundings of the pumped volume as large as 0.016°C/ μm for a pump power of 1.1 W, this being in reasonable agreement with theoretical predictions. Results included in this work makes double beam fluorescence confocal fluorescence a powerful tool to improve the stability and performance of Nd:cYAG microchip laser systems.

Acknowledgements All the authors would like to thank to L.M. Maestro (FIG-INC-UAM) and N. Dong (Shandong University) their great support in developing double-beam confocal microscopy system.

This work was supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MAT-201016161) and by the Comunidad Autónoma de Madrid (Project S2009/MAT-1756, PHAMA).

References

1. J.-M. Yang, H. Yang, L. Lin, *ACS Nano* **5**, 5067 (2011)

2. L.M. Maestro, E. Martín Rodríguez, F. Sanz Rodríguez, M.C. Iglesias-de la Cruz, A. Juaranz, R. Naccache, F. Vetrone, D. Jaque, J.A. Capobianco, J. García Solé, *Nano Lett.* **10**, 5109 (2010)
3. B. Samson, L. Aigouy, P. Löw, C. Bergaud, B.J. Kim, M. Mortier, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 023101 (2008)
4. E. Saidi, N. Babinet, L. Lalouat, J. Lesueur, L. Aigouy, S. Volz, J. Labeguerie-Egea, M. Mortier, *Small* **7**, 259 (2011)
5. R. Fluck, M.R. Hermann, L.A. Hackel, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1513 (2000)
6. T. Dascalu, N. Pavel, T. Taira, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4086 (2003)
7. Y. Wang, K. Inoue, H. Kan, T. Ogawa, S. Wada, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **42**, 235108 (2009)
8. F. Song, C. Zhang, X. Ding, J. Xu, G. Zhang, M. Leigh, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2145 (2002)
9. M. Miguel, D. Jaque, L. Zundu, H. Yidong, *Opt. Lett.* **30**, 397 (2005)
10. J. Petit, B. Viana, P. Goldner, *Opt. Express* **19**, 1138 (2011)
11. S. Forget, S. Chenais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, *J. Phys. IV* **119**, 183 (2004)
12. J.L. Blows, P. Dekker, P. Wang, J.M. Dawes, T. Omatsu, *Appl. Phys. B* **76**, 289 (2003)
13. C. Jacinto, A.A. Andrade, T. Catunda, S.M. Lima, M.L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 034104 (2005)
14. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1033 (1995)
15. T. Taira, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **13**, 798 (2007)
16. V. Lupei, A. Lupei, N. Pavel, T. Taira, I. Shoji, A. Ikesue, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 590 (2001)
17. J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, M. Prabh, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, A. Kudryashov, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3586 (2001)
18. A.A. Kaminskii, *Springer Series in Optical Sciences*, vol. 14, (Springer, Berlin, 1990), Chaps. 2, 6, 8
19. A.A. Kaminskii, S.N. Bagaev, K. Ueda, A. Shirakawa, T. Tokurakawa, H. Yagi, T. Yanagitany, J. Dong, *Laser Phys. Lett.* **6**, 682 (2009)
20. A. Rapaport, S. Zhao, G. Xiao, A. Howard, M. Bass, *Appl. Opt.* **41**, 7052 (2002)
21. S. Rohmfeld, M. Hundhausen, L. Ley, *Phys. Rev. B* **58**, 9858 (1998)
22. A. Benayas, C. Jacinto, A.A. Kaminskii, D. Jaque, *IEEE J. Quantum Electron.* **46**, 1870 (2010)
23. S. Chénais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, P. Georges, *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 1217 (2004)
24. C. Jacinto, A. Benayas, T. Catunda, J. García Solé, A.A. Kaminskii, D. Jaque, *J. Chem. Phys.* **129**, 104705 (2008)
25. H. Mao, J.R. Arias-González, S.B. Smith, I. Tinoco Jr., C. Bustamante, *Biophys. J.* **89**, 1308 (2005)

ARTÍCULO N° 7***High-resolution confocal fluorescence thermal imaging of tightly pumped microchip Nd:YAG laser ceramics***

A. Benayas, E. Escuder, D. Jaque

Applied Physics B Vol. 107 n°3 (2012) 697-701

Idea principal: caracterizar térmicamente sistemas apropiados para láser de microchip

Usando la bien comprobada relación entre la temperatura de un sistema luminiscente Nd:YAG y la anchura característica de sus líneas de emisión, hemos llevado al terreno microscópico el tipo de conclusiones relevantes atesoradas en el *Artículo 6*.

Tal y como se repite a lo largo del texto del *Artículo 7* en diversas ocasiones, guía la realización de este trabajo el interés existente en los *láseres de microchip de estado sólido*, donde los efectos térmicos cobran una importancia dramática. Estos efectos están causados por la liberación en forma de calor de parte de la energía aportada a la muestra por el bombeo óptico, y su importancia es decisiva al tratarse de un medio activo de espesor sub-milimétrico donde además se focaliza fuertemente el bombeo, depositando una gran cantidad de energía en un volumen de decenas de μm^3 . Esta acumulación de calor muy concentrada crea una distribución de temperaturas altamente inhomogénea, que da lugar a una serie de efectos físicos, unos indeseables y otros, en el caso de láseres de microchip que constituyan un resonador plano-plano, invariablemente convenientes y necesarios.

Precisamente por dicha limitación espacial (en lo referente al espesor del medio activo), se requieren altos niveles de concentración de iones luminiscentes en la matriz ya que se necesita disponer, en un volumen reducido, de la mayor cantidad posible de centros ópticos absorbentes. Y son las cerámicas el tipo de materiales que están en condiciones de incorporar estas altas concentraciones de iones Nd^{3+} sin perder calidad óptica ni estructural. De ahí la decisión de que el material objeto de nuestro análisis y experimentación fuera el Nd:YAG cerámico (Nd:cYAG).

Como se menciona en la parte introductoria del *Artículo 7*, existen métodos alternativos para conocer la distribución de temperaturas y la carga térmica dentro de un medio de ganancia láser, (termografía infrarroja, espectroscopía de lente térmica, etc.) pero aunque puedan considerarse aceptables en términos de obtención de imágenes con buena resolución térmica, sufren de importantes limitaciones en cuanto a la resolución

espacial, que nosotros superamos gracias al uso simultáneo de fluorescencia NIR generada por el medio de ganancia y de óptica de alta apertura numérica.

Sistema experimental

Pero sin duda, la cuestión más relevante a destacar experimentalmente en este trabajo, al margen de otros aspectos conceptuales, es la puesta a punto de un *microscopio confocal modificado para poder actuar en la configuración de doble-haz*.

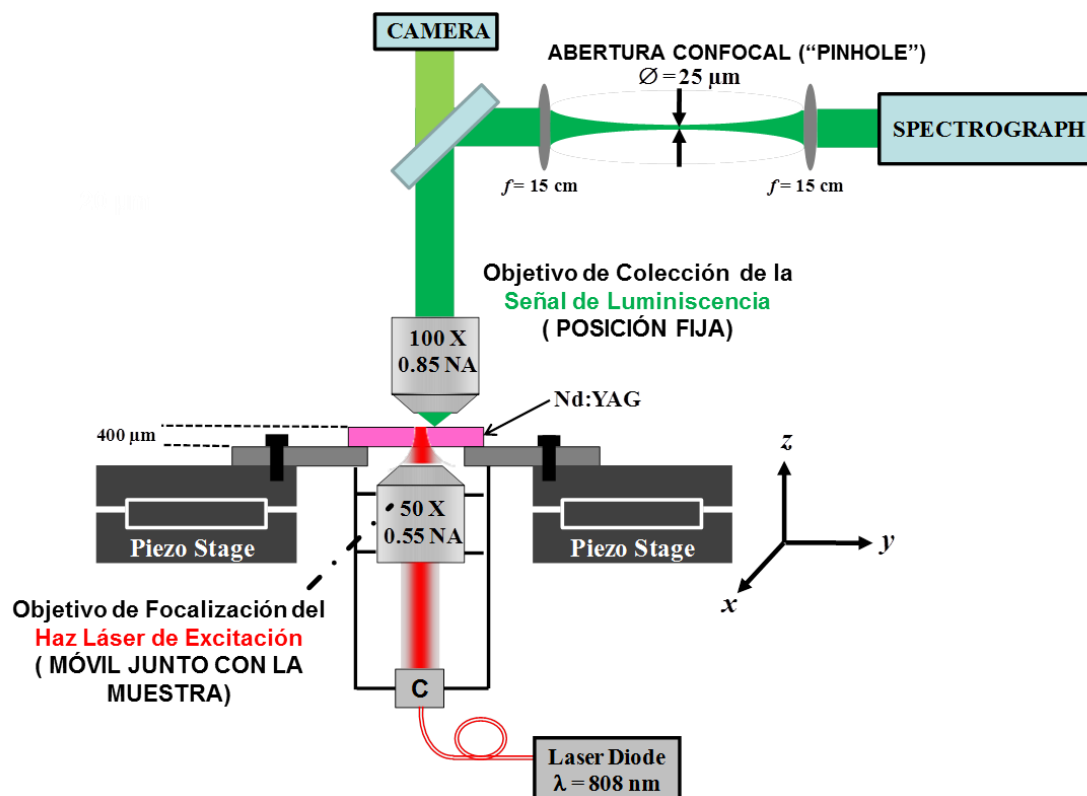


Figura ARTC 7-1. Diagrama esquemático del *Microscopio Confocal de Doble Haz* construido en nuestro Laboratorio y usado en el presente trabajo.

Este microscopio permite excitar ópticamente la muestra con gran resolución espacial y detectar la luminiscencia generada en puntos de la muestra distintos al punto central del volumen focal en el que se ha producido la excitación óptica. Esto se lleva a cabo sirviéndose de un haz láser focalizado en un punto de la muestra S_{excit} , y recogiendo luminiscencia de otro/s puntos distintos de dicha muestra S_{col} más o menos próximos a S_{excit} . La muestra se desplaza al estar situada en una plataforma piezo-eléctrica de recorrido programable, que así mismo traslada el haz de excitación de forma solidaria junto con la muestra, garantizando que S_{excit} se halle situado siempre el mismo punto de ésta. Por tanto, lo que va cambiando en el tiempo, según vamos moviendo la muestra, es el punto en el que estamos localizando S_{col} al desplazarla bajo el objetivo de

microscopio – que está en posición fija- de colección de la señal de luminiscencia de los iones Nd^{3+} .

La cualidad antes descrita dota de gran flexibilidad al sistema experimental al independizar completamente el camino óptico seguido por el láser de excitación y el que recorre el haz de luminiscencia hasta el detector (monocromador + CCD). Además esto nos evita perturbaciones de backscattering del láser de excitación en la señal de interés, mejorando significativamente el ratio señal-ruido.

Base conceptual y aproximaciones

Saliendo ya de lo estrictamente experimental, vamos con una breve descripción de los condicionantes y los hechos físicos asumidos para llegar finalmente a la *Ecuación (1)* del *Artículo 7*:

La fórmula es obtenida al asumir una conducción de calor isotrópica, y que la distribución de temperaturas en el estado estacionario obedece la ecuación de difusión del calor

$$\nabla^2 T(x, y, z) = -\frac{q_{th}(x, y, z)}{K_c(T)}$$

Se asumen algunos aspectos más en el camino de lograr la fórmula que finalmente hemos usado en el *Artículo 7*, a saber, que el perfil de bombeo es considerado simétrico con respecto a su eje (al eje z , la dirección de bombeo), lo cual es cierto para un bombeo de diodo láser acoplado a fibra. Igualmente, se tiene en cuenta que el entorno del material causa un enfriamiento radial. Bajo estas condiciones, la ecuación del calor puede escribirse

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\frac{q_{th}(r, z)}{K_c}$$

Y para obtener la fórmula clave del *Artículo 7* en cuestión ya sólo queda apoyarse en el trabajo de *Chenais* y colaboradores (la *Ref. 23* del *Artículo 7*), para así despreñar el flujo de calor axial, es decir, considerar que en cada “rodaja” de material de espesor dz la distribución de temperaturas puede ser calculada independientemente de las “rodajas” vecinas. Al haber bombeado con un láser de diodo acoplado a fibra, asumimos tener un perfil del haz de “top hat”, -*sombrero de copa*-. Bajo esa premisa, obtenemos así una densidad de calor en el plano z , en una lámina de espesor infinitesimal dz que responde a

$$q_{th}(r, z) = \begin{cases} \frac{\eta_h dP_p(z)}{\pi\omega_p^2(z)dz}, & r \leq \omega_p(z) \\ 0, & r > \omega_p(z) \end{cases}$$

Donde $P_p(z)$ es la potencia de bombeo a lo largo del eje z . La solución de la ecuación del calor, con todos estos condicionantes y aspectos asumidos es entonces

$$T(r, z) - T(r_0, z) = \frac{-\eta_h \frac{dP_p(z)}{dz}}{4\pi K_c} \times \begin{cases} \ln\left(\frac{r_0^2}{\omega_p^2(z)}\right) + 1 - \frac{r^2}{\omega_p^2(z)} & r \leq \omega_p(z) \\ \ln\left(\frac{r_0^2}{\omega_p^2(z)}\right) & r > \omega_p(z) \end{cases}$$

Estando nosotros interesados en el caso reflejado en la parte inferior ya que en general hemos comparado las temperaturas de puntos situados siempre a una distancia mayor del centro del foco que es mayor que la medida del radio del haz de bombeo ω_p .

En lo que se refiere al análisis y valoración de los resultados numéricos obtenidos, es esperable una cierta discrepancia cuantitativa, entre nuestros resultados experimentales y los que predice la *Ecuación 1*, ya que en nuestro montaje no existe un dispositivo que esté proporcionando la condición de contorno de que los bordes de la muestra se mantengan a una temperatura constante. Teniendo en cuenta que hemos adoptado esa expresión de forma rigurosa en el resto del proceso conceptual, para así interpretar nuestros resultados experimentales, estos tienen sentido y resultan razonables. Además podemos presentar una resolución espacial de detección de gradientes térmicos francamente destacable, como es $0.02 \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{m}$.

Nota: Hay algunos pequeños errores tipográficos que reseñar en el texto del *Artículo 7*

1.- Hay una contradicción entre lo dicho en el texto (página 698, columna izquierda, 3^{er} párrafo) y la *Figura 1*, referente a la apertura numérica (NA) del objetivo de microscopio, con el que se focaliza en la muestra el haz de excitación a 808 nm producido por el láser de diodo acoplado a fibra. La información correcta la suministra el dibujo de la *Figura 1*: el objetivo usado en la excitación para focalizar el haz láser (en color rojo) es un **50x**, con **NA = 0.55**.

Igualmente, el valor correcto del diámetro del “pinhole” que se usó en los experimentos es de $\phi = 25 \mu\text{m}$, tal y como refleja la *Figura 1*, y no de $75 \mu\text{m}$ como consta en el texto (página 698, columna derecha, 1^{er} párrafo).

2.- En el pie de figura de la *Figura 2(b)* donde dice “Full Width Half Maximum of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ at 11423 cm^{-1} line...” debería decir “Full Width Half Maximum of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ line at around **10650 cm^{-1}** ”.

3.- Se dan dos valores distintos de α , es decir del coeficiente de absorción a 808 nm en nuestra muestra Nd:cYAG de 4 at. % de concentración.

En la página 699, (columna derecha, último párrafo) se da el dato $\alpha = 40 \text{ cm}^{-1}$, y en cambio en la página 700 (columna izquierda, 2º párrafo) se dice que $\alpha = 36 \text{ cm}^{-1}$. El dato correcto es este último.

4.- El eje horizontal de la gráfica en la *Figura 5*, que está rotulado como *Pump Power (mW)*, debería decir ***Pump Power (W)*** ya que la unidad correcta, en la que han de estar pintados los datos, es el Watio.

Anexo a la Sección V

Sistema óptico básico utilizado para Imagen de Fluorescencia

Estimación de la resolución

Los parámetros principales que determinan la resolución espacial de nuestras medidas de los montajes experimentales, en lo referente a la técnica de microscopía confocal utilizada en 6 de los 7 *Artículos* que forman el núcleo principal de la presente Tesis, son:

- ✓ El objetivo de microscopio, en concreto su Apertura Numérica (*NA*)
- ✓ El índice de refracción del material (*n*)
- ✓ Y las longitudes de onda a las que se ilumina (λ_{exc}) y se recoge la señal emitida (λ_{em}).

En nuestro sistema, se tomaban espectros de fluorescencia en la muestra punto a punto y el haz láser era guiado a lo largo de la zona de la que se construía la imagen gracias a una plataforma motorizada con una precisión de paso de $0,2 \mu\text{m}^a$, en el proceso conocido como *barrido* o “*scanning*”.

Para obtener una imagen con resolución microscópica a partir de un *microscopio de barrido láser* confocal es indispensable el uso de un ordenador y software específico (en nuestro caso *LabSpec 5 – Horiba Jobyn-Ivon*).

Confocalidad aplicada a un Microscopio de Barrido Láser

La diferencia básica entre un sistema de *Microscopía de Barrido láser confocal*, comparado con un microscopio convencional, es la presencia de una *apertura confocal* (o “*pinhole*”, *PH*) colocada en el camino óptico de colección tal y como se ve en la *Figura Anex(V).1*. Dicha abertura limita la cantidad de luz total que llega al detector ya que todos aquellos rayos que no atravesen la abertura serán bloqueados. Dicha abertura se encuentra en el plano focal de una lente colocada tras el objetivo de colección coincidiendo su centro con el eje de propagación de la luz colectada por el objetivo.

^a Aunque el sistema comercial nominalmente cuenta con una precisión de desplazamiento de la plataforma –controlada por software– de $0,1 \mu\text{m}$, nuestras experiencias directas examinando la repetitividad de sus movimientos, nos hacen dar una cifra algo más elevada.

El haz láser es focalizado en un spot de tamaño limitado por difracción, el cual ilumina sólo “un punto” (en términos ideales) de la muestra cada vez, -antes de que el movimiento de la plataforma le haga desplazarse al siguiente punto-. El punto iluminado y el punto observado, (es decir, el punto objeto y el punto imagen) están situados en planos conjugados, o sea cada uno está focalizado en el otro, tal y como se muestra en la siguiente Figura.

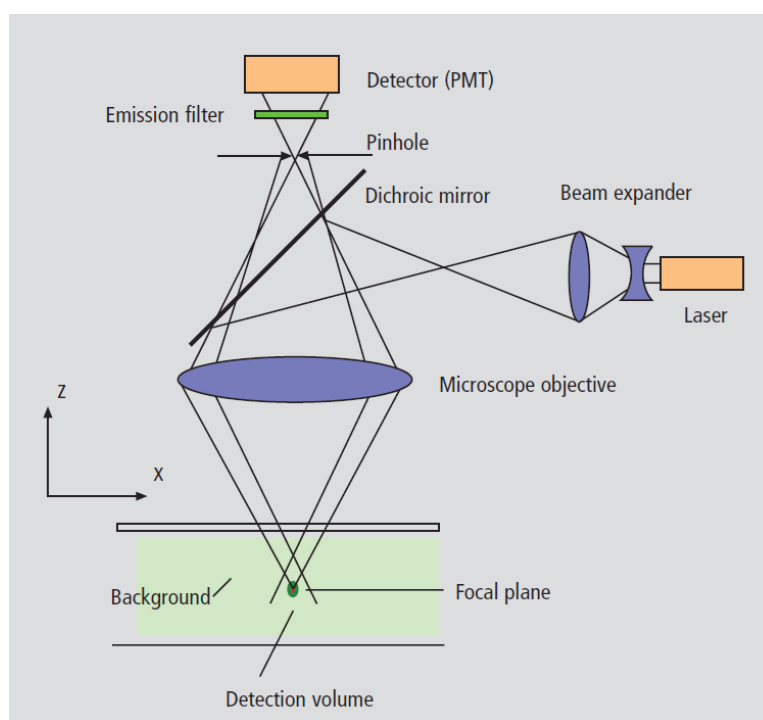


Figura Anex.(V). 1 Camino óptico en un microscopio de barrido láser confocal. Un objetivo de microscopio es usado para focalizar un haz láser en el objeto a estudiar, donde se excita la fluorescencia, por ejemplo. La radiación fluorescente es recogida por el objetivo y eficientemente dirigida al detector por medio de un divisor de haz dichroico. El rango interesante de longitud de onda del espectro de fluorescencia es seleccionado por un filtro de emisión, que actúa también como bloqueo de la línea láser de excitación. La apertura confocal se coloca frente al detector, en un plano conjugado del plano focal del objetivo. La luz viniendo de planos por encima o debajo del plano focal está fuera de foco cuando llega a la abertura, así que la mayor parte de ella no puede sobrepasar la abertura y por lo tanto no contribuye a formar la imagen. **NOTA: la configuración del microscopio utilizado en la Tesis es ligeramente diferente al del esquema en cuanto a la disposición de lentes, si bien se rige por el mismo principio confocal básico.**

Dependiendo del diámetro de la *apertura confocal* (“pinhole”) la cantidad de luz bloqueada por la misma puede ser variada. Al estar la abertura en el plano focal de la segunda lente, solo aquellos rayos generados desde el punto focal del objetivo de colección pasarán por la abertura. Recordemos que antes de la segunda lente los rayos generados desde el foco del objetivo de colección saldrán colimados y paralelos entre sí. Rayos generados en puntos anteriores o posteriores (en la dirección axial) serán colectados por el objetivo pero no colimados, de tal manera que la segunda lente no los

focalizará sobre la apertura y no alcanzarán el detector. Es decir, el microscopio *confocal* puede ser entendido como un sistema óptico capaz de proporcionar resolución espacial a lo largo de la dirección axial (es decir capaz de ofrecer resolución en profundidad).

Variando el diámetro de la abertura confocal, el “grado de confocalidad” puede ser adaptado a los requerimientos prácticos. Con la abertura totalmente abierta, la imagen es no-confocal (es decir, sin resolución axial). Como una ventaja añadida, la abertura suprime la luz parásita a medida que se va reduciendo su diámetro, lo que mejora el contraste de imagen.

Con un *microscopio de barrido láser* confocal es posible obtener imagen a de una “rodaja” óptica fina que, bajo las condiciones adecuadas, puede llegar a tener un espesor (dimensión Z) menor de 500nm.

La ventaja fundamental de tal microscopio confocal sobre un microscopio convencional es evidente: en microscopía convencional de fluorescencia, la imagen de un objeto/característica de la muestra/espécimen biológico (de cierto grosor) sólo puede estar en foco si su tamaño en la dimensión Z es no mayor que la profundidad de foco especificada por el respectivo objetivo (que viene dada por la longitud de Rayleigh del haz laser tras ser enfocado por dicho objetivo). A menos que se satisfaga esa condición, la información de la imagen “dentro de foco” que viene del plano de interés se mezcla con información de la imagen fuera de foco que proviene de planos distintos del plano focal. Esto reduce el contraste de imagen e incrementa la proporción de luz parásita (creada por reflexiones y “scattering”, no deseados) detectada.

Un microscopio de barrido láser confocal puede, por tanto, ofrecernos ventajas comparativas especialmente en sistemas de interés (como células en un tejido vivo) que hayan de ser examinada por fluorescencia. La posibilidad de seccionar ópticamente elimina los inconvenientes asociados a la observación de tales sistemas por microscopía convencional de fluorescencia.

La Función de punto Difuso (PSF)

Para comprender las características ópticas de un *microscopio de barrido láser* confocal en detalle, es necesario examinar con detenimiento a los fenómenos ópticos fundamentales resultantes de la geometría del camino del haz confocal. Lo esencial a destacar es que, en cuanto a la formulación teórica, tanto la iluminación como la observación (detección) están limitadas a un punto.

Pero incluso los sistemas ópticos limitados por difracción no pueden obtener una verdadera imagen “puntual” de un objeto asimilable a un punto. La imagen de un objeto puntual (ideal) siempre estará algo borrosa o desdibujada, debido a la no idealidad del sistema óptico. La imagen de un punto puede ser descrita en términos cuantitativos por la *Función de punto difuso* (“point spread function”) o *PSF*, la cual traza un mapa de la distribución de intensidades en el espacio de imágenes.

En general, tratando matemáticamente con la *PSF*, la distribución de intensidades abarca el *área de mitad de máximo* (FWHM por *Full Width at Half Maximum*): el área de la imagen contenida en un perímetro delimitado en base a que, en las direcciones axial y lateral, la intensidad caiga la mitad del máximo central.

No es objeto de esta Sección entrar en una discusión profunda sobre la *PSF*. Sólo precisarán algunos detalles básicos sobre los que descansa la discusión tendiente a obtener una estimación de la *resolución* que es esperable obtener del uso de este tipo de sistemas ópticos,

La *PSF* total de un microscopio confocal detrás de la abertura confocal se compone de las *PSF*'s del camino del haz de iluminación (*PSF_{ill}*) y de la del camino del haz de detección (*PSF_{det}*). La relación que se establece entre ellas puede describirse así:

$$PSF_{tot}(x, y, z) = PSF_{ill}(x, y, z) \cdot PSF_{det}(x, y, z) \quad \text{Ecuación 1 (Anexo-Secc V)}$$

PSF_{ill} corresponde a la distribución de luz del spot láser que barre el objeto. Su tamaño está determinado principalmente por la longitud de onda láser y la apertura numérica del objetivo de microscopio. Está también bajo la influencia de la difracción en la pupila del objetivo (como una función de la iluminación de la pupila) y las aberraciones de todos los componentes ópticos integrados en el sistema que se espera sean bajas, al haber sido minimizadas en el proceso de diseño. Además, *PSF_{ill}*, puede verse alterada si el foco del láser se forma en una muestra en la que haya elementos susceptibles de provocar “scattering” de luz, especialmente si los índices de refracción de la muestra y el aire son muy distintos y/o si el foco del haz láser se encuentra a gran profundidad bajo la superficie de la muestra.

PSF_{det} es también influida por todos los factores mencionados en el párrafo anterior y adicionalmente, por el tamaño de la abertura confocal. Por razones de eficiencia, la abertura no se puede considerar como de tamaño infinitamente pequeño y así *PSF_{det}* nunca es más pequeño que *PSF_{ill}*. Es evidente que las propiedades de la realización de la imagen de un microscopio de barrido láser confocal están determinadas por la

interacción entre PSF_{ill} y PSF_{det} . Como consecuencia del proceso de interacción se tiene generalmente que $PSF_{tot} \leq PSF_{ill}$.

Régimen de focalización óptica. Unidad de Airy de un sistema

Dado las condiciones en las que se realiza la Imagen de Fluorescencia, se expresan los tamaños laterales (es decir, lo observado en el plano que llamaremos X-Y, que es perpendicular al eje de iluminación/colección) como múltiplos del diámetro del *Disco de Airy*^b. De acuerdo con ello, la *unidad Airy* (diámetro del disco central) se define como

$$1 AU = \frac{1,22 \cdot \lambda_{exc}}{NA} \quad \text{Ecuación 2 (Anexo-Secc V)}$$

En cinco de los seis trabajos en *Imagen de Fluorescencia* presentados en esta Tesis, se iluminaba la muestra con una de las líneas del láser de Argón ($\lambda = 488$ nm). Así, el sistema óptico tiene desde $AU = 0,6$ μm cuando se ha usado el objetivo 100x de corta distancia focal ($NA = 0,95$), hasta $AU = 1,1$ μm en el caso del objetivo de 50x ($NA = 0,55$) pasando por los valores intermedios de $AU = 0,75$ μm en el caso de un objetivo 100x de larga distancia focal.

Para el caso de iluminación con otra longitud de onda distinta (*Artículo 7*), usando un láser de Diodo, ($\lambda = 808$ nm) y con un objetivo de microscopio 100x de larga distancia focal ($NA = 0,8$) tenemos entonces $AU = 1,25$ μm .

En general las unidades de Airy de nuestros sistemas ópticos implementados en esta Tesis podemos generalizarlas, sin perder rigor, a un valor medio en el entorno de 1 μm

La unidad Airy es usada primordialmente para normalizar el tamaño de la abertura confocal. Así, cuando un diámetro dado de esa abertura lo convertimos en unidades de Airy, consideramos la magnificación total del sistema.

^b El *disco de Airy* es un fenómeno óptico. Debido a la naturaleza ondulatoria de la luz, cuando ésta atraviesa una apertura circular se difracta produciendo un patrón de interferencia de regiones iluminadas y oscuras sobre una pantalla alejada de la apertura.

El patrón de difracción resultante en una apertura circular iluminada uniformemente tiene una región central brillante conocida como disco de Airy rodeada de una serie de anillos concéntricos denominados patrón de Airy (ambos nombrados así en honor a *George Airy*). El diámetro del disco central está relacionado con la longitud de onda de la luz y el tamaño de la abertura circular.

Debido a la difracción, el punto más pequeño en el que se puede enfocar un rayo de luz usando una lente tiene el tamaño de un disco de Airy.

Resolución, en caso de aberturas confocales “grandes” ($PH(\text{apertura confocal}) > 1\text{AU}$), significa poder apreciar (expresar en la imagen) la visibilidad de la separación de los puntos durante el proceso de barrido, tanto axial como lateral. Imaginando un objeto constituido de puntos individuales: todos los puntos con un espaciado entre ellos más pequeño que la extensión de PSF_{ill} están difuminados y resultan difusos, es decir, no es posible resolverlos.

Según fijemos el diámetro de la abertura confocal, expresado este en unidades de Airy, la resolución final del sistema será diferente y podrá ser expresada en términos de hasta tres regímenes ópticos. Asumiendo una iluminación homogénea de la pupila del objetivo, las ecuaciones que proporcionan la resolución final (axial y lateral) en función de la abertura confocal están incluidas en la siguiente tabla.

	Microscopía Convencional	Microscopía Confocal $1 \text{ AU} < PH < \infty$ (óptica geométrica)	Microscopía Confocal $PH < 0.25 \text{ AU}$ (óptica ondulatoria)
“Grosor” del plano focal	- (1)	$\sqrt{\left(\frac{0.88 \cdot \lambda_{exc}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \cdot n \cdot PH}{NA}\right)^2}$ (5)	$\frac{0.64 \cdot \bar{\lambda}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})}$ (8)
Resolución axial	$\frac{n \cdot \lambda_{em}}{NA^2}$ (2)	$\frac{0.88 \cdot \lambda_{exc}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})}$ No influenciada por la abertura confocal (6)	$\frac{0.64 \cdot \bar{\lambda}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})}$ (9)
Resolución axial (II)	$\frac{1.77 \cdot n \cdot \lambda_{em}}{NA^2}$ (3)	Aproximación a la resolución axial para $NA < 0.5$ $\frac{1.77 \cdot n \cdot \lambda_{exc}}{NA^2}$	Aproximación a la resolución axial para $NA < 0.5$ $\frac{1.28 \cdot n \cdot \bar{\lambda}}{NA^2}$
Resolución lateral	$\frac{0.51 \cdot \lambda_{em}}{NA}$ (4)	$\frac{0.51 \cdot \lambda_{em}}{NA}$ (7)	$\frac{0.37 \cdot \bar{\lambda}}{NA}$ (10)

Tabla Anex.(V). 1

- 1) El *Seccionamiento óptico* no es posible; consecuentemente, no se puede dar fórmula alguna para el grosor de la “rodaja” óptica.

- 2) Corresponde a la anchura del patrón de difracción en el 80% de la intensidad máxima, referida al plano del objeto. En la literatura, la profundidad de campo de óptica ondulatoria en un microscopio convencional es alguna vez etiquetada como *resolución en profundidad*. Sin embargo debe distinguirse entre los términos *resolución* y *resolución en profundidad*.
- 3) Para comparar: *FWHM* de la PSF en la imagen intermedia (dirección Z) referida al plano del objeto.
- 4) *FWHM* del patrón de difracción en la imagen intermedia- referida al plano del objeto en la dirección XY.
- 5) Corresponde al *FWHM* de la distribución de intensidad detrás de la abertura confocal (PSF_{det}). Aquí PH es el diámetro de la abertura confocal en μm .
- 6) *FWHM* de PSF_{ill} (distribución de intensidad en el foco del objetivo de microscopio) en la dirección Z.
- 7) *FWHM* de PSF_{ill} (distribución de intensidad en el foco del objetivo de microscopio) en la dirección XY más el efecto de refuerzo del contraste de la abertura debido a la supresión de luz parásita. Este término proviene de la *FWHM* de la PSF_{tot} –la abertura actúa de acuerdo a la óptica ondulatoria, $\bar{\lambda}$ es una longitud de onda promedio $\bar{\lambda} \approx \sqrt{\lambda_{em} \cdot \lambda_{exc}}$. El factor 0.64 es válido sólo para un objeto fluorescente “puntual”.
- 8) *FWHM* de la PSF_{tot} en la dirección Z.
- 9) Como el “*grosor*” del plano focal y resolución son idénticos en este caso, el término *resolución en profundidad* es a menudo usado como sinónimo.
- 10) *FWHM* de PSF_{tot} en la dirección XY más el efecto de refuerzo del contraste de la abertura debido a la supresión de luz parásita.

La columna más a la derecha de la Tabla 1 se explica a partir de que, para PH (abertura confocal) $< 0.25 AU$ (virtualmente es “infinitamente pequeña), el carácter de la imagen cambia. Los efectos de difracción adicionales en la abertura confocal han de ser tenidos en cuenta, y PSF_{det} -espesor de la lámina(o “rodaja”) óptica- se encoge hasta el orden de magnitud de PSF_{ill} (resolución en Z).

Experimentos de Imagen de Fluorescencia llevados a cabo en esta Tesis.

A lo largo de la Tesis, las aberturas confocales que se han fijado para la realización de las medidas y obtención de imágenes de Fluorescencia de los sistemas estudiados, han sido tales que la mayor parte de las medidas han sido realizadas en el régimen de *Microscopía Convencional* (columna izqda. de la Tabla 1), y algunas de ellas (barridos

1D) en el régimen de *Microscopía Confocal-óptica geométrica* (columna central de la *Tabla1*).

En cualquier caso, y a tenor del tipo de experimentos que hemos realizado durante la Tesis usando Imagen de Fluorescencia, tanto analizando dispositivos micro-estructurados como carga térmica, es siempre en la *resolución lateral* donde se encuentra nuestro interés.

La *resolución lateral* no depende, en los regímenes ópticos del tipo de microscopía en los que hemos trabajado, ni del diámetro de la *abertura confocal* ni de la *longitud de onda de excitación*. En cambio, es cierto que la supresión de luz parásita que nos brinda la reducción de la apertura confocal es una ventaja que hemos aprovechado en la realización de nuestras Imágenes de Fluorescencia.

Usando la fórmula sombreada en amarillo en la *Tabla 1*, y teniendo en cuenta que nuestra mayor NA usada ha sido 0.85 y que nuestra longitud de onda de emisión de las muestras de YAG suele ser Nd:YAG, la mejor resolución lateral (plano X-Y) con la que contábamos en nuestras medidas ha sido de **0,51 μm** , empeorando un poco hasta las **0,6 μm** cuando usábamos objetivo 100x de larga distancia focal.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA PRINCIPAL:

S. Wilhelm, B. Gröbler, M. Gluch, H. Heinz *Confocal Laser Scanning Microscopy*
www.zeiss.de/lsm

SECCIÓN VI

Conclusiones Globales

Conclusiones Globales

A modo general, la presente Tesis Doctoral concluye que el uso de la Microscopia de Fluorescencia es una herramienta muy poderosa para la caracterización, de forma precisa y no destructiva la presencia de modificaciones locales, a escala micrométrica, de numerosos parámetros físicos tales como distorsiones de red, daño estructural, desorden y cambios de temperatura.

Dicha técnica se ha aplicado de forma original a diversos sistemas de interés fotónico basados en YAG. Las conclusiones que devienen del conjunto del trabajo que ha originado esta Tesis Doctoral son expuestas a continuación:

1.- Se han estudiado guías de onda fabricadas en Nd:YAG mediante DLW en una geometría de cuatro filamentos, lo que constituye una propuesta original de este trabajo con relación a las tradicionalmente usadas. En dicho estudio se ha concluido que:

1.1.- Las nuevas estructuras presentan un mejor control sobre el modo guiado y su simetría que las estructuras de doble filamento anteriormente creadas.

1.2.- Las nuevas estructuras presentan una resistencia térmica muy superior a la de las estructuras de guiado convencionales basadas en el confinamiento de luz entre dos filamentos.

1.3.- La irreversibilidad del daño estructural es el causante de la elevada resistencia térmica de las nuevas estructuras ya que la bajada de índice de refracción que se produce en los filamentos de daño es también irreversible.

1.4.- Los resultados nos ayudan a confirmar hipótesis, plasmadas en trabajos previos del Grupo en DLW-YAG, respecto a la mayor resistencia térmica del mecanismo de *confinamiento por daño* frente al de *campos de tensiones*.

2.- Se ha realizado un completo y riguroso estudio sobre las propiedades estructurales y ópticas de guías de onda fabricadas en YAG mediante Escritura Directa por Laser en presencia y ausencia de efectos térmicos acumulativos entre pulsos, mediante el uso de láseres de distintas frecuencias de repetición. De dicho estudio se ha concluido que:

2.1.- El ión *Yterbio* puede comportarse, al igual que el ión *Neodimio*, como una excelente sonda estructural capaz de detectar daño, distorsiones de red, desorden

y, de forma adicional, cambios en los caminos ópticos de los fotones fluorescentes.

2.2.- El uso de altas frecuencias de repetición (500 kHz), y la acumulación térmica que consecuentemente se produce, reduce el grado de daño (la densidad de defectos) creados por el proceso de escritura en la red de YAG.

2.3.- Las guías fabricadas con altas frecuencias de repetición muestran mejores propiedades ópticas (menores pérdidas ópticas y mayor simetría de los modos de propagación). Esta mejora viene dada por la presencia de una menor densidad de defectos como consecuencia de la acumulación térmica producida durante el proceso de escritura.

3.- Se han estudiado guías de onda fabricadas en YAG mediante Escritura Directa por Laser en su geometría de multi-barrido (“multi-scan”). Las conclusiones alcanzadas en este punto son:

3.1.- Bajo ciertas condiciones de irradiación es posible obtener guías Tipo I (por primera vez en YAG), es decir estructuras en las cuales el modo confinado se propaga en el volumen irradiado y no en sus alrededores.

3.2.- Las guías fabricadas son capaces de confinar longitudes de onda en el entorno 1,5-2 micras, suponiendo esto un avance fundamental con respecto a las guías Tipo II de doble filamento (incapaces de confinar más allá de 1.1 micras).

3.3.- Desde un punto de vista estructural estas guías se caracterizan por un leve desorden en el volumen activo de la estructura. Dicho desorden viene acompañado de un importante daño de red inducido, hecho este que está aún pendiente de establecer.

4.- Se estudiaron guías de onda fabricadas en YAG mediante la Escritura Directa con un haz focalizado de Protones (DLW). Las conclusiones obtenidas a lo largo de este estudio son:

4.1.- La aplicación de esta técnica en YAG permite realizar circuitos ópticos tridimensionales ya que la profundidad de escritura puede ser pre-diseñada mediante la selección de la energía de los iones implantados.

4.2.- El volumen activo de la guía se sitúa en el final de la trayectoria seguida por los protones, indicando que son las colisiones nucleares las responsables de la subida del índice de refracción del material.

4.3.- Las propiedades ópticas de las guías fabricadas son fuertemente dependientes de los procesos térmicos a los que se somete la estructura tras su fabricación. Es posible reducir notablemente las pérdidas de propagación de la estructura mediante la realización de re-cocidos (annealings) a temperaturas cercanas a las 400 °C.

4.4.- Las colisiones nucleares y, probablemente, la presencia de los protones implantados producen en el volumen activo de la guía de onda una dilatación de red y un cambio en la polarizabilidad, siendo éste último el que postulamos como efecto dominante que causa una variación local neta positiva del índice de refracción.

5.- La comparación entre los resultados obtenidos en lo referente a la fabricación de guías de onda mediante PBW y DLW ha arrojado las siguientes conclusiones:

5.1.- El PBW resulta mejor en cuanto al bajo nivel de perturbación permanente creado en la red (daño), así como el gran control sobre la profundidad a la que se crea la micro-estructura fotónica.

5.2.- Tras el adecuado tratamiento térmico las guías fabricadas por PBW muestran menores pérdidas de propagación que las obtenidas a partir de DLW.

5.3.- Debe precisarse que la configuración DLW de alta repetición de pulsos (beneficiándose de la acumulación térmica), ofrece mejores valores de pérdidas que las de PBW antes de ser tratadas éstas térmicamente

5.4.- La técnica DLW permite la escritura de guías capaces de resistir tratamientos térmicos por encima de los 1000 °C mientras que aquellas fabricadas por PBW no resisten temperaturas superiores a 700 °C.

6.- Se ha estudiado la posible aplicación del ión Neodimio como sonda térmica en el sistema YAG, concluyéndose que:

6.1.- El ión Neodimio se comporta como una sonda térmica de gran sensibilidad basándose su funcionamiento en las variaciones de origen térmico que se inducen en la anchura de sus líneas de emisión de fluorescencia.

6.2.- Es posible utilizar el ión Neodimio para determinar de forma cuantitativa la carga térmica de láseres de Nd:YAG en presencia y ausencia de emisión estimulada. Estas medidas han permitido determinar la eficiencia cuántica de fluorescencia del sistema Nd:YAG, encontrándose valores que corroboran modelos teóricos previamente publicados.

6.3.- Mediante el diseño y desarrollo de nuevos sistemas experimentales (microscopio confocal de doble haz) hemos concluido que el análisis espacial de la luminiscencia de los iones Neodimio, en sistemas láseres altamente dopados, permite obtener imágenes térmicas en el entorno del foco del haz de bombeo.