

**Centro de Microanálisis de Materiales**



**Universidad Autónoma de Madrid**

**Departamento de Física de Materiales**



**IRRADIACIÓN CON IONES  
PESADOS DE ALTA ENERGÍA EN  
DIELÉCTRICOS PARA  
APLICACIONES FOTÓNICAS: GUÍAS  
DE ONDA EN  $\text{LiNbO}_3$ .**

Memoria presentada para optar al Grado de  
Doctor en Ciencias Físicas por

**Ana García Navarro**

**Director:**

Dr. José Olivares Villegas

**Tutor:**

Prof. Fernando Agulló López

JULIO 2007



A mi abuelo Alfonso.

A mis abuelas.

A mis padres.



# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>9</b>
<b>Prefacio</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>15</b>
1.1 Interacción ion-materia. Poder de frenado.	15
1.2 Fabricación de trazas amorfas mediante irradiación iónica.	18
1.3 Modelos teóricos sobre el daño electrónico creado por los iones en la materia.	20
1.3.1 Modelo de pico térmico ( <i>thermal-spike</i> ).	20
1.3.2 Modelo de explosión Coulombiana.	23
1.3.3 Modelo excitónico.	23
1.4 Niobato de litio.	25
1.4.1 Estructura cristalina y propiedades.	25
1.4.2 Crecimiento de los cristales.	26
1.4.3 Propiedades ópticas.	29
1.4.3.1 Propiedades ópticas lineales.	29
1.4.3.1.1 Reflectividad y bordes de absorción.	29
1.4.3.1.2 Índices de refracción.	29
1.4.3.2 Propiedades ópticas no lineales.	31
1.4.3.2.1 Generación del segundo armónico.	31
1.4.3.2.2 Efecto electroóptico o Pockels.	32
1.4.3.2.3 Efecto fotorrefractivo.	33
1.4.3.2.4 Efecto fotovoltaico.	34
1.4.4 Otras propiedades.	34
1.4.4.1 Efecto piezoeléctrico	34
1.4.4.2 Efecto piroeléctrico.	35
1.5 Guías de onda ópticas.	35
1.5.1 Teoría de las guías de onda ópticas.	35
1.5.1.1 Modelo de rayos.	35
1.5.1.1.1 Guía de onda óptica plana con perfil escalón.	35
1.5.1.1.2 Guía de onda óptica plana con gradiente de índice de refracción.	37
1.5.1.2 Modelo electromagnético.	38
1.5.2 Técnicas de fabricación de las guías de onda ópticas en LiNbO <sub>3</sub> .	38
1.5.2.1 Difusión de titanio.	38
1.5.2.2 Intercambio protónico.	40
1.5.2.3 Implantación e irradiación iónica.	40
1.5.3 Aplicaciones de las guías de onda ópticas en LiNbO <sub>3</sub> .	44
1.5.3.1 Moduladores y conmutadores de señal.	44
1.5.3.2 Acopladores direccionales.	45

1.5.3.3 Conversores de frecuencia.	45
Referencias.	45
<b>Capítulo 2: Técnicas experimentales.</b>	<b>51</b>
2.1 Procesado de las muestras.	51
2.1.1 Acelerador de iones.	51
2.1.1.1 Fuentes de iones.	51
2.1.1.2 Tubo de aceleración.	52
2.1.1.3 Línea multifunción.	54
2.1.2 Condiciones de irradiación.	56
2.1.3 Tratamientos térmicos.	57
2.2 Técnicas de caracterización.	57
2.2.1 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada ( <i>RBS-c</i> ).	58
2.2.1.1 Fundamentos de la técnica.	58
2.2.1.2 Descripción del los experimentos <i>RBS-c</i> y posterior análisis.	61
2.2.2 Técnica de acoplo por prisma. Medida de modos oscuros.	66
2.2.2.1 Determinación de los índices efectivos.	66
2.2.2.2 Determinación del perfil de índice de refracción.	68
2.2.2.2.1 Aproximación del perfil escalón.	69
2.2.2.2.2 Aproximación IWKB.	69
2.2.2.2.3 Comparación de la aproximación del perfil escalón e IWKB.	70
2.2.3 Técnica de acoplo por prisma. Medida de resonancias.	71
2.2.4 Medida de pérdidas.	73
2.2.5 Microscopía óptica.	74
2.2.6 Técnicas complementarias.	74
2.2.6.1 Espectroscopía Raman.	74
2.2.6.2 Segundo armónico.	75
2.2.6.3 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).	76
Referencias.	77
<b>Capítulo 3: Modelos del daño electrónico en <math>\text{LiNbO}_3</math> por irradiación iónica.</b>	<b>79</b>
3.1 Interpretación teórica de los mecanismos de creación y acumulación del daño electrónico.	79
3.1.1 Modelo teórico sobre la preamorfización y la acumulación del daño.	79
3.1.2 Simulación Monte Carlo.	83
3.1.3 Modelo teórico para describir la estructura de la región preamorfa.	84
3.2 Estudio de la cinética del daño electrónico. Aplicación del modelo y de la simulación Monte Carlo.	90
3.2.1 Medidas experimentales.	91
3.2.2 Discusión y análisis de los resultados.	99
3.3 Conclusiones.	105
Referencias.	105

<b>Capítulo 4: Guías de onda ópticas en LiNbO<sub>3</sub> mediante daño electrónico acumulativo.</b>	<b>107</b>
4.1 Irradiaciones con iones F.	108
4.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.	109
4.1.2 Espectroscopía Rutherford en configuración canalizada ( <i>RBS-c</i> ).	113
4.1.3 Microscopía óptica.	115
4.1.4 Microscopía Raman.	116
4.1.5 Generación del segundo armónico.	120
4.1.6 Pérdidas de propagación.	121
4.2 Irradiaciones complementarias en LiNbO <sub>3</sub> .	122
4.2.1 Irradiaciones con iones O.	123
4.2.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.	123
4.2.1.2 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada.	127
4.2.2 Irradiaciones con iones Mg.	130
4.2.2.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción	130
4.2.2.2 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada.	132
4.3 Discusión de los resultados.	134
4.3.1 Mecanismos responsables del daño.	134
4.3.2 Evolución del daño con la fluencia.	134
4.3.3 Estructura de las zonas dañadas.	137
Apéndice. Guías de onda ópticas por irradiación iónica en KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	138
Referencias.	143
<b>Capítulo 5: Irradiaciones en el régimen de trazas aisladas. Guías de onda con fluencias ultrabajas.</b>	<b>145</b>
5.1 Irradiaciones con iones Cl y Si.	145
5.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.	147
5.1.2 Espectrometría de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada ( <i>RBS-c</i> ).	152
5.1.3 Medida de pérdidas de propagación.	155
5.1.4 Medida de generación de segundo armónico.	156
5.1.5 Discusión de los resultados: estudio de la morfología de las nanotrazas.	157
5.2 Fabricación de guías de onda ópticas en LiNbO <sub>3</sub> mediante la recristalización parcial de las trazas amorfas.	163
5.3 Estudio preliminar de la morfología superficial de las trazas y la fabricación de nanoporos.	169
5.4 Conclusiones.	174
Referencias.	175
<b>Conclusiones</b>	<b>177</b>
<b>Lista de publicaciones</b>	<b>179</b>





# Agradecimientos

En primer lugar agradezco a José Olivares todo el esfuerzo, entusiasmo y optimismo, que han venido a compensar mis carencias. Gracias por tus ideas, tu iniciativa y por el empuje constante.

Gracias a Fernando Agulló, director espiritual en la sombra de este trabajo. Gracias por la energía que pone en todo, por los consejos, y por intentar enseñarme a hacer física “a hachazos”.

Gracias a Gastón García por la seguridad que he encontrado siempre en sus respuestas, la disponibilidad continua, y el rigor que imprime en todo trabajo que le concierne.

Gracias también a Marco Bianconi por hacerme tan provechosa mi estancia en Bolonia, por todo el tiempo que me dedicó y todo lo que aprendí de él.

Agradezco a todo el personal de CMAM la ayuda que me ha prestado, cada uno en su ámbito. No puedo dejar de nombrar especialmente a Ángel Muñoz, siempre dispuesto a echar una mano, a Carolina, Nuria y Antonio por su amistad y a Jorge, por resolverme todos mis problemas informáticos, que no han sido pocos.

A lo largo de este trabajo he contado con la colaboración de numerosas personas, que han contribuido, de una u otra manera al contenido presentado. Gracias a Mercedes Carrascosa, Ángel García, Olga Caballero, Fernando Agulló Rueda, Marcos Zayat y Luis Vázquez.

Agradezco también la financiación, si la cual este trabajo no existiría, recibida por parte del Ministerio de Educación, a través de una beca de Formación de Profesorado Universitario, y del Ayuntamiento de Madrid, a través de la beca para investigadores en la Residencia de Estudiantes.

No me olvido de los que empezaron siendo mis compañeros de trabajo en el Instituto de Óptica y acabaron siendo mis amigos. Por orden de aparición, gracias a Raúl y Amelia, por estar siempre ahí en los malos momentos, a Óscar por su manera de desdramatizarlo todo, a Sylvain por ver todo desde ese punto de vista tan especial, a Vincenzo (luego te lo escribo a boli), a Ainara por ser la persona más buena que conozco, y mi amiga a pesar de ello, a todos los demás, Héctor, Laura, Rafa, Lourdes, Jan, Jeremie, Víctor, Noemí, Lucie y a las nuevas generaciones (pensadlo bien chicos).

Gracias también a mis compañeros de “casa” en la Residencia de Estudiantes, en especial a Pablo, porque te quiero mucho. Andrés a ti no te pongo.

Gracias a Paco por resistir.

Gracias a mi familia, por ser la red que está siempre bajo mis pies, por su confianza y por quererme a pesar de todo.

Gracias a Davide, culpable de que esté aquí ahora. No te lo perdonaré nunca.

Gracias David.



# Prefacio

## ➤ Antecedentes y contexto de la cuestión.

En las últimas décadas la transmisión de datos a largas distancia mediante señales ópticas se ha impuesto sobre el uso de señales eléctricas. Más recientemente se está haciendo un esfuerzo para que, no sólo la transmisión, sino todas las fases del procesado, amplificación y recepción de la señal se realicen a través de dispositivos ópticos, ya que estos cuentan con la ventaja de trabajar en tiempos característicos de hasta tres órdenes de magnitud menores que los dispositivos electrónicos.

En este campo, los materiales ópticos no lineales son sumamente atractivos ya que, gracias a sus propiedades, permiten el control de la señal luminosa con luz [1,2]. Las guías de onda ópticas constituyen los elementos básicos para el diseño de este tipo de dispositivos fotónicos. El alto confinamiento de la luz que proporcionan hace que los procesos ópticos no lineales que se den en el material que constituye la guía se vean incrementados en eficiencia.

El  $\text{LiNbO}_3$  posee una combinación de propiedades ópticas no lineales, electroópticas, acustoópticas, etc., que lo convierten en un candidato excelente para formar parte de dichos dispositivos fotónicos. Es un material idóneo tanto para la producción de moduladores electro-ópticos de fase e intensidad [3,4] como para el desarrollo de fuentes láser compactas en el visible, en las que el  $\text{LiNbO}_3$  se usa como cristal doblador de la luz emitida por un láser de diodo [5].

Durante muchos años, se ha llevado a cabo la fabricación de guías de onda ópticas, en diversos materiales, mediante la implantación de iones ligeros [6]. Sin embargo, las fluencias necesarias para ello, del orden de  $10^{16}$ - $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, hacen que el método no acabe de despuntar como comercialmente competitivo.

En los últimos años, se ha comenzado a explorar un camino diferente de fabricación de guías de onda óptica en  $\text{LiNbO}_3$ , usando haces de iones acelerados de masa media y altas energías (O, B, Si, ..;  $E \sim 3$ -5 MeV), [7,8,9]. La ventaja de este método consiste en que los rangos de fluencias necesarios ( $\sim 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>) disminuyen en al menos dos órdenes de magnitud respecto a los correspondientes al método de implantación de iones ligeros.

Por otro lado, la producción de trazas de diámetro nanométrico, en diversos materiales cristalinos, mediante la irradiación de los mismos con iones de masa media y alta, es un campo que viene recibiendo abundante atención en los últimos años, desde el punto de vista de estudios fundamentales, hasta por sus múltiples aplicaciones, llegándose incluso a acuñar el término de “tecnología de trazas iónicas” (“*ion track technology*”)[10,11,12].

## ➤ Objetivos.

El objetivo del presente trabajo de tesis es investigar la interacción iones-materia mediante irradiación iónica con iones pesados ( $A > 10$ ) de alta energía con vistas a la fabricación de novedosas estructuras funcionales en guía de onda óptica. En particular se han estudiado los mecanismos, basados en el frenado o excitación electrónica que causan las modificaciones estructurales que a su vez generan cambios de índice de refracción y fabrican la guía óptica. En ese marco se ha encontrado una mejora de los rangos de fluencias necesarios ( $< 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>).

El trabajo se centra en concreto en el  $\text{LiNbO}_3$ , material de referencia que presenta interesantes propiedades ópticas, aunque también se realizaron pruebas preliminares otro material dieléctrico, el  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ .

Otro objetivo del presente trabajo fue el de explorar las irradiaciones en el régimen de traza aislada, es decir, usando fluencias ultra bajas ( $\sim 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>), para la fabricación de guías de onda ópticas, con la ventaja adicional, a parte de la reducción en hasta cuatro órdenes de magnitud de la fluencia necesaria respecto a la correspondiente al método tradicional de implantación de iones ligeros, de producir un material nanoestructurado capaz de guiar la luz, con las consiguientes aplicaciones potenciales que ello conlleva (por ejemplo, sensores en guía de onda).

### ➤ Descripción de los capítulos de la memoria de tesis.

La presente memoria de tesis se estructura en cinco capítulos cuyo contenido resumiremos brevemente a continuación.

El primer capítulo constituye una introducción en la que se resumen las nociones fundamentales para la comprensión de los resultados expuestos a lo largo del trabajo. En concreto se explica el concepto de frenado de los iones en la materia, y de qué manera éstos depositan su energía dependiendo del rango de velocidad. Se resume el proceso de creación de trazas amorfas mediante la irradiación con iones pesados de alta energía. Se exponen también los principales modelos teóricos existentes que explican el daño creado por los iones en el material a través de las interacciones con los electrones del mismo, que será el que desempeñará el papel principal en todos los procesos descritos a lo largo del trabajo. A continuación se llevará a cabo un recorrido sobre las principales propiedades del  $\text{LiNbO}_3$ , material usado en la mayor parte del trabajo expuesto. Finalmente se dedicará un apartado a la teoría de guías de onda ópticas, centrado en las guías planares, que son la fabricadas y estudiadas a lo largo de la memoria. Se resumirán las principales técnicas de fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  y las aplicaciones más importantes de las mismas.

En el segundo capítulo se describirán las técnicas experimentales usadas a lo largo del trabajo tanto para la fabricación como para la caracterización de las guías de onda o de las estructuras desordenadas. Para ambos fines se utilizó el acelerador de iones instalado en el Centro de Microanálisis de Materiales [13], para el procesado de las muestras y para llevar a cabo la medida de espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada (*RBS-c*). Por ello se le dedica un amplio apartado en el que se describe su estructura y funcionamiento, así como las condiciones experimentales en las que se efectuaron las irradiaciones. Se explican también en este capítulo el resto de técnicas de caracterización practicadas sobre las muestras, tanto las ejecutadas por la autora, como por otros colaboradores, extendiéndose más sobre las primeras.

El tercer capítulo se dedicará al estudio teórico realizado de la generación y acumulación del daño electrónico creado por los iones en materiales dieléctricos. Se expondrán diversos modelos desarrollados en el seno del grupo y se expondrá una serie de resultados experimentales encaminados a una exploración de la evolución del daño con la fluencia para diversas irradiaciones abarcando un amplio rango de poderes de frenado electrónicos.

En el cuarto capítulo se describirá un nuevo método de fabricación de guías de onda ópticas que consiste en la creación de una capa amorfa, ópticamente isotropa, en profundidad, mediante la estrategia de “colocar” el máximo del poder

de frenado electrónico de la irradiación enterrado. Se expondrán los resultados de diversas irradiaciones llevadas a cabo con este fin, obtenidos de la caracterización de las guías de onda con diversas técnicas experimentales, discutiéndose dichos resultados. Al final del capítulo se añaden resultados prometedores de la aplicación del método de fabricación de guías de onda en otro material dieléctrico, ópticamente interesante: el  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ .

Finalmente, en el quinto capítulo, se expondrán dos métodos nuevos adicionales de fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  mediante la irradiación con iones pesados de alta energía en el régimen de trazas aisladas, es decir, con fluencias ultrabajas. Uno de los métodos se basa, al igual que el descrito en el capítulo anterior, en crear el máximo del daño a cierta profundidad, haciendo que, consecuentemente, el índice de refracción sea mínimo en dicha posición. El segundo método se basa en la búsqueda de la recristalización parcial de las trazas amorfas, buscando la subida del índice de refracción extraordinario. Se exponen los resultados derivados de la caracterización de las guías de onda obtenidas a través de ambos métodos. Finalmente se realiza un estudio de la estructura y morfología de las trazas amorfas creadas por los iones en el material. Dicho estudio se ha llevado a cabo tanto en profundidad, combinando técnicas de caracterización óptica con *RBS-c*, como en superficie, a través de la microscopía de fuerzas atómicas (*AFM*).

## Referencias

- <sup>1</sup> D. Cotter, R. J. Manning, K. J. Blow, A. D. Ellis, A. E. Kelly, D. Nasset, I. D. Phillips, A. J. Poustie, D. C. Rogers. *Science* **286** (1999) 1523.
- <sup>2</sup> S. R. Friberg, P. W. Smith. *IEEE J. Quantum Electron.* **23** (1987) 2089.
- <sup>3</sup> M. M. Abouelleil, F. J. Leonberger. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1311.
- <sup>4</sup> A. Neyer. *Proc. SPIE* **1274** (1990) 2.
- <sup>5</sup> M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt. H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1272.
- <sup>6</sup> P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press. Cambridge (1994).
- <sup>7</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Correr, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>8</sup> G. Fu, K.-M. Wang, F. Chen, X.-L. Wang, S.-L. Li, D.-Y. Shen, H.-J. Ma, R. Nie. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **211** (2003) 346.
- <sup>9</sup> H. Hu, F. Lu, F. Chen, B. R. Shi, K. M. Wang, D. Y. Shen. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5224.
- <sup>10</sup> R. Spohr. *Ion Tracks and Microtechnology: Basic Principles and Applications*, editado por K. Bethge, Vieweg, Braunschweig (1990).
- <sup>11</sup> M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidinger. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **216** (2004) 1.
- <sup>12</sup> A. Meftah, J. M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **237** (2005) 563.
- <sup>13</sup> Centro de Microanálisis de Materiales, Madrid (España).  
URL:<http://www.uam.es/cmam>.



## Capítulo 1: Introducción

En este capítulo se introducirán diversos temas que serán útiles para el entendimiento del trabajo presentado a lo largo de esta memoria de tesis. En concreto, se realizará un resumen relativo a la interacción de los iones con la materia. A continuación se referirán las principales características del proceso de fabricación de trazas amorfas mediante la irradiación con iones pesados de alta energía, y se describirán los principales modelos teóricos que explican de qué manera los iones depositan su energía a través de las interacciones electrónicas creando daño en el material. Después se hablará sobre el  $\text{LiNbO}_3$  y sus propiedades, material usado en la mayor parte del presente trabajo, y se finalizará describiendo los principios fundamentales de la teoría de guías de onda ópticas.

### 1.1 Interacción ion-materia. Poder de frenado.

El trabajo presentado a lo largo de esta memoria utiliza haces de iones acelerados y su interacción con el material que atraviesa, como herramienta, tanto de procesado como de análisis. Por ello es necesario definir algunas magnitudes que serán usadas en los próximos capítulos, así como realizar una introducción sobre el proceso de frenado de los iones en la materia y de los parámetros que lo rigen.

En primer lugar definiremos el concepto de poder de frenado,  $S$ , que será fundamental para entender los resultados expuestos. Se trata de la cantidad de energía que pierde el ion,  $\Delta E$ , por unidad de longitud atravesada,  $\Delta x$ , cuando  $\Delta x \rightarrow 0$ .

$$(1.1) \quad S = \frac{dE}{dx} \left( \frac{\text{keV}}{\text{nm}} \right)$$

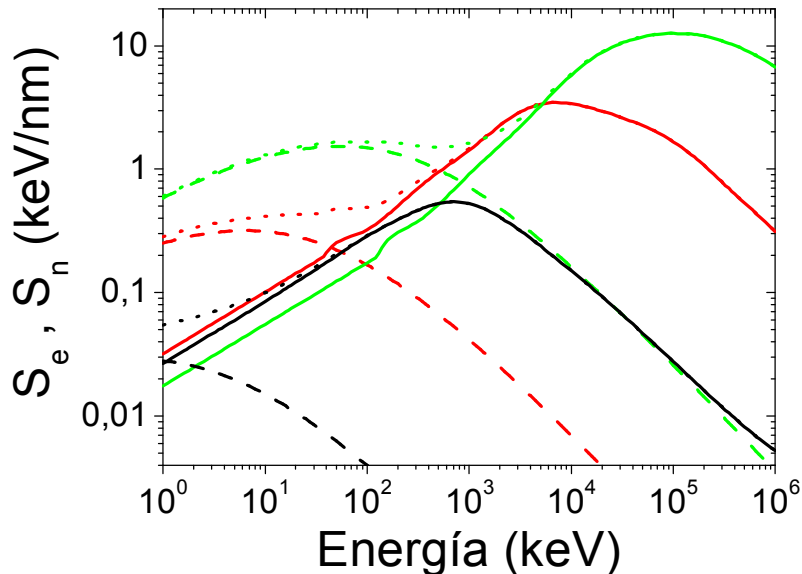


Figura 1.1: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$  (línea continua), y nuclear,  $S_n$  (línea discontinua) de iones He (líneas negras), F (líneas rojas) y Cu (líneas verdes) penetrando en  $\text{LiNbO}_3$ , en función de la energía del ion, calculados con el código SRIM2003 [1]. Se muestra también el poder de frenado total, suma de ambas contribuciones (línea de puntos).

Los procesos implicados en la interacción entre el ion acelerado y el material dependen principalmente de la velocidad del ion y de las cargas de los iones incidentes y de los átomos del material irradiado. En líneas generales podemos afirmar que a bajas velocidades ( $E < 0.01$  MeV/uma) la pérdida de energía está dominada por el frenado nuclear, refiriéndose éste al producido por las colisiones directas entre el ion y los átomos del blanco. Dichas colisiones provocan cambios abruptos de la energía del proyectil, así como de la dirección de su trayectoria. Sin embargo, a altas velocidades del ion incidente, la pérdida de energía estará dominada por el poder de frenado electrónico, que se refiere al originado por las interacciones entre el ion y los electrones del material. Estos procesos electrónicos conducen a una pérdida de energía suave y cuasicontinua, dejando casi invariante la dirección de la trayectoria del proyectil. En la Figura 1.2 se muestra un ejemplo del comportamiento descrito, para iones F incidiendo en  $\text{LiNbO}_3$ , donde se comprueba la diferencia entre la zona de baja y alta energía y el poder de frenado que domina en cada una de ellas.

Si seguimos, de manera más detallada, el camino que recorre un ion pesado penetrando en un material sólido, conforme va depositando su energía, encontraremos que sufre los siguientes procesos<sup>1</sup>:

1. El ion a alta velocidad ( $v \gg v_0$ , donde  $v_0 \sim c/137$  es la velocidad de Bohr) es despojado de todos sus electrones casi instantáneamente al penetrar en el sólido, con lo que puede ser visto como una carga puntual atravesando un gas de electrones. En esta etapa, la energía perdida por unidad de longitud recorrida es aproximadamente proporcional al cuadrado del tiempo de interacción, es decir, inversamente proporcional a la energía del proyectil, tal y como se describe en el modelo de *Bethe-Bloch* corregido [2]:

$$(1.2) \quad S = \frac{dE}{dx} = \frac{4\pi \cdot e^4 Z_2 Z_1^2 N}{m_e v^2} L(v)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $v$  es la velocidad del ion incidente,  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos del ion y de los átomos del blanco respectivamente,  $N$  es la densidad atómica del material y, finalmente,  $L(v)$  es el llamado número de frenado y constituye una corrección a la función (1.2).

2. Conforme el ion se va frenando, su velocidad se hace comparable a la de los electrones del material, con lo que la concepción de un ion totalmente despojado de sus electrones ya no es válida, y hemos de modificar la fórmula *Bethe-Bloch* (1.2) para considerar esta disminución en la carga del ion incidente. Para ello se suele hacer uso del concepto de *carga efectiva*,  $Z_1^*$ , que puede ser calculado asumiendo que el ion pierde todos los electrones orbitales cuya velocidad sea menor que la del propio ion [3].

$$(1.3) \quad \frac{Z_1^*}{Z_1} = 1 - e^{\left( \frac{-v}{v_0 Z_1^{2/3}} \right)}$$

---

<sup>1</sup> Se hace notar que la descripción del proceso de frenado de los iones realizada en el presente apartado se ha hecho considerando un material amorfo, o un material cristalino no orientado según alguna dirección de simetría. Las consecuencias de irradiar un material en configuración canalizada se detallarán en el apartado 2.2.1 que explica los detalles de la técnica de medida de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada.



La expresión (1.3) se deriva de considerar un modelo atómico tipo Thoma-Fermi, en el que la velocidad de los electrones escala como  $Z_1^{2/3}$ , y que resulta en un valor fraccionario de la carga del ion, que sustituido en el modelo de *Bethe-Bloch* (1.2) nos permite hacer una extensión del mismo hasta valores de la energía del ion más bajos, donde no podría ser aplicado.

Por tanto, en esta región de velocidades del ion, compiten dos efectos, el incremento del poder de frenado con la disminución de la velocidad, según (1.2), y la disminución de la carga efectiva del ion (1.3) lo que tiende a disminuir el poder de frenado siempre según (1.2). En el punto ( $v_{pico} \sim 3 v_0 \cdot Z_1^{2/3}$ ) en el que ambos efectos se compensan aparece el conocido como *pico de Bragg*, que constituye un máximo en la curva del poder de frenado frente a la energía del ion, y que es característico de todas las curvas de este tipo (ver Figura 1.1). Pasado este punto, conforme el ion sigue frenándose, su poder de frenado decrece rápidamente con la velocidad.

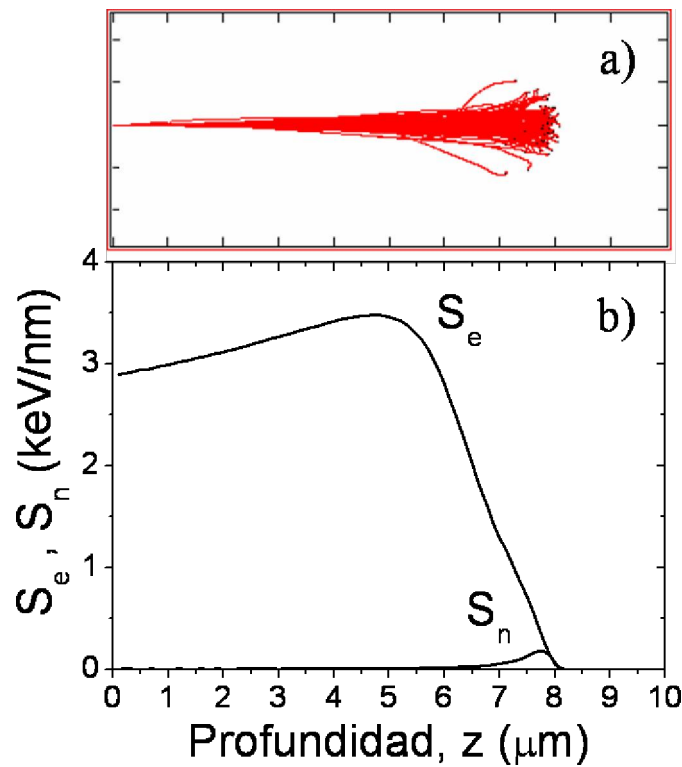


Figura 1.2: a) Simulación realizada con el código SRIM2003 [1] del recorrido de los iones F con 22 MeV de energía en el LiNbO<sub>3</sub> frente a la profundidad siguiendo la escala de la figura b). b) Poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , y nuclear,  $S_n$  frente a la profundidad de material atravesada.

3. Hasta este punto el ion se ha decelerado de forma cuasicontinua y las colisiones con los núcleos del material constituyen eventos altamente improbables<sup>2</sup>. Por ello, la trayectoria seguida por el ion es aproximadamente rectilínea, tal y como se muestra en la Figura 1.2 (a), donde se observa que hasta unas 6  $\mu\text{m}$  de profundidad las trayectorias son aproximadamente rectilíneas.

<sup>2</sup> En media sufrirán colisiones con los átomos de la red, y serán retrodispersados uno de cada  $10^6$  iones. Esta será la proporción de los iones incidentes que se medirán con la técnica de medida de retrodispersión Rutherford que se detallará en el apartado 2.2.1. En configuración canalizada la medida cae un 50%-60%, dependiendo del material, ion y energía.

Sin embargo, a bajas energías ( $E \sim 1$  keV/uma) el denominado poder de frenado nuclear, que da cuenta de dichas colisiones, comienza a ser importante y no puede ser ya despreciado.

En cuanto al poder de frenado electrónico, el ion puede ser considerado como neutro en este rango de velocidades, con lo que  $S_e$  se describe en el marco de la teoría LSS [4] que predice una dependencia proporcional a la velocidad del ion según (1.4).

$$(1.4) \quad S_e = \frac{\xi_e q_e^2 a_0}{2\pi\epsilon_0^2} \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{v_0}$$

donde  $\xi \sim Z_1^{1/6}$ ,  $q_e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $a_0$  la longitud de Bohr.

La contribución del poder de frenado nuclear puede verse como la transferencia de energía desde el ion incidente al átomo del blanco, considerando un potencial de Coulomb apantallado por los electrones que rodean a ambas partículas. Como consecuencia de que las masas de las partículas en colisión son comparables, este proceso ocasionará cambios pronunciados en la dirección de la trayectoria del ion incidente, pasando ésta de ser rectilínea a una línea quebrada. Se observa este comportamiento en la Figura 1.2 a), a partir de la profundidad de 7  $\mu\text{m}$  y hasta que los iones pierden toda su energía y se frenan completamente en el material a unas 8  $\mu\text{m}$  de profundidad. También se producirán grandes cambios en la energía y momento del proyectil, después de cada colisión. Un estudio detallado del poder de frenado nuclear puede ser encontrado en la referencia [5].

## 1.2 Fabricación de trazas amorfas mediante irradiación iónica.

A lo largo del presente trabajo de tesis se han llevado a cabo irradiaciones con iones de masa media y alta energía que, en algunos casos, producen trazas amorfas en el  $\text{LiNbO}_3$ . El mundo de la creación de trazas amorfas de tamaño naométrico, usando iones con alto poder de frenado electrónico ( $S_e > 5\text{-}6$  keV/nm), es un campo de estudio que está recibiendo gran atención en los últimos 20 años [6,7,8]. Enmarcadas en lo que se ha venido a llamar la tecnología de nanotrazas iónicas se han propuesto numerosas aplicaciones [9,10] desde dosimetría de fragmentos de fisión hasta filtros moleculares pasando por una gran variedad de dispositivos magnéticos y electrónicos.

Debido al gran interés que presentan estas estructuras son numerosos los estudios experimentales realizados en infinidad de materiales. En concreto, en el  $\text{LiNbO}_3$  se ha examinado la dependencia del daño con el poder de frenado electrónico, responsable de la creación de las mismas. En la Figura 1.3 se muestra el resultado de los radios de las trazas medidos para varias irradiaciones en dos regímenes de energías del ion incidente. Observamos cómo el resultado del daño creado por los iones, a igualdad de poder de frenado electrónico, varía según la velocidad del ion: a velocidades mayores el daño creado es menor. Podemos verlo también desde otro punto de vista, que el valor umbral del poder de frenado electrónico crece con la velocidad. Este es el conocido como *efecto velocidad*, que tendrá también su reflejo en los resultados expuestos a lo largo del presente trabajo.

Extrapolando ambas curvas a radio igual a 0 se obtendrán dos valores diferentes de  $S_e$ . Tomamos un valor intermedio, en torno a 5 keV/nm, que será el

valor mínimo de poder de frenado electrónico para la creación de una traza amorfa que consideraremos a lo largo del presente trabajo, siempre teniendo en cuenta que es un valor indicativo y que depende de la velocidad. Nos referiremos a este valor como poder de frenado electrónico umbral de amorfización,  $S_u$ .

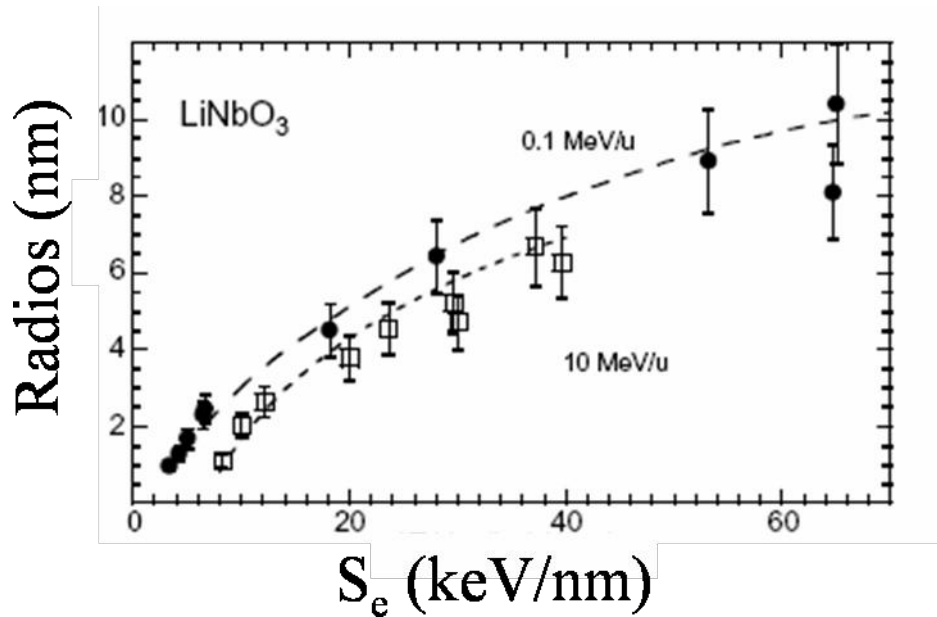


Figura 1.3: Rádios de las trazas amorfas frente al poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación correspondiente. Se muestran dos regímenes de energías del ion incidente: en torno a  $0.1 \text{ MeV/u}$  (símbolos rellenos) y a  $10 \text{ MeV/u}$  (símbolos huecos). Gráfica obtenida de la referencia [8]

Así mismo, se han efectuado estudios [11], basados en medidas de microscopía electrónica de alta resolución (*HREM*) [12] y en la realización de ataques químicos a las trazas amorfas [13], que describen la forma de las trazas para diferentes valores de sus radios. Dicha forma se esquematiza en la Figura 1.4, y predicen que las trazas serán discontinuas para valores de radios por debajo de  $3 \text{ nm}$  aproximadamente, y que en las inmediaciones del umbral de amorfización del poder de frenado electrónico,  $S_u$ , la traza no es tal sino que consiste en concentraciones de defectos aproximadamente esféricas y de radio  $1.5 \text{ nm}$ .

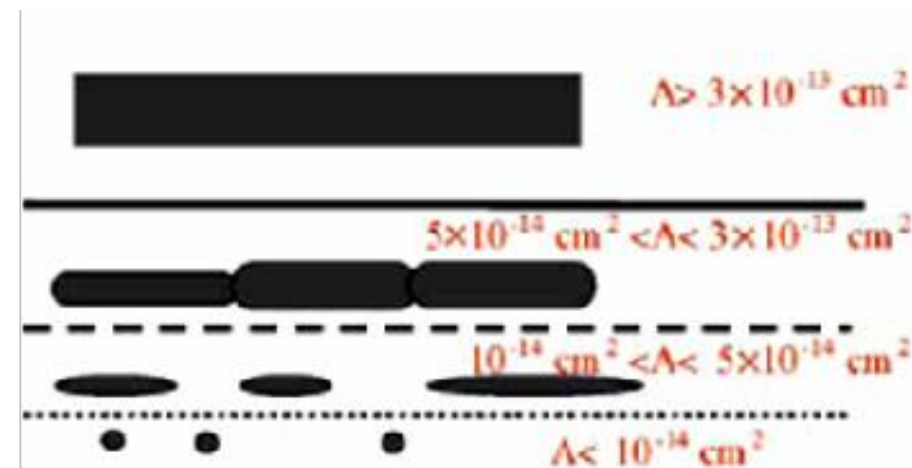


Figura 1.4: Esquema de la forma de las trazas amorfas en función de la sección dañada ( $A = \pi R^2$ ). Figura obtenida de la referencia [9].

Se ha realizado también un esfuerzo para modelizar los mecanismos que controlan la producción del daño que desemboca en la creación de las trazas amorfas a través de la interacción entre el ion incidente y los electrones del material. Trataremos los modelos más difusamente usados en el siguiente apartado 1.3.

### 1.3 Modelos teóricos sobre el daño electrónico creado por los iones en la materia.

Cuando un ion atraviesa un material con energías superiores a  $\sim 0.1$  MeV/uma el proceso de frenado, y consiguiente deposición de la energía cinética en el material, viene dominado por las interacciones con los electrones de la red, tal y como hemos visto en el apartado 1.1. A continuación trataremos este tipo de procesos, y describiremos los diferentes modelos desarrollados para explicar de qué manera se realiza esa deposición de energía y cómo se traduce en el daño o modificación del material. En concreto, nos centraremos en los que se aplican a sólidos aislantes y amorfizables, como es el caso del  $\text{LiNbO}_3$ .

#### 1.3.1 Modelo de pico térmico (*thermal-spike*).

Este modelo [14], quizás el más profusamente usado de los tres que se expondrán, se basa en considerar que las trazas amorfas son creadas a través de la fusión del material y el rápido enfriamiento posterior. Según el modelo, en primera instancia, la deposición de la energía cinética de los iones en el material se realiza en los electrones del mismo. Éstos son excitados en un tiempo del orden de  $10^{-16}$  s. A continuación se termalizan, mediante la interacción con otros electrones, en un tiempo característico del orden de  $10^{-15}$  s, y finalmente transfieren su energía a los átomos de la red mediante el acoplo electrón-fonón, llegando al equilibrio, en el tiempo característico de las vibraciones de la red, típicamente de  $10^{-12}$  s.

Para describir este proceso, el modelo utiliza dos ecuaciones de calor acopladas, una relativa al subsistema electrónico, (1.5), y otra relativa al subsistema formado por los átomos de la red, (1.6).

$$(1.5) \quad C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t)$$

$$(1.6) \quad C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a)$$

$C$ ,  $K$  y  $T$  son, respectivamente, el calor específico, la conductividad térmica y la temperatura del subsistema electrónico (subíndice e) y de los átomos de la red (subíndice a). El término de intercambio de energía viene dado por  $g(T_e - T_a)$ , donde  $g$  es una constante de acoplo electrón-fonón.  $A(r, t)$  describe la distribución espacio-temporal de la energía depositada por el ion en el subsistema electrónico:

$$(1.7) \quad A(r, t) = b \cdot S_e e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2 \cdot s^2}} F(r)$$

donde  $F(r)$  es una distribución radial de la energía depositada en el subsistema electrónico extraída de la referencia [15],  $b$  es una constante de normalización,  $t_0$  es el tiempo de vuelo medio de los electrones excitados, del orden

de  $\sim 10^{-15}$  s, y  $s$ , la anchura media de la distribución gaussiana que se asume igual a  $t_0$  [16].

Los parámetros termodinámicos de la red que se utilizan son los medidos en condiciones de equilibrio, que son conocidos y se extraen de la literatura [17]. Sin embargo, los correspondientes al subsistema electrónico no son tan evidentes, pues en un aislante no existen electrones libres, con lo que, en principio, nos son desconocidos. A pesar de ello, podemos considerar como válida la hipótesis realizada por Baranov et al. [18], que consiste en suponer que los electrones excitados tras el paso del ion, que se encuentran en la banda de conducción, se comportan como los electrones libres en un metal. Consecuentemente serán válidas las expresiones resultantes del modelo del gas de electrones libres para las constantes termodinámicas electrónicas [19]:

$$(1.8) \quad C_e = \frac{3}{2} N_e k_B \approx 1 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$$

$$(1.9) \quad K_e = C_e \cdot D_e = C_e \cdot \frac{1}{3} v_f l \approx 2 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $N_e \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  la densidad de electrones excitados,  $v_f \sim 10^8 \text{ cm/s}$  la velocidad de Fermi y  $l$  el camino libre medio relativo a la interacción electrón-electrón.

La constante de acoplo electrón-fonón  $g$  no se conoce en el caso de aislantes. En cualquier caso está relacionada con el tiempo de interacción medio electrón-fonón,  $\tau_a$ , y con el camino libre medio de dicha interacción,  $\lambda$ , de la siguiente forma:

$$(1.10) \quad \lambda^2 = D_e \tau_a = \frac{D_e C_e}{g} = \frac{K_e}{g}$$

$\lambda$  será el parámetro libre a ajustar del modelo. Como todos los términos en la ecuación (1.6) son dependientes de la temperatura, y dado que se produce un cambio de fase de sólido a líquido en el material, dicha ecuación sólo puede resolverse numéricamente. Sin embargo, la ecuación (1.5) la podemos resolver analíticamente, dado que estamos considerando los valores medios de las magnitudes termodinámicas ((1.8), (1.9) y (1.10)) sobre un amplio rango de temperaturas electrónicas. Esta aproximación es válida por ser el tiempo de interacción electrón-electrón al menos un orden de magnitud menor que el tiempo de interacción electrón-fonón, y, consecuentemente, la solución de la ecuación (1.5) puede considerarse como un estado estacionario en comparación a la solución de (1.6) [20].

Estudios en diversos óxidos [8] han demostrado la relación entre el parámetro  $\lambda$  y la inversa de la energía de la banda prohibida ( $gap$ ). Este comportamiento es razonable si pensamos que los electrones excitados ceden su energía a electrones de la banda de valencia, promocionándolos hasta la banda de conducción.

La solución de las ecuaciones (1.5) y (1.6) [19] nos proporciona el perfil de temperaturas alrededor del punto atravesado por el ion. Debido al pequeño volumen en el que se deposita la energía, la tasa de enfriamiento puede alcanzar los  $10^{14} \text{ K/s}$ , con lo que el material fusionado se enfría tan rápidamente que llega a solidificarse en  $10^{-11} \text{ s}$ , y este hecho provoca, según el modelo, la amorfización del material. Definimos entonces el radio de la traza como el de un cilindro, cuyo eje

coincide con el camino del ion, y donde la temperatura máxima alcanzada por la red es igual o mayor a la temperatura de fusión del material. Por tanto, a partir del perfil de temperaturas es inmediata la obtención del radio de la traza.

Este punto constituye una flaqueza del modelo puesto que, en la realidad, la frontera entre la zona amorfa y el cristal no es abrupta, sino que se creará una zona intermedia, dañada, pero que no llegará a tener las características del material amorfo. La existencia de esta región, que denominaremos “halo” de la traza, ha sido demostrada experimentalmente por microscopía electrónica [21], así como por los resultados que se exponen en este trabajo.

Otro problema del modelo es que supone que cuando nos encontramos por debajo del umbral de poder de frenado electrónico que provoca a la fusión del material, no se produce ningún daño, cuando numerosos experimentos han demostrado que esto no es así [21,22,23]. Además, en el  $\text{LiNbO}_3$ , se ha puesto de manifiesto experimentalmente, tal y como se ha investigado en el seno de nuestro grupo [24], el carácter acumulativo del daño, es decir, que los defectos creados por irradiaciones por debajo del umbral de amorfización se van sumando, pudiéndose llegar de esta manera a la amorfización total. Una versión mejorada del modelo de pico térmico, que tiene en cuenta estos comportamientos se ha propuesto recientemente [25,26], y será descrita en el apartado 3.1.1.

Aún solventadas todas estas dificultades, el modelo sigue presentado un punto débil en el hecho de que se define la temperatura del subsistema electrónico en una situación claramente fuera del equilibrio, que es la de los electrones excitados, tras el paso del ion, y cuando aún no se ha termalizado con la red, lo que sólo ocurre pasados  $10^{-12}$  s. Sin embargo, algunos defensores del modelo arguyen que el concepto de la temperatura no debe entenderse como tal, sino como una medida de la energía depositada.

En cuanto al conocido como efecto velocidad, descrito en el apartado 1.2, aparece reflejado en la distribución de Waligorski [15] ( $F(r)$  en (1.7)), que describe la distribución de energía inicial depositada por el ion en el subsistema electrónico, donde aparece explícitamente la velocidad del ion. Por lo tanto, el modelo sí tiene en cuenta este efecto.

Otra variante del modelo de pico térmico es la desarrollada por G. Szenes [27,28] que consiste en partir del instante en que la temperatura de la red es máxima, aproximadamente  $10^{-12}$  s después del paso del ion, para suponer que la distribución de temperaturas responde a una forma gaussiana del tipo:

$$(1.11) \quad \Delta T(r,t) = \frac{g \cdot S_e - L \rho \pi R^2}{\rho \cdot c \cdot \pi \cdot a^2(t)} e^{-r^2/a^2(t)}$$

donde  $a^2(t)$  depende de la difusividad térmica,  $g \cdot S_e$  es la fracción de la energía depositada que contribuye al aumento de la temperatura, es decir, que se transfiere a la red cristalina,  $R = R(t)$  es el radio de la zona fusionada,  $c$  el calor específico medio,  $\rho$  la densidad del material y  $L$  el calor latente de transición de fase.

A partir de la expresión (1.11) podemos obtener el radio máximo en el tiempo donde se alcanza la temperatura de fusión del material, lo que nos proporcionará el radio de la traza.

La aproximación usada en el modelo de Szenes es la que se usa en un modelo desarrollado recientemente en el seno del grupo [29] y que trataremos en el apartado 3.1.1.

### 1.3.2 Modelo de explosión Coulombiana.

El modelo de la explosión Coulombiana [30] se basa en la idea de que los iones, a su paso por el material, depositan su energía en los electrones, excitándolos, e, ionizando de esta manera los átomos de la red. Como consecuencia de ello se crea, a lo largo del camino del ion, un cilindro con una alta concentración de carga positiva, cargas que se repelen según la Ley de Coulomb, lo que provoca que la región sea altamente inestable. Se produce entonces una transferencia de energía cinética radial a los átomos ionizados. Para los materiales aislantes esta energía transferida ( $\sim 10$  eV [31]) es del mismo orden de magnitud que la energía umbral para producir el desplazamiento atómico, con lo que el proceso se traduce en la creación de defectos. Sin embargo, en metales, debido al rápido y fuerte apantallamiento de la perturbación por parte de los electrones de conducción, la energía transferida se estima que sea uno o dos órdenes de magnitud menor [32]. A pesar de ello, debemos tener en cuenta que el concepto de energía umbral de ionización se refiere a procesos binarios y, probablemente, no sea relevante en el caso que nos ocupa, donde la energía se transfiere simultáneamente a una gran número de átomos a lo largo de la trayectoria del ion.

Se ha propuesto un posible mecanismo eficiente para la conversión de la energía radial en defectos a través de los fonones de baja frecuencia [33]. El parámetro que gobierna la creación de defectos es [31]:

$$(1.12) \quad \eta = \frac{Z_1^* \cdot v_0}{v}$$

donde  $Z_1^*$  es la carga efectiva del proyectil (1.3),  $v$  su velocidad y  $v_0$  la velocidad de Bohr. El modelo predice que la sección eficaz de daño a través de las excitaciones electrónicas ha de ser proporcional a  $\eta^8$ , esto es a  $S_e^4$ . Este comportamiento se ha observado experimentalmente para titanio e hierro irradiados con iones pesados de alta energía [34]. Sin embargo, esta dependencia no se cumple para las secciones eficaces medidas en materiales aislantes irradiados con iones de baja velocidad ( $\beta=v/c < 0.03$ ).

Algunos autores [8,16] hacen hincapié en el hecho de que la escala de tiempos en la que se produce el fenómeno de la explosión Coulombiana ( $10^{-15}$ - $10^{-13}$ s) es menor que la del pico térmico ( $10^{-12}$ s), con lo que se puede pensar que todos los defectos creados por aquella son recocidos por el segundo fenómeno.

### 1.3.3 Modelo excitónico.

El modelo excitónico [35,36] consiste en considerar que cuando el ion atraviesa un material aislante, depositando su energía en los electrones del mismo, además de transferirse esta energía directamente a la red, se crean pares electrón-hueco, que, posteriormente, se ligan, dando lugar a la formación de un excitón. Dichos excitones permanecen homogéneamente localizados (autoatrapados), hasta que decaen liberando su energía. Existen dos posibles vías de decaimiento: la radiativa, que conlleva la emisión de un fotón, y la no radiativa, que involucra un reordenamiento local de los enlaces, y viene acompañado por una distorsión de la red [37]. Por ello, la relajación de los excitones hace que los átomos de la red sean

fuertemente desplazados, situación que puede conducir a la amorfización del material, o, al menos, a la formación de defectos.

El número de pares electrón-hueco creados se estima que sea  $E/I$ , donde  $E$  es la energía depositada por el ion en el subsistema electrónico, e  $I$  dos o tres veces la energía de la banda prohibida [36].

Recientemente se ha creado una variante del modelo excitónico, que combina dicho modelo con el del pico térmico, previamente tratado en el apartado 1.3.1 [38]. Supone que la sinergia entre ambos procesos es fundamental para proporcionar la superlinealidad experimentalmente observada en la tasa de generación de defectos. Para ello se asume un diagrama de niveles de energía de los excitones como el esquematizado en la Figura 1.5, donde se muestran las curvas de energía potencial adiabática de los estados electrónicos fundamental y excitado en función de la coordenada configuracional de los iones. El estado excitado conduce al desplazamiento atómico si se supera una cierta barrera de valor  $\varepsilon$ . En este punto el modelo excitónico enlaza con el del pico térmico, puesto que la energía cinética para superar la barrera vendrá proporcionada por las altas temperaturas alcanzadas tras el paso del ion incidente.

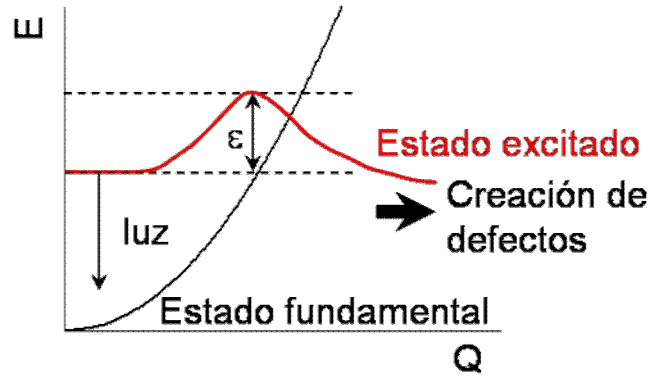


Figura 1.5: Esquema del diagrama de niveles de energía de un excitón autoatrapado, donde se muestra el correspondiente al estado fundamental (línea negra) y al primer estado excitado (línea roja), en función de la coordenada configuracional  $Q$ . También se indica la barrera de energía  $\varepsilon$ , que ha de ser superada por el excitón para que se produzca el decaimiento no radiativo y la consiguiente creación del defecto.

Así, se expresa el decaimiento no radiativo de la concentración de excitones,  $N_x$ , gobernado por la temperatura alcanzada en el pico térmico, según (1.13).

$$(1.13) \quad \frac{dN_x}{dt} = -N_x \left\{ \nu_0 e^{-\varepsilon/kT} + \frac{1}{\tau_R} \right\}$$

$\nu_0$  es un factor de frecuencia,  $\varepsilon$  la energía de la barrera a superar para la creación del defecto y  $\tau_R$  el tiempo de vida medio del decaimiento radiativo. El primer término de la ecuación (1.13), que proporciona la tasa de creación de defectos, ya incorpora la dependencia fuertemente no lineal de la misma respecto del poder de frenado electrónico, a través del término de temperatura,  $T$ , que depende de  $S_e$ , según las expresiones deducidas del modelo de pico térmico.

El modelo supone además la existencia de un valor crítico de defectos que cuando se supera provoca el colapso de la red conduciendo a la amorfización.



## 1.4 Niobato de litio.

En este apartado resumiremos las principales propiedades del material usado a lo largo del trabajo expuesto en la presente memoria de tesis, el  $\text{LiNbO}_3$ . Fue sintetizado por primera vez en el año 1949 [39] y, desde entonces se ha convertido en un material profusamente estudiado [17] y usado en el campo de la óptica no lineal, para la fabricación de diversos dispositivos, como moduladores electro-ópticos, dispositivos para almacenamiento holográfico de información, dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW), etc. Todo ello gracias a las interesantes propiedades que presenta, y que describiremos a continuación.

### 1.4.1 Estructura cristalina y propiedades.

El niobato de litio es un sólido cristalino a temperatura ambiente, perteneciente al sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ . Su temperatura de fusión es  $T_f = 1260\text{ }^\circ\text{C}$ , siempre función de la composición precisa del cristal, que vendrá determinada por el proceso de crecimiento del cual trataremos en el apartado 1.4.2.

Se trata de un material ferroeléctrico, por debajo de la temperatura de Curie que está en torno a  $1050^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ , dependiendo también de la composición [40]. La ferroelectricidad consiste en la aparición un momento dipolar intrínseco, denominado polarización espontánea, en ausencia de campo aplicado.

La estructura cristalina del material es ligeramente diferente en una y otra fase. Describiremos a continuación ambas estructuras, teniendo en cuenta que lo haremos para un cristal estequiométrico, es decir, que la proporción de los átomos presentes en el cristal se corresponde exactamente con la de la fórmula  $\text{LiNbO}_3$ . Sin embargo, en el apartado 1.4.2 veremos que la mayoría de los cristales se crecen en una proporción deficiente en átomos de litio, lo que provoca una relajación de la estructura cristalina.

- En la fase paraeléctrica el cristal pertenece al grupo espacial romboédrico (trigonal)  $R\bar{3}c$ , y al grupo de simetría puntual  $\bar{3}m(D_{3d})$ , presentando centro de inversión. Los átomos de la red se organizan siguiendo una estructura similar a la denominada tipo *perovskita*<sup>3</sup> [41], constituida por octaedros, ligeramente deformados, formados por los átomos de oxígeno, que comparten caras adyacentes, y en cuyo interior se sitúan los átomos de niobio. A su vez, los átomos de litio se colocan en el centro de triángulos, formados también por los átomos de oxígeno comunes a dos octaedros vacíos. Podemos ver un esquema de la estructura en la Figura 1.6.

- La fase ferroeléctrica del cristal presenta menor simetría. La estructura sigue siendo trigonal, caracterizada por el grupo espacial  $R3c$  y el grupo puntual  $3m(C_{3v})$ , pero no presenta centro de simetría, lo que le confiere al cristal propiedades completamente diferentes a las de la fase paraeléctrica. En este caso la estructura que presenta el cristal es similar a la de la fase paraeléctrica, manteniéndose los octaedros formados por los átomos de oxígeno, con la salvedad de que los átomos de niobio y de litio están desplazados a lo largo del eje  $c$ , tal y como se muestra en la Figura 1.6: el niobio deja de ocupar el centro del octaedro, mientras que el litio pasa a ocupar una posición dentro de otro octaedro, pero

---

<sup>3</sup> La perovskita es el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , y, por extensión, se denomina de igual forma a su estructura, prototipo de muchos óxidos ternarios, con fórmula general  $\text{ABC}_3$ , siendo A y B cationes y C un anión. Dicha estructura se caracteriza porque los cationes B se colocan en los vértices de un cubo, los cationes A en su centro y los aniones C en el punto medio de las aristas del cubo. Esto hace que los cationes B estén rodeados de seis aniones C formando un octaedro.

también desplazado de su centro. Al moverse ambos cationes en la misma dirección se crea una polarización eléctrica neta en el material, en la dirección del eje  $c$ , que se marcará con un signo positivo en el sentido de desplazamiento de los cationes. Esta polarización espontánea es la que le confiere al cristal el carácter de ferroeléctrico. Se puede invertir el sentido de la polarización aplicando un campo eléctrico a temperaturas próximas a la de Curie [42,43]. A su vez, la red de átomos de oxígenos sufre una deformación: los triángulos que contenían a los átomos de litio en la fase paraeléctrica se contraen.

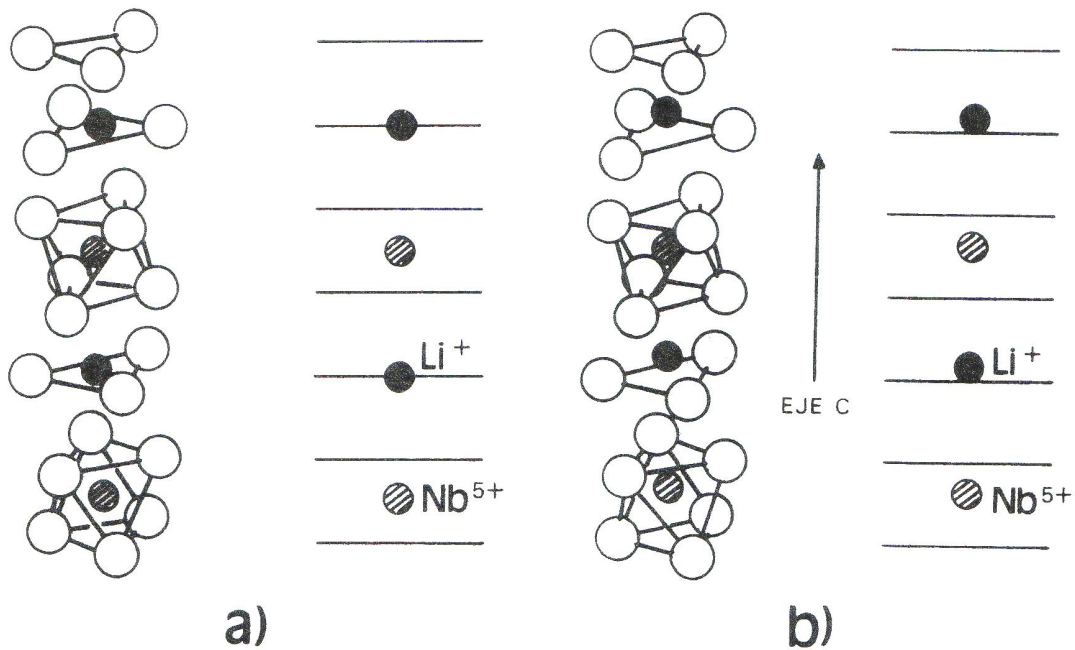


Figura 1.6: Estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  en la fase paraeléctrica (a) y en la fase ferroeléctrica (b).

La estructura cristalina descrita será la que se pondrá de manifiesto en los experimentos de espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada ( $RBS-c$ ) que se mostrarán a lo largo del presente trabajo, y cuyos principios teóricos serán descritos en el apartado 2.2.1. Dichos experimentos se realizarán a lo largo de los ejes  $Z$  (que coincide con el eje óptico  $c$ ) y  $X$ . En la Figura 1.7 y en la Figura 1.8 se muestran las proyecciones de la estructura del  $\text{LiNbO}_3$  en la fase ferroeléctrica vistas desde la dirección  $Z$  y  $X$  respectivamente. Es decir, será la estructura cristalina que “verán” los iones cuando se realicen los experimentos de  $RBS-c$  con el cristal alineado en dichas direcciones. Existen en la literatura numerosos estudios de la estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  realizados usando la técnica de  $RBS-c$  [44,45,46,47].

#### 1.4.2 Crecimiento de los cristales.

Como mencionamos anteriormente, el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  fue sintetizado por vez primera por Matthias y Remeika en el año 1949, pero no fue hasta el año 1965 cuando se implementó la técnica Czochralski [48,49,50] para el crecimiento de los cristales, y cuando se obtuvieron monocristales de gran tamaño, aptos para comenzar a pensar en las diversas aplicaciones.

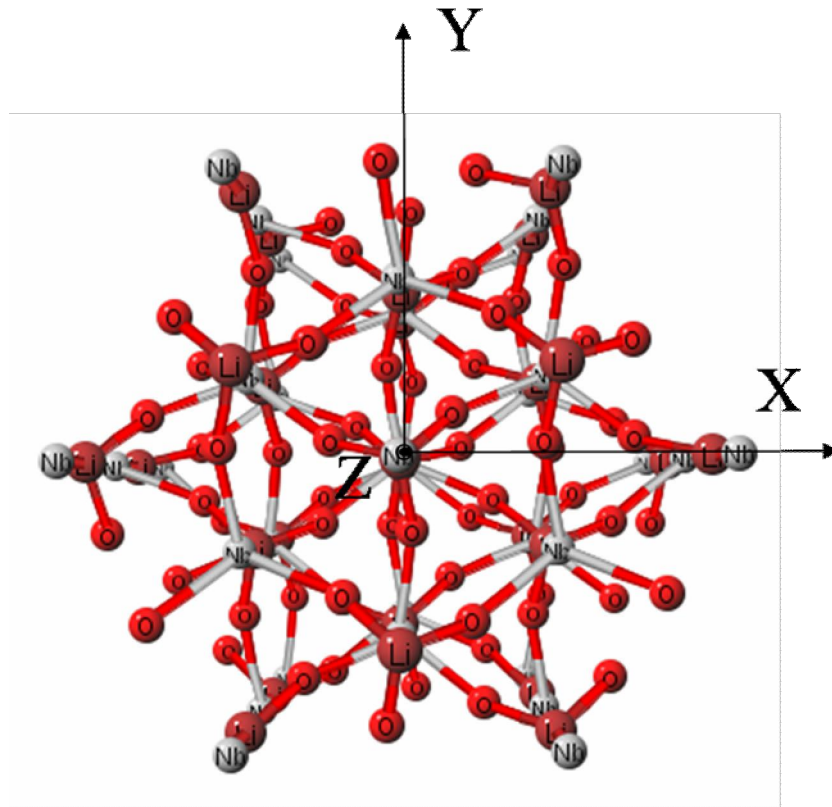


Figura 1.7: Estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  proyectada en la dirección del eje Z.

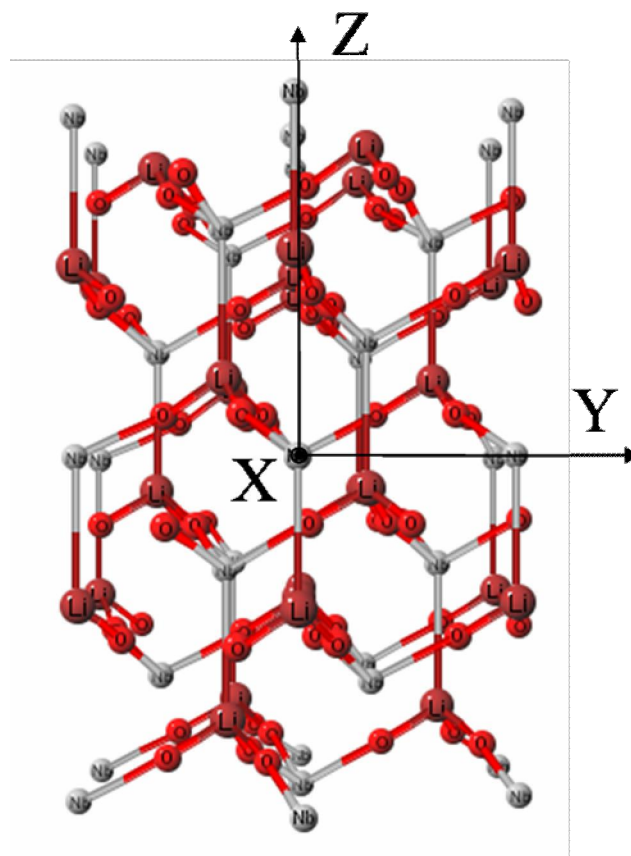


Figura 1.8: Estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  proyectada en la dirección del eje X.

La técnica Czochralski consiste en bañar, en un fluido formado por los dos óxidos precursores del cristal, normalmente  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (éste último fuente del  $\text{Li}_2\text{O}$  tras la descomposición y eliminación del  $\text{CO}_2$ ) una semilla del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalina y orientada, que se va subiendo, sacándola del fluido, a una velocidad constante, y girándola, también a velocidad constante. En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la región donde aparece el  $\text{LiNbO}_3$ , donde podemos observar que existe un valor de la concentración relativa de  $\text{Li}_2\text{O}$  para la que el líquido y el sólido tienen la misma composición. Ésta es la denominada composición congruente, y es ligeramente deficiente en Li respecto a la composición estequiométrica, ya que se corresponde con una concentración del  $\text{Li}_2\text{O}$  de 48.470%, para crecimientos del cristal según el eje Z y de 48.490% para crecimientos según el eje X [51].

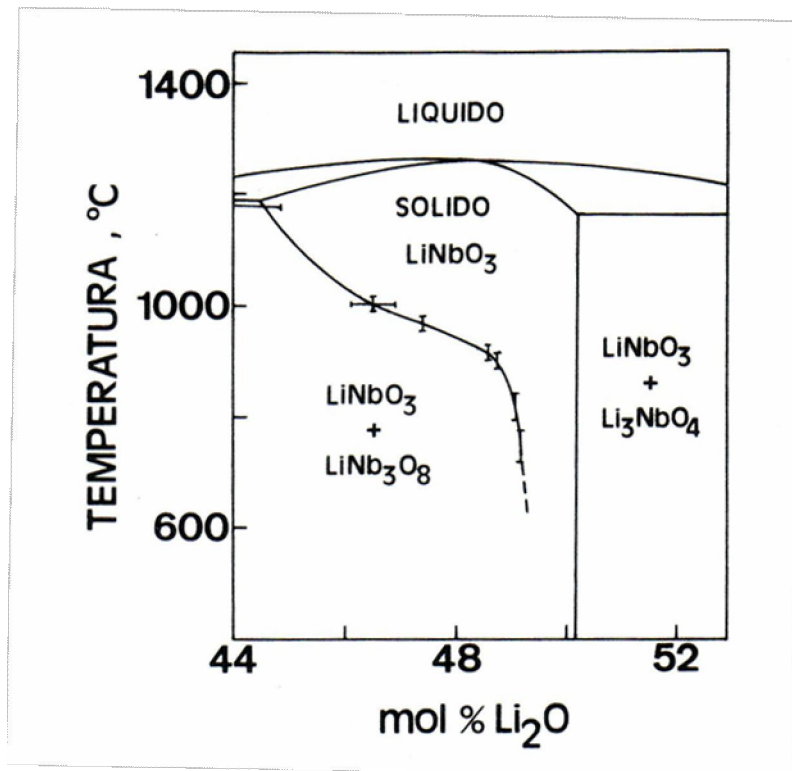


Figura 1.9: Diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la zona de existencia del  $\text{LiNbO}_3$ .

La peculiaridad de la composición congruente es que el cristal tiende a crecer con la misma [52], por ello fabricarlo usando otras composiciones es problemático, ya que comienza a crecer con la proporción congruente, variando la concentración de los dos óxidos en el fluido, lo que modifica todos los parámetros de crecimiento, y provoca que la composición del cristal vaya cambiando conforme crece. Por ello, la composición congruente es la usada más difusamente, y es la correspondiente a todos los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  que aparecen en la presente memoria. Es muy importante que la composición del cristal sea constante puesto que casi todas las propiedades del mismo varían con la composición. Por ejemplo, la temperatura de Curie antes mencionada [40], los índices de refracción, y por tanto la birrefringencia [40], la temperatura de acoplo de fases para el segundo armónico [53], el borde de absorción óptico [54,55], la luminiscencia inducida por rayos X [56], la difracción anisótropa en redes fotorrefractivas [57], la anchura de la línea de los modos de la red [58] y la velocidad de las ondas acústicas superficiales [59]. En lo

sucesivo, todas las propiedades del  $\text{LiNbO}_3$  descritas, se referirán a la composición congruente, ya que ha sido la usada a lo largo de todo este trabajo.

El método previamente descrito para el crecimiento de cristales de  $\text{LiNbO}_3$ , la técnica de Czochralski, es la más difusamente utilizada. Aún así, se ha experimentado con otras técnicas de crecimiento, como la denominada de Stepanov [60,61]. Así mismo, para el crecimiento de capas delgadas de  $\text{LiNbO}_3$  se han usado muy diversos métodos como la epitaxia de haces moleculares (*MBE*) [62], la epitaxia en fase líquida (*LPE*) [63], la evaporación con magnetrón [64] o la ablación láser [65].

### 1.4.3 Propiedades ópticas.

#### 1.4.3.1 Propiedades ópticas lineales.

##### 1.4.3.1.1 *Reflectividad y bordes de absorción.*

Los cristales de  $\text{LiNbO}_3$ , fabricados sin aplicar ningún campo eléctrico durante el proceso de crecimiento, en estado puro y totalmente oxidados, son incoloros y transparentes. La reflectividad, debido al alto valor de los índices de refracción en el visible, toma valores de hasta el 15%, a incidencia normal. La transmitancia interna está muy próxima al 100% en el intervalo de longitudes de onda  $\lambda \in (0.33,5) \mu\text{m}$  [66], desde el borde de absorción ultravioleta, hasta la longitud de onda en el rango infrarrojo donde comienzan la absorción asociada a las vibraciones de la red. A pesar de la anisotropía que presenta la estructura del  $\text{LiNbO}_3$ , el borde de absorción no presenta dicroísmo apreciable [67]

Se ha verificado, mediante estudios sobre la estructura de bandas del cristal, que la absorción óptica fundamental se corresponde con transiciones electrónicas desde la banda de valencia, formada por los orbitales *p* de los aniones  $\text{O}^{2-}$ , hasta la banda de conducción, formada por los orbitales *d* de los cationes  $\text{Nb}^{5+}$  [68,69].

##### 1.4.3.1.2 *Índices de refracción.*

El  $\text{LiNbO}_3$  es un cristal uniaxial, que posee, por tanto, dos índices de refracción principales: el índice de refracción ordinario,  $n_o$ , y extraordinario,  $n_e$ , presentando una fuerte birrefringencia negativa:  $n_e - n_o \sim -0.08$  [66]. El índice de refracción extraordinario es el correspondiente a la propagación de luz linealmente polarizada, oscilando el campo eléctrico en la dirección del eje óptico, el cual coincide con la dirección “eje *c*” en el esquema de la Figura 1.6. El índice de refracción ordinario es el correspondiente al campo eléctrico oscilando en el plano perpendicular al eje óptico. Ambos índices se han medido en un amplio rango espectral: desde la región ultravioleta  $\lambda \in (124-310) \text{ nm}$  [70] hasta la región del infrarrojo cercano  $\lambda \in (5-1000) \mu\text{m}$  [71,72]. En la Tabla 1.1 se muestran los índices de refracción del  $\text{LiNbO}_3$  con la composición congruente, medidos experimentalmente, para diversos valores de longitud de onda [73].

$\lambda \text{ (nm)}$	$n_o$	$n_e$
441.6	2.3875	2.2887
488.0	2.3489	2.2561
514.5	2.3326	2.2422
632.8	2.2866	2.2028
1060.0	2.2323	2.1561

Tabla 1.1: Índices de refracción ordinario y extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  con la composición congruente. Obtenidos de la referencia [73].

Se puede hacer un ajuste bastante preciso de la dependencia de los índices de refracción ordinario y extraordinario mediante la ecuación de Sellmeier (1.14) con dos términos [74]:

$$(1.14) \quad n_i^2 = \frac{50 + c_{Li}}{100} \cdot \frac{A_{0,i}}{1 - \frac{\lambda_{0,i}^2}{\lambda^2}} + \frac{50 - c_{Li}}{100} \cdot \frac{A_{1,i}}{1 - \frac{\lambda_{1,i}^2}{\lambda^2}} + 1$$

La ecuación (1.14) se basa en simular el oscilador correspondiente a las transiciones electrónicas que marcan el borde de absorción, descritas en el apartado 1.4.3.1.1. La contribución principal está relacionada con la estructura  $\text{NbO}_6$ , los octaedros formados por los átomos de oxígeno conteniendo un átomo de niobio en el interior.

Se ha añadido un segundo término en (1.14) asociado a los iones  $\text{Nb}^{5+}$  colocados en el sitio correspondiente a los iones  $\text{Li}^+$ , en los cristales deficientes en Li.  $c_{Li}$  es la concentración de Li expresada en porcentaje molar de  $\text{Li}_2\text{O}$ , con lo que el segundo término se anula en el caso de la composición estequiométrica.

En nuestro caso será el correspondiente a la composición congruente  $c_{Li} \sim 48.48\%$ .  $i$  se sustituye por  $o$  o  $e$ , según se corresponda con el caso del índice ordinario y extraordinario. Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 1.2 y están obtenidos de la referencia [74].

$n_o$	$n_e$
$A_{0,o} = 3.854$	$A_{0,e} = 3.489$
$\lambda_{0,o} = 186.535 \text{ nm}$	$\lambda_{0,e} = 176.466 \text{ nm}$
$A_{1,o} = 3.552$	$A_{1,e} = 6.004$
$\lambda_{1,o} = 208.592 \text{ nm}$	$\lambda_{1,e} = 223.479 \text{ nm}$

Tabla 1.2: Parámetros de la ecuación de Sellmeier usados para el ajuste de los índices de refracción ordinario y extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  obtenidos de la referencia [74]

En la Figura 1.10 se muestra el ajuste comentado de los índices de refracción.

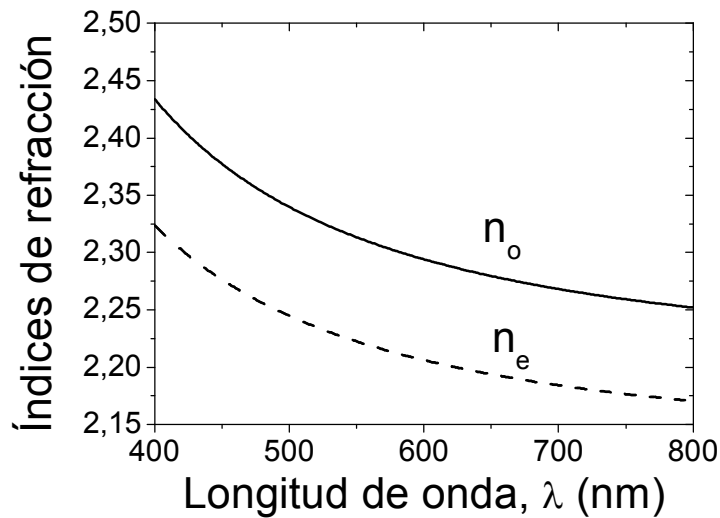


Figura 1.10: Índices de refracción ordinario (línea continua) y extraordinario (línea discontinua) del  $\text{LiNbO}_3$  con la composición congruente obtenidos del ajuste de la ecuación de Sellmeier (1.14) con los parámetros detallados en la Tabla 1.2.

También se ha propuesto [75] una ecuación de Sellmeier generalizada que permite tener en cuenta la dependencia del índice de refracción con la temperatura, punto de interés para la aplicación de técnicas de acoplo de fases, para la generación del segundo armónico, que se basan en la variación de la temperatura.

#### 1.4.3.2 *Propiedades ópticas no lineales.*

La polarización,  $\mathbf{P}^{\mathbf{A}}$ , es un campo vectorial que describe la respuesta de un material a la aplicación de un campo eléctrico. Admitiendo una respuesta instantánea, es decir, ignorando la posible dispersión, se puede expresar como un desarrollo en potencias del campo eléctrico de la siguiente manera:

$$(1.15) \quad P_i = \varepsilon_0 \left[ \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right]$$

El primer término de (1.15) es el término lineal, correspondiente a los procesos ópticos convencionales. El término  $\chi^{(2)}$  se refiere a los procesos no lineales de segundo orden,  $\chi^{(3)}$ , a los de tercer orden, etc. El  $\text{LiNbO}_3$  presenta elevados coeficiente no lineales de segundo orden,  $\chi^{(2)}$ , en el desarrollo (1.15), lo que lo convierte en un material muy útil a la hora de sacar partido a los diferentes procesos derivados del término de segundo orden.

Consideramos el caso general en el que el campo incidente es una suma de varios campos monocromáticos de frecuencias  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p$ , es decir<sup>5</sup>:

$$(1.16) \quad E_j(t) = \sum_{\alpha=1}^p E_j(\omega_{\alpha}) \cos(\omega_{\alpha} t + \varphi_{\alpha}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^p \left[ \tilde{E}_j(\omega_{\alpha}) e^{-i\omega_{\alpha} t} + \tilde{E}_j^*(\omega_{\alpha}) e^{i\omega_{\alpha} t} \right]$$

Sustituyendo (1.16) en (1.15) aparecen multitud de términos que dan cuenta de los procesos lineales y no lineales generados por el campo en el material. En el caso de los procesos no lineales se corresponderá cada uno de ellos a un término de la polarización  $\mathbf{P}$  oscilando a una frecuencia  $\omega$ , dada por una mezcla determinada de las frecuencias incidentes:

$$(1.17) \quad \omega = \sum_{\alpha} (\pm \omega_{\alpha})$$

A continuación describiremos algunos de los procesos no lineales, en concreto los que presentan un mayor potencial de aplicabilidad.

##### 1.4.3.2.1 *Generación del segundo armónico.*

El término de (1.15) correspondiente al fenómeno de la generación del segundo armónico es:

$$(1.18) \quad \tilde{P}_i(2\omega_1) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j(\omega_1) \tilde{E}_k(\omega_1)$$

Normalmente, dado que el tensor  $\chi^{(2)ijk}$  es simétrico frente a permutaciones de los índices  $j$  y  $k$  para cualquier medio, se puede sustituir por la matriz  $d_{il}$  dividiendo cada término  $\chi^{(2)ijk}$  por 2 y usando el siguiente convenio de contracción

<sup>4</sup> De aquí en adelante se usará el marcado en negrita para señalar las magnitudes vectoriales.

<sup>5</sup> Así mismo se usará la tilde sobre una magnitud para indicar el carácter complejo de la misma.

de índices:  $jk \rightarrow l$  ( $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 = 32 \rightarrow 4, 13 = 31 \rightarrow 5, 12 = 21 \rightarrow 6$ ), quedando (1.18) de la siguiente manera

$$(1.19) \quad \tilde{P}_i(\omega_1) = \varepsilon_0 d_{il} \tilde{E}_l(\omega)$$

La expresión contraída de  $\chi^{(2)}$  para el LiNbO<sub>3</sub> resulta:

$$(1.20) \quad (d_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{51} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{51} & 0 & 0 \\ d_{13} & d_{13} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Los valores que toman los correspondientes coeficientes de (1.20) están indicados en la Tabla 1.3.

$d_{31}$ (pm/V)	$d_{33}$ (pm/V)	$d_{22}$ (pm/V)	$d_{15}$ (pm/V)
5.95	34.4	3.07	5.95

Tabla 1.3: Coeficientes no lineales de segundo orden correspondientes al LiNbO<sub>3</sub> con la composición congruente. Datos extraídos de la referencia [76].

Gracias a los altos valores que toman los coeficientes de segundo orden, el LiNbO<sub>3</sub> permite la generación de una onda de segundo armónico, y, mediante la técnica de cuasi-ajuste de fases [77], se puede mantener de manera eficiente. Para aplicar esta técnica es necesario construir estructuras polarizadas periódicamente [78,79,80], consiguiéndose una eficiencia del 40% respecto del caso ideal.

#### 1.4.3.2.2 Efecto electroóptico o Pockels.

Éste es uno de los efectos ópticos más interesantes que presenta el LiNbO<sub>3</sub>. Consiste en una variación de los índices de refracción producida por la aplicación de un campo eléctrico. Su importancia procede del gran número de aplicaciones que se derivan de dicho fenómeno, como dispositivos moduladores o conmutadores (ver apartado 1.5.3.1). Así mismo, el efecto electroóptico es fundamental en la aparición del efecto fotorrefractivo, que trataremos en el apartado 1.4.3.2.3.

El término de (1.15) correspondiente a este fenómeno es:

$$(1.21) \quad \tilde{P}_i(\omega_1) = \tilde{P}_i(\omega_1 \pm 0) = 2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \tilde{E}_j(\omega_1) \cdot \tilde{E}_k(0)$$

Aunque es más común expresarlo en función del cambio en el índice de refracción:

$$(1.22) \quad \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k$$

donde  $r_{ijk}$  son los miembros del tensor de electroóptico lineal de rango 3. Teniendo en cuenta la simetría del elipsoide de índices, podemos reducirlo de la misma manera que la descrita en el apartado 1.4.3.2.1 para reducir el tensor  $\chi^{(2)}$ . Considerando también la simetría del cristal, el tensor electroóptico tomaría la siguiente forma:



$$(1.23) \quad (r_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Expresando (1.22) en función de (1.23) resulta:

$$(1.24) \quad \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_l = \sum_k r_{lk} E_k$$

Existen dos maneras diferentes de determinar los coeficientes del tensor electroóptico (1.23), debido a que el  $\text{LiNbO}_3$  es un material piezoeléctrico, tal y como veremos en el apartado 1.4.4. Esto significa que al aplicarle un campo eléctrico el material se deforma, lo que afectará también a los índices de refracción. Por ello el valor medido de los coeficientes  $r_{ij}$  dependerá de si el cristal se ancla impidiendo las deformaciones, apareciendo las correspondientes tensiones ( $r_{ij}^S$ ), o si se deja libre a posibles deformaciones, siendo nulas las tensiones ( $r_{ij}^T$ ). En este último caso, los coeficientes incluyen, además de la parte correspondiente a los coeficientes anclados ( $r_{ij}^S$ ), la contribución de la deformación del cristal inducida por el campo eléctrico al cambio de los índices de refracción. En la Tabla 1.4 se muestran los valores obtenidos para dichos coeficientes. Gracias a las altas magnitudes alcanzadas el  $\text{LiNbO}_3$  es uno de los materiales más utilizados en aplicaciones electroópticas.

<b>Coefficiente</b>	<b>Libre (<math>r^T</math>) (pm/V)</b>	<b>Anclado (<math>r^S</math>) (pm/V)</b>
$r_{13}$	$10.49 \pm 0.07$ [81]	$8 \pm 1$ [82]
$r_{33}$	$31.4 \pm 0.2$ [81]	$29 \pm 2$ [82]
$r_{22}$	$6.7 \pm 0.2$ [73]	$18 \pm 1$ [82]
$r_{51}$	$33 \pm 3$ [73]	$3.40 \pm 0.05$ [82]

Tabla 1.4: Coeficientes electroópticos lineales del  $\text{LiNbO}_3$  congruente para  $\lambda = 632.8$  nm, obtenidos de las diferentes referencia detalladas en la tabla.

#### 1.4.3.2.3 Efecto fotorrefractivo.

El efecto fotorrefractivo consiste en una variación de los índices de refracción producida por una distribución de intensidad luminosa no uniforme. La teoría que explica este fenómeno supone que en el cristal existen impurezas donadoras yceptoras de electrones. Consideraremos el caso más común, que es el del  $\text{LiNbO}_3$  dopado con hierro [83]. La luz excita los electrones provenientes de las impurezas donadoras ( $\text{Fe}^{2+}$ ), elevándolos a la banda de conducción. A continuación se produce el transporte de las cargas a través de la difusión, provocada por una concentración no homogénea de cargas, a través del efecto fotovoltaico (que trataremos en el apartado 1.4.3.2.4) o por la acción de un campo eléctrico externo.

Los electrones son así llevados a las zonas que no han sido iluminadas, donde se recombinan con las impurezasceptoras ( $\text{Fe}^{3+}$ ). De esta manera se produce una separación de cargas espacial que origina la aparición de un campo eléctrico. Dicho campo, a través del efecto electroóptico (descrito previamente en el apartado 1.4.3.2.2), provoca un cambio en los índices de refracción ( $\Delta n \sim 10^{-5}$ ). La característica no local del efecto fotorrefractivo ofrece la posibilidad de crear diversos patrones de distribución de índice de refracción mediante la iluminación

no homogénea del  $\text{LiNbO}_3$ . Posteriormente dicho patrón de índices puede ser borrado mediante una iluminación homogénea del cristal, recuperando así la distribución isotrópica de portadores de carga.

La característica especial del  $\text{LiNbO}_3$  frente a otros materiales fotorrefractivos es que, los cambios de índice de refracción provocados por el efecto descrito, tienen carácter semipermanente, y que pueden ser creados y borrados sin dañar el cristal. Este hecho lo convierte en un material muy interesante para posibles aplicaciones como el almacenamiento de información [84], multiplexado holográfico [85], filtros y deflectores reconfigurables de alta sensibilidad [86], generación de segundo armónico mediante autoajuste de fases [87], amplificación óptica [88], conjugación de fase [89], propagación solitónica [90], etc. Sin embargo, en otras ocasiones, este efecto puede resultar perjudicial, distorsionando la propagación de la luz, por lo que en ocasiones se denomina *daño óptico*.

#### 1.4.3.2.4 Efecto fotovoltaico.

Se produce en cristales dopados con impurezas donadoras, como, por ejemplo, iones Fe. El efecto consiste en la aparición de una corriente eléctrica inducida por la luz, que ioniza las impurezas donadoras, elevando los electrones a la banda de conducción. Posteriormente, debido a la anisotropía de la red cristalina, los electrones sufren la diferencia de potencial creada por las impurezas, ya que la distancia entre un defecto sustitucional y el átomo de niobio es diferente en el sentido  $c^+$  y en el  $c^-$ , lo que provoca una corriente eléctrica neta. Aunque se han medido corrientes en otras direcciones [91,92], la corriente predominante se origina en la dirección del eje  $c$ , de densidad de corriente al menos un orden de magnitud mayor. Experimentalmente se observa [93] que la magnitud de la densidad de corriente es proporcional a la intensidad de la luz con la que hemos iluminado el material,  $I$ , y al coeficiente de absorción,  $\alpha$ , de la siguiente manera:

$$(1.25) \quad j_f = \kappa \cdot \alpha \cdot I$$

donde  $\kappa$  es la *constante de Glass*. Aunque, considerando el carácter tensorial del efecto fotovoltaico, hemos de describirlo usando un tensor de tercer rango:  $\beta_{ijk} = \alpha \cdot \kappa_{ijk}$ :

$$(1.26) \quad j_{f,i} = \beta_{ijk} \cdot E_j \cdot E_k^*$$

Teniendo en cuenta que los campos  $E_j$  y  $E_k$  son intercambiables, el tensor  $\beta_{ijk}$  se puede describir como una matriz 3x6 con 4 elementos independientes,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{33}$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{15}$ . Los coeficientes  $\beta_{ij}$  dependen de la longitud de onda de la luz con la que iluminamos el cristal, del contenido de impurezas y del estado de reducción del cristal.

### 1.4.4 Otras propiedades.

#### 1.4.4.1 Efecto piezoeléctrico

Consiste este efecto en la aparición de un campo eléctrico en el material originado por la creación de una deformación en el mismo. De la misma manera, a la inversa, si se aplica un campo eléctrico el material reaccionará deformándose. Las respuestas piezoeléctricas directa e inversa vienen descritas por un tensor de tercer orden,  $d$ , según:

$$(1.27) \quad P_i = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk}$$

$$(1.28) \quad \varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i$$

donde  $P$  es la polarización inducida por el efecto,  $\sigma$  el tensor de tensiones,  $E$  el campo eléctrico aplicado y  $\varepsilon$  la tensión inducida. Los valores alcanzados por los coeficientes  $d_{ijk}$  pueden consultarse en la referencia [73].

La respuesta piezoeléctrica ha sido aprovechada para multitud de aplicaciones, como mecheros, sensores de movimiento, posicionadores [94], o dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW) [95]. Así mismo, el efecto piezoeléctrico debe ser tenido en cuenta a la hora de diseñar dispositivos que cuenten en su funcionamiento con la aplicación de campos eléctricos externos.

#### 1.4.4.2 Efecto piroeléctrico.

Consiste en la aparición de un campo eléctrico inducido por una variación de temperatura. La magnitud de la polarización inducida de esta manera viene descrita por el siguiente coeficiente, referido a la composición congruente [96]:

$$(1.29) \quad p_3 = \frac{\partial P_s}{\partial T} = -(6.4 \pm 0.6) \times 10^{-5} \frac{C}{m^2 K}$$

Este fenómeno es el responsable de la acumulación de carga positiva en la cara c+ del cristal en procesos de enfriamiento.

## 1.5 Guías de onda ópticas.

### 1.5.1 Teoría de las guías de onda ópticas.

Podemos definir las guías de onda ópticas como las estructuras que permiten la propagación de la luz de manera confinada en un volumen de dimensiones características del orden de la longitud de onda de la luz ( $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$ ). El acusado confinamiento así conseguido hace que los modos normales de propagación sean pocos, bien diferenciados y accesibles a la medida física y a su utilización práctica. De esta manera, las guías de onda ópticas constituyen los componentes esenciales de los circuitos ópticos y optoelectrónicos, así como de los dispositivos ópticos integrados.

Para conseguir el propósito que define las guías de onda, la primera condición que han de cumplir es que la luz sufra una reflexión total interna en las intercaras fronteras con las regiones circundantes, para lo cual, el índice de refracción de las mismas ha de ser menor que el de la propia guía de onda.

En la descripción teórica que haremos a continuación de las guías de onda ópticas nos centraremos en las guías planares, puesto que así son las estudiadas a lo largo del presente trabajo, y porque supone la primera aproximación al estudio de las guías de onda, siendo extrapolables las conclusiones a las guías de onda acanaladas. La electrodinámica clásica de Maxwell constituye el marco adecuado para la mayoría de los fenómenos observables. Sin embargo, el modelo sencillo e intuitivo de rayos resulta de suma utilidad para realizar una primera aproximación al tema, con lo que lo utilizaremos en primera instancia.

#### 1.5.1.1 Modelo de rayos.

##### 1.5.1.1.1 *Guía de onda óptica plana con perfil escalón.*

Consideraremos, como primera aproximación al estudio, una guía de onda formada por una región de índice constante,  $n_g$ , separada del sustrato y del recubrimiento, de índices de refracción  $n_s$  y  $n_r$ , por una frontera bien definida, y siendo  $n_g > n_s, n_r$ . El modelo de rayos describe la propagación de la luz a través de la guía de onda óptica siguiendo un camino en zig-zag, tal y como se representa en la Figura 1.11.

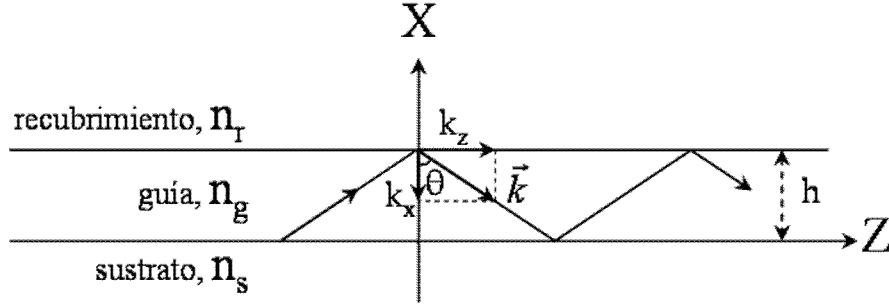


Figura 1.11: Esquema del perfil de una guía de onda óptica de índice de refracción constante, y de la propagación de la luz a través de ella en la dirección  $Z+$ , según el modelo de rayos.

La propagación sigue el recorrido descrito debido a las reflexiones totales que se producen en las intercaras entre la guía y el recubrimiento (normalmente el aire) y entre la guía y el sustrato. El confinamiento de la luz se produce por tanto en la dirección  $X$  y tanto la guía de onda como la propagación son homogéneas en la dirección  $Y$ , perpendicular al plano  $XZ$  representado en la Figura 1.11. Para que se verifiquen dichas reflexiones totales es necesario que el ángulo  $\theta$  sea mayor que los ángulos  $\theta_r$  y  $\theta_s$ , obtenidos de la relación (1.30), obtenida de la ley de Snell.

$$(1.30) \quad \text{sen} \theta_{r,s} = \frac{n_{r,s}}{n_g}$$

Como normalmente el recubrimiento es simplemente el aire suele cumplirse que  $n_s > n_r = 1$  y de ahí  $\theta_s > \theta_r$ . Cuando  $\theta$  no cumple el requisito para la reflexión total tendremos modos de radiación al sustrato (si  $\theta_r < \theta < \theta_s$ ), o modos de radiación (si  $\theta < \theta_r < \theta_s$ ).

Aparte de la condición de reflexión total, si intentamos acoplar luz propagándose al continuo de ángulos  $\theta$  que la verifiquen, dichas ondas interferirán, no siempre constructivamente, aniquilándose por tanto la mayoría de ellas. Sólo sobrevivirán a la interferencia las ondas que, en un recorrido de ida y vuelta, experimente un cambio de fase, en la dirección de confinamiento  $X$ , que sea múltiplo entero de  $2\pi$ . Esto se traduce en la condición (1.31) denominada de resonancia transversal.

$$(1.31) \quad k \cdot n_g \cdot h \cdot \cos \theta_m + \phi_s(\theta_m) + \phi_r(\theta_m) = m \cdot \pi$$

donde  $m = 0, 1, 2, \dots$  es el orden del modo y  $\phi_s$  y  $\phi_r$  son los cambios de fase que sufre la onda al ser reflejada en las intercaras guía-sustrato y guía-recubrimiento respectivamente, y que se obtienen de (1.32) o (1.33), según la luz tenga la polarización transversal eléctrica (TE, con el campo eléctrico ortogonal al plano  $XZ$ ) o transversal magnética (TM, con el campo magnético ortogonal al plano  $XZ$ ) respectivamente.

$$(1.32) \quad \operatorname{tg} \phi_{r,s}^{TE} = -\frac{\sqrt{n_g^2 \operatorname{sen}^2 \theta - n_{r,s}^2}}{n_g \cos \theta} = -\sqrt{\frac{N^2 - n_{r,s}^2}{n_g^2 - N^2}} < 0$$

$$(1.33) \quad \operatorname{tg} \phi_{r,s}^{TM} = \frac{n_g^2}{n_{r,s}^2} \operatorname{tg} \phi_{r,s}^{TE} < 0$$

En estas ecuaciones se ha introducido el concepto de índice efectivo,  $N$ , definido según (1.34).

$$(1.34) \quad N = n_g \operatorname{sen} \theta$$

De todo lo expuesto obtenemos un conjunto discreto de ángulos  $\theta$  para los que se produce el guiado efectivo de la luz en la guía de onda óptica. La ecuación (1.31) se puede resolver numéricamente, obteniéndose los índices efectivos de los modos de propagación,  $N_m$ , que verificarán la condición (1.35).

$$(1.35) \quad n_s < N_m < n_g$$

#### 1.5.1.1.2 Guía de onda óptica plana con gradiente de índice de refracción.

El caso que acabamos de describir de guías de onda ópticas con un perfil tipo escalón es, en realidad, un caso parcial, puesto que muchos métodos de fabricación generan guías de onda con perfiles en los que el índice de refracción varía de manera continua con la profundidad. En concreto así son las guías producidas en  $\text{LiNbO}_3$  usando los métodos que serán descritos a continuación en el apartado 1.5.2, y así son, en mayor o menor medida, las guías fabricadas a lo largo del presente trabajo.

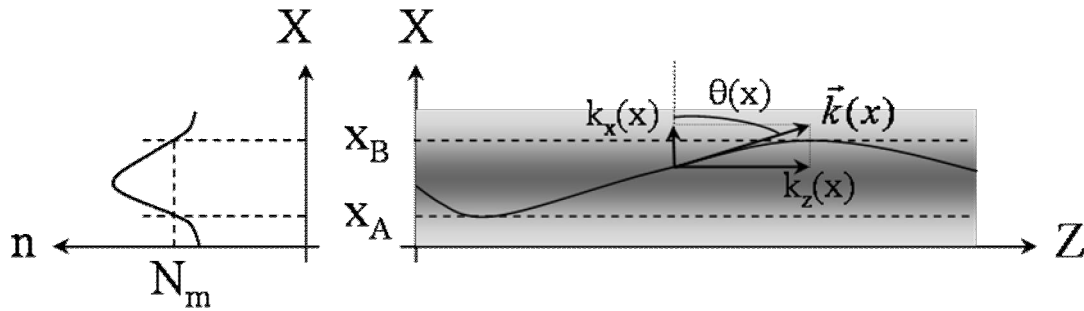


Figura 1.12: Esquema de una guía de onda óptica con índice de refracción dependiente de la profundidad (derecha) y el correspondiente perfil de índice de refracción (izquierda).

El modelo de rayos será útil también en este caso siempre y cuando las variaciones de  $n(x)$  sean pequeñas en distancias  $\Delta x$  del orden de una  $\lambda$ . Si esto se cumple, las ondas se pueden considerar como localmente planas.

Suponemos entonces un perfil del tipo representado en la Figura 1.12, y que la onda se comporta localmente como plana en cada posición  $(x,z)$ , con índice de refracción  $n(x)$ , y con un vector de onda  $\vec{k}(x)$  dependiente de dicha posición y determinado por el ángulo  $\theta(x)$  con respecto al eje X.

Aunque en este caso la ausencia de intercaras bien definidas hace que no se dé la reflexión total que describíamos en el caso anterior, al curvarse la luz hacia las zonas de índice de refracción mayor, ésta sigue estando confinada en la

dirección X. Se denominan puntos de retorno ( $x_A$ ,  $x_B$ ) a los valores de la profundidad a la que la luz cambia de sentido en la dirección X, es decir, los valores de  $x$  que hacen nula la componente  $x$  del vector de onda  $\mathbf{k}$ .

Del confinamiento en la dirección X sabemos que existirá una condición modal análoga a (1.31) que limitará a un conjunto discreto los modos que pueden ser acoplados y propagados de manera constructiva dentro de la guía de onda óptica. Para hallarla hay que calcular el cambio de fase que se produce en un recorrido de ida y vuelta entre los dos puntos de retorno. Teniendo en cuenta que entre  $x$  y  $x+dx$  el cambio de fase es  $d\phi = kn(x)\cos\theta(x)$ , integrando entre los puntos de retorno se obtiene:

$$(1.36) \quad 2[\phi]_{x_A}^{x_B} = 2 \cdot k \int_{x_A}^{x_B} n(x) \cos\theta(x) dx = 2 \cdot k \int_{x_A}^{x_B} \sqrt{n^2(x) - N^2} dx$$

Así mismo, se puede calcular también [97] que los cambios de fase que sufre la onda en los puntos de retorno, tanto en el caso de polarización TE como TM valen  $-\pi/2$ . Teniendo en cuenta estos cambios de fase y el calculado en (1.36) la condición de guiado o interferencia constructiva se obtiene igualando la suma de todos ellos a  $2\pi$ , resultando:

$$(1.37) \quad \int_{x_A}^{x_B} \sqrt{n^2(x) - N_m^2} dx = (m + \frac{1}{2}) \cdot \frac{\lambda}{2}$$

donde  $m = 0, 1, 2, \dots$  señala de nuevo el orden del modo correspondiente. Igual que en el caso anterior, la ecuación (1.37) puede resolverse por métodos numéricos, obteniéndose los índices efectivos  $N_m$  correspondientes a cada modo guiado.

#### 1.5.1.2 Modelo electromagnético.

La aplicación de las ecuaciones de Maxwell, con las condiciones de simetría que presenta la estructura planar, y considerando el caso general de un perfil de índice de refracción dependiente de  $x$  de forma continua dan lugar a la ecuación (1.38), correspondiente a los modos TE.

$$(1.38) \quad \frac{\partial^2 E_m(x)}{\partial x^2} + k_0^2 (n^2(x) - N_m^2) \cdot E_m(x) = 0$$

La ecuación (1.38) es una ecuación de autovalores, que para la mayoría de los perfiles de índice,  $n(x)$ , ha resolverse numéricamente. Es útil notar la identidad formal de la ecuación (1.38) con la ecuación de Schrödinger, por lo que se pueden usar todas las herramientas desarrolladas para resolver dicha ecuación, como por ejemplo la aproximación WKB. Los mecanismos para resolver la ecuación (1.38) para obtener los perfiles de índice,  $n(x)$ , a partir de los valores de los índices efectivos de cada modo,  $N_m$ , serán descritos en el apartado 2.2.2.2.

### 1.5.2 **Técnicas de fabricación de las guías de onda ópticas en LiNbO<sub>3</sub>.**

Se han fabricado guías de onda ópticas en LiNbO<sub>3</sub> usando multitud de métodos. A continuación describiremos los usados más profusamente, consistiendo todos ellos en una modificación del sustrato de LiNbO<sub>3</sub>.

#### 1.5.2.1 Difusión de titanio.

El proceso [98] consiste en evaporar una delgada capa (10-100 nm de espesor) de titanio en la superficie del  $\text{LiNbO}_3$  y, posteriormente, calentar la muestra hasta temperaturas en torno a  $1000^\circ\text{C}$ , pero siempre por debajo de la temperatura de Curie ( $\sim 1150^\circ\text{C}$ ) para evitar la despolarización del material. Se produce así la difusión de los átomos de Ti en el cristal, lo que provoca una subida tanto del índice de refracción extraordinario como ordinario ( $\Delta n < 0.01$ ), con lo que se obtiene una guía de onda en superficie, con un perfil de índices de refracción característico con forma gaussiana, tal y como se aprecia en la Figura 1.13(a).

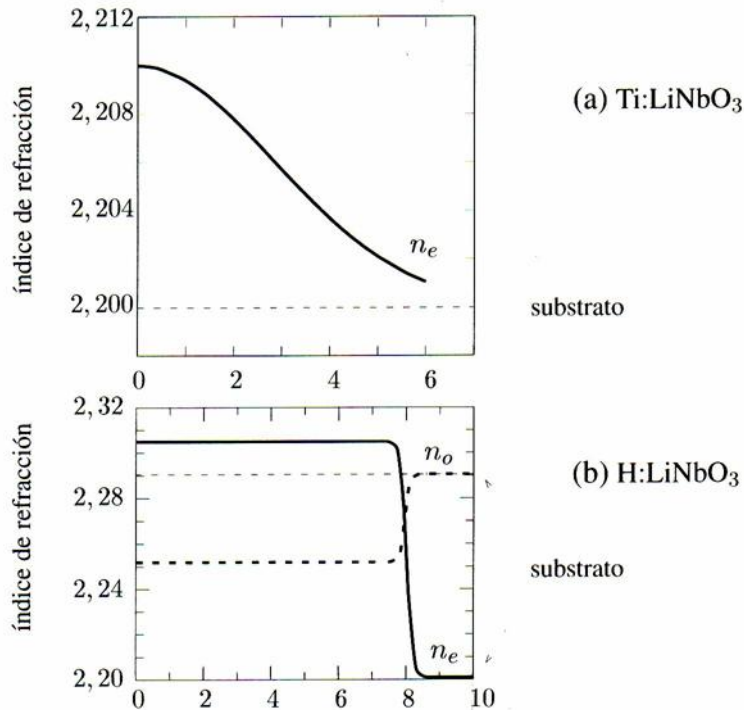


Figura 1.13: Perfiles de índices de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ), para  $\lambda = 632.8$  nm, obtenidos de la fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  por difusión de titanio (a) (ver apartado 1.5.2.1) e intercambio protónico (b) (ver apartado 1.5.2.2). Extraídos de la referencia [97].

Hay que tener en cuenta que durante el proceso se produce una pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  debido a las altas temperaturas de trabajo, con lo que, para reducir las pérdidas de las guías de onda debidas a ello, se emplean atmósferas con una presión parcial de  $\text{Li}_2\text{O}$  y diversos gases ( $\text{H}_2\text{O}$ , Ar,  $\text{O}_2$ , ...) [99]. Así mismo se han usado otros metales (Zn [100], Ni, V) obteniéndose resultados similares, pero el más profusamente usado, gracias al gran salto de índice de refracción obtenido combinado con bajas pérdidas ( $\sim 0.1$  dB/cm), sigue siendo el titanio.

Aparte de las ventajas mencionadas, existe otra adicional frente a otros métodos de fabricación: el hecho de que se produzca una subida de ambos índices de refracción y no sólo del extraordinario, lo que permite a las guías de onda así fabricadas guiar luz independientemente de su polarización. Todas estas características, aunadas al hecho de que fue la primera técnica en desarrollarse, hacen de este método el usado principalmente para la fabricación de dispositivos ópticos integrados en  $\text{LiNbO}_3$  a nivel comercial.

Las desventajas del método es que las guías presentan un gran aumento de la sensibilidad fotorrefractiva, es decir, daño óptico, lo que limita su uso en aplicaciones en el visible [101]. Para mitigar este efecto se ha probado con sustratos

dopados con Mg [102], y aplicando un intercambio protónico (técnica descrita en el apartado 1.5.2.2) adicional a la difusión [103].

#### 1.5.2.2 Intercambio protónico.

Este método consiste en provocar en el material la sustitución de los átomos de litio por átomos de hidrógeno, creándose así nuevas fases cristalinas cuyas propiedades varían considerablemente [104]. Esto se consigue bañando el  $\text{LiNbO}_3$  en un ácido, normalmente ácido benzoico, y calentando el baño a una temperatura entre  $160^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ . El cambio en la estructura del cristal provoca una subida del índice de refracción extraordinario ( $\Delta n_e \sim 0.1$ ) y una bajada del ordinario ( $\Delta n_o \sim -0.04$ ), creándose un perfil de índice tipo cuasi-escalón, y con ello una guía de onda óptica en superficie. Los parámetros de la guía: anchura, salto de índice, etc. se controlan con la temperatura, composición y tiempo del baño.

La ventaja de las guías de onda fabricadas con este método es el gran salto de índice que se obtiene y el abrupto perfil, cuyo esquema podemos observar en la Figura 1.13(b). Otra ventaja es el bajísimo daño óptico que presentan, varios órdenes de magnitud por debajo del de las guías fabricadas por difusión de Ti, lo que las convierten en la elección casi obligada para aplicaciones en el visible. También es reseñable, las bajas pérdidas de propagación que muestran ( $\sim 0.1$  dB/cm) tras un recocido posterior, recuperándose también los coeficientes electroópticos correspondientes al  $\text{LiNbO}_3$  virgen. En contraposición, tienen la desventaja de que se obtiene una guía de onda sólo para la polarización  $n_e$ , lo cual es útil en los selectores de polarización, pero origina problemas en los casos en los que se han de guiar ambas polarizaciones.

#### 1.5.2.3 Implantación e irradiación iónica.

El método de implantación iónica de fabricación de guías de onda ópticas se puede considerar el precursor del método empleado a lo largo de este trabajo. Ambos hacen uso de haces de iones acelerados para modificar la estructura cristalina del material irradiando con ellos las muestras, pero con la diferencia de trabajar en regímenes diferentes.

La implantación iónica [105,106] emplea iones ligeros, normalmente  $\text{He}^+$  o  $\text{H}^+$ , con energías del orden de 1 MeV y hace uso del daño que provocan en la red cristalina en la última parte de su recorrido en el material, cuando llevan poca energía, y donde sufren colisiones con los átomos de la red, tal y como vimos en el apartado 1.1. De esta manera se desordena la red cristalina, pudiéndose llegar incluso a la amorfización del material. El desorden producido conlleva una bajada de los índices de refracción ordinario y extraordinario, de hasta un 10%, con lo que la capa así creada en profundidad funciona como una barrera óptica, originando una guía de onda en la superficie de la muestra. Podemos observar un perfil de índices generado mediante esta técnica en la Figura 1.14. Los iones incidentes atraviesan la región correspondiente a la guía teniendo una energía elevada lo que provoca que sufran únicamente interacciones con los electrones de la red, induciendo ionizaciones, pero sin crear daños severos, ya que el poder de frenado electrónico de los iones usados (iones ligeros: H, He) es demasiado bajo ( $S_e < 1$  keV/nm) como para producir daño (ver Figura 1.16). Los defectos que puedan originar en esta zona son fácilmente eliminados mediante un recocido posterior. De esta manera se obtienen guías de onda con pérdidas tan bajas como 0.2 dB/cm.



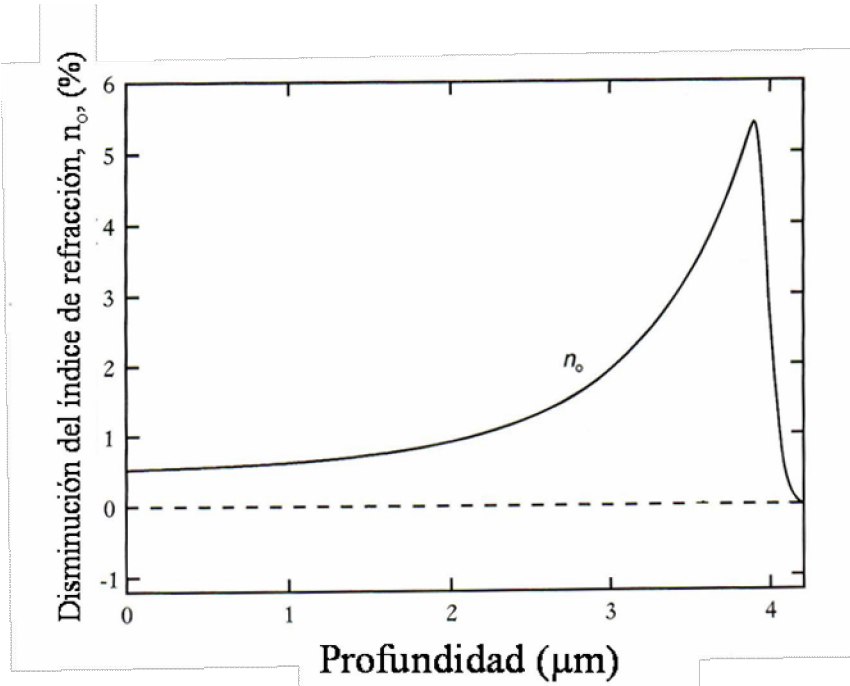


Figura 1.14: Perfil de índice ordinario del  $\text{LiNbO}_3$  implantado, a 77°K de temperatura, con iones He a 1.75 MeV y con una fluencia de  $2 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Gráfica extraída de la referencia [106].

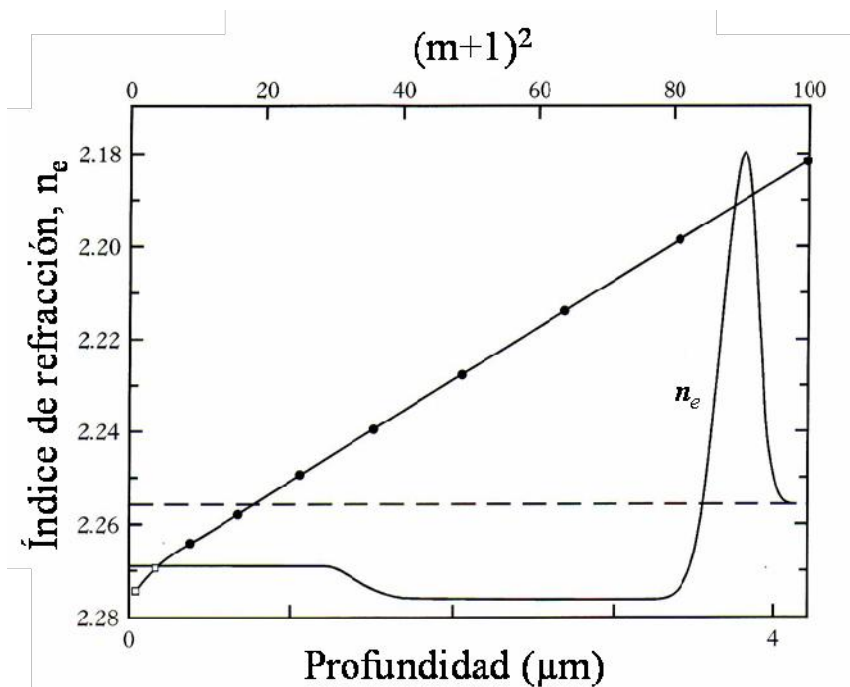


Figura 1.15: Perfil de índice extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  implantado, a 77°K de temperatura, con iones He a 1.75 MeV y con una fluencia de  $2 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. El perfil ha sido hallado mediante la técnica de modos oscuros tras sucesivos pulidos de la superficie de la muestra. Se representan también los valores de  $(N_{\text{efectivo}})^2$  (círculos) medidos frente a  $(m+1)^2$  donde  $m$  es el correspondiente orden modal. Los dos modos enterrados, sacados a la luz mediante el pulido de la muestra se representan con símbolos vacíos. Gráfica extraída de la referencia [106].

El perfil del índice de refracción extraordinario (ver Figura 1.15) es algo más peculiar, pues en la zona donde las concentraciones de defectos no son muy altas se verifica una subida del índice.

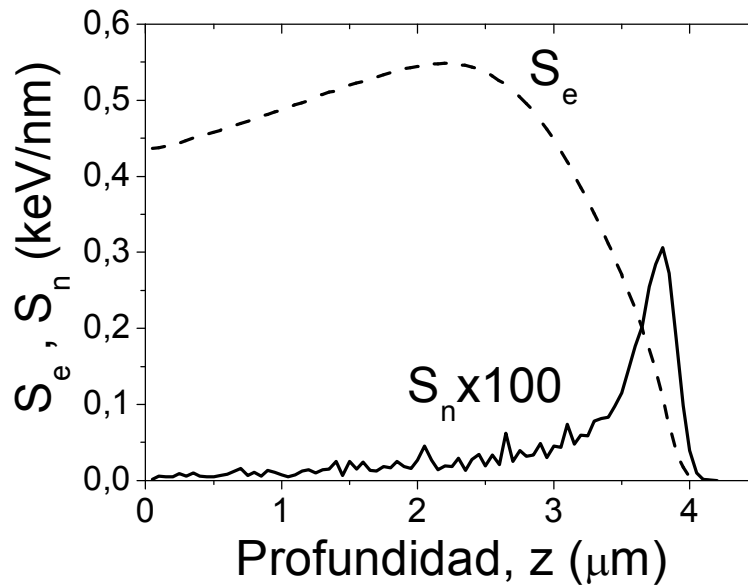


Figura 1.16: Poderes de frenado nuclear,  $S_n$  (línea continua) y electrónico,  $S_e$  (línea discontinua) correspondiente a iones He a 1.75 MeV atravesando un cristal de  $\text{LiNbO}_3$ .

Los parámetros de las guías (altura, anchura y profundidad de la barrera) son fácilmente controlables jugando con la energía y masa de los iones y con la fluencia de la irradiación, que suele estar en torno a  $10^{16}$ - $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, valores altos que requieren altos tiempos de procesado.

Posteriormente se comenzó a explorar un camino diferente de fabricación de guías de onda óptica en  $\text{LiNbO}_3$ : a través del aumento del índice de refracción extraordinario que se produce en las primeras etapas de dañado del material, ya observado en los experimentos de implantación de iones ligeros (ver Figura 1.15). Entonces se pensó en usar dicho aumento para fabricar guías de onda con la ventaja de que las fluencias necesarias eran mucho menores. Se consiguió así el propósito con iones He [107], a irradiaciones de menor fluencia. Se exploró también el uso de iones más pesados, con lo que en alguna de estas irradiaciones comenzaba a entrar en juego el daño electrónico. En concreto se han publicado resultados con iones Si a 3 MeV [108], iones Cu a 0.7, 1.4, 2.6 MeV (se trata de una irradiación multienergética para dañar homogéneamente desde la superficie del cristal hasta el final del rango de los iones Cu a 2.6 MeV) [109], iones O a 5 MeV [110], iones B a 3 MeV [111], iones Ni a 3 MeV [112] e iones C a 6 MeV [113]. En la Figura 1.17 se muestran los poderes de frenado electrónicos y nuclear de todas las irradiaciones mencionadas, donde comprobamos que  $S_e$  adquiere valores mayores al caso de las implantaciones de He por tratarse de iones con un valor de  $Z$  mayor (ver (1.2) y (1.4)). Ello, unido al hecho de que para subir el índice de refracción extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  el daño necesario debe ser menor que el que produce la amorfización, hace que las fluencias necesarias para producir guías por este método ( $\sim 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>) sean varios órdenes menores que las correspondientes al método de implantación.

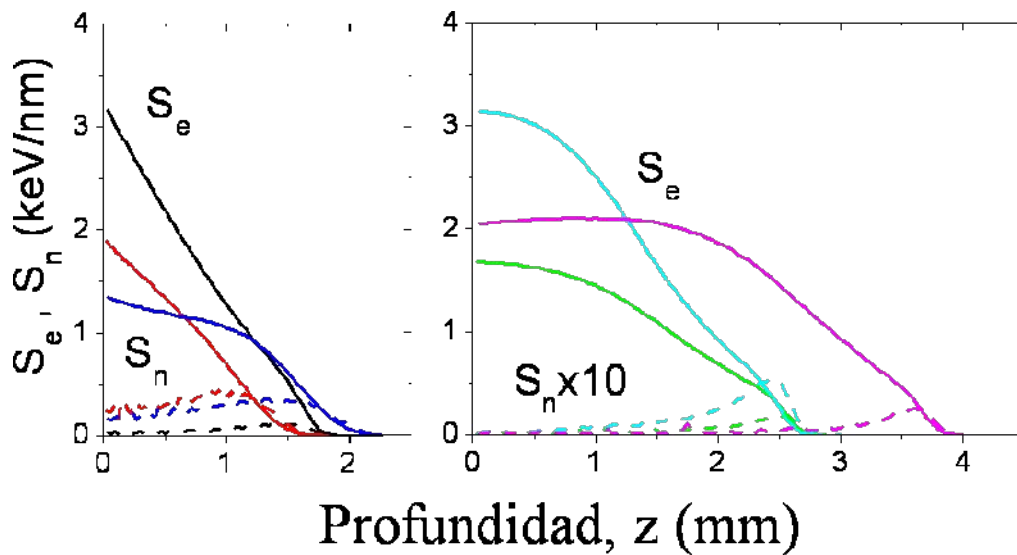


Figura 1.17: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$  (líneas continuas) y nuclear,  $S_n$  (líneas discontinuas) de los siguientes iones y energías: Si a 3 MeV (líneas negras), Cu a 2.6 MeV (líneas rojas), Ni a 3 MeV (líneas azules), B a 3 MeV (líneas verdes), O a 5 MeV (líneas celestes) y C a 6 MeV (líneas rosas).

A título de ejemplo representativo de las guías descritas fabricadas por subida del índice de refracción extraordinario,  $n_e$ , se muestra en la Figura 1.18 (extraída de la referencia [110]) el perfil de  $n_e$  de una guía de onda óptica fabricada irradiando  $\text{LiNbO}_3$  con iones O a 5 MeV y con una fluencia de  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

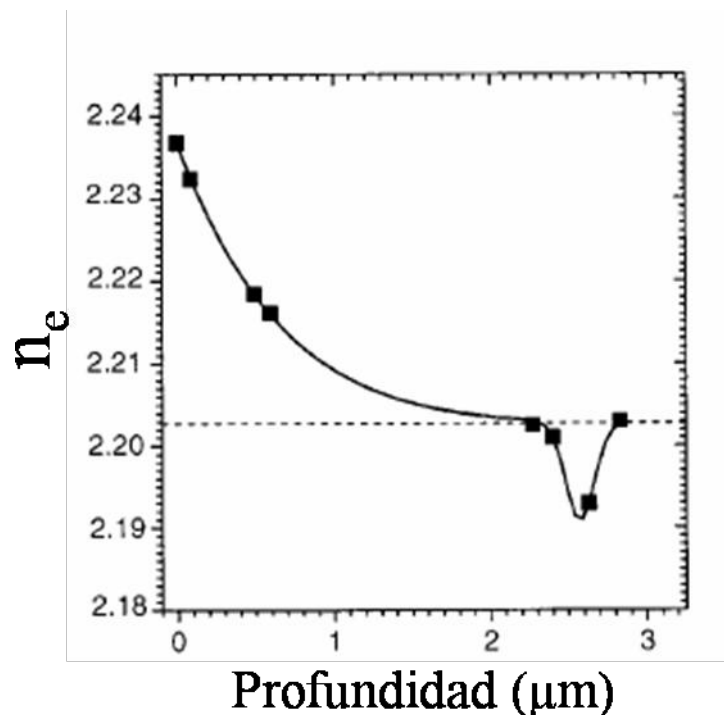


Figura 1.18: Perfil del índice de refracción extraordinario (línea continua) de un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  irradiado con iones O a 5 MeV y con una fluencia de  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Figura extraída de la referencia [110].

Observamos cómo se verifica la subida del índice en superficie de valor aproximado  $\Delta n_e \sim 0.03$ . Así mismo, se crea una bajada de índice a la profundidad

donde los iones se frenan completamente ( $\sim 2.6\mu\text{m}$ ), es decir, donde se producen las colisiones de los iones incidentes con los átomos de la red responsables del frenado nuclear (ver Figura 1.17).

### 1.5.3 Aplicaciones de las guías de onda ópticas en $\text{LiNbO}_3$ .

En este apartado expondremos de manera concisa algunas de las múltiples aplicaciones de las guías de onda ópticas en general, y, en concreto las fabricadas en  $\text{LiNbO}_3$ . Éstas se centran en el campo de la comunicación óptica.

#### 1.5.3.1 *Moduladores y conmutadores de señal.*

Son dispositivos que permiten incorporar información, que se desea transmitir, a la luz láser, que actúa como portadora de la misma. Basan su funcionamiento en el efecto electroóptico, descrito en el apartado 1.4.3.2.2. Al aplicar un campo eléctrico  $E$ , a través de dicho efecto se induce un cambio en el índice de refracción de la guía de onda, de manera que se produce una modulación de fase de la luz transmitida en la guía de onda igual a (1.39):

$$(1.39) \quad \Delta\phi_{EO} = -\frac{\pi}{\lambda_0} n^3 r E l$$

donde  $r$  es el coeficiente electroóptico adecuado y  $l$  es la longitud del modulador en la dirección de propagación.

Son numerosos los ejemplos de moduladores preparados sobre guías de onda en  $\text{LiNbO}_3$ , fabricadas por difusión de titanio [114] o por intercambio protónico [115].

De manera similar el dispositivo puede funcionar como un conmutador [116] de señal. Para ello es necesario que la guía de onda esté fabricada de manera que se propague a través de ella sólo el modo fundamental, y que el salto de índice de refracción entre la guía y el sustrato sea menor que el cambio inducido por el campo eléctrico, de manera que al aplicarlo el dispositivo deje de guiar.

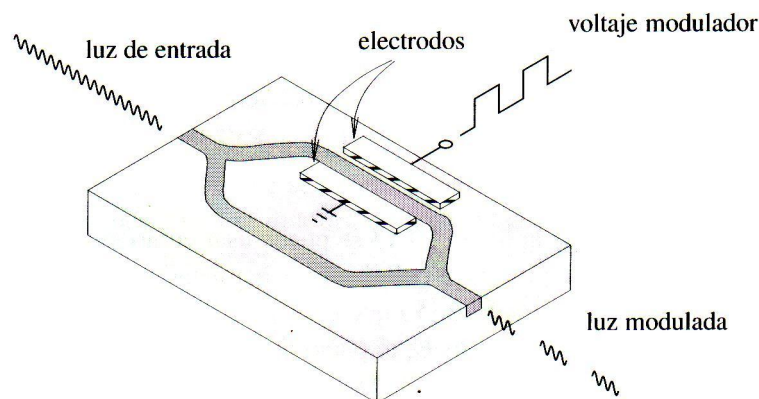


Figura 1.19: Esquema de un modulador electroóptico interferométrico, tipo Mach-Zehnder. Figura extraída de la referencia [97].

Otro formato usado para modular señales ópticas es el denominado interferómetro Mach-Zehnder [117]. Consiste en dividir la señal en dos haces iguales, tal y como se muestra en la Figura 1.19, que luego vuelven a ser unidos en

una única guía monomodo, en la que interferirán los dos haces previamente separados.

A uno de los brazos se le aplicará un campo eléctrico, desfasando dicho haz frente al otro, con lo que se controla el resultado de la interferencia: se puede obtener la misma señal de partida, o anular la señal, cuando el desfase introducido entre los dos haces sea  $\pi$ . Además de como modulador el dispositivo descrito también puede funcionar como conversor analógico-digital de alta velocidad, controlador de la fase óptica, medidor de parámetros físicos tales como la temperatura, presión, campo magnético, y otros que puedan afectar a la fase óptica, así como sensor [118]. Además, todas estas aplicaciones se beneficiarán del corto tiempo de respuesta del efecto electroóptico ( $\sim 10^{-14}$  s).

### 1.5.3.2 Acopladores direccionales.

Este tipo de dispositivos consiste en dos guías de onda en las que viaja luz con las fases acopladas, y que interactúan a lo largo de una distancia llamada de acoplamiento, de manera que se produzca una transferencia completa de energía desde una guía a la otra. Sin embargo, si se introduce un pequeño desajuste de fases, a través del efecto electroóptico, la transferencia de energía se puede cambiar de forma controlada. Existen muchos ejemplos fabricados en  $\text{LiNbO}_3$  [119].

Otro tipo de acoplador, que funciona como un filtro en longitud de onda, es el acoplador direccional sintonizable. Es similar al apenas descrito con la salvedad de que las dos guías de onda son asimétricas, pero diseñadas de tal manera que tengan índices efectivos iguales para la longitud de onda que se desea filtrar. Así se consigue una transferencia completa de energía por ajuste de fase a esta longitud de onda y no a otras, lográndose el demultiplexado. El dispositivo es también sintonizable a través de la aplicación de un voltaje adecuado, que modifica la curva de dispersión modal y desvía el ajuste de fase a otra longitud de onda diferente.

### 1.5.3.3 Conversores de frecuencia.

Se trata de dispositivos que aprovechan los altos coeficientes no lineales de segundo orden del  $\text{LiNbO}_3$  para generar, a partir de una señal luminosa, otra de otra frecuencia, a través del fenómeno ya explicado de la generación del segundo armónico (ver apartado 1.4.3.2.1) [78] o de otros similares como el proceso de suma y diferencia de frecuencias, que también tienen su origen en el término de segundo orden de (1.15). Estos dispositivos tienen interesantes aplicaciones ya que mediante su uso se hacen accesibles longitudes de onda diferentes a las proporcionadas por los láseres comerciales.

## Referencias

- <sup>1</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York 1985. Ver también <http://www.srim.org>.
- <sup>2</sup> S. P. Ahlen. *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 121.
- <sup>3</sup> L. C. Northcliffe. *Phys. Rev.* **120** (1960) 1744.
- <sup>4</sup> J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33** (1963) 14.
- <sup>5</sup> L. G. Glazov, P. Sigmund. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **207** (2003) 240.

- <sup>6</sup> R. Spohr. *Ion Tracks and Microtechnology: Basic Principles and Applications*, editado por K. Bethge, Vieweg, Braunschweig (1990).
- <sup>7</sup> P. Hansen, H. Heitmann. *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1444.
- <sup>8</sup> A. Meftah, J. M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Nucl. Instr. Meth. B* **237** (2005) 563.
- <sup>9</sup> M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balazat, K. Hjort, A. Weidinger. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **216** (2004) 1.
- <sup>10</sup> J. H. Zollondz, A. Weidinger. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **225** (2004) 178.
- <sup>11</sup> A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 920.
- <sup>12</sup> C. Houpert, F. Studer, D. Groult, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **39** (1989) 720.
- <sup>13</sup> M. Toulemonde, N. Enault, Jin Yun Fan, F. Studer. *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1545.
- <sup>14</sup> M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166-167** (2000) 903.
- <sup>15</sup> M. P. R. Waligorski, R. N. Hawn, R. Katz. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **11** (1986) 309.
- <sup>16</sup> Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde. *J. Phys. : Condens. Matt.* **6** (1994) 6733.
- <sup>17</sup> A. M. Prokhorov, Yu. S. Kuz'minov. *Physics and chemistry of cristaline lithium niobate*. Adam Hilger Series of Optics and Optoelectronics, Bristol (1990).
- <sup>18</sup> I. A. Baranov, Y. V. Martynenko, S. O. Tsepelevich, Y. N. Yavlinskii. *Sov. Phys. Usp.* **31** (1988) 1015.
- <sup>19</sup> C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J. P. Girad, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde. *J. Phys. : Condens. Matt.* **5** (1993) 4573.
- <sup>20</sup> M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier. *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14362.
- <sup>21</sup> J. Vetter, R. Scholz, N. Angert. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91** (1994) 129.
- <sup>22</sup> G.G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Correr, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>23</sup> J. Olivares, A. García-Navarro, G. García, A. Méndez, F. Agulló-López. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 071923.
- <sup>24</sup> J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero, A. García-Cabañes. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 183501.
- <sup>25</sup> F. Agulló-López, G. García, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093514.
- <sup>26</sup> G. García, F. Agulló-López, J. Olivares, A. García-Navarro. *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 1.
- <sup>27</sup> G. Szenes. *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8026.
- <sup>28</sup> G. Szenes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116** (1996) 141.
- <sup>29</sup> F. Agulló-López, G. García, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093514.
- <sup>30</sup> R. L. Fleisher, P. B. Price, R. M. Walker. *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3645.
- <sup>31</sup> D. Lesueur, A. Dunlop. *Radiat. Eff. Def. Sol.* **126** (1993) 163.
- <sup>32</sup> S. Klaumunzer, Ming-dong Hou, G. Schumacher. *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 850.

- <sup>33</sup> A. Dunlop, P. Legrand, D. Lesueur, N. Lorenzelli, J. Morillo, A. Barbu, S. Bouffard. *Europhys. Lett.* **15** (1991) 765.
- <sup>34</sup> A. Dunlop, D. Lesueur. *Radiat. Eff. Def. Sol.* **126** (1993) 123.
- <sup>35</sup> N. Itoh. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116** (1996) 33.
- <sup>36</sup> N. Itoh, A. Marshall Stoneham. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **146** (1998) 362.
- <sup>37</sup> A. J. Fisher, W. Hayes, A. M. Stoneham. *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2667.
- <sup>38</sup> F. Agulló-López, A. Méndez, G. García, J. Olivares, J. M. Cabrera. *Phys. Rev. B* **74** (2006) 174109.
- <sup>39</sup> B. T. Matthias, J. P. Remeika. *Phys. Rev.* **76** (1949) 1886.
- <sup>40</sup> J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein, R. G. Smith. *Appl. Phys. Lett.* **12** (1968) 92.
- <sup>41</sup> H. D. Megaw. *Acta Cryst. A* **24** (1968) 583.
- <sup>42</sup> K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono. *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 989.
- <sup>43</sup> M. Tasson, H. Legal, J. C. Peuzin, F. C. Lissalde. *Phys. Stat. Sol. (a)* **31** (1975) 729.
- <sup>44</sup> L. Rebouta, M. F. da Silva, J. C. Soares, J. A. Sanz-García, E. Diéguez, F. Agulló-López. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **64** (1992) 189.
- <sup>45</sup> J. C. Soares. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **64** (1992) 215.
- <sup>46</sup> L. Rebouta, P. J. M. Smulders, D. O. Boerma, F. Agulló-López, M. F. da Silva, J. C. Soares. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 3600.
- <sup>47</sup> A. Kling, L. Rebouta, J. G. Marques, J. G. Correia, M. F. da Silva, E. Diéguez, F. Agulló-López, J. C. Soares, ISOLDE Collaboration. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **118** (1996) 622.
- <sup>48</sup> J. Czochralski. *Z. Phys. Chemie* **92** (1918) 219.
- <sup>49</sup> A. Ballman. *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 112.
- <sup>50</sup> S. A. Fedulov, Z. I. Shapiro, P. B. Ladyzhinskii. *Sov. Phys. Crystallogr.* **10** (1965) 218.
- <sup>51</sup> I. Baumann, P. Rudolph, D. Krabe, R. Schalge. *J. Crystal Growth* **128** (1993) 903.
- <sup>52</sup> S. Erdei, F. W. Ainger. *J. Crystal Growth* **174** (1997) 293.
- <sup>53</sup> K. Chow, H. G. McKnight, L. R. Rothrock. *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 1067.
- <sup>54</sup> I. Földvári, K. Polgár, R. Voszka, R. N. Balasanyan. *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) 1659.
- <sup>55</sup> L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, M. Wöhlecke. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2801.
- <sup>56</sup> J. A. Sanz. *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid. (1989).
- <sup>57</sup> L. Arizmendi. *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 4654.
- <sup>58</sup> U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler, M. Wöhlecke. *Appl. Phys. A.* **56** (1993) 311.
- <sup>59</sup> J. Kushibiki, H. Takahashi, T. Kobayashi, N. Chubachi. *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2622.
- <sup>60</sup> A. V. Stepanov. *Zh. Tekhn. Fiz.* **29** (1959) 381.
- <sup>61</sup> A. L. Shakh-Bugadov, A. V. Stepanov. *Zh. Tekhn. Fiz.* **2** (1959) 394.
- <sup>62</sup> A. R. Betts, C. W. Pitt. *Electron. Lett.* **21** (1985) 960.
- <sup>63</sup> A. Yamada, H. Tamada, M. Saitoh. *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2848.

- <sup>64</sup> M. Shimizu, Y. Furushima, T. Nishida, T. Shiosaki. *Jap. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4111.
- <sup>65</sup> R. I. Tomov, T. K. Kabadjova, P. A. Atanasov, S. Tonchev, M. Kaneva, A. Zherikhin, R. W. Eason. *Vacuum* **58** (2000) 396.
- <sup>66</sup> G. D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, A. Savage. *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964) 234.
- <sup>67</sup> D. Redfield, W. J. Burke. *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 4566.
- <sup>68</sup> K. Bärner, R. Braunstein, H. A. Weakliem. *Phys. Stat. Sol. (B)* **68** (1975) 525.
- <sup>69</sup> L. Hafid, F. M. Michel-Calendini. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986) 2907.
- <sup>70</sup> E. Wiesendanger, G. Güntherodt. *Solid State Commun.* **14** (1974) 303.
- <sup>71</sup> A. S. Barker, R. Loudon. *Phys. Rev.* **158** (1967) 433.
- <sup>72</sup> J. D. Axe, D. F. O'Kane. *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 58.
- <sup>73</sup> R. S. Weis, T. K. Gaylord. *Appl. Phys. A* **37** (1985) 191.
- <sup>74</sup> U. Schlarb, K. Betzler. *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 3472.
- <sup>75</sup> U. Schlarb, K. Betzler. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15613.
- <sup>76</sup> Photox Optical Systems, Ltd. <http://www.photox.co.uk/linbo3.htm>.
- <sup>77</sup> M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, R. L. Byer. *IEEE J. Quant. Electr.* **28** (1992) 2631.
- <sup>78</sup> D. H. Jundt, G. A. Magel, M. M. Fejer, R. L. Byer. *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2657.
- <sup>79</sup> V. Bermúdez, D. Callejo, F. Caccavale, F. Segato, F. Agulló-Rueda, E. Diéguez. *Solid State Comm.* **114** (2000) 555.
- <sup>80</sup> Y. L. Chen, J. J. Xu, X. Z. Zhang, Y. F. Kong, X. J. Chen, G. Y. Zhang. *Appl. Phys. A* **74** (2002) 187.
- <sup>81</sup> J. A. de Toro, M. D. Serrano, A. García Cabañes, M. Cabrera. *Opt. Comm.* **154** (1998) 23.
- <sup>82</sup> I. P. Kaminow, E. H. Turner, R. L. Barns, J. L. Bernstein. *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 4379.
- <sup>83</sup> P. Günter. *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer. Berlin (2000).
- <sup>84</sup> F. H. Mok. *Optics Lett.* **18** (1993) 915.
- <sup>85</sup> A. Adibi, K. Buse, D. Psaltis. *Optics Lett.* **24** (1999) 652.
- <sup>86</sup> R. Muller, M. T. Santos, L. Arirmendi, J. M. Cabrera. *Journal of Phys. D: Applied Physics* **27** (1994) 241.
- <sup>87</sup> S. Orlov, A. Yariv, M. Segev. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1610.
- <sup>88</sup> N. Y. Kamber, J. Xu. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 2684.
- <sup>89</sup> J. Freiberg, R. W. Hellwarth. *Optics Lett.* **5** (1980) 519.
- <sup>90</sup> W. Królikowski, N. Akhmediev, D. R. Andersen, B. Luther-Davies. *Opt. Comm.* **132** (1996) 179.
- <sup>91</sup> V. M. Fridkin, R. M. Magomadov. *JETP Lett.* **30** (1979) 686.
- <sup>92</sup> H. G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, R. von Baltz. *Phys. Stat. Sol. B* **113** (1982) 157.
- <sup>93</sup> A. M. Glass, D. von der Linde, T. J. Negran. *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 233.
- <sup>94</sup> K. Nakamura, H. Shimizu. *Ferroelectrics* **93** (1989) 211.
- <sup>95</sup> J. Lee, M. P. Singh, J. Zucker. *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 896.
- <sup>96</sup> T. Bartholomäus, K. Buse, C. Deuper, E. Krätzig. *Phys. Stat. Sol. A* **142** (1994) K55.



- <sup>97</sup> J. M. Cabrera, F. Agulló-López, F. J. López. *Óptica electromagnética*. Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (2000).
- <sup>98</sup> R. V. Schmidt, I. P. Kaminow. *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 458.
- <sup>99</sup> A. Neyer, T. Pohlmann. *Electron. Lett.* **23** (1987) 1187.
- <sup>100</sup> R. Nevado, F. Cussó, G. Lifante, F. Caccavale, C. Sada, F. Segato. *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6183.
- <sup>101</sup> V. E. Wood, P. J. Cressmann, R. L. Holman, C. M. Verber. *Photorefractive materials and their applications II*. Springer-Verlag. (1988)
- <sup>102</sup> A. Sjöberg, G. Arvidsson, A. A. Lipovskii. *J. Opt. Soc. Am. B* **5** (1988) 285.
- <sup>103</sup> M. De Micheli, J. Botineau, P. Sibillot, D. B. Ostrowsky, M. Papuchon. *Opt. Comm.* **42** (1982) 101.
- <sup>104</sup> J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka. *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 607.
- <sup>105</sup> P. D. Townsend. *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 501.
- <sup>106</sup> P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press. Cambridge (1994).
- <sup>107</sup> J. Rams, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3199.
- <sup>108</sup> H. Hu, F. Lu, F. Chen, B. R. Shi, K. M. Wang, D. Y. Shen. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5224.
- <sup>109</sup> H. Hu, F. Lu, F. Chen, B. R. Shi, K. M. Wang, D. Y. Shen. *Appl. Opt.* **40** (2001) 3759.
- <sup>110</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Corraera, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>111</sup> G. Fu, K.-M. Wang, F. Chen, X.-L. Wang, S.-L. Li, D.-Y. Shen, H.-J. Ma, R. Nie. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **211** (2003) 346.
- <sup>112</sup> F. Lu, T. Zhang, X. Wang, S. Li, K. Wang, D. Shen, H. Ma, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3463.
- <sup>113</sup> S.-L. Li, K.-M. Wang, F. Chen, X.-L. Wang, G. Fu, D.-Y. Shen, H.-J. Ma, R. Nie. *Optics Express* **12** (2004) 747.
- <sup>114</sup> R. C. Alferness. "Titanium diffused LiNbO<sub>3</sub> waveguides devices" (cap. 4), en *Guided wave optoelectronic* (Editado por T. Tamir). Springer-Verlag. New York (1990).
- <sup>115</sup> R. Chen, C. S. Tsai. *Optics Lett.* **11** (1986) 546.
- <sup>116</sup> R. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2628.
- <sup>117</sup> P. Mollier, H. Porte, J. P. Goedgebuer. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 274.
- <sup>118</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, A. Cerutti, M. Chiarini, G. Pennestri, C. Sada, N. Argiolas, M. Bazzan, P. Mazzoldi. *Opt. Laser Eng.* **45** (2007) 368.
- <sup>119</sup> H.-J. Lee, S.-Y. Shin, B.-G. Kim. *Opt. Comm.* **102** (1993) 221.



## Capítulo 2: Técnicas experimentales.

### 2.1 Procesado de las muestras.

#### 2.1.1 Acelerador de iones.

La fabricación de todas las muestras estudiadas en este trabajo se ha llevado a cabo en el acelerador instalado en el Centro de Microanálisis de Materiales (Universidad Autónoma de Madrid) [1]. Se trata de un acelerador lineal electrostático tipo tándem, diseñado e instalado por HVE [2]. Este tipo de aceleradores están basados en la idea original de John Cockroft y Ernest Walton en 1932, para la creación de una diferencia de potencial del orden de MV, con la que son acelerados los iones producidos por la fuente. Veremos a continuación, de manera breve, las diferentes partes de las que consta el acelerador y cómo funcionan. Un estudio más extenso puede encontrarse en la referencia [3].



Figura 2.1: Fotografía del acelerador instalado en el CMAM, y de la línea estándar.

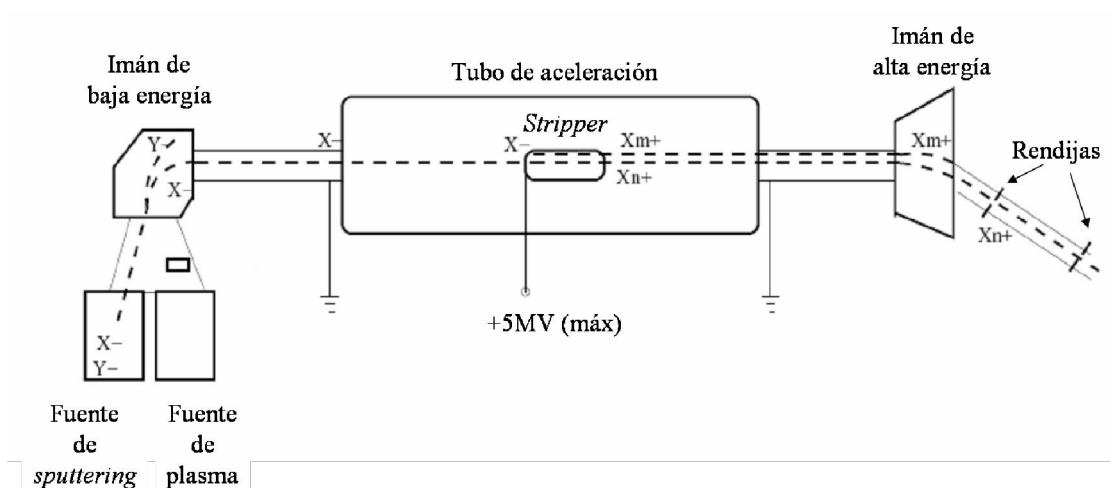


Figura 2.2: Esquema de las fuentes de iones (negativos), imanes selectores y tubo de aceleración (con carcasa a tierra y máximo voltaje, positivo, en el centro del tubo).

##### 2.1.1.1 Fuentes de iones.

En el acelerador funcionan actualmente dos fuentes diferentes, con las que es posible obtener la mayoría de los iones (negativos) de la tabla periódica.

La fuente tipo Duoplasmatron (modelo HVE-358) produce, inicialmente, iones  $\text{He}^+$ , sometiendo el He gaseoso a dos descargas electrostáticas sucesivas, tal y como se observa en la Figura 2.3. Dichos iones serán posteriormente introducidos en el canal de Li, donde intercambiarán electrones con dichos átomos, obteniéndose iones  $\text{He}^-$ .

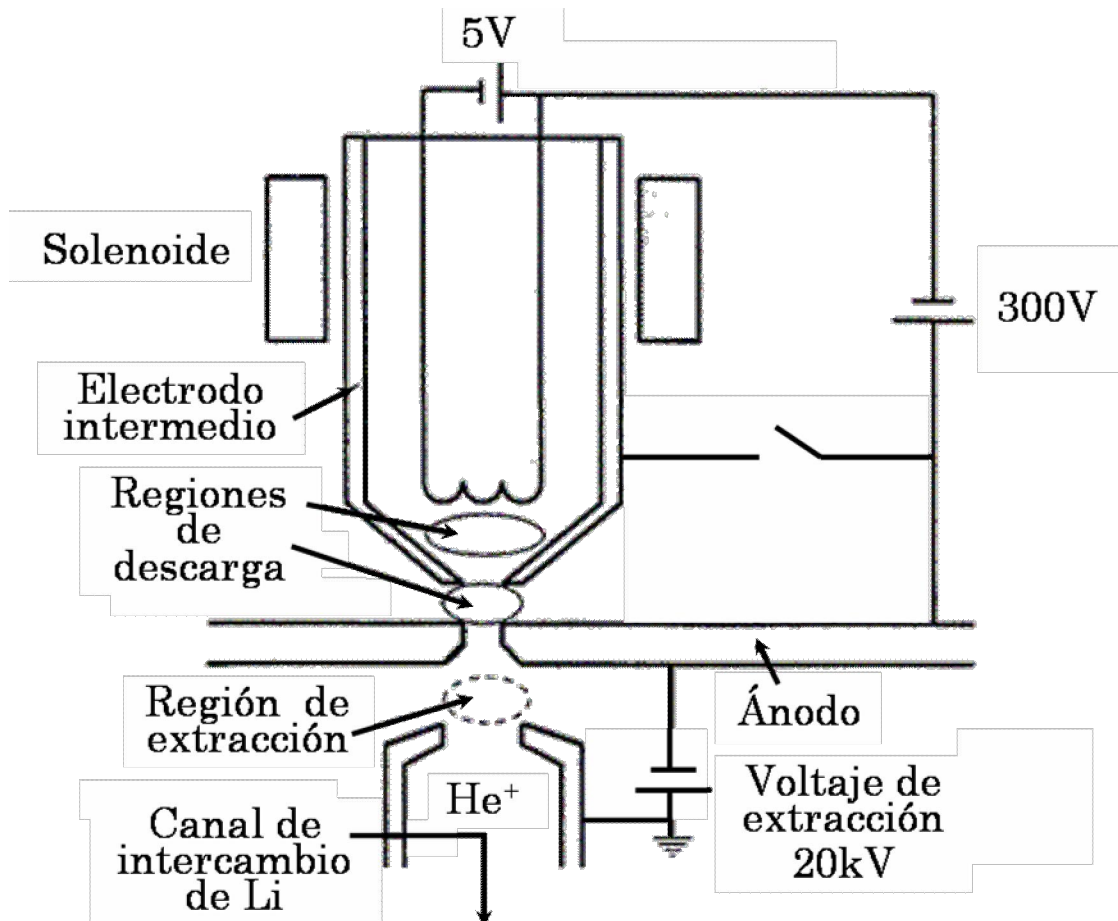


Figura 2.3: Esquema de la fuente de iones tipo Duoplasmatron.

La fuente de pulverización catódica negativa (*negative sputtering*, modelo HVE-860) produce prácticamente el resto de los iones de la tabla periódica<sup>6</sup>, a partir de átomos procedentes de blancos sólidos. Su funcionamiento consiste en bombardear el blanco con iones Cs acelerados con una diferencia de potencial, siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 2.4. Los iones del blanco que son arrancados pasan a través de una capa de Cs, previamente depositada en la superficie del blanco, cediendo electrones a dichos átomos y aumentándose así la fracción de iones negativos.

#### 2.1.1.2 Tubo de aceleración.

Al salir de la fuente, el haz de iones es focalizado por varias lentes tipo Einzel y pasa a través de un imán que actúa como seleccionador de masas de entre todas las especies que conforman el haz en este punto.

<sup>6</sup> Si bien, casi todos los iones pueden ser generados, hay que notar que algunos son mucho más prolíficos que otros, como, por ejemplo, O, Si y todos los haluros (F, Cl,...).

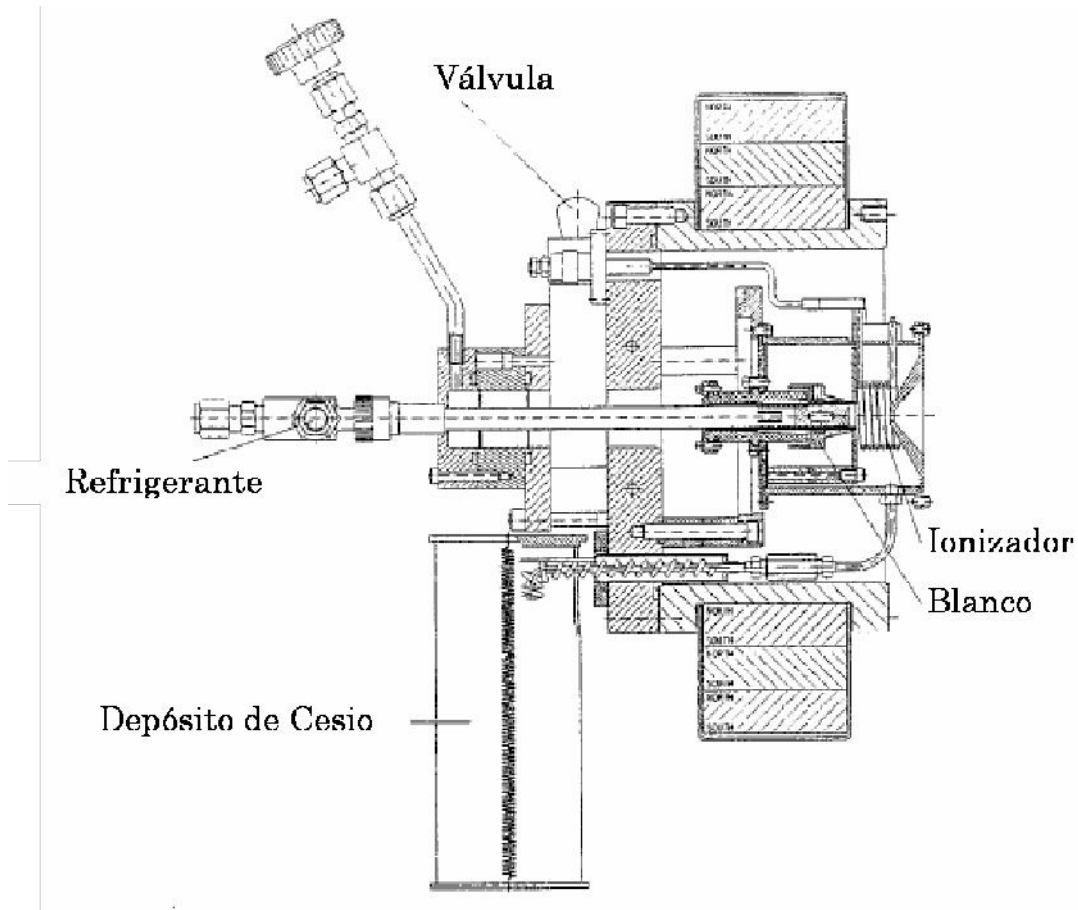


Figura 2.4: Esquema de la fuente de iones de pulverización catódica negativa (*negative sputtering ion source*).

Posteriormente, la aceleración de los iones se lleva a cabo sometiendo a una diferencia de potencial que, en el caso del acelerador instalado en el CMAM, puede alcanzar hasta 5 MV. La manera de alcanzar un voltaje tan elevado es segmentando el tubo en partes, mediante electrodos de forma anular y aislantes alternados. El potencial se va subiendo progresivamente en los electrodos. El campo eléctrico es uniforme en cada electrodo, produciéndose la aceleración en los intervalos entre ellos. Aproximadamente a la mitad del tubo se encuentra el terminal donde se alcanza el valor máximo de voltaje. Ésta es una región equipotencial en la que se inyecta gas  $N_2$ , a una presión en la que sea óptimo el intercambio electrónico de los iones con los átomos de nitrógeno (*stripper*). De esta manera los iones que llegaron negativos pasan a ser positivos y vuelven a ser acelerados de nuevo, hacia el otro extremo del tubo acelerador.

La energía a la que serán acelerados los iones dependerá por tanto del estado de carga seleccionado a la salida del *stripper*,  $q$ , y vendrá dado por (2.1), donde  $V$  es el potencial aplicado en el tubo de aceleración. La probabilidad de obtener cada estado de carga de cada ion dependerá del tipo de ion, de su energía y de la presión del gas en el *stripper*, y vendrá descrita por una distribución de estados de carga, como la que se muestra en la Figura 2.5.

$$(2.1) \quad E(\text{MeV}) = (q + 1) \cdot V(\text{MV})$$

Las distribuciones de estados de carga en equilibrio se pueden calcular usando fórmulas fenomenológicas, y se verifica que se favorecen estados de carga mayores cuanto mayor es la energía con la que el ion llega al *stripper*. En líneas

generales, los estados de carga más favorecidos se encuentran entre +2 y +5, sin embargo se obtienen rutinariamente estados de carga de hasta +8 y +9, con la consiguiente pérdida en población, pero ganancia en energía. Por ejemplo, en el caso de iones Si (ion bastante prolífico) se pasa de corrientes de más de 100 nA para iones  $\text{Si}^{4+}$  a 20-30 MeV a corrientes del orden de 10 nA para iones  $\text{Si}^{8+}$  a 45 MeV.

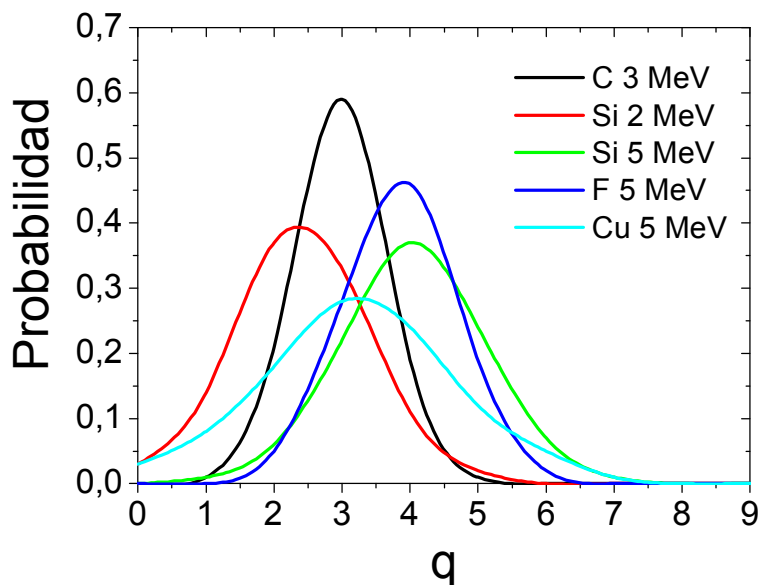


Figura 2.5: Distribución de probabilidad normalizada de estados de carga para los iones y energías (con la que los iones llegan al *stripper*) señalados en la figura.

Una vez que el haz abandona el tubo de aceleración es focalizado de nuevo por cuadrupolos electrostáticos y, finalmente, otro imán lo conduce hacia la línea experimental correspondiente seleccionando, a su vez, la carga del ion deseada.

### 2.1.1.3 Línea multifunción.

En el CMAM existen actualmente instaladas ocho líneas experimentales [4]. La usada a lo largo de este trabajo ha sido la línea que denominaremos multifunción [5], ya que se emplea tanto para el procesado de las muestras como para la caracterización de las mismas mediante espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada (*RBS-c*). Además, esta línea permite realizar medidas de la emisión de rayos X inducidas por protones (*Proton induced X-ray emission, PIXE*) y rayos gamma. Describiremos a continuación sus características principales.

El haz que va hacia la línea sale a  $30^\circ$  del último imán selector de carga, y se conduce a través de dos rendijas, que controlan su tamaño, hasta una cámara de vacío. La presión en la cámara se mantiene en torno a  $10^{-6}$  mbar usando para ello una bomba turbomolecular, asistida por una bomba rotatoria.

La cámara consta de una variedad de detectores con los que es posible llevar a cabo diferentes experimentos, así como de un goniómetro de tres ejes, de la casa Panmure Instruments [6], que permite giros de rango  $360^\circ$  alrededor de los ejes X (ángulo *phi*) e Y (ángulo *theta*), y de  $60^\circ$  alrededor del eje Z (*tilt*), con una resolución de al menos  $0.01^\circ$  (Ver Figura 2.6). Además el goniómetro está montado sobre un traslacional vertical (*lift*), que permite hacer movimientos de hasta 22 mm con 0.1 mm de precisión. El giro alrededor del eje X combinado con la traslación en vertical

permite seleccionar cualquier punto del portamuestras para que el haz incida en él. Y los giros en torno a los ejes Y y Z permiten elegir el ángulo que forma el haz con la normal al portamuestras.

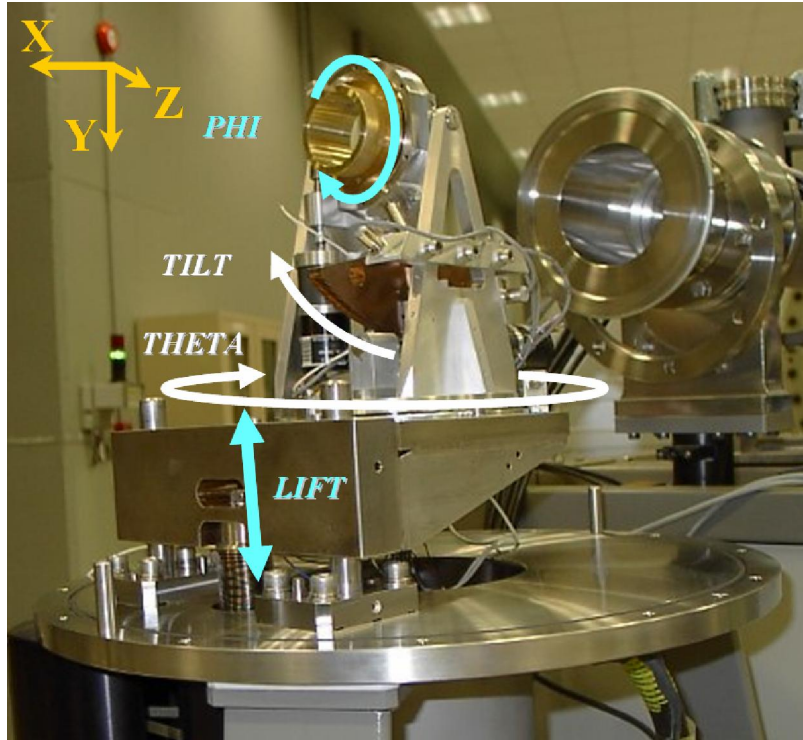


Figura 2.6: Fotografía del goniómetro sin la cámara de presión, donde se han dibujado los diferentes movimientos posibles del mismo.

Las muestras que han de ser irradiadas se montan en el portamuestras (ver Figura 2.7), que posteriormente se encaja en el goniómetro.



Figura 2.7: Fotografía del portamuestras con cristales de  $\text{LiNbO}_3$  fijados a su superficie, para ser irradiados. Se indican las dimensiones de una de las muestras.

### 2.1.2 Condiciones de irradiación.

Todas las muestras presentadas en este trabajo fueron procesadas usando el acelerador instalado en el CMAM y, en concreto, la línea multifunción descrita en el apartado 2.1.1.3.

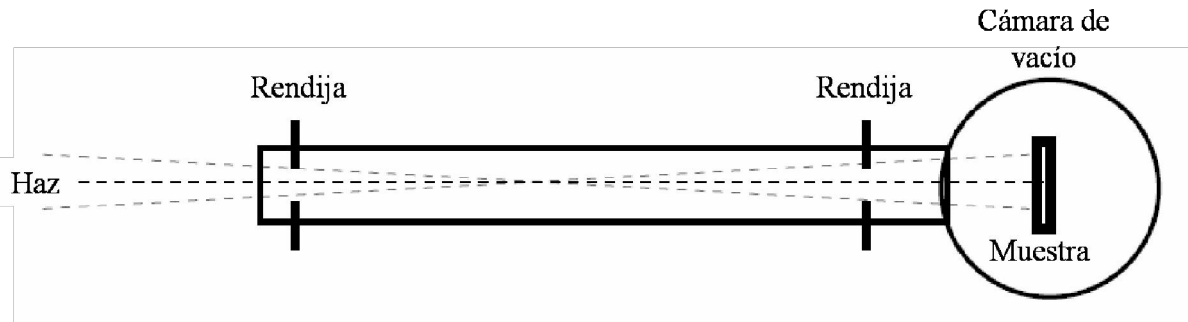


Figura 2.8: Esquema de la desfocalización y consiguiente expansión del haz en la muestra.

El procedimiento seguido fue el de desfocalizar el haz (ver Figura 2.8), y filtrarlo con las dos rendijas, para incidir en la muestra cubriendo una superficie de, aproximadamente,  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ , de manera uniforme. La homogeneidad del haz es verificada midiendo la luminiscencia originada por el mismo en una muestra de  $\text{SiO}_2$ . Se usó para ello una cámara CCD-color de alta sensibilidad y con un amplio rango dinámico (12 bits), de la casa Kappa, modelo DX20N. En la Figura 2.9 se muestra un ejemplo de las imágenes tomadas para ajustar in situ los parámetros del acelerador, obteniéndose una homogeneidad mejor del 10%.

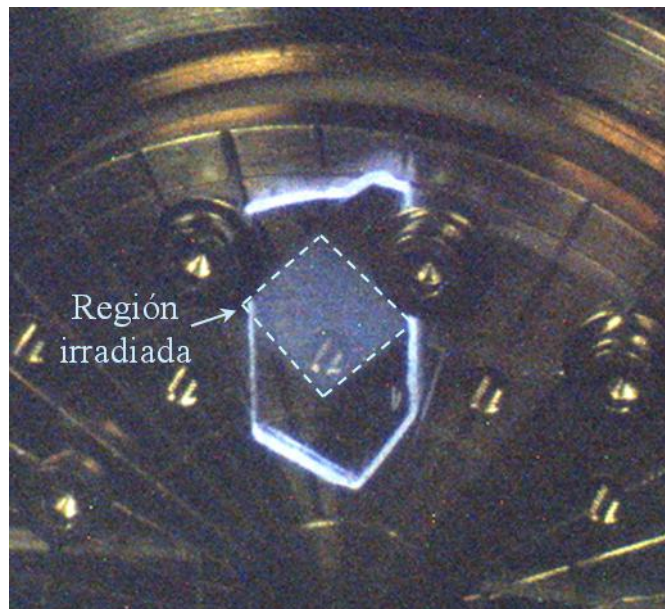


Figura 2.9: Fotografía de la luminiscencia inducida por el haz de iones en la muestra de  $\text{SiO}_2$  usada para la homogeneización del mismo. Se señala la región irradiada de la muestra.

A lo largo del presente trabajo se usaron cristales de  $\text{LiNbO}_3$ , de la composición congruente, obtenidos de obleas comerciales (de las marcas Casix y Photox) de 1mm de espesor y 7.62 cm (3 pulgadas) de diámetro. No se encontró diferencia alguna entre las muestras de una y otra casa comercial, con lo que, en lo sucesivo, no se especificará la procedencia. Se utilizaron cristales de cortes X, Y y Z, nomenclatura que indica el eje de la estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  perpendicular



a la superficie de la oblea. Éstas fueron previamente cortadas un disco de filo de diamante a los tamaños pertinentes, según los experimentos de caracterización que les fueran a ser practicados, pero siempre en rectángulos de lado entre 0.6-2 cm. Posteriormente las muestras se montan en el portamuestras mostrado en la Figura 2.7, y éste, a su vez, en el goniómetro.

Las irradiaciones se realizan en la cámara de vacío, a temperatura ambiente. Para evitar efectos de canalizado de los iones, durante las irradiaciones, se gira el goniómetro unos 8° en torno a los ejes Z e Y.

Las muestras encaminadas a la medida de pérdidas de propagación han de tener una longitud suficiente como para permitir el guiado de la luz en una distancia bastante mayor que los 6 mm cubiertos por el haz. Por ello, para su fabricación, se usó el movimiento de traslación del goniómetro, programándose un recorrido de pasos de 0.1 mm, calculándose la fluencia de irradiación necesaria en cada paso para sumar la fluencia total deseada. De esta manera se procesaron muestras de hasta 4 cm de largo.

La determinación del número de iones que inciden en la muestra se realiza a través de la corriente inducida en la misma por el haz. Se mide la corriente y se integra la carga medida usando un medidor de corriente e integrador de la casa HVE [2], conectado al portamuestras. Siendo éste de un material conductor (acero inoxidable), idealmente, toda la carga que llega a la muestra es conducida hasta el integrador, con lo que, conociendo el estado de carga del ion en cuestión, se obtiene el número total de iones que llega a la muestra. Este comportamiento, en la realidad, se desvía del ideal por diversas razones. Por ejemplo, la emisión de electrones secundarios provenientes de la muestra modifica la medida de la carga. Para evitar este fenómeno se aplica al portamuestras una diferencia de potencial de +140 V. Otra posibilidad es que el haz de iones venga acompañado por un halo de electrones de baja energía. Para impedir que estos electrones incidan en el portamuestras y distorsionen la medida de carga se dispone de un electrodo anular (*bias ring*) a la entrada de la cámara de vacío, polarizado a -60 V. Por otro lado, cuando la muestra no es buena conductora puede cargarse para, posteriormente, producir una descarga rápida, que el medidor de corriente no sea capaz de detectar. Para evitar ello en la manera de lo posible, se mantiene la densidad corriente en torno a valores no superiores 100 nA/cm<sup>2</sup>. Además, el hecho de no usar valores de corriente demasiado altos evita posibles daños de la muestra, así como que se falsee la medida de *RBS-c* por “*pile up*” (ver apartado 2.2.1). Otro punto importante es impedir que parte del haz incida fuera de la superficie del portamuestras, puesto que esta fracción de iones no sería medido, subestimándose así la fluencia.

### 2.1.3 Tratamientos térmicos.

Los recocidos practicados a algunas de las muestras se realizaron, en aire, en un horno de la casa Carbolite con un controlador tipo Eurotherm 2416, obteniéndose un control mejor que 1 °C.

## 2.2 Técnicas de caracterización.

A continuación se describirán brevemente las técnicas usadas para caracterizar las muestras que estudia el presente trabajo, encaminadas a obtener información de la modificación introducida por los iones en el material.

### 2.2.1 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada (*RBS-c*).

La espectroscopía de retrodispersión Rutherford (*RBS*) es una técnica ampliamente usada que proporciona información sobre la composición del material en profundidad. Permite así conocer, en función de la misma, la estequiometría del material, la distribución de impurezas, etc. La variante especial, que se lleva a cabo en configuración canalizada proporciona además información del grado de orden-desorden existente en la estructura atómica del material a estudiar. Esta modalidad será la usada a lo largo de este trabajo como técnica de caracterización.

#### 2.2.1.1 *Fundamentos de la técnica.*

La técnica de *RBS* consiste en irradiar la muestra con iones, normalmente ligeros (H, He), con energías típicamente del orden de  $E_0 \sim 1$  MeV, y medir la fracción de todos ellos que resulta retrodispersada al sufrir una colisión con los átomos del blanco, así como la energía  $E_1$  que conservan a la salida del material. El esquema del experimento viene ilustrado en la Figura 2.10.

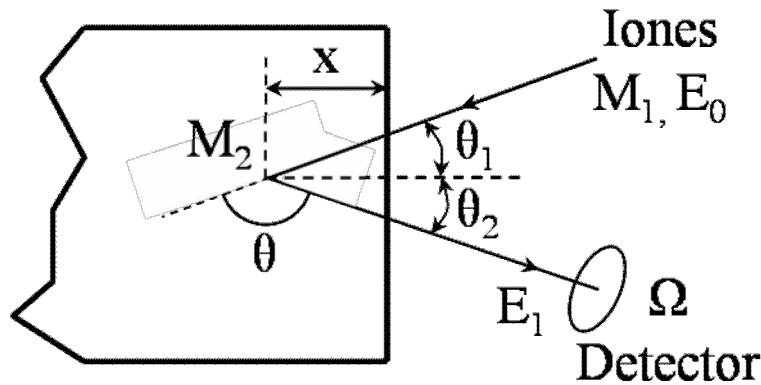


Figura 2.10: Esquema de la geometría del experimento de espectroscopía de retrodispersión Rutherford.

La energía  $E_1$  será función de la masa del átomo de la muestra con el que haya colisionado, así como de la profundidad a la que se haya producido la misma. La dependencia de la masa viene descrita por el llamado factor cinemático (2.2) que se obtiene de la aplicación de la conservación de la energía y el momento en una colisión elástica de dos cuerpos aislados.

$$(2.2) \quad K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \cdot \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cdot \text{cos} \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

$M_1$  y  $M_2$  son las masas del ion incidente y del blanco, respectivamente y  $\theta$  es el ángulo de dispersión, tal y como se observa en la Figura 2.10. Dados todos esos parámetros conocemos la energía de los iones retrodispersados en la superficie:  $E = K \cdot E_0$  siendo,  $E_0$  la energía de los iones incidentes.

Representando el número de iones medido para cada valor de la energía  $E_1$  obtenemos un espectro del tipo representado en la Figura 2.11, donde se muestra uno correspondiente a una medida de *RBS* llevada a cabo sobre una muestra de  $\text{LiNbO}_3$  cristalino. En el espectro vemos que el número de iones (cuentas) está representado frente al número de canal del detector, el cual tiene una dependencia lineal con la energía  $E_1$ . Observamos que en el espectro aparecen escalones

correspondientes a cada elemento presente en el material. Cuanto mayor es la masa del átomo con el que colisionan los iones incidentes, mayor será la energía de éstos a la salida, con lo que mayor será el valor del canal en el que aparecerá el escalón correspondiente en el espectro. Así, en el espectro del  $\text{LiNbO}_3$  representado en la Figura 2.11, el escalón del Nb aparece en el canal 750 aproximadamente. Desplazándonos en el espectro hacia valores de canal menores, al escalón del Nb se le superpone el del O primero y, a continuación, el del Li. Pasado el escalón del Li, a valores menores de canal, el espectro presenta una forma diferente a la del escalón plano debido a que en esta región de energías, la sección eficaz de dispersión presenta una complicada dependencia de la energía del ion incidente.

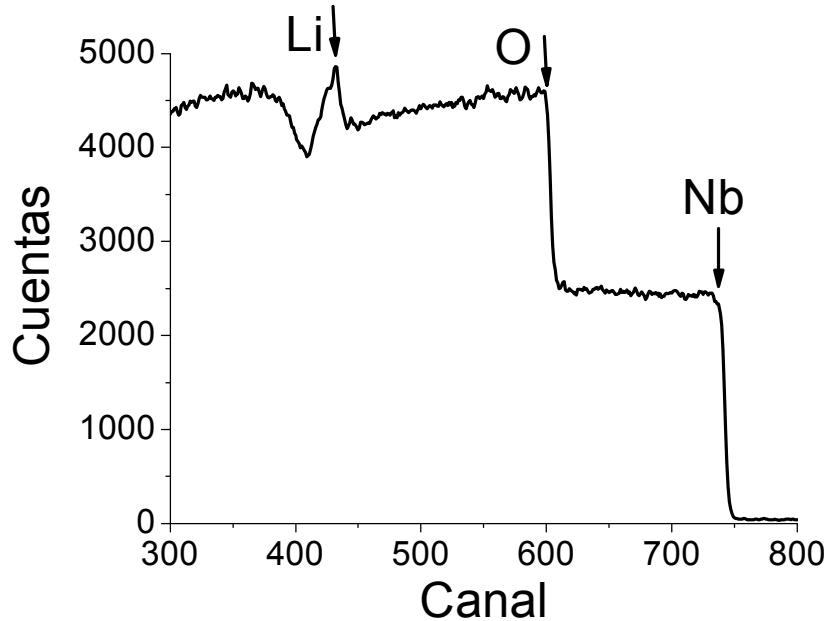


Figura 2.11: Espectro de RBS de un cristal  $\text{LiNbO}_3$  corte Z, medido usando iones H con 3 MeV.

Por otro lado, el hecho de que aparezcan escalones (y no picos como se obtendrían con una lámina infinitesimalmente delgada) está provocado por la pérdida de energía de los iones incidentes conforme penetran en el material, debida al frenado electrónico. Cuanto mayor es la profundidad,  $x$ , a la que se produce la colisión que provoca la retrodispersión del ion, menor será la energía,  $E_1$ , que tendrá éste a su llegada al detector. Para llevar a cabo la correspondencia entre la energía de la partícula retrodispersada y la profundidad en la muestra a la que ha tenido lugar la dispersión hemos de tener en cuenta que ésta última depende de la pérdida en energía que haya sufrido el ion al atravesar la muestra, del factor cinemático (2.2) y de la orientación de la normal a la muestra respecto al haz incidente y a la dirección del detector. La diferencia en energías entre una partícula dispersada en la superficie y otra dispersada a una profundidad  $x$ , medida perpendicularmente a la superficie de la muestra, viene dada por:

$$(2.3) \quad \Delta E = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{salida}} \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \cdot x$$

$K$  está definido en (2.2),  $(dE/dx)$  es el poder de frenado de los iones en el camino de entrada y de salida de la muestra, y  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  están descritos en la Figura

2.10. De (2.3) podemos deducir los parámetros que rigen la resolución en profundidad alcanzable en la medida. La diferencia en profundidad mínima resuelta,  $\delta x$ , está relacionada con la diferencia en energía mínima detectable,  $\delta E$ , a través de (2.4).

$$(2.4) \quad \delta x = \frac{\delta E}{\left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{salida}} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]}$$

De (2.4) concluimos que podremos mejorar la resolución en profundidad del experimento aumentando el poder de frenado de los iones prueba, por ejemplo, aumentando el número atómico,  $Z$ , del ion usado, o mejorando la resolución en energía en la que influyen la resolución del detector, la dispersión en energías del haz incidente y las fluctuaciones estadísticas (*straggling*).

Como se comentaba previamente, las medidas de *RBS* que aparecen a lo largo de este trabajo se realizaron en configuración canalizada. El canalizado se refiere a la conducción de un haz de iones en los espacios entre las hileras o planos de átomos (canales) en una estructura cristalina, resultado de las colisiones coulombianas de ángulo pequeño entre los iones incidentes y los átomos que bordean el canal. Debido a ello, los iones canalizados no se acercan a las hileras de átomos de los bordes más allá de la distancia de apantallamiento, y la probabilidad de ser dispersados hacia atrás disminuye respecto a la de iones no canalizados. Como consecuencia, el espectro tomado incidiendo en una dirección alineada con algún eje o plano cristalino sufre una reducción en el número de cuentas, respecto al espectro tomado incidiendo en una dirección aleatoria (espectro *random*), tal y como observamos en la Figura 2.12. De la misma manera, cualquier perturbación en la red cristalina producirá un aumento del rendimiento (*yield*) del espectro, esto nos permitirá detectar a qué profundidad y en qué grado la estructura de nuestro material se desvía de la del cristal.

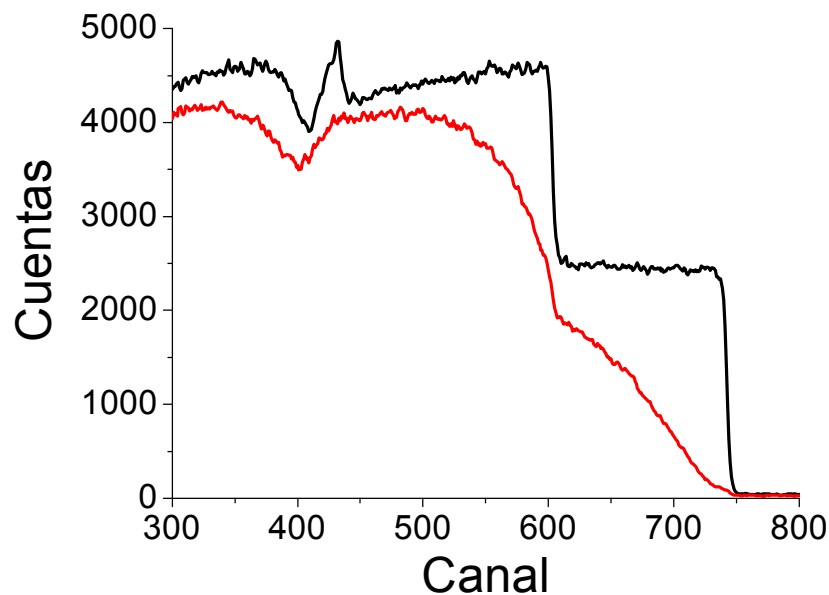


Figura 2.12: Espectros de *RBS* del  $\text{LiNbO}_3$  virgen, corte Z, medidos, usando iones H con 3 MeV, en configuración aleatoria (línea negra) y canalizada (línea roja).

### 2.2.1.2 Descripción de los experimentos RBS-c y posterior análisis.

Las medidas de RBS-c presentadas en este trabajo fueron todas realizadas en el Centro de Microanálisis de Materiales, usando el acelerador y la línea descritos en el apartado 2.1.1. El detector usado para medir los iones retrodispersados se encuentra situado a un ángulo de  $170^\circ$  respecto de la dirección de incidencia de los iones. Es un detector de tipo diodo de silicio con barrera implantada, con una resolución típica de 15 keV. Estos detectores, también conocidos como detectores de estado sólido, funcionan produciendo pulsos de carga proporcionales a la energía de la partícula incidente.

Como se comentaba en el apartado 2.1.2, mientras se adquieren los espectros RBS-c, es conveniente mantener los valores de la corriente del orden de algunos nA, ya que corrientes demasiado altas pueden provocar que se falsee la medida por ser el tiempo muerto del detector demasiado alto o por producirse el efecto de solapamiento (*pile-up*), que se ocasiona cuando dos iones llegan simultáneamente al detector y éste los mide como un solo ion con energía igual a la suma de la de ambos.

Posteriormente, este pulso pasa por un preamplificador, que transforma el pulso de carga en un pulso de voltaje, y por un amplificador de señal, que lo transforma en gaussiano y lo amplifica hasta el rango de los voltios. Finalmente la señal pasa a un conversor analógico-digital, el cual mide la altura de cada pulso y envía el resultado digitalizado a un analizador multicanal, donde se van contando los pulsos que llegan de cada amplitud, es decir, los correspondientes a cada energía, y se van asignando y sumando en cada canal. La correspondencia unívoca y lineal que comentábamos antes existe entre canal y energía se halla, conocido el factor cinemático (2.2), a partir del valor del canal en el que se detectan los iones retrodispersados en la superficie. En la Figura 2.11 aparecen señalados los canales correspondientes a los iones que han colisionado con los núcleos Nb y O en la superficie de la muestra.

Una vez establecida la correspondencia canal-energía, es necesario hacer lo propio con la correspondencia canal-profundidad. Este punto se llevó a cabo usando el programa SIMNRA [7], con el que se simularon los espectros de muestras de  $\text{LiNbO}_3$  de diferentes espesores, hallándose así la correlación<sup>7</sup>. De esta manera los espectros se pueden representar como un histograma que da el número de partículas medidas para cada energía, o para cada profundidad.

Para llevar a cabo la técnica de RBS-c es necesario determinar la orientación alineada con los canales del  $\text{LiNbO}_3$ . Para ello se realizó un barrido en los ángulos *theta* y *tilt* (ver Figura 2.6) en forma de cuadrado de  $2^\circ$  de lado y centrado en el punto  $(\theta, \text{tilt}) = (0,0)$ , tomando un espectro en cada uno de los puntos que recorren los lados del cuadrado, dando pasos de  $0.1^\circ$ . A continuación se suma el número de cuentas obtenido, para cada espectro tomado, en los canales correspondientes al borde del escalón de la señal del Nb (ver Figura 2.11), zona donde el rendimiento del espectro decrece en mayor medida en el caso de los espectros tomados en configuración alineada con algún canal del cristal (ver Figura 2.12). Representando el resultado obtenido (ver Figura 2.13 y Figura 2.14), nos

---

<sup>7</sup> La determinación de la correspondencia canal-profundidad es delicada pues, según el procedimiento descrito, se está suponiendo que los espectros han sido adquiridos en configuración aleatoria. Sin embargo, tal y como veremos a continuación, los espectros de todas las muestras a lo largo del presente trabajo se midieron en configuración canalizada, lo que hace que, en los casos en los que el cristal conserva parte de su orden en la capa superficial, el poder de frenado sea menor. Por ello ha de considerarse como una medida indicativa de la profundidad pero no exacta.

permite hallar los puntos ( $theta, tilt$ ) donde se produce la disminución en el número de cuentas y que se corresponderán con alguno de los planos cristalográficos del  $LiNbO_3$ .

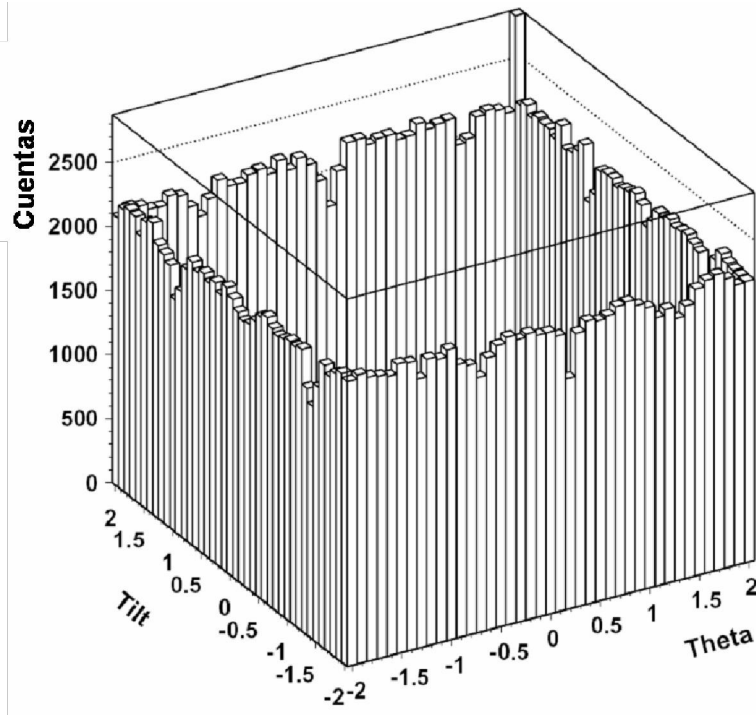


Figura 2.13: Representación del número de cuentas obtenido en los canales correspondientes a la señal del Nb para los espectros tomados en las orientaciones marcadas por los valores de  $theta$  y  $tilt$ , para un cristal virgen de  $LiNbO_3$  de corte z.

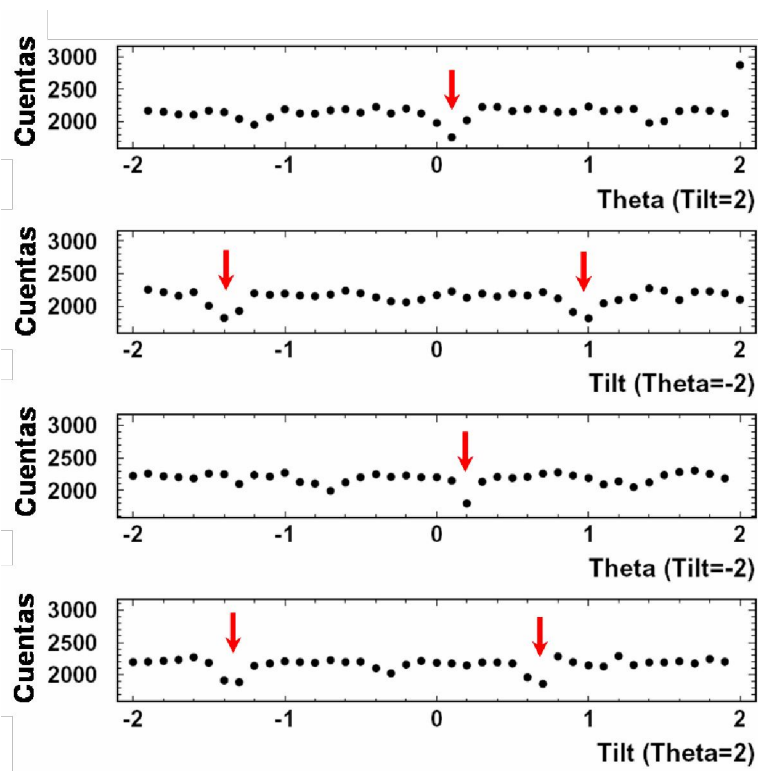


Figura 2.14: Desglose de cada uno de los lados de la representación mostrada en la Figura 2.13, donde se han señalado con flechas los puntos ( $theta, tilt$ ) en los que se produce la disminución en el número de cuentas del espectro.

Realizando la intersección entre dos o tres planos obtenidos obtenemos el punto correspondiente a la orientación alineada con el canal del  $\text{LiNbO}_3$ , tal y como observamos en la Figura 2.15. Finalmente, en aras de una mayor precisión en la determinación del canal, se realiza un barrido adicional en aspa alrededor del punto hallado, para encontrar los valores exactos de *thetha* y *tilt* que hacen mínimo el rendimiento del espectro en configuración canalizada.

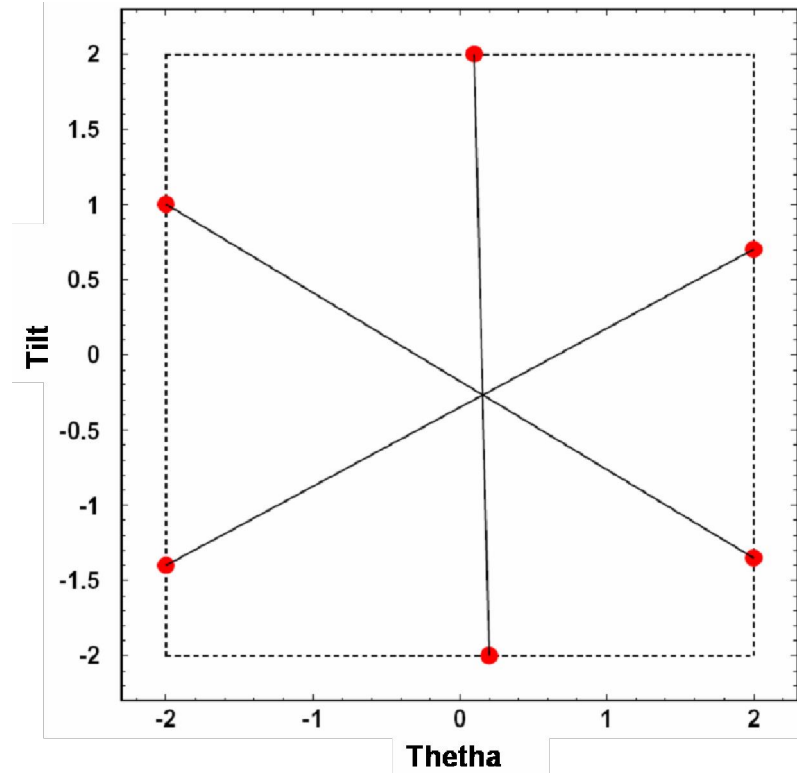


Figura 2.15: Representación de los puntos  $(\theta, \text{tilt})$ , previamente señalados en la Figura 2.14 y la determinación de la orientación alineada con el canal del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  de corte Z.

En el caso de los espectros en configuración aleatoria (*random*) se adquirieron realizando un barrido centrado en el punto  $(\theta, \text{tilt}) = (0,0)$ , de radio  $1^\circ$  y dando 20 pasos, en cada uno de los cuales se mide un espectro, sumándose todos ellos finalmente, para obtener una medida independiente de la orientación de la muestra. En las primeras medidas que se llevaron a cabo se tomaron los espectros en configuración aleatoria fijando el ángulo  $\text{tilt} = -9^\circ$  y haciendo un barrido en  $\theta \in (-10, -5)$ , o incluso en un punto fijo  $(\theta, \text{tilt}) = (-7, -9)$ . En ambos casos nos encontramos claramente fuera de orientaciones canalizadas, sin embargo no es una medida estrictamente independiente de la orientación de la muestra, lo que puede ocasionar un error en la medida, pero no mayor del 10%.

Para llevar a cabo la determinación del desorden inducido en los cristales por la irradiación, se realiza la adquisición de un espectro en la configuración alineada y otro en la configuración aleatoria en una muestra virgen, que serán utilizados como referencia. Así mismo se toma un espectro en la configuración canalizada de la muestra a analizar, y se compara con los dos espectros anteriores. El daño de la muestra en superficie se puede obtener de manera directa y fiable de la medida descrita. Sin embargo, cuando se desee hacer un análisis en profundidad será necesario realizar una serie de hipótesis, puesto que la obtención del daño ya no es directa. Veremos a continuación de qué manera se lleva a cabo dicho estudio.

El análisis de la medida se realiza razonando de la siguiente manera: a cada profundidad dentro del cristal se puede considerar que el haz está formado por una componente descanalizada,  $\chi_R$ , y otra canalizada,  $(1-\chi_R)$ , tal y como se esquematiza en la Figura 2.16.

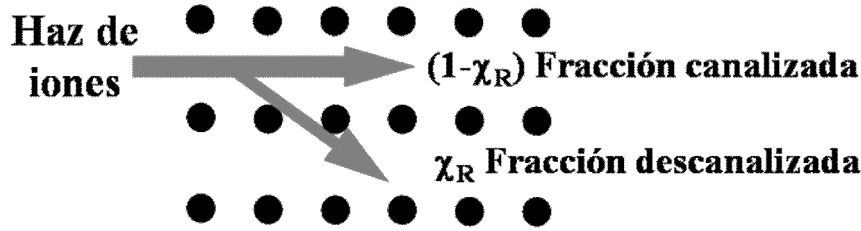


Figura 2.16: Esquema de la fracción canalizada  $(1-\chi_R)$  y descanalizada  $\chi_R$  del haz de iones en el cristal.

Los iones canalizados no pueden ser dispersados por los átomos de la red cristalina, sino sólo por los defectos que bloqueen el canal. La interacción con estos defectos se traduce en un incremento de la componente no canalizada, la cual, puede ser dispersada por todos los átomos del cristal. Por todo ello, la contribución al aumento del rendimiento del espectro de la muestra dañada respecto del virgen vendrá dada por:

$$(2.5) \quad \chi_D(z) = \chi_R(z) + [1 - \chi_R(z)] \frac{fn_D(z)}{n}$$

donde:

- $\chi_D(z)$  es el rendimiento del espectro de un cristal dañado medido en configuración canalizada dividido por el rendimiento del correspondiente espectro en configuración aleatoria. Por lo tanto es una cantidad que se obtiene experimentalmente.

- $\chi_R(z)$  es la fracción del haz que está descanalizada a cada profundidad.

- $n_D(z)/n$  es la concentración de defectos normalizada a la concentración atómica total  $n$ .

- $f$  es el factor de dispersión del defecto que mide la contribución a la retrodispersión directa de cada defecto, y que depende de su geometría. Es decir,  $f$  da cuenta de cualquier diferencia entre el número de defectos y el número efectivo de centros de dispersión por defecto. Por ejemplo, para defectos que consisten en átomos aislados desplazados  $f$  toma el valor 1. Sin embargo, para pequeñas distorsiones de la red como dislocaciones, el valor de  $f$  puede estar cerca de 0, con lo que la presencia de dicha distorsión se detectará en el proceso de descanalizado del haz, más que por dispersión directa. En la práctica, la mayor parte de los análisis consideran uno de los casos límite ( $f=1$  ó  $f=0$ ).

Calculando  $\chi_R(z)$  podemos obtener  $n_D(z)$  de la ecuación (2.5).  $\chi_R(z)$  no se obtiene experimentalmente de manera directa. Realizando una serie de aproximaciones, detalladas en la referencia [8], llegamos a la siguiente expresión:

$$(2.6) \quad \chi_R(z) \approx \chi_V(z) + [1 - \chi_V(z)] \int_0^z \sigma_D n_D(z') dz'$$

donde:



-  $\chi_V(z)$  es el rendimiento del espectro de un cristal virgen medido en configuración canalizada dividido por el rendimiento del correspondiente espectro en configuración aleatoria. Es una cantidad que se obtiene experimentalmente.

-  $\sigma_D$  es el factor descanalizador que se asigna a cada tipo de defecto.

En términos generales podemos decir que el número de colisiones de los iones canalizados, que dan lugar a una retrodispersión, es una medida diferencial del desorden a esa profundidad, mientras que las colisiones de los iones descanalizados representan una medida integral del desorden desde la superficie hasta la profundidad considerada. El espectro resultante será, por ello, consecuencia de ambas contribuciones, con lo que no constituye una indicación directa de la cantidad de desorden a cada profundidad. Por tanto, será necesario un análisis iterativo de los datos, realizando una serie de aproximaciones, puesto que, en el caso de las muestras tratadas en este trabajo no se conocen el tipo de defectos presentes.

El modelo usado a lo largo de este trabajo para obtener información sobre el daño presente en las muestras a través de la medida de *RBS-c* es el descrito en la referencia [9]. Se basa en la hipótesis de que la integral de desorden es tan alta que la fuente principal del descanalizado de los iones la constituyen procesos de multidispersión (dispersión después de varias colisiones de ángulo pequeño), por lo que la fracción de haz descanalizado  $\chi_R(z)$  no depende de la cantidad de defectos a cada profundidad, sino de la totalidad de defectos desde la superficie hasta dicha profundidad que el haz ha tenido que atravesar,  $N_d(z)$ :

$$(2.7) \quad N_d(z) = \int_0^z n_d(z') dz'$$

Hay varias maneras de aproximar la dependencia funcional de  $\chi_R(z)$  de las cuales la más simple es asumir una dependencia lineal de  $N_d(z)$ , quedando la ecuación (2.6) de la siguiente manera:

$$(2.8) \quad \chi_R(z) = \chi_V(z) + \beta \cdot N_d(z)$$

donde  $\beta(E, N_d)$  es un parámetro que se ajustará experimentalmente.

Comenzamos entonces desde la superficie ( $z = 0$ ), donde aún no hay desorden acumulado por los defectos, con lo que el valor de  $\chi_R(z=0) = \chi_V(z=0)$  es conocido. Sustituyéndolo en (2.5) obtenemos la cantidad de defectos en el intervalo superficial,  $n_d$ . A continuación se calcula la fracción descanalizada en la siguiente capa  $\chi_R(z = z_1)$  causada por esa cantidad de defectos  $n_d$ , usando (2.8). La cantidad obtenida es de nuevo introducida en (2.5) para calcular el número de defectos,  $n_d$ , correspondiente al intervalo alrededor de  $z = z_1$ . Se repite todo el proceso de manera iterativa hasta que la densidad de defectos caiga a cero una vez superada la región desordenada, a partir de cuya profundidad será  $\chi_R = \chi_D$ , tal y como se observa en la Figura 2.17.

Hay que notar que el modelo asume que los defectos originados por mecanismos electrónicos y nucleares dan lugar a idéntica respuesta en el espectro de *RBS-c*, y que calcula las profundidades haciendo la corrección oportuna en el poder de frenado teniendo en cuenta el grado de desorden de la muestra, con lo que la escala en profundidad es más fiable que la presentada en los espectros.

Este método, a pesar de las fuertes aproximaciones que requiere, representa la primera aproximación práctica al análisis de materiales como el  $\text{LiNbO}_3$ , y ha

sido el usado a lo largo del presente trabajo para obtener los perfiles de daño de los espectros *RBS-c* obtenidos.

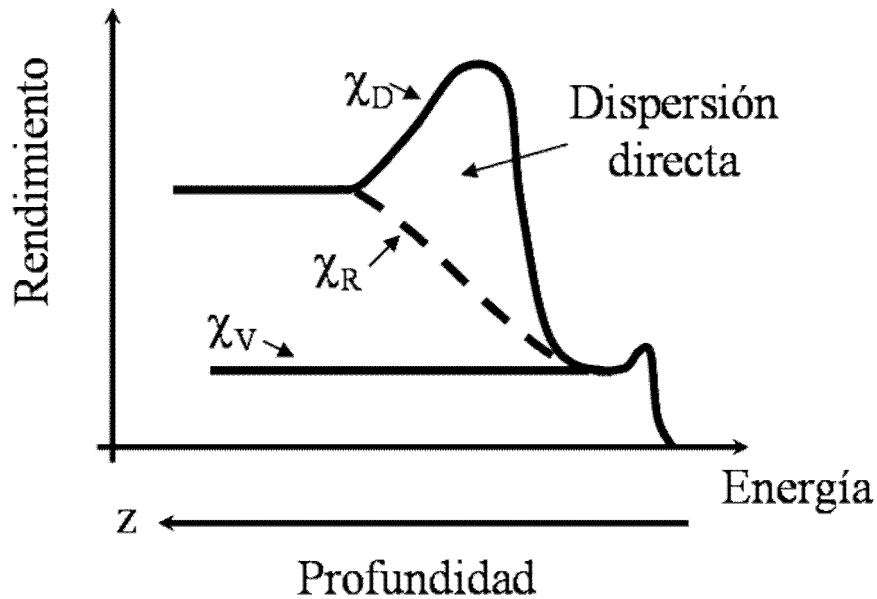


Figura 2.17: Esquema del cambio en el rendimiento del espectro de *RBS-c* con la profundidad al atravesar una capa desordenada que da lugar tanto a descanalizado como a dispersión directa de los iones de medida. La fracción  $\chi_D$ , rendimiento del espectro de la muestra dañada medido en configuración canalizada, es mayor que la fracción descanalizada  $\chi_R$  a las profundidades donde el cristal está desordenado.

## 2.2.2 Técnica de acoplo por prisma. Medida de modos oscuros.

La caracterización óptica de las guías de onda fabricadas a lo largo de este trabajo se llevó a cabo usando la técnica de acoplo por prisma para la medida de los índices efectivos de los modos (1.34) (en su versión modos oscuros por reflectancia). Estas medidas nos permiten determinar el perfil de índice de refracción de la guía de onda.

### 2.2.2.1 Determinación de los índices efectivos.

Como vimos en el apartado 1.5.1 sólo la luz acoplada a ciertos valores discretos de ángulos que cumplan la condición (1.31) será guiada por una guía de onda óptica. La medida de los índices efectivos se realizó acoplando la luz de una fuente láser He-Ne (Uniphase, mod 1125), de longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm, dentro de la guía usando un prisma rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), de índice de refracción,  $n_p$  ( $n_o = 2.5831$ ,  $n_e = 2.8650$ ), mayor al de la guía de onda,  $n_g$  [10,11]. El prisma se coloca sobre la guía, ejerciendo presión hasta que disminuye el espesor de la capa de aire entre éste y la guía, de manera que la onda evanescente que escapa del prisma penetre dentro de la guía de onda óptica.

Para que exista propagación de la luz dentro de la guía de onda el índice efectivo en el prisma debe ser igual al índice efectivo de un modo propagante. De esta condición y usando simples expresiones trigonométricas es fácil llegar a las expresiones (2.9) de las que se pueden extraer los índices efectivos en función del ángulo de acoplo medido experimentalmente,  $\phi_{exp} = \phi_1 + \phi_2$ , conocidos los ángulos del prisma  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  (ver Figura 2.18).

$$(2.9) \quad N_{ef} = n_p \cdot \text{sen} \left[ \alpha_1 - \arcsen \left( \frac{1}{n_p} \cdot \text{sen}(\alpha_1 - \phi_1) \right) \right]$$

$$N_{ef} = n_p \cdot \text{sen} \left[ \alpha_2 - \arcsen \left( \frac{1}{n_p} \cdot \text{sen}(\alpha_2 - \phi_2) \right) \right]$$

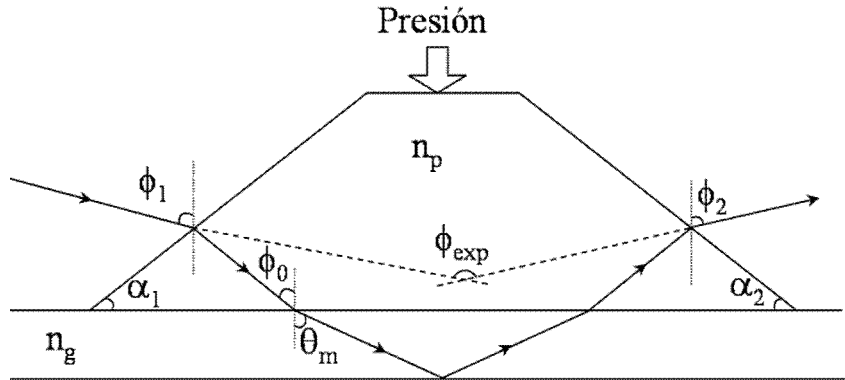


Figura 2.18: Esquema del acoplo con prisma.

Para llevar a cabo la medida del ángulo  $\phi_{exp}$ , en la técnica de modos oscuros, se focaliza en la base del prisma, en el punto donde se ha producido el contacto óptico, un haz previamente expandido, como podemos ver en la Figura 2.19. De esta manera se abarca un intervalo de ángulos de acoplo de manera simultánea. La luz reflejada en la base del prisma se recoge en una pantalla, tal y como se observa en la Figura 2.20, y en ella aparecen líneas oscuras, correspondientes a los ángulos para los que se verifica la condición (1.31) y para los que, por tanto, la luz es acoplada dentro de la guía de onda. La guía a la que se corresponde dicha imagen presenta un perfil de índices tipo escalón, como el que se muestra en el esquema de la derecha de la Figura 2.20. Por ello se observan también las resonancias resultantes de la interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la guía, y la reflejada en la intercara guía-sustrato. Trataremos más en detalle el concepto de las resonancias en el apartado 2.2.3, pero hacemos notar aquí la ventaja del método de medida de modos oscuros frente al de modos brillantes por proporcionar también el dato de las resonancias.

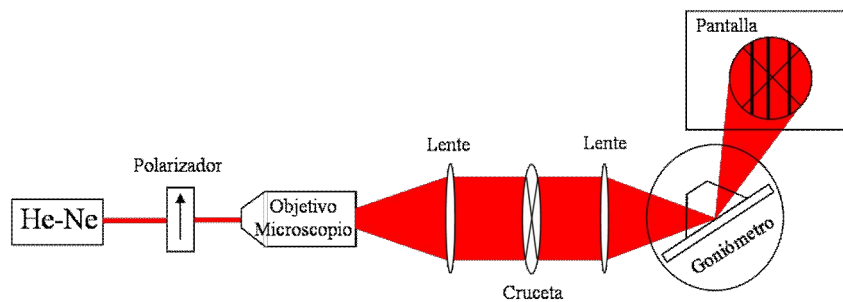


Figura 2.19: Esquema del montaje experimental usado para la medida de modos oscuros.

Mediante el uso de una cruceta como referencia, se miden los ángulos  $\phi_{exp}$  correspondientes a cada modo de la guía de onda. Dicha medida se lleva a cabo con

un goniómetro con resolución hasta la milésima de grado y con un error absoluto de  $0.01^\circ$  en la medida del ángulo. Teniendo en cuenta este y otros posibles errores, como los presentes en la medida de los ángulos del prisma, estimamos una precisión en la medida de  $N_{ef}$  de  $10^{-4}$ . Para minimizar errores sistemáticos todas las medidas de este trabajo se han hecho con el mismo prisma.

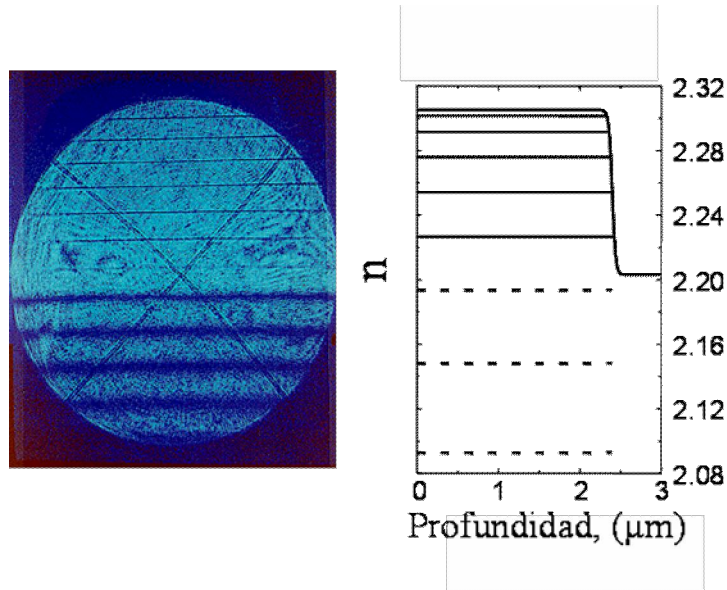


Figura 2.20: A la izquierda se representa una fotografía del haz de luz ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) reflejado en la superficie de una guía de onda fabricada por intercambio protónico, con perfil escalón, donde se observan las finas líneas negras correspondientes a los modos acoplados dentro de la guía (parte superior de la imagen), y las gruesas líneas negras correspondientes a las resonancias resultantes del patrón de interferencias (ver apartado 2.2.3) (parte inferior de la imagen). A la derecha se muestra un esquema del perfil de índice de refracción típico ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) que genera modos y resonancias como los de la imagen de la izquierda.

#### 2.2.2.2 Determinación del perfil de índice de refracción.

Una vez conocidos los índices efectivos de la guía, existe una horquilla de perfiles de índice de refracción matemáticamente compatibles con un mismo conjunto de valores para el índice efectivo. Normalmente la mayor holgura se presenta en la superficie. Se tiene, por tanto, que asumir una cierta aproximación para obtener los perfiles de índice. No obstante, considerando únicamente los perfiles físicamente posibles, la incertidumbre es inferior a un 20%, aproximadamente, de la diferencia entre los índices efectivos de los dos primeros modos ( $m = 0, 1$ ) [12].

Existen indicios que nos dan alguna pista sobre qué tipo de perfil se presenta en cada caso. Conociendo el mecanismo de fabricación de la guía de onda, se puede predecir la forma aproximada del perfil, si éste será abrupto o suave. Además, representando los valores de los índices de refracción efectivos al cuadrado frente a  $(m+1)^2$  (ver Figura 2.21) obtendremos una recta en el caso de los perfiles tipo escalón, y se irá desviando de la linealidad conforme el perfil se vaya suavizando. Guiándonos por estas indicaciones podremos usar la aproximación más adecuada en cada caso. Veremos a continuación las dos aproximaciones consideradas a lo largo de este trabajo, y una discusión sobre la conveniencia de usar una u otra.

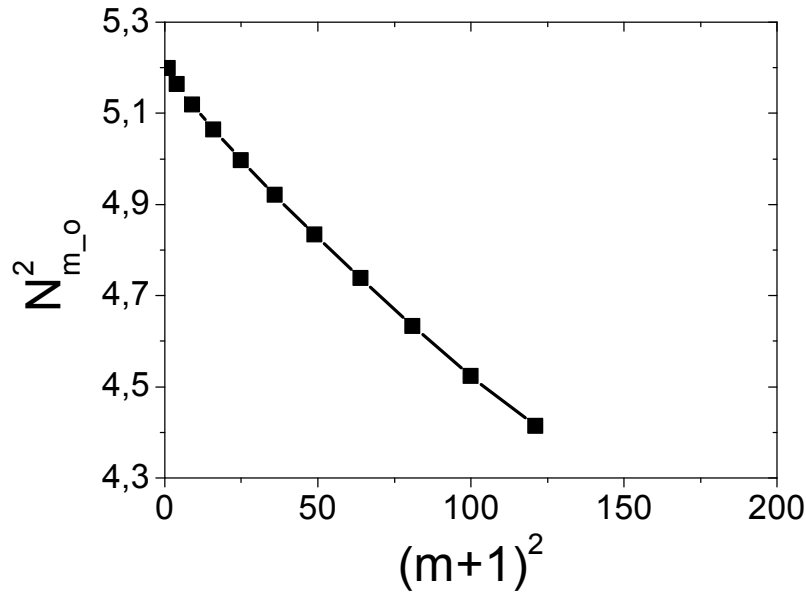


Figura 2.21: Índices de refracción efectivos al cuadrado frente a  $(m+1)^2$ , para una guía de onda fabricada irradiando  $\text{LiNbO}_3$  con iones F a 22 MeV y una fluencia de  $2 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

#### 2.2.2.2.1 Aproximación del perfil escalón.

Cuando se pronostique que los perfiles de índice de refracción de la guía de onda tengan un perfil tipo escalón, la manera de hallarlos a partir de la medida de los índices efectivos es la siguiente. Partimos de lo explicado en el apartado 1.5.1, y, en concreto de la condición de resonancia transversal (1.31), donde, usando la definición de índice efectivo (1.34) resulta:

$$(2.10) \quad k \cdot h \cdot \sqrt{n_g^2 - N_m^2} + \phi_r(\theta_m) + \phi_r(\theta_m) = m \cdot \pi$$

Resolviendo numéricamente esta ecuación se halla el índice de refracción de la guía de onda extrapolando el valor de la función  $N_m^2 = f((m+1)^2)$  al valor  $m = -1$ , y, para cada valor de índice efectivo se obtiene un valor del espesor de la guía. Examinando la dispersión de los valores de espesores obtenidos es una manera de evaluar lo adecuado de haber escogido este ajuste para obtener el perfil de índices de refracción.

#### 2.2.2.2.2 Aproximación IWKB.

Tal y como se comentó en el apartado 1.5.1.2, la ecuación de ondas de la guía planar para modos TE (1.38) es formalmente idéntica a la ecuación de Schrödinger, con lo que podremos aplicar los métodos matemáticos desarrollados para resolver esta ecuación, como es el caso de la aproximación *WKB* (*Wentzel, Kramers, Brillouin*) [13,14]. Existe un método, denominado *WKB* inverso (*IWKB*) [15], que permite obtener el perfil de índice de refracción a través de los índices efectivos, que se basa en esta aproximación, y que es aplicable a perfiles graduales  $n_g = n_g(x)$  que cumplan la condición de que la variación del índice de refracción sea pequeña en distancias comparables a la longitud de onda.

El método utiliza la siguiente expresión:

$$(2.11) \quad k \int_0^{x(m)} \sqrt{n_g^2(x) - N^2(m)} dx = m\pi + \phi_r + \phi_s$$

donde  $N(m)$  es el índice efectivo del modo  $m$ , y  $x(m)$  su punto de retorno, es decir:

$$(2.12) \quad n(x(m)) = N(m)$$

El cambio de fase en la intercara guía-sustrato es  $\pi/4$  para todos los modos [13], y en la intercara guía-aire es:

$$(2.13) \quad \phi_a = \arctg \left[ r_a \left( \frac{N^2(m) - 1}{n_0^2 - N^2(m)} \right)^{1/2} \right]$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción en la superficie y  $r_a$  es igual a 1 para modos TE y  $(n_0/n_{aire})^2$  para modos TM.

El método [15] consiste en construir una función continua de índice efectivo  $N(m)$ , ajustando, mediante la técnica de mínimos cuadrados, un polinomio a los valores medidos de índice efectivo. Hallando el valor de  $N(-0.75)$  de esta función, obtenemos el índice en la superficie, donde  $m_0 = -0.75$  se obtiene de hacer  $x(m_0) = 0$  en (2.11). A partir de aquí, la integral (2.11) se convierte en una suma discreta a intervalos elegidos arbitrariamente, y se van hallando de forma iterativa los puntos de retorno de los valores de  $N(m)$  que marcan los intervalos, puntos que nos proporcionan, de manera discreta, el perfil de índice  $n_g(x)$ .

La ventaja de este método es que el perfil hallado puede ser tan suave como queramos, modificando el número de intervalos escogido. Así mismo, se han estudiado los diferentes perfiles que se pueden obtener con este método, modificando la función  $N(m)$ , y se ha comprobado que están todos dentro de la horquilla antes mencionada.

### 2.2.2.2.3 Comparación de la aproximación del perfil escalón e IWKB.

El método que supone un perfil escalón puede resultar un poco drástico, máxime cuando no es predecible con total seguridad la forma exacta del perfil de índices de refracción de la guía de onda a todas las profundidades. Por ejemplo, en la Figura 2.21 se muestran los índices efectivos de una guía fabricada al irradiar  $\text{LiNbO}_3$  con iones F a 22 MeV y una fluencia de  $2 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Estas guías, que serán descritas en el capítulo 4, son las que presentan un perfil más abrupto de todas las estudiadas a lo largo del trabajo. Si nos fijamos en la Figura 2.21,  $N_m^2$  frente al  $(m+1)^2$  presenta una dependencia aproximadamente lineal, como corresponde a un perfil escalón. Sin embargo, prestando más atención a los índices menores, observamos que en esa región, que da cuenta de la parte alta del perfil de índice de refracción, la dependencia no es tan rectilínea, debido a que el perfil se curva en el codo de bajada de índice.

En la figura Figura 2.22 se muestran los perfiles obtenidos, a partir de un mismo conjunto de valores de índice de refracción efectivo, a través de ambas aproximaciones. Comprobamos que la diferencia en la medida del espesor de una guía de onda no es mayor de 0.3  $\mu\text{m}$ , y en el índice de la superficie la variación es del orden de 0.001.

El hecho de que gran parte de las guías de onda que han sido estudiadas en este trabajo presenten perfiles suaves nos ha empujado a la elección de la aproximación WKB. Los posibles errores cometidos a la hora de calcular usando esta aproximación un perfil abrupto, son del orden de los comentados previamente, yendo además siempre en el mismo sentido (no son errores aleatorios). Dichos errores, en la fase preliminar de caracterización en la que se enmarca este trabajo, son asumibles, y, en cualquier caso, se consideran menores que los errores cometidos usando el método que supone el perfil escalón.

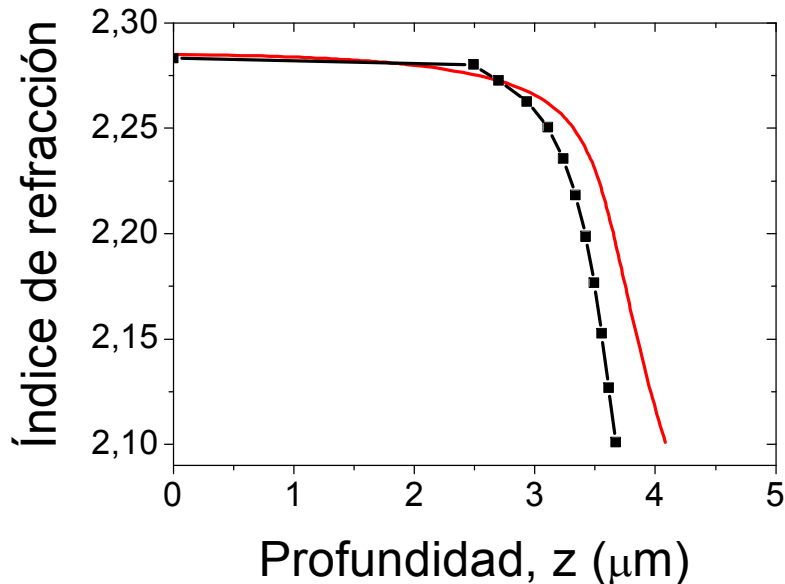


Figura 2.22: Perfil de índice de refracción de una guía de onda fabricada irradiando  $\text{LiNbO}_3$  con iones F a 22 MeV y una fluencia de  $2 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, obtenidos con la aproximación IWKB (línea roja) y con la aproximación de perfil escalón (línea negra) donde se señalan los valores de los índices efectivos medidos a la correspondiente profundidad calculada por el método descrito en el texto (cuadrados).

Por todo lo expuesto, se ha decidido usar la aproximación *IWKB* para realizar una reconstrucción inversa del perfil de índice de refracción de todas las guías de onda estudiadas a lo largo de este trabajo.

### 2.2.3 Técnica de acoplo por prisma. Medida de resonancias.

Se trata de una técnica [16] análoga a la anterior, aplicable al estudio de capas superficiales con un índice inferior al del sustrato, con el requisito de que el cambio de índice sea aproximadamente un escalón. El procedimiento a seguir es idéntico al de la medida de los índices efectivos descrito previamente, aunque la explicación del fenómeno es ligeramente diferente. En este caso la luz no se acopla dentro de la guía de ondas, puesto que ésta no existe. Lo que ocurre es que se produce una interferencia entre el haz reflejado en la superficie de la muestra, y el reflejado en la intercara que se para la capa de índice inferior de la capa cristalina, obteniéndose de nuevo franjas oscuras correspondientes a los puntos donde la interferencia es destructiva.

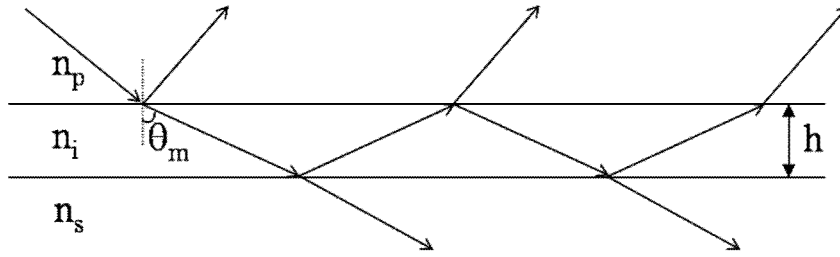


Figura 2.23: Esquema de la reflexión múltiple en la medida de resonancias,  $n_p$ ,  $n_i$ ,  $n_s$ , son los índices de refracción del prisma, de la capa de índice inferior y del sustrato cristalino respectivamente.

Para obtener los ángulos a los que aparecen los mínimos en reflexión debemos examinar la reflectividad [17]:

$$(2.14) \quad R = \left( \frac{E_r}{E_0} \right)^2 = \frac{I_r}{I_t} = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \delta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \delta}$$

donde la diferencia de camino óptico entre dos reflexiones consecutivas es:

$$(2.15) \quad \delta = 2 \cdot k_0 \cdot n_i \cdot h \cdot \cos \theta_m$$

De la ecuación (2.14) se puede obtener que la condición para tener un mínimo en reflexión es:

$$(2.16) \quad 2 \cdot k_0 \cdot n_i \cdot h \cdot \cos \theta_m = 2 \cdot (m+1) \cdot \pi \quad m = 0, 1, \dots$$

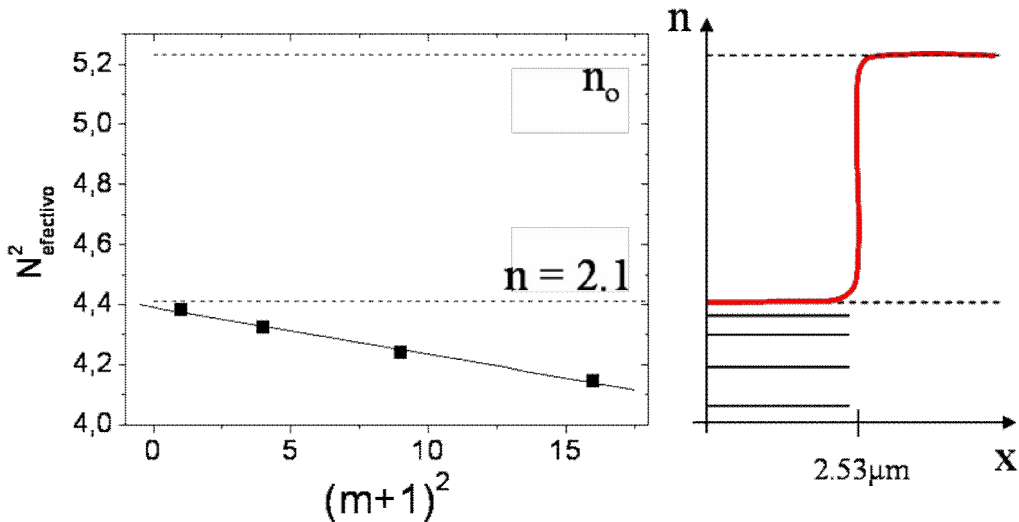


Figura 2.24: A la izquierda, índices efectivos al cuadrado de las resonancias medidas en una capa amorfa sobre un sustrato cristalino de  $\text{LiNbO}_3$ , frente a  $(m+1)^2$ . El índice de la capa amorfa resultante del ajuste fue  $n_i = 2.0955$ , y el espesor  $h = 2.53 \mu\text{m}$ . A la derecha se representa un esquema del perfil de índice de refracción de la capa desordenada de índice inferior creada en superficie que se infiere de la medida de las resonancias mostradas a la izquierda.

La condición (2.16) es totalmente análoga a la condición (1.31) de interferencia constructiva para que se produzca el guiado efectivo. Por ello la medida de las resonancias puede hacerse de forma totalmente análoga a la de los



modos oscuros, obteniéndose, de la medida de los ángulos a los que aparecen las franjas oscuras (ver Figura 2.20), los valores de índices efectivos correspondientes a cada resonancia. Sustituyendo (1.34) en (2.16) obtenemos:

$$(2.17) \quad N_{ef}^2 = n_i^2 - \left( \frac{\lambda_0}{2 \cdot h} \right)^2 (m+1)^2$$

Es inmediato ver de (2.17) que, representando  $N_{ef}^2$  frente a  $(m+1)^2$ , tal y como se muestra en la Figura 2.24, obtendremos de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta resultante, el índice de refracción de la capa de índice inferior,  $n_i$ , y el espesor de dicha capa,  $h$ , respectivamente.

El sistema experimental usado en la medida de las resonancias es idéntico al descrito en el apartado 2.2.2 usado para la medida de los modos oscuros.

### 2.2.4 Medida de pérdidas.

La técnica utilizada [18] ha sido la de evaluar el decaimiento exponencial de la luz dispersada fuera de la guía, asumiendo que la intensidad de la luz dispersada es proporcional a la de la luz guiada.

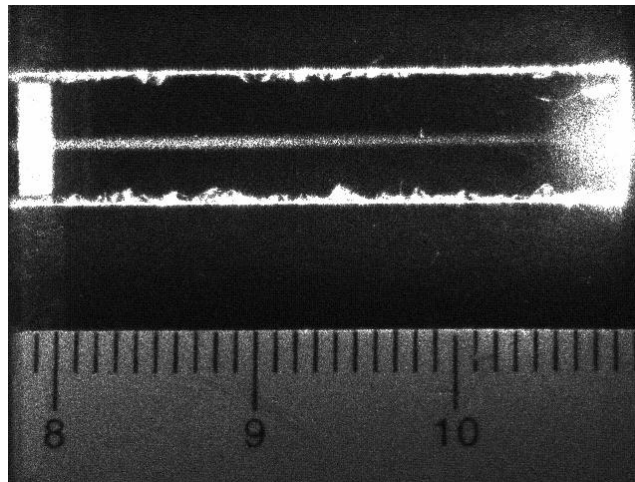


Figura 2.25: Imagen de la propagación para la medida de pérdidas de la guía de onda.

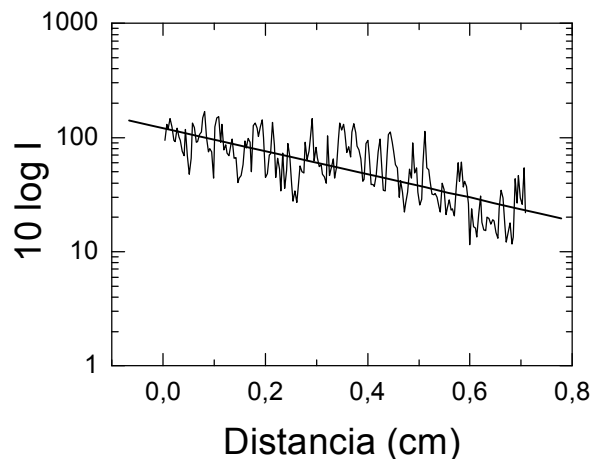


Figura 2.26: Representación del logaritmo de la intensidad de luz dispersada fuera de la guía de onda frente a la distancia recorrida por la misma.

Para ello se acopla un haz láser en la guía con la técnica del prisma, de idéntica manera y con el mismo dispositivo experimental que el comentado en el apartado 2.2.2, y se toma una imagen de la superficie de la guía por la que se propaga la luz. La cámara usada para ello fue una tipo CCD (*Charged Coupled Device*) de la marca Thorlabs, modelo DC111, con 8 bits de sensibilidad nominales. Previamente, se realizó un estudio de la linealidad en la medida de la intensidad que realizaba la cámara, y se concluyó que el rango dinámico efectivo de la misma es de 1 en 100. En la Figura 2.25 se observa una de estas imágenes, de la que extraemos la intensidad respecto a la distancia de propagación.

Representando la intensidad, en escala logarítmica, frente a la distancia, obtenemos el valor de las pérdidas de la pendiente de la recta, según se obtiene de la definición de decibelios por unidad de longitud (2.18), magnitud con la que se evalúan las pérdidas.

$$(2.18) \quad dB := -10 \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \Rightarrow \frac{dB}{cm} = 10 \cdot \alpha \cdot \log(e)$$

### **2.2.5 Microscopía óptica.**

La técnica de microscopía óptica ha sido utilizada para tomar imágenes, en reflexión, de las guías de onda por el canto. Dado que la reflectividad de la capa amorfa es diferente a la de la capa cristalina es fácil distinguir las en una imagen óptica, con lo que el análisis de estas imágenes nos ha permitido conocer el espesor de las capas amorfas fabricadas en las muestras de  $\text{LiNbO}_3$ . El microscopio utilizado es de la casa Nikon, modelo Eclipse ME 600 L.

### **2.2.6 Técnicas complementarias.**

Las siguientes técnicas de caracterización han sido aplicadas a algunas de las muestras, para completar la información proporcionada por las técnicas principales comentadas en los apartados anteriores.

#### ***2.2.6.1 Espectroscopía Raman.***

La espectroscopía Raman se basa, en el caso de sólidos cristalinos, como es el nuestro, en la dispersión inelástica de fotones por los fonones del material. El efecto Raman se trata de un fenómeno no resonante, que se produce cuando los fotones cambian su frecuencia al cederle o tomar energía de los modos vibracionales de la red cristalina (fonones).

La técnica consiste en iluminar la muestra con un haz intenso y altamente monocromático y medir las intensidades reflejadas a frecuencias por encima y por debajo de la incidente. En el caso de los cristales, las frecuencias a las que se producen esas transiciones están restringidas por existir una estructura periódica, con lo que en el espectro medido aparecerán picos a dichas frecuencias. Sin embargo, cuando se trate de un material desordenado existen fonones permitidos a más frecuencias, con lo que los picos se ensanchan, hasta incluso desaparecer en un fondo único, perdiendo intensidad.

En este trabajo, los experimentos de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo por el Dr. Fernando Agulló Rueda en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM (CSIC). Se usó un espectrómetro Raman tipo Renishaw Ramascope 2000, con una fuente láser de argón que proporciona luz con longitud de onda igual a 514.5 nm. La potencia del láser en la muestra se mantuvo por debajo de 5 mW

Las muestras se midieron por el canto, previamente pulido, tal y como se indica en el esquema de la Figura 4.11. De esta manera se tiene en superficie la capa cristalina y la capa amorfa creada previamente. En estas condiciones, la resolución espacial conseguida es del orden de  $1\ \mu\text{m}$ , limitada por la difracción de la luz.

### 2.2.6.2 Segundo armónico.

Tal y como se describe en el apartado 1.4.3.2, el  $\text{LiNbO}_3$  es un material que posee propiedades ópticas no lineales, útiles para diversas aplicaciones. Por ello, una parte importante de la caracterización de las guías de onda ópticas fabricadas en este material, consiste en verificar la conservación o no de estas propiedades después de la irradiación.

Como vimos en la ecuación (1.15) las propiedades ópticas de segundo orden vienen regidas por el tensor  $\chi^{(2)}_{ijk}$ , o por su expresión en manera contraída:  $d_{ij}$ . Variando las polarizaciones de la luz a la entrada y a la salida de la muestra, se pueden evaluar todas las componentes de dicho tensor, pero, por ser la componente mayor y dar lugar por ello a una respuesta de segundo orden más intensa, se ha medido la componente  $d_{33}$ .

La medida ha sido realizada por el Dr. Angel García Cabañes y la Dra. Olga Caballero Calero, pertenecientes al departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid. La técnica seguida ha sido la descrita en la referencia [19], que consiste, de manera resumida, en el siguiente procedimiento. Se ha empleado un láser Nd:YAG ( $\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$ ), marca Spectra Physics Quanta-Ray GRC-130, doblándole la frecuencia, de manera que se obtiene luz con longitud de onda  $\lambda = 532\ \text{nm}$ , que se focaliza en la superficie de la muestra, alcanzándose una intensidad de  $10^{12}\ \text{W/m}^2$ .

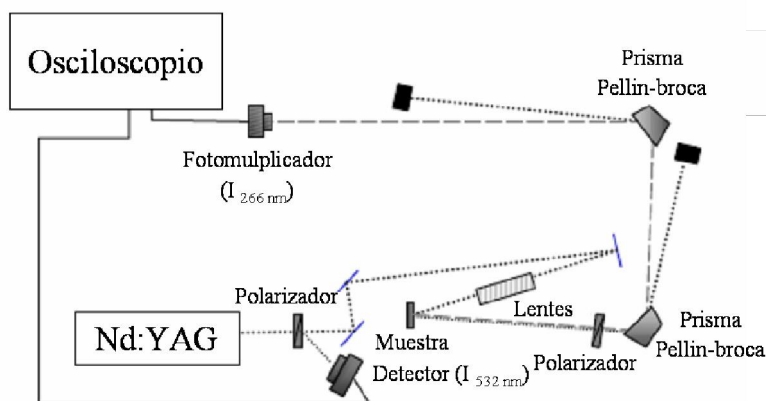


Figura 2.27: Esquema del montaje experimental para la medida de la intensidad de segundo armónico en configuración de reflexión [20].

La configuración elegida para realizar las medidas es la de reflexión, tal y como se muestra en la Figura 2.27. En el caso de las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  de corte Z debe ser ésta la configuración, para que el campo eléctrico tenga alguna componente en la dirección del eje óptico, condición necesaria para medir la componente  $d_{33}$ . El haz se hace incidir en la muestra formando un ángulo  $\alpha = 45^\circ$  con el eje óptico (o eje c), y con polarización paralela al plano de incidencia, según podemos ver en el esquema de la Figura 2.28, para el caso del corte Z. En el caso del corte X se usa una configuración similar.

De esta manera se genera un haz de segundo armónico, de longitud de onda  $\lambda = 266 \text{ nm}$ , que es medido en reflexión. Hay que notar que este valor de la longitud de onda está por debajo del umbral de absorción del  $\text{LiNbO}_3$  ( $\lambda \approx 320 \text{ nm}$ ), con lo que el haz de segundo armónico será fuertemente absorbido en el interior de la muestra (coeficiente de absorción =  $25 \mu\text{m}^{-1}$ ). Por ello podemos estar seguros de que la señal de segundo armónico que mediremos provendrá de la superficie de la muestra y hasta un espesor del orden de  $50 \text{ nm}$ . Es éste un punto importante, puesto que el sustrato virgen proporciona una respuesta no lineal mayor que la de la guía, con lo que hay que evitar mezclarlas en la medida realizada.

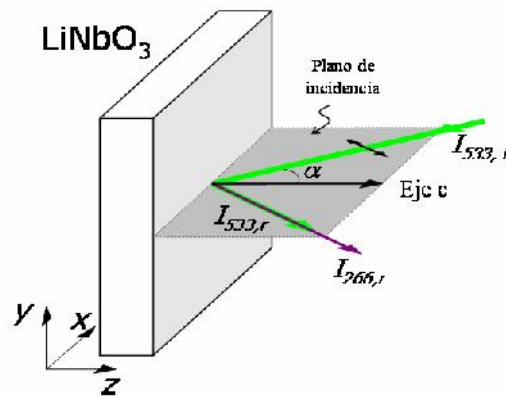


Figura 2.28: Esquema de la medida de la intensidad de segundo armónico.

La medida de la señal de segundo armónico se realiza, en primera instancia, en función de la intensidad incidente, para determinar el rango en el que la señal crece con el cuadrado de la intensidad. Dicho rango será el adecuado para llevar a cabo la medida de la componente  $d_{33}$  del tensor reducido.

### 2.2.6.3 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Esta es una técnica que basa su funcionamiento en el barrido de la muestra con una punta de tamaño nanométrico. Cuando la punta entra en contacto con la superficie de la muestra se deflecta debido a una serie de fuerzas que entran en juego. Estas son, dependiendo del caso concreto, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de contacto, de capilaridad, enlaces químicos, fuerzas electrostáticas, etc. El método más común para medir deformación de la punta es mediante el uso de un haz láser que, reflejado en la superficie de la misma, se mide con una matriz de fotodiodos, que recogen el movimiento de la punta. La muestra se coloca sobre un traslacional piezoeléctrico que trabaja en las tres direcciones del espacio, de manera que se barre el área deseada y se sube o baja la muestra manteniendo la fuerza de contacto constante. Este movimiento de subida y bajada es el que nos da la altura de cada punto de la muestra, además de evitar el dañado de la misma por la punta. Esta sería la modalidad de medida por contacto.

Otra modalidad de trabajo es la denominada de contacto intermitente (“*tapping*”) que consiste en que la punta vibra, no estando todo el tiempo en contacto con la muestra, sino de manera discontinua.

Las medidas de AFM presentadas en este trabajo han sido realizadas por el Dr. Luis Vázquez, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM (CSIC).

Se usó un equipo de la casa Digital Instruments, el modelo Nanoscope IIIa, capaz de operar en el modo de contacto y el de contacto intermitente. Lleva, así mismo, acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. Con este sistema se puede obtener resolución a escala molecular e incluso atómica.

## Referencias

- <sup>1</sup> D. J. W. Mous, A. Gottdang, R. G. Haitzma, G. García López, A. Climent-Font, F. Agulló-López, D. O. Boerma, *Proceedings CAARI* 2002.
- <sup>2</sup> High Voltage Engineering. URL: <http://www.highvolteng.com/>.
- <sup>3</sup> C. Pascual. *Experimental determination of stopping forces for ions in matter*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2004).
- <sup>4</sup> O. Enguita, et al., *Proceedings of SNEAP & HIAT 2005 Conference*.
- <sup>5</sup> A. Climent-Font, F. Pászti, G. García, M.T. Fernández-Jiménez, F. Agulló, *Nucl. Instrum. Methods B* **219-220** (2004) 400.
- <sup>6</sup> Panmure Instruments Ltd. URL: <http://www.panmurescientific.com/>.
- <sup>7</sup> SIMNRA. Matej Mayer. URL: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- <sup>8</sup> L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials analysis by ion channeling*. Academic Press, New York, 1982.
- <sup>9</sup> E. Albertazzi, M. Bianconi, G. Lulli, R. Nipoti, M. Cantiano, *Nucl. Instrum. Methods B* **118** (1996) 128.
- <sup>10</sup> P. K. Tien, R. Ulrich, R. J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **14** (1969) 291
- <sup>11</sup> P. K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* **60** (1970) 1325.
- <sup>12</sup> P. Hertel, H. P. Menzler. *Appl. Phys A* **44** (1987) 75.
- <sup>13</sup> J. P. Gordon, *The Bell System Technical Journal* (1966) 321.
- <sup>14</sup> A. Gedeon. *Opt. Comm.* **12** (1974) 329.
- <sup>15</sup> K. S. Chiang, *J. Light Techn. LT-3* (1985) 385
- <sup>16</sup> J. Olivares, M. A. Díaz-García, J. M. Cabrera. *Opt. Comm.* **92** (1992) 40.
- <sup>17</sup> M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Nueva York (1980).
- <sup>18</sup> Y. Okamura, S. Yoshinaka, S. Yamamoto, *Appl. Opt.* **22** (1983) 3892
- <sup>19</sup> J. Rams, J.M. Cabrera, *J. Mod. Optics* **47** (2000) 1659.
- <sup>20</sup> O. Caballero, A. García-Cabañes, J. Carnicero, M. Carrascosa, F. Agulló-López, J. Olivares, A. García-Navarro, G. García, *Trends in Optics and Photonics, TOPS* **99** (2005) 179.



## Capítulo 3: Modelos del daño electrónico en LiNbO<sub>3</sub> por irradiación iónica.

---

En este capítulo abordaremos la tarea de intentar entender y modelizar el daño producido por los iones en el LiNbO<sub>3</sub>. Para ello, expondremos, en primer lugar, algunos modelos desarrollados en el seno del grupo, para, a continuación, tratar de aplicarlo a los datos experimentales de que disponemos. Finalmente resumiremos las conclusiones obtenidas.

### 3.1 Interpretación teórica de los mecanismos de creación y acumulación del daño electrónico.

#### 3.1.1 Modelo teórico sobre la preamorfización y la acumulación del daño.

Este modelo ha sido desarrollado previamente en el seno del grupo por D. Fernando Agulló López, D. Gastón García y D. Jose Olivares Villegas, y está descrito en la referencia [1]. Se pretende explicar con él algunas características del daño realizado por los iones a través de las interacciones electrónicas que no están descritas en los modelos ya existentes, tratados en el apartado 1.3, como el carácter acumulativo del mismo, así como la variación del valor umbral del poder de frenado electrónico para producción de amorfización, con la fluencia, comportamiento puesto de manifiesto en diversos experimentos [2,3,4,5,6].

Se parte del modelo de pico térmico (*thermal spike*), descrito en el apartado 1.3.1, en la aproximación hecha por Szenes [7,8], que presenta la ventaja de que no hay que realizar una formulación detallada sobre la manera que los electrones ceden la energía a otros electrones y a la red. Sólo es necesario suponer que, del total de la energía depositada por el ion en el sistema electrónico,  $S_e$ , sólo se transfiere a la red parte de ella, lo que representaremos por  $\eta \cdot S_e$ , donde  $\eta$  es un parámetro independiente de  $S_e$  y menor que 1.

Suponemos una distribución gaussiana para la temperatura en el tiempo que llamaremos  $t = 0$ , cuando los electrones excitados tras el paso de ion han cedido su energía a los átomos de la red.

$$(3.1) \quad \Delta T(r, 0, S_e) = \frac{\eta \cdot S_e}{\rho \cdot C \cdot \pi \cdot a_0^2} e^{-r^2/a_0^2}$$

donde  $a_0$  es la anchura de la distribución Gaussiana inicial,  $\rho$  la densidad del cristal,  $C$  el calor específico y  $\Delta T = T - T_s$ , siendo  $T_s$  la temperatura del sustrato.

Se calcula entonces la evolución del perfil de temperaturas, asumiendo las hipótesis de que la transmisión de calor por radiación es despreciable, sólo considerando entonces la conducción en dirección perpendicular al recorrido del ion, y que los parámetros mecánicos y térmicos no dependen de la temperatura. A partir de ahí es fácil obtener la máxima temperatura alcanzada para cada  $r$  ((3.2) y (3.3)), y, recíprocamente, el radio para el que se llega a la temperatura de fusión del material ((3.4) y (3.5)).

$$(3.2) \quad \Delta T_{\max}(r, S_e) = \frac{\eta \cdot S_e}{\pi \cdot a_0^2 \cdot \rho \cdot C} e^{-r^2/a_0^2}, \quad 0 < r < a_0$$

$$(3.3) \quad \Delta T_{\max}(r, S_e) = \frac{\eta \cdot S_e}{\pi \cdot e \cdot \rho \cdot C} \frac{1}{r^2}, \quad r > a_0$$

$$(3.4) \quad R_a^2 = r^2(T_f) = a_0^2 \log \frac{S_e}{S_f}, \quad 0 \leq R_a^2 \leq a_0^2$$

$$(3.5) \quad R_a^2 = r^2(T_f) = \frac{a_0^2}{e} \frac{S_e}{S_f}, \quad R_a^2 \geq a_0^2$$

Debido al pequeño volumen en el que se deposita la energía, la tasa de enfriamiento puede alcanzar los  $10^{14}$  K/s, con lo que el material fusionado se enfría tan rápidamente que llega a solidificarse en  $10^{-11}$  s, y este hecho provoca, según el modelo, la amorfización del material. Se define entonces el radio de la traza como el de un cilindro, cuyo eje coincide con el camino del ion, y donde la temperatura máxima alcanzada por la red es igual o mayor a la temperatura de fusión del material. Por tanto, a partir del perfil de temperaturas es inmediata la obtención del radio de la traza, que coincidirá con el radio de amorfización,  $R_a$ , descrito según (3.4) y (3.5).

Hasta este punto llega el análisis del modelo propuesto por Szenes. La aportación del nuevo modelo consiste en considerar que, aunque no se alcance la temperatura de fusión del material, la radiación crea defectos que también han de tenerse en cuenta puesto que generan lo que llamaremos una región preamorfizada, y que al acumularse pueden llegar a desembocar en la amorfización del material, aún cuando nos encontramos por debajo del valor umbral de amorfización para el poder de frenado electrónico,  $S_u$ , que se define matemáticamente, como el valor que origina una traza de radio 0.

El modelo supone que la concentración de defectos intrínsecos generado por el ion, y responsable del daño estructural viene dado por una ley de Arrhenius:

$$(3.6) \quad c(T) = A \cdot e^{-\varepsilon / k \cdot T}$$

donde  $A$  es un factor relacionado con la entropía de formación del defecto, y  $\varepsilon$  la energía de formación del mismo. La dependencia Arrhenius de la concentración de defectos es bien conocida para procesos en equilibrio térmico. En nuestro caso estamos claramente fuera del equilibrio, pues los electrones ceden su energía a la red calentándola en un tiempo característico de  $10^{-12}$  s, tiempo insuficiente para que la red haya alcanzado el equilibrio térmico. Por ello, debemos tomar la expresión (3.6) como la probabilidad de que un átomo con una energía promedio de  $3/2 \cdot kT$  supere una cierta barrera de energía  $\varepsilon$ , para crear un defecto. No es fácil decidir el tipo de defectos inducidos térmicamente y responsables del desorden y de la eventual fusión del cristal, con lo que dejamos  $\varepsilon$  como un parámetro ajustable.

Una vez asumida la dependencia (3.6) hemos de establecer un valor umbral de concentración de defectos,  $c_a$ , por encima del cual se alcance la fase amorfa, que nos determinará el núcleo de la traza, y otra concentración umbral,  $c_{pa}$ , correspondiente a la generación de la región dañada o preamorfa, que marcará lo que denominaremos el halo de la traza, que rodeará al núcleo amorfo, según vemos en el esquema representado en la Figura 3.1. En muchos cristales, medidas experimentales [9] muestran que la concentración de defectos que provoca la fusión está en torno a  $10^{-3}$  (normalizada a la concentración atómica). Y para la región



preamorfa podemos suponer que tendrá una concentración de defectos que cumpla  $c_{pa}/c_a \geq 10^{-3}$ , donde  $c \sim 10^{-6}$  representa la concentración típica de defectos de fondo en cualquier material.

Teniendo en cuenta todas estas suposiciones, de (3.6) podemos obtener la temperatura crítica de formación del halo:

$$(3.7) \quad T_{pa} = \frac{T_f}{1 - \frac{K \cdot T_f}{\varepsilon} \log_e \frac{c_{pa}}{c_a}}$$

A partir de (3.7), y siguiendo el mismo procedimiento usado por Szenes en su método, se obtiene el radio del halo de las trazas,  $R_{pa}$ . En la Figura 3.1 se esquematiza procedimiento descrito para la obtención de los radios del núcleo,  $R_a$ , y del halo,  $R_{pa}$ , de la traza.

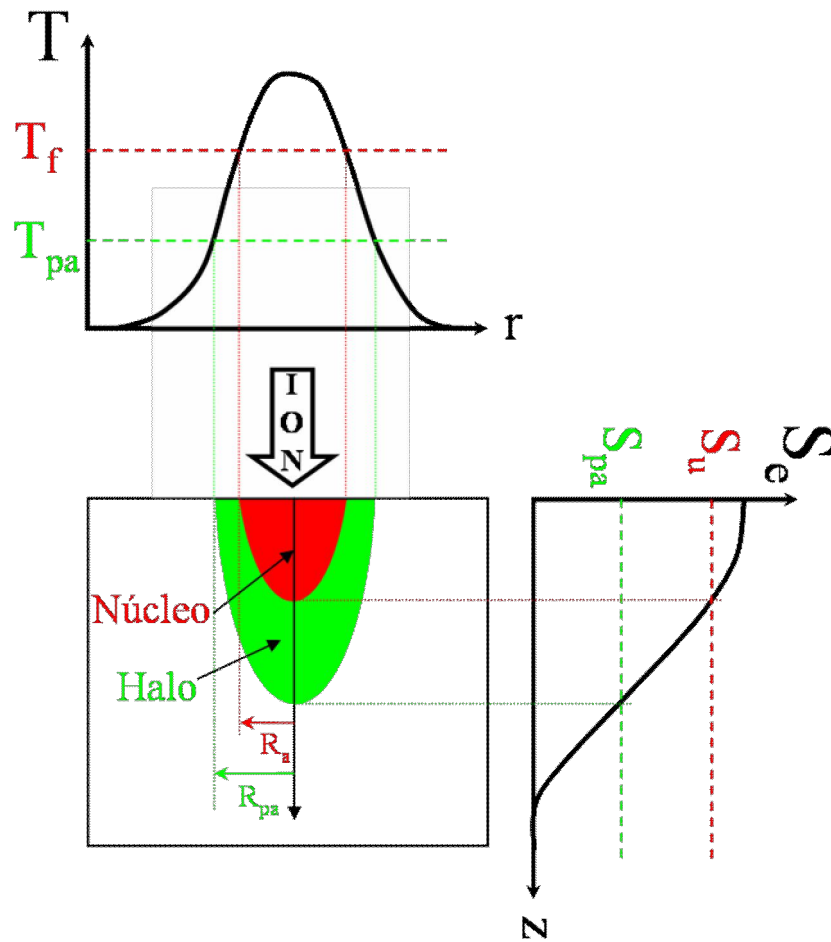


Figura 3.1: En la parte superior se muestra el esquema del perfil de temperaturas, alcanzadas por las red cristalina en la superficie de la muestra, tras el paso del ion, donde se marcan las temperaturas umbrales de fusión del cristal,  $T_f$ , y la temperatura,  $T_{pa}$ , por encima de la cual se preamorfiza el material. En la parte inferior se representa la sección de la muestra en profundidad esquematizándose el perfil de una traza señalando el núcleo y el halo, cuyos radios ( $R_a$  y  $R_{pa}$ ) se obtienen de las respectivas temperaturas umbrales, según lo explicado en el texto. A la derecha del perfil se muestra la correspondiente curva de poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación, donde se señalan los umbrales de amorfización,  $S_u$ , y preamorfización  $S_{pa}$ .

Además de la implementación del halo en la descripción teórica, el otro punto novedoso del presente modelo es el de explicar los resultados experimentales [2,3,6] en los que se pone de manifiesto que el umbral del poder de frenado electrónico por encima del cual se produce amorfización del material va disminuyendo con la fluencia, reflejo del carácter acumulativo del daño electrónico.

El modelo propone que la irradiación introduce un daño electrónico sustancial aún cuando nos encontremos por debajo del umbral de amorfización, creándose las regiones preamorfizadas, descritas anteriormente. Dichas regiones juegan un papel fundamental en las siguientes etapas del proceso de dañado. Es, lo que podemos denominar, “efecto memoria”, que es aceptado para el daño nuclear, pero no se ha tratado aún para el daño electrónico, a pesar de todas las evidencias experimentales. El modelo explica el carácter acumulativo del daño teniendo en cuenta también los defectos que crea la irradiación, por debajo del valor  $c_a$ , que serán sumados, modificándose así las condiciones de umbral para la subsiguiente irradiación. Es decir, el número de defectos necesario para alcanzar  $c_a$  habrá disminuido, y con ello el valor de  $S_e$  umbral para alcanzar la amorfización.

Después algunos pasos, detallados en la referencia [1] se llega a la siguiente expresión para el poder de frenado umbral efectivo, dependiente de la fluencia:

$$(3.8) \quad S_u(\phi, S_e) = \frac{S_f}{1 - \frac{k \cdot T_f}{\varepsilon} \log_e \left[ 1 - \frac{c_p(\phi, S_e)}{c_a} \right]} \left\{ 1 + \frac{T_s}{\Delta T_f} \frac{k \cdot T_f}{\varepsilon} \log_e \left[ 1 - \frac{c_p(\phi, S_e)}{c_a} \right] \right\}$$

donde  $c_p(\phi, S_e)$  es la cantidad parcial de defectos creada tras la irradiación a fluencia  $\phi$  con iones de poder de frenado electrónico  $S_e$ , y que resulta de la resolución de la siguiente integral:

$$(3.9) \quad c_p(\phi, S_e) = N \iint_A c[T_{\max}(r, S_e)] \frac{dx dy}{A}$$

donde  $x$  y  $y$  son coordenadas cartesianas en la superficie de la muestra,  $A$  es el área de la región irradiada,  $N$  el número total de partículas incidentes y  $c$  se obtiene sustituyendo (3.2) y (3.3) en (3.6). Hay que resaltar que al sustituir en (3.8) el resultado para  $c_p/c_a$ , obtenido de resolver (3.9) desaparece la dependencia del umbral en defectos escogido,  $c_a$ , con lo que los únicos parámetros libres del modelo son  $S_f$ ,  $a_0$  y  $\varepsilon$ .

Todo este análisis previo nos permite conocer el umbral de daño efectivo dependiente de la fluencia en la superficie de la muestra. Pero con el nuevo modelo nos proponemos también estudiar la propagación de la frontera entre las regiones amorfa y cristalina con la fluencia. En principio se trata simplemente de trasladar el estudio desde la superficie a diferentes profundidades de la muestra, a cada una correspondiéndoles un valor de  $S_e$  que obtendremos de la simulación realizada con SRIM [10]. Sin embargo hay una salvedad que complica el análisis, y es que conforme se va creando la capa amorfa el material que atraviesa el ion deja de ser el cristal conocido para transformarse en otro con otra densidad diferente, lo que modificará, por tanto, el poder de frenado electrónico de cada ion. Este punto se solucionará con la implementación de la simulación Monte Carlo que describiremos en el próximo apartado 3.1.2.

### 3.1.2 Simulación Monte Carlo.

Uno de los problemas del modelo descrito en el apartado 3.1.1 es que usa únicamente concentraciones de defectos promedio como función de la profundidad en la muestra, lo que implica que no tiene en cuenta las fluctuaciones estadísticas, especialmente importantes a fluencias bajas. Para solventar este y otros problemas del modelo, como el ya comentado de la variación de la densidad del material, y con ella la del poder de frenado electrónico conforme se va amorfizando el cristal, se desarrolló un programa tipo Monte Carlo [11], basado en las mismas fórmulas del modelo analítico previamente descrito en el apartado 3.1.1. Esta herramienta nos permite calcular ion a ion la cantidad de defectos creada y el grado de amorfización alcanzado para cada profundidad, con lo que podremos describir la cinética de la amorfización como función de la fluencia antes de alcanzar la completa amorfización del material, tal y como veremos en el apartado 3.2.

El algoritmo Monte Carlo se desarrolló de la siguiente manera: se crea una muestra dividida en capas paralelas a la superficie y dividida cada una de ellas en 100x100 celdas de 1 nm<sup>2</sup> de área cada una. El punto de impacto se elige generando aleatoriamente las coordenadas x e y, con lo que cada impacto equivaldrá a una fluencia de 10<sup>10</sup> at/cm<sup>2</sup>. Se suponen incidencia normal y propagación rectilínea a través de la muestra. A continuación, se le asigna a cada celda un valor de temperatura máxima usando las siguientes expresiones derivadas de (3.2) y (3.3).

$$(3.10) \quad T_{\max}(r, S_e) = T_s + \frac{S_e(T_f - T_s)}{S_f} e^{-r^2/a_0^2}, \quad 0 < r < a_0$$

$$(3.11) \quad T_{\max}(r, S_e) = T_s + \frac{S_e(T_f - T_s) \cdot a_0^2}{e \cdot S_f \cdot r^2}, \quad r > a_0$$

El valor de temperatura es trasladado a número de defectos usando la siguiente ecuación, derivada de (3.6).

$$(3.12) \quad \frac{c}{c_a} = e^{\left( \frac{T_f - T}{\frac{k \cdot T_f}{\varepsilon}} \right)}$$

Nótese que la concentración de defectos se toma siempre respecto del valor crítico de amorfización,  $c_a$ . El número de defectos asignado a cada celda a través de (3.12) generado por un impacto se va acumulando impacto tras impacto.

Todo este proceso se realiza para todas las capas en profundidad y se calcula, a partir del valor de la concentración de defectos, la fracción de área que ha sido amorfizada,  $f_a$ , evaluando el número de celdas respecto del total para el que se ha alcanzado el valor crítico de la concentración de defectos,  $c_a$ . A partir de este valor se reajustan las propiedades físicas que se ven afectadas por el paso de cristal a amorfo, como puede ser la densidad<sup>8</sup>, y, consecuentemente, el poder de frenado electrónico, magnitudes que serán actualizadas ion a ion, a cada profundidad.

---

<sup>8</sup> Suponemos un cambio de densidad del 15%, obtenido de un promedio basado en el cambio del índice de refracción.

La fracción de área amorfizada será el fruto de la simulación que compararemos con los resultados experimentales de las medidas de espectroscopía de retrodispersión Rutherford, tal y como veremos en el apartado 3.2.

### 3.1.3 Modelo teórico para describir la estructura de la región preamorfa.

Además del modelo teórico descrito previamente, en el seno del grupo se desarrolló [12] una aproximación teórica a las características del daño en los primeros estadios del proceso de amorfización, es decir, se trató de modelizar el cambio de la estructura de las regiones denominadas preamorfias, y su consecuencia sobre magnitudes medibles como puedan ser el índice de refracción o la intensidad del segundo armónico.

Hemos de ser conscientes de que la descripción teórica de la modificación de la estructura iónica y electrónica de un cristal con defectos es un problema complicado. En el caso particular de algunos óxidos, como los de tipo perovskita, se puede aprovechar, para realizar aproximaciones, la estabilidad y robustez natural de las unidades estructurales que forman la red cristalina, que son los octaedros formados por los átomos de oxígeno, conteniendo a los cationes de los metales de transición, el Nb y el Li en el caso que nos ocupa del cristal  $\text{LiNbO}_3$ . Se ha comprobado que las distorsiones cristalográficas en los óxidos tipo perovskita pueden describirse en términos de giros de los octaedros de oxígeno [13,14,15]. Se ha mostrado también, a través de experimentos de espectroscopía Mossbauer que los octaedros conservan esencialmente su forma a lo largo de la transformación de cristal a amorfo del material [16].

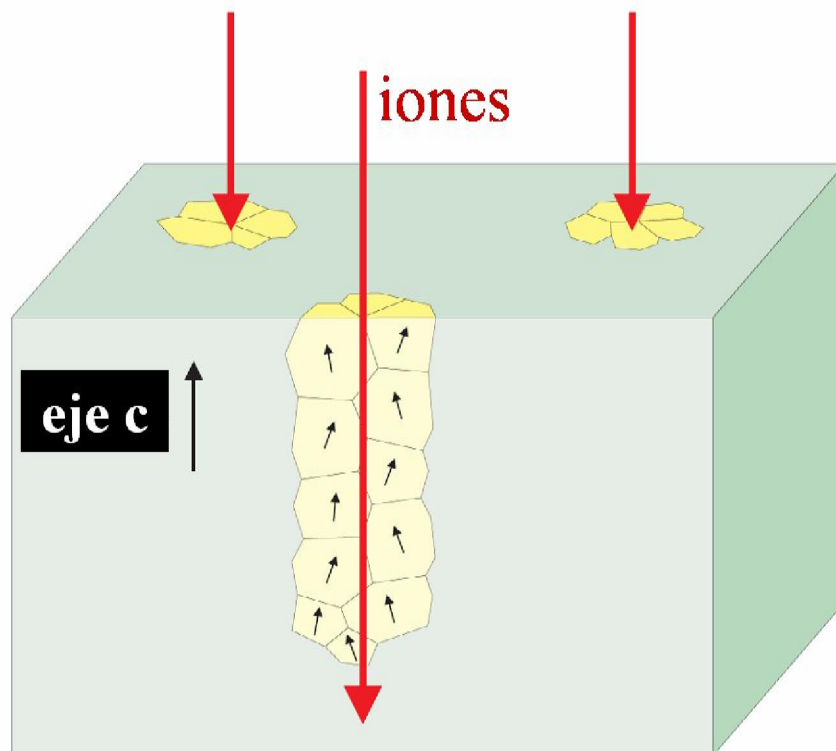


Figura 3.2: Esquema de la creación de regiones desordendadas (rotadas) tras el paso del ion por el material.

Partiendo de los supuestos expuestos, nos proponemos desarrollar un simple modelo estructural que describa las distorsiones de la red causadas por la irradiación y determinar, a partir de él, los cambios inducidos en el índice de refracción. De lo expuesto anteriormente, asumimos que durante el estadio inicial de la irradiación iónica, es decir, para fluencias bajas y concentraciones de defectos diluidas, las distorsiones de la red alrededor de los defectos generados se pueden describir como rotaciones locales y rígidas de ángulos que siguen una cierta distribución orientacional, y conservándose las simetrías del cristal, tal y como se representa en la Figura 3.2. Con todo ello, el tensor de índices se supone invariante, excepto por la rotación. Obviamente, las intercaras que separan las diferentes regiones rotadas contendrán defectos estructurales que inducirán cambios de volumen, pero no serán considerados en nuestro análisis.

Se aplica entonces, al tensor de permitividad eléctrica, la rotación alrededor de los tres ejes coordenados, tal y como se indica en el esquema de la Figura 3.3, donde los ejes Z y W (Z se convierte en W tras la rotación) coinciden con el eje c del cristal.

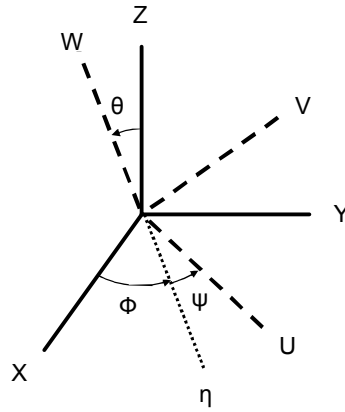


Figura 3.3: Ángulos de Euler que describen la rotación de los octaedros que forman la estructura cristalina del LiNbO<sub>3</sub> a partir de los ejes coordenados iniciales XYZ, hasta los ejes finales UVW.

El eje W constituye un eje de simetría del cristal, por lo que el giro de ángulo  $\psi$  deja invariante el tensor. Se aplicarán, por tanto, las rotaciones de ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , promediándose posteriormente respecto al ángulo  $\phi$ , tomando una función de distribución uniforme. De todas estas operaciones [12] resultan las siguientes expresiones para los índices de refracción del material:

$$(3.13) \quad n'_o = \frac{n_o}{\sqrt{1 + \frac{n_o^2 - n_e^2}{2 \cdot n_e^2} \cdot \text{sen}^2 \theta}}$$

$$(3.14) \quad n'_e = \frac{n_e}{\sqrt{1 - \frac{n_o^2 - n_e^2}{n_e^2} \cdot \text{sen}^2 \theta}}$$

donde  $n_{o/e}$  y  $n'_{o/e}$  son los índices de refracción antes y después de la rotación y  $\theta$  es el ángulo que forman los ejes c antes y después de la rotación. Teniendo en cuenta que  $(n_o/n_e)^3 \sim 1$ , las ecuaciones (3.13) y (3.14) pueden aproximarse por:

$$(3.15) \quad 2 \cdot (n'_o - n_o) \cong -(n'_e - n_e)$$

De (3.15) deducimos, como primer resultado, que el modelo predice que  $\Delta n_o < 0$  y  $\Delta n_e > 0$ , es decir, que en la zona preamorfa el índice de refracción ordinario disminuye y el extraordinario aumenta, lo que conduce a una disminución de la birrefringencia del cristal,  $n_o - n_e$ . Así mismo, se extrae de (3.15) que el valor de índice de refracción medio,  $\langle n \rangle = (n_e + 2 \cdot n_o) / 3$ , permanece aproximadamente constante.

La confrontación de este resultado con los experimentos no es trivial puesto que son escasas las medidas simultáneas de ambos índices de refracción. Existe en la literatura [17] información del efecto de la irradiación con iones ligeros (H y He) en el régimen de daño nuclear. Dichos resultados muestran que, en las etapas iniciales de la irradiación, se produce un incremento del índice de refracción extraordinario acompañado por el descenso del índice de refracción ordinario, comportamiento compatible con las predicciones del modelo expuesto.

Para completar el estudio del daño preamorfo usamos algunos de los resultados expuestos en el capítulo 4, para los que el poder de frenado en superficie está por debajo del umbral de amorfización ( $\sim 5$  keV/nm), y a fluencias de irradiación lo suficientemente bajas como para que la región defectuosa asociada a cada impacto no solape con otras y el modelo de rotación sea aplicable. Además, contamos con la ventaja, frente a otros resultados experimentales, de que ambos índices de refracción, tanto el ordinario como el extraordinario, pueden ser evaluados en la misma muestra, puesto que la irradiación genera una guía de onda óptica en superficie. Esto nos permitirá una comparación de nuestros resultados, con las predicciones del modelo, mucho más fiable.

Las irradiaciones escogidas para la confrontación son las detalladas en la Tabla 3.1.

Ion-Energía (MeV)	Fluencia (at/cm <sup>2</sup> )	S <sub>e</sub> (keV/nm)	$\Delta n_o$	$\Delta n_e$	$\langle n \rangle$	I <sub>2<math>\omega</math></sub>	$\theta_o$ (n <sub>e</sub> )	$\theta_o$ (I <sub>2<math>\omega</math></sub> )
F-22	$2 \cdot 10^{14}$	2.9	-0.0014	0.0054	2.2593	0.73	6.4	7.5
F-22	$4 \cdot 10^{14}$	2.9	-0.0025	0.0063	2.2589	0.59	7.0	10.9
F-22	$1 \cdot 10^{15}$	2.9	-0.0075	0.0069	2.2557	0.64	-	-
F-22	$3 \cdot 10^{15}$	2.9	-0.0073	0.0031	2.2546	0.45	-	-
F-20	$4 \cdot 10^{14}$	3.0	-0.0024	0.0045	2.2583	-	5.8	-
O-20	$6 \cdot 10^{14}$	2.4	-0.0032	0.0030	2.2573	-	4.6	-
O-20	$1 \cdot 10^{15}$	2.4	-0.0069	0.0070	2.2562	-	-	-
Mg-38.6	$3 \cdot 10^{12}$	4.1	-0.0009	0.0032	2.2589	-	4.8	-

Tabla 3.1: Datos experimentales de los cambios de los índices de refracción y de la intensidad de segundo armónico (normalizada al valor correspondiente al cristal virgen) para las muestras de LiNbO<sub>3</sub> irradiadas según los parámetros detallados. También se incluye el valor de los índices de refracción promedio  $\langle n \rangle$ , así como los valores de  $\theta_o$  (definida en (3.16)) derivados del modelo teórico tomando como referencia los valores experimentales de  $n_e$  o de I<sub>2 $\omega$</sub>  en cada caso.

En la Figura 3.4 representamos el valor de la variación del índice de refracción extraordinario, frente a la variación del índice de refracción ordinario,

con el signo cambiado, para las irradiaciones de baja fluencia. Se comprueba que la ley (3.15), predicha por el modelo, responde bastante bien del comportamiento de los resultados experimentales.

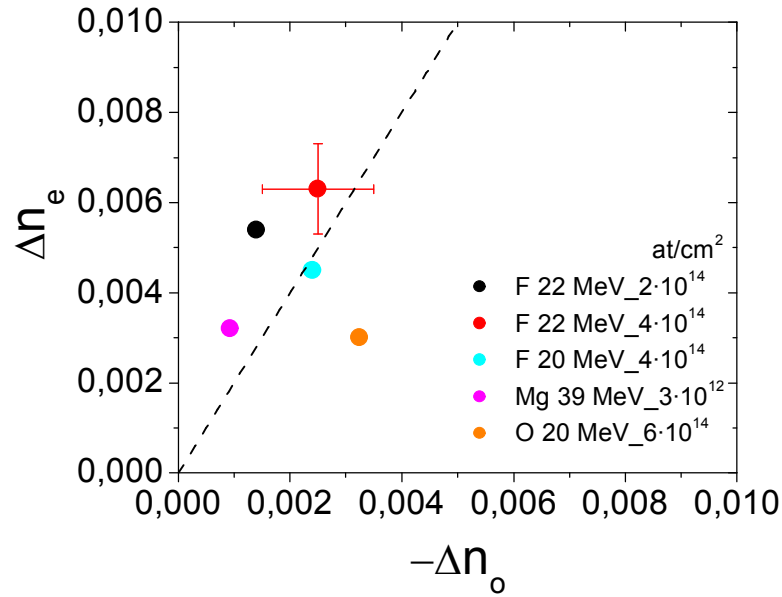


Figura 3.4: Incremento del índice de refracción extraordinario en función del descenso del índice de refracción ordinario para los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones, energías y fluencias detallados en la leyenda. Se muestran las barras de error para un punto representativo. La línea muestra la relación  $\Delta n_e = -2\Delta n_o$  predicha por el modelo.

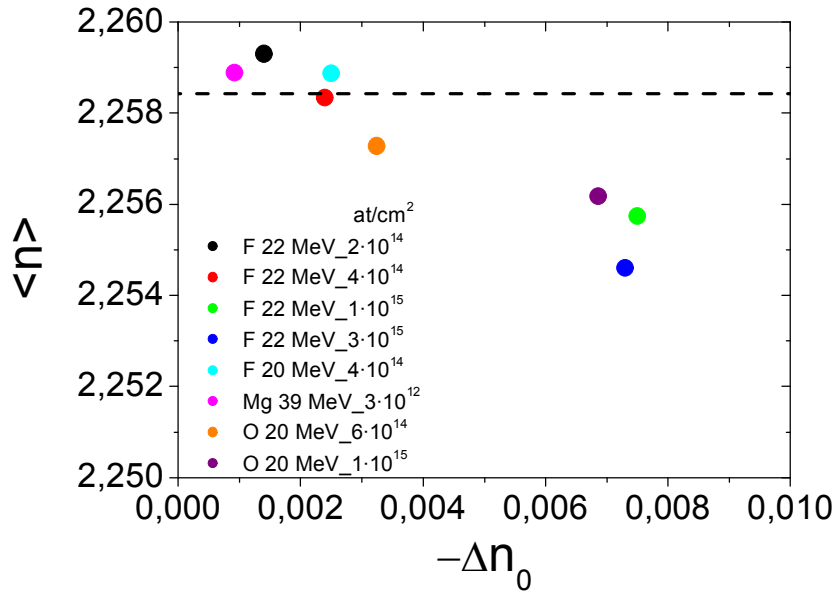


Figura 3.5: Índice de refracción promedio en función del descenso del índice de refracción ordinario, para los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones, energías y fluencias detallados en la leyenda de la figura. La línea muestra el valor correspondiente al cristal virgen.

También representamos en la Figura 3.5 el valor promedio del índice de refracción frente a la variación del índice de refracción ordinario para todas las fluencias, y comprobamos que se mantiene aproximadamente constante para las fluencias bajas. Cuando el daño comienza a ser mayor (ver los puntos más a la derecha en la Figura 3.5), porque las trazas amorfas comienzan a solapar, los espacios vacíos entre las regiones rotadas empiezan a desarrollarse, dando lugar a una significativa disminución de la densidad. Este hecho tiene como consecuencia que tanto el índice de refracción ordinario como el extraordinario comiencen a disminuir, haciéndolo también por ello el índice de refracción promedio, hasta el valor límite de 2.10, que toman ambos índices en la fase amorfa del  $\text{LiNbO}_3$ . Por tanto, haciendo una representación como la de la Figura 3.5 podemos seleccionar en qué casos el modelo es aplicable. Por ejemplo el punto correspondiente a la irradiación con iones O a 20 MeV y fluencia  $6 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> estaría en el límite de aplicación del modelo.

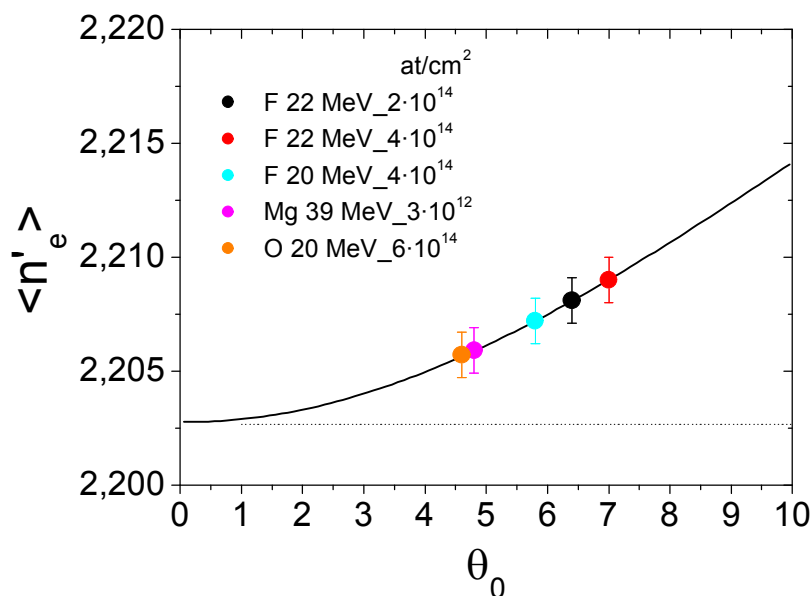


Figura 3.6: Dependencia teórica del índice de refracción extraordinario respecto del ángulo  $\theta_0$  (línea continua). Se han añadido los valores experimentales del índice de refracción extraordinario medido en los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con iones, energías y fluencias detallados en la leyenda. Cada punto se muestra con su correspondiente barra de error. La línea discontinua representa el valor del índice de refracción extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  virgen.

Para una comparación cuantitativa más detallada con los resultados experimentales es necesario asumir una función de distribución  $f(\theta)$  para el ángulo de rotación de las regiones dañadas. No existen datos experimentales para extraer la función de distribución, aunque existen algunas medidas de difracción de rayos X de alta resolución que han puesto de manifiesto la existencia de tensiones en las regiones de  $\text{LiNbO}_3$  dañadas por la irradiación [18]. Una primera aproximación es asumir que la distribución adopta la forma:

$$(3.16) \quad f(\theta) \propto e^{\left[-\frac{\theta}{\theta_0}\right]}$$



donde  $\theta_0$  es un ángulo promedio y pequeño que será función de la fluencia y del poder de frenado. Entonces, el valor del índice de refracción extraordinario predicho por el modelo vendrá dado por:

$$(3.17) \quad \langle n'_e \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{[-\theta/\theta_0]} n'_e(\theta) \text{sen} \theta \cdot d\theta}{\int_0^\pi e^{[-\theta/\theta_0]} \text{sen} \theta \cdot d\theta}$$

Sustituyendo en (3.17) la expresión (3.14) obtenemos directamente la curva  $n'_e(\theta)$  representada en la Figura 3.6. Usando los valores experimentales de  $n_e$ , se obtienen los correspondientes valores de  $\theta_0$  para cada caso, los cuales han sido incluidos en la Tabla 3.1. Sólo se han considerado las irradiaciones representadas en la Figura 3.4, que son para las que se conserva el índice de refracción promedio, es decir, para las que son válidos los supuestos del modelo.

Los valores obtenidos para  $\theta_0$  están en el rango 4.6°-7.0°. Tomando en cuenta los errores experimentales de  $n_e$  se obtiene que el error asociado a  $\theta_0$  está alrededor de  $\pm 0.8^\circ$ .

Finalmente se trató también de aplicar el modelo a las medidas disponibles de la intensidad del segundo armónico en cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones F a 22 MeV (ver apartado 4.1.5). Dicha medida se realizó de la manera descrita en el apartado 2.2.6.2, incidiendo en la muestra con el haz formando un ángulo  $\alpha = 45^\circ$ , tal y como se describe en el esquema representado en la Figura 2.28. Para analizar el fenómeno sería preciso un estudio más profundo, pero, como primera aproximación, podemos considerar que el cristal de LiNbO<sub>3</sub> está formado por una estructura de dipolos, generadores de segundo armónico, que sufren una rotación como consecuencia del daño producido por la irradiación. Describiremos la rotación de ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , siguiendo de nuevo el esquema representado en la Figura 3.3. Después de aplicar la rotación, el módulo del momento dipolar inducido de segundo armónico en la dirección del eje c (que es la componente que mediremos experimentalmente) resulta:

$$(3.18) \quad |p_{2\omega}(\theta, \phi)| \propto d_{33} E_\omega^2 (\text{sen}^2 \theta \cdot \text{sen}^2 \phi \cdot \cos^2 \alpha + \cos^2 \theta \cdot \text{sen}^2 \alpha + \frac{\text{sen} 2\alpha \cdot \text{sen} 2\theta \cdot \text{sen} \phi}{2})$$

Promediando sobre el ángulo azimutal  $\phi$ , tal y como hicimos en el caso del índice de refracción extraordinario, obtenemos la siguiente expresión para la intensidad de segundo armónico relativa a la del cristal virgen:

$$(3.19) \quad I_{2\omega}(\theta) \propto (3 \cdot \cos^3 \theta - \cos \theta)^2$$

Considerando de nuevo la función de distribución angular (3.16), la intensidad de segundo armónico medida resulta de resolver las siguientes integrales:

$$(3.20) \quad \langle I_{2\omega}(\theta_0) \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{[-\theta/\theta_0]} (3 \cdot \cos^3 \theta - \cos \theta)^2 \text{sen} \theta \cdot d\theta}{4 \cdot \int_0^\pi e^{[-\theta/\theta_0]} \text{sen} \theta \cdot d\theta}$$

La dependencia  $\langle I_{2\omega}(\theta_0) \rangle$  dada por la ecuación (3.20) está representada en la Figura 3.7, en la que se han incluido también los datos experimentales, para obtener los correspondientes valores de  $\theta_0$ . Éstos se encuentran en el rango 7.5°-10.9°, y son comparables, aunque ligeramente superiores a los obtenidos de las medidas del índice de refracción extraordinario. Sin embargo, si tenemos en cuenta que la incertidumbre a la hora de evaluar  $\theta_0$  es del orden de 1.7°, podemos concluir que la consistencia de las medidas es aceptable.

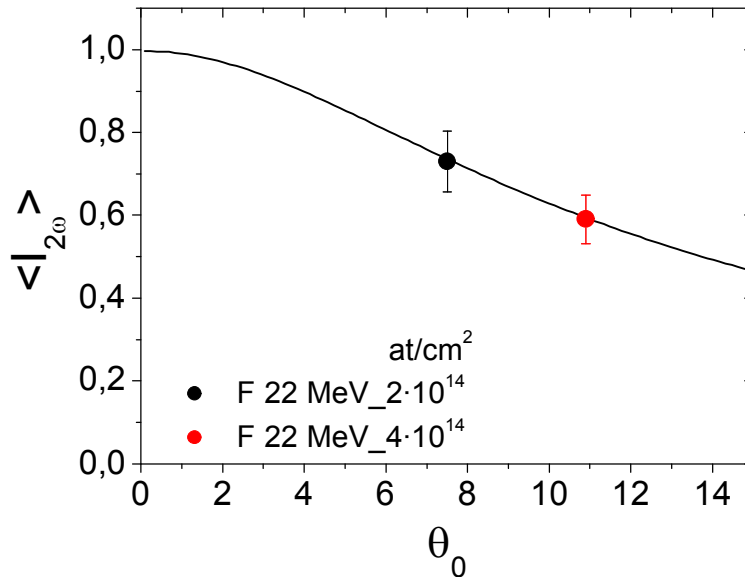


Figura 3.7: Dependencia teórica de la intensidad relativa de segundo armónico  $I_{2\omega}$  (línea), normalizada al valor correspondiente al cristal de LiNbO<sub>3</sub> virgen, en función del ángulo  $\theta_0$ . Se incluyen los valores experimentales de las medidas de  $I_{2\omega}$  realizadas sobre los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones, energías y fluencias detallados en la leyenda, con sus correspondientes barras de error.

Se han resumido todos los datos obtenidos en la Tabla 3.1.

### 3.2 Estudio de la cinética del daño electrónico. Aplicación del modelo y de la simulación Monte Carlo.

Esta sección la dedicaremos al estudio de la cinética del daño realizado por los iones en el LiNbO<sub>3</sub> a través de las interacciones electrónicas. Para ello se ha llevado a cabo una serie de irradiaciones con diferentes iones, energías y fluencias, con el propósito de investigar el carácter acumulativo del daño electrónico, y las características de la transición del estado preamorfo al amorfo.

Las muestras irradiadas se analizaron posteriormente con la técnica de espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada (*RBS-c*), y se compararon los resultados experimentales con las predicciones del modelo obtenidas de la simulación Monte Carlo realizada según se describe en el apartado 3.1.2.

En este contexto nos encontramos con el problema de que la técnica de *RBS-c* no proporciona directamente la concentración de defectos, sino una medida de la distorsión de la red cristalina en una dirección determinada, magnitud ésta relacionada con el número de defectos, pero de manera indirecta (ver apartado

2.2.1). Realizaremos en este apartado una aproximación a este problema, intentando dar algunas pistas cómo realizar dicha confrontación entre los resultados experimentales de *RBS-c* y los obtenidos de las simulaciones teóricas, que proporcionan el dato de número de defectos.

### 3.2.1 Medidas experimentales.

Las irradiaciones llevadas a cabo están descritas en la Tabla 3.2 donde se detalla el ion usado y su energía, el corte de la muestra de LiNbO<sub>3</sub>, las diferentes fluencias de irradiación y finalmente el ion y la energía usados para realizar la medida de *RBS-c*. El hecho de usar diferentes energías del ion prueba (H) para la medida de *RBS-c* se debe a que las diversas irradiaciones practicadas en los cristales de LiNbO<sub>3</sub> y cuyo daño queremos analizar, presentan diferentes profundidades de penetración. Por tanto, para que la medida de *RBS-c* nos dé información del daño creado en las muestras hasta el final del rango iónico necesitaremos usar diferentes energías del ion prueba en cada caso.

<i>Ion</i>	<i>Energía (MeV)</i>	<i>Corte</i>	<i>Fluencias (10<sup>13</sup> at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>RBS-c</i>
<i>O</i>	5.0	<i>X</i>	20, 40, 60	<i>H 2.2 MeV</i>
<i>F</i>	5.1	<i>X</i>	2, 4, 10, 20, 40, 100, 300	<i>H 3 MeV</i>
<i>Si</i>	5.0	<i>Z</i>	0.2, 0.4, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80, 200	<i>H 3 MeV</i>
<i>Si</i>	7.5	<i>Z</i>	0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80	<i>H 3 MeV</i>
<i>Si</i>	40.7	<i>X</i>	0.1, 0.2, 0.4, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5	<i>H 3.8 MeV</i>
<i>Cl</i>	11	<i>X</i>	0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 4, 20	<i>H 2.2 MeV</i>
<i>Cl</i>	45.8	<i>X</i>	0.2, 0.4, 0.8, 1	<i>H 3 MeV</i>

Tabla 3.2: Parámetros usados en las irradiaciones y las medidas de *RBS-c*.

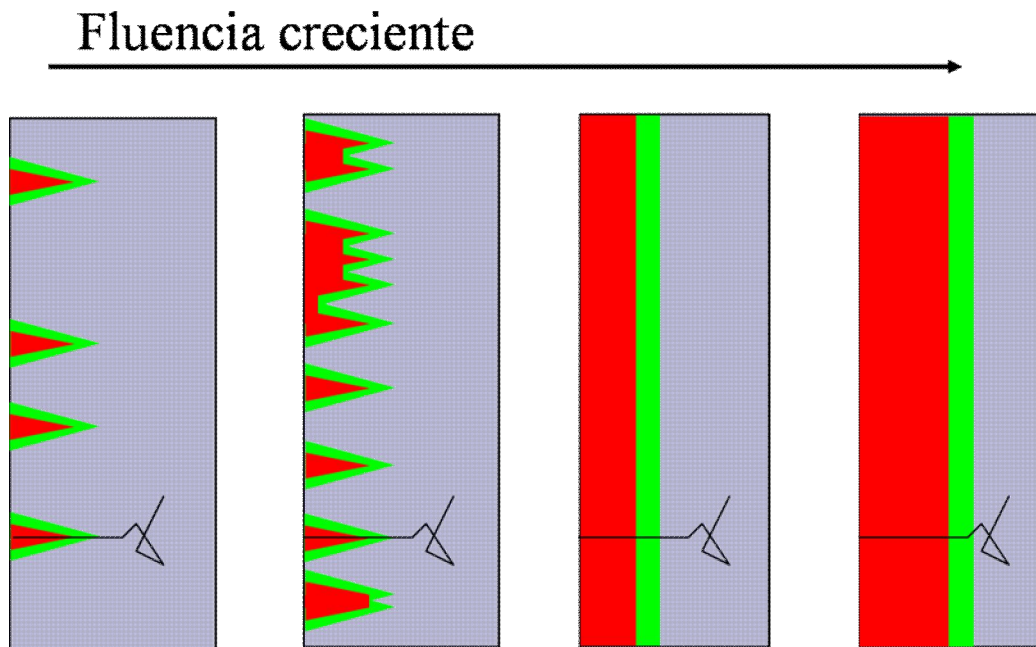


Figura 3.8: Esquema de la evolución del daño conforme aumentamos la fluencia de irradiación y pasamos del régimen de trazas aisladas de defectos (izquierda) al solape de las mismas, creándose una capa dañada homogénea, cuyo espesor crece con la fluencia (derecha).

Las irradiaciones llevadas a cabo, barriendo amplios rangos de fluencia, nos han permitido abarcar desde el régimen de trazas aisladas de defectos, hasta el

solape de las mismas derivando en la formación de una capa amorfa, cuyo espesor crece con la fluencia. En la Figura 3.8 hemos representado un esquema que ilustra las diferentes etapas de solapamiento del daño recorridas al ir aumentando la fluencia de irradiación.

Mostramos en la Figura 3.9 los poderes de frenado electrónicos de las irradiaciones detalladas en la Tabla 3.2. Nótese que, con dichas irradiaciones, se ha cubierto la región del espectro de poderes de frenado electrónicos alrededor del umbral de amorfización ( $S_u \sim 5$  keV/nm): desde irradiaciones por debajo, como las realizadas con iones O a 5 MeV o F a 5.1 MeV, pasando por irradiaciones en torno al umbral, como las realizadas con iones Si a varias energías, hasta irradiaciones claramente por encima del umbral de amorfización, como las realizadas con los iones Cl a 11 y 45.8 MeV. De esta manera podremos abarcar con el presente estudio diferentes regímenes de daño.

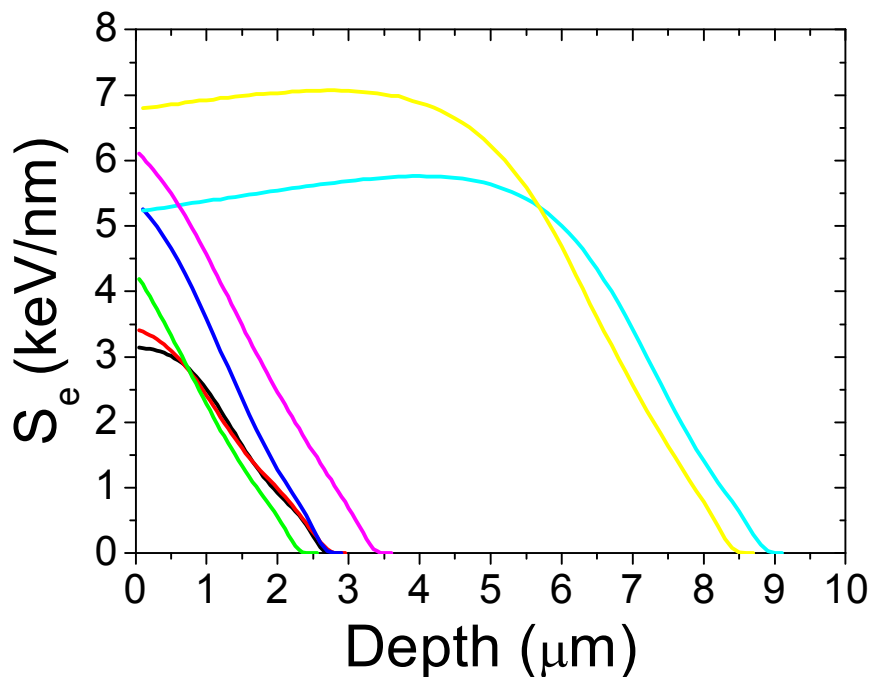


Figura 3.9: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , de los iones y energías siguientes: O a 5.0 MeV (línea negra), F a 5.1 MeV (línea roja), Si a 5.0 MeV (línea verde), Si a 7.5 MeV (línea azul), Si a 40.7 MeV (línea celeste), Cl a 11 MeV (línea rosa), Cl a 45.8 MeV (línea amarilla). Han sido calculados con el código SRIM2003 [10].

A continuación representamos los resultados obtenidos de las medidas de RBS-c, comentados previamente. Para cada serie de muestras, irradiadas con un mismo ion y energía y a diferentes fluencias, mostraremos los espectros, y los perfiles de daño calculados a partir de los mismos, usando el procedimiento descrito en el apartado 2.2.1.2.

Los resultados de las medidas de las series irradiadas con iones Si a 40.7 MeV y Cl a 45.8 MeV serán mostrados en el apartado 5.1.2, por lo que no serán repetidos en esta sección. Sin embargo sí los utilizaremos en los análisis que realizaremos a continuación.

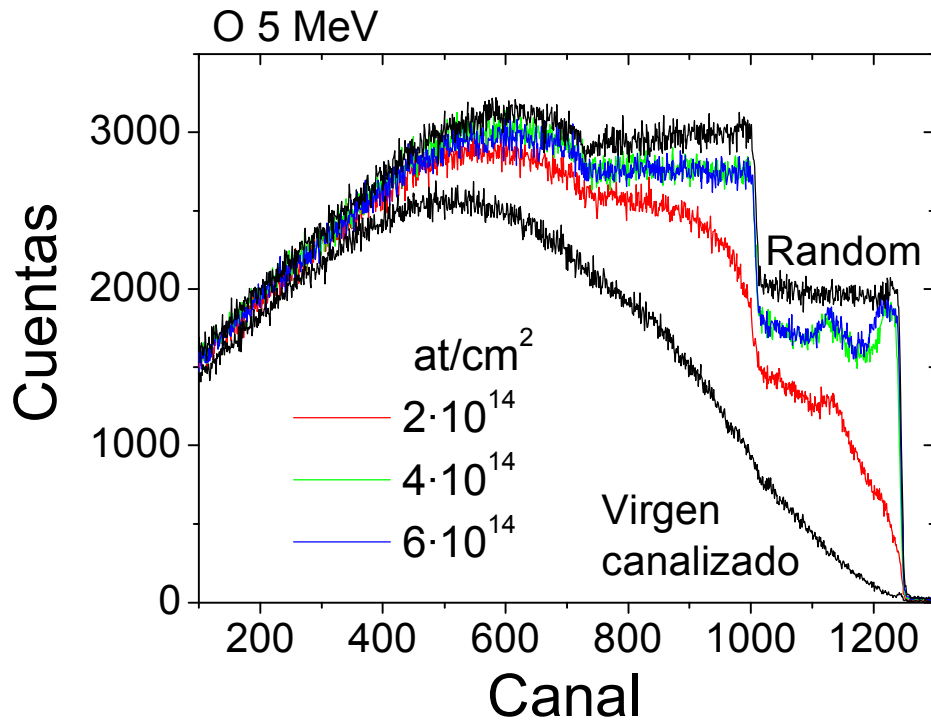
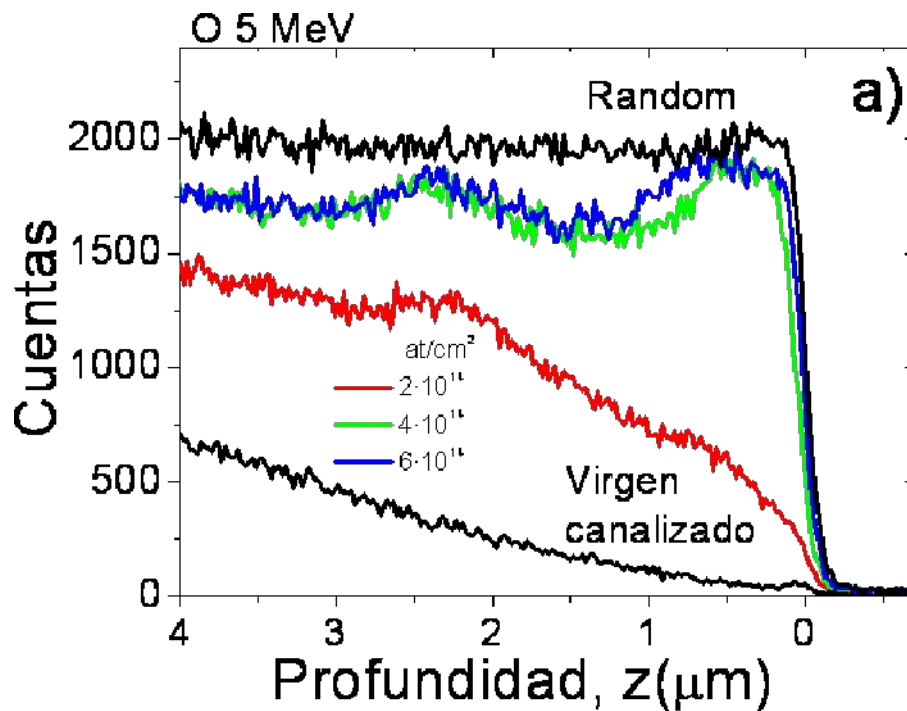


Figura 3.10: Espectros de *RBS-c*, medidos con iones H a 2.2 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones O a 5 MeV de energía. Se presentan la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros tomados en configuración canalizada de las muestras irradiadas con las fluencias detalladas en la leyenda.



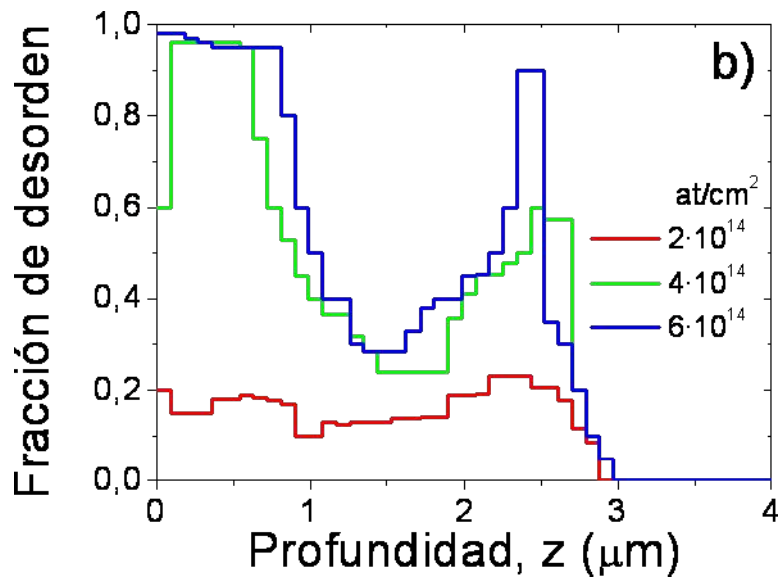


Figura 3.11: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 2.2 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones O con 5 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a).

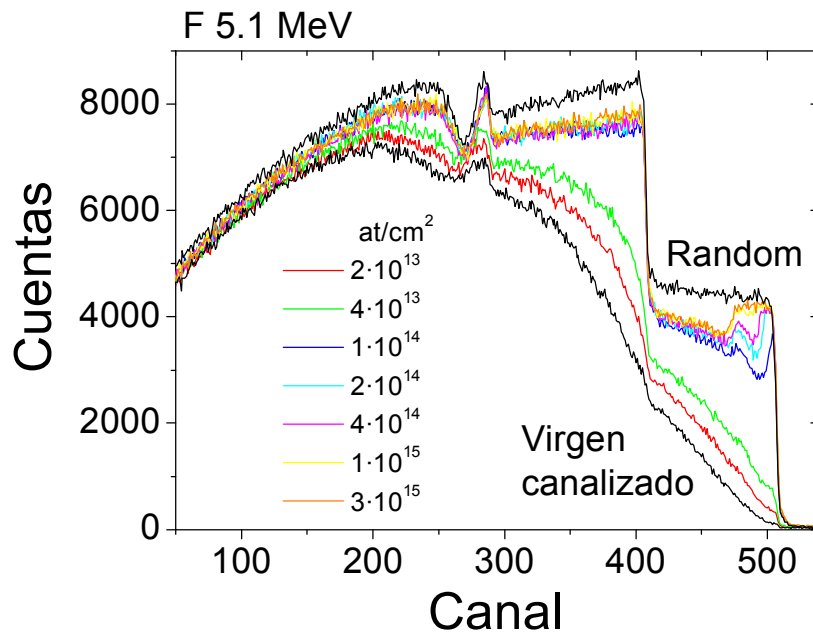


Figura 3.12: Espectros de *RBS-c*, medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones F a 5.1 MeV de energía. Se presentan la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros tomados en configuración canalizada de las muestras irradiadas con las fluencias detalladas en la leyenda.

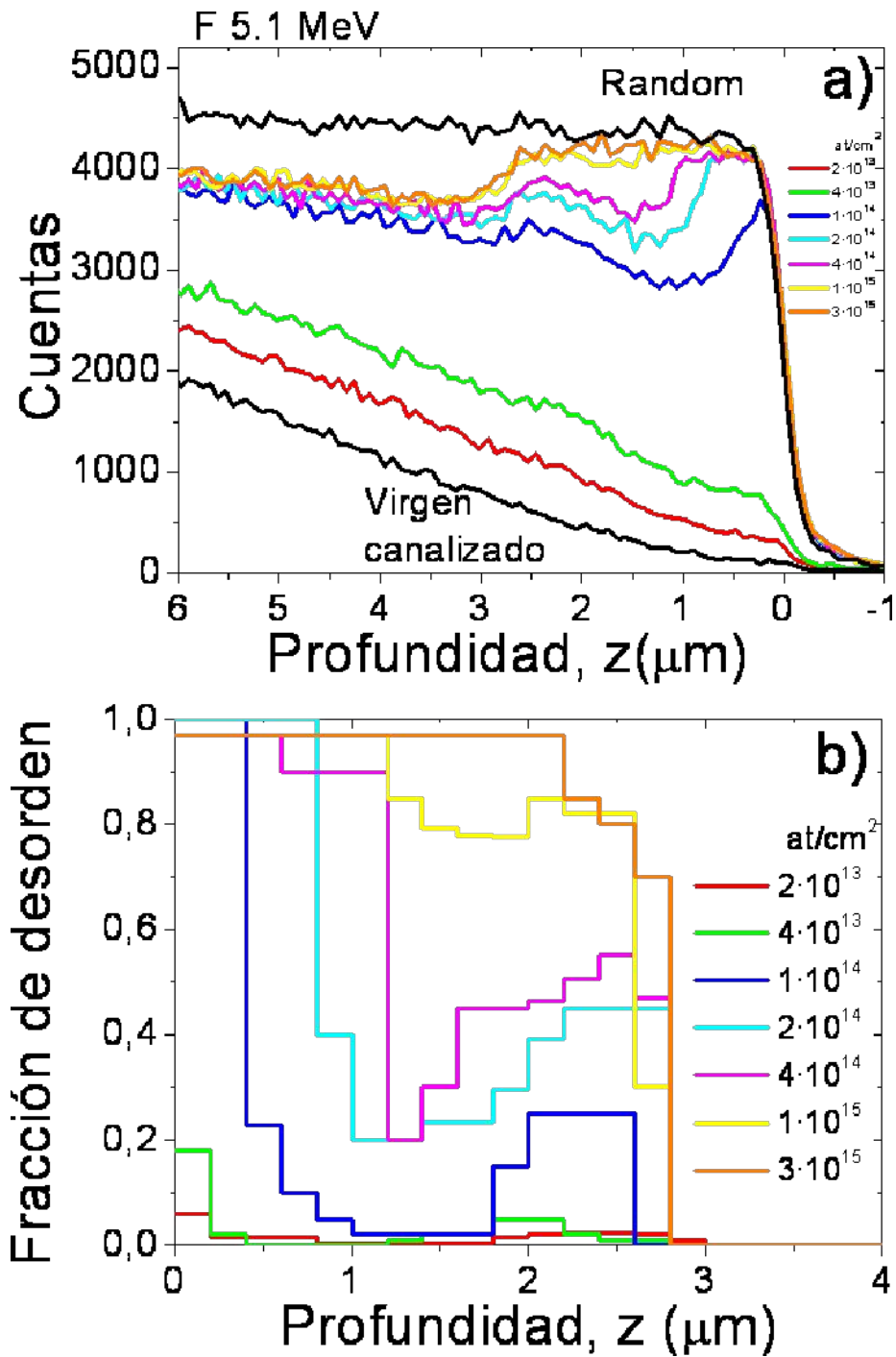


Figura 3.13: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones F con 5.1 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a).

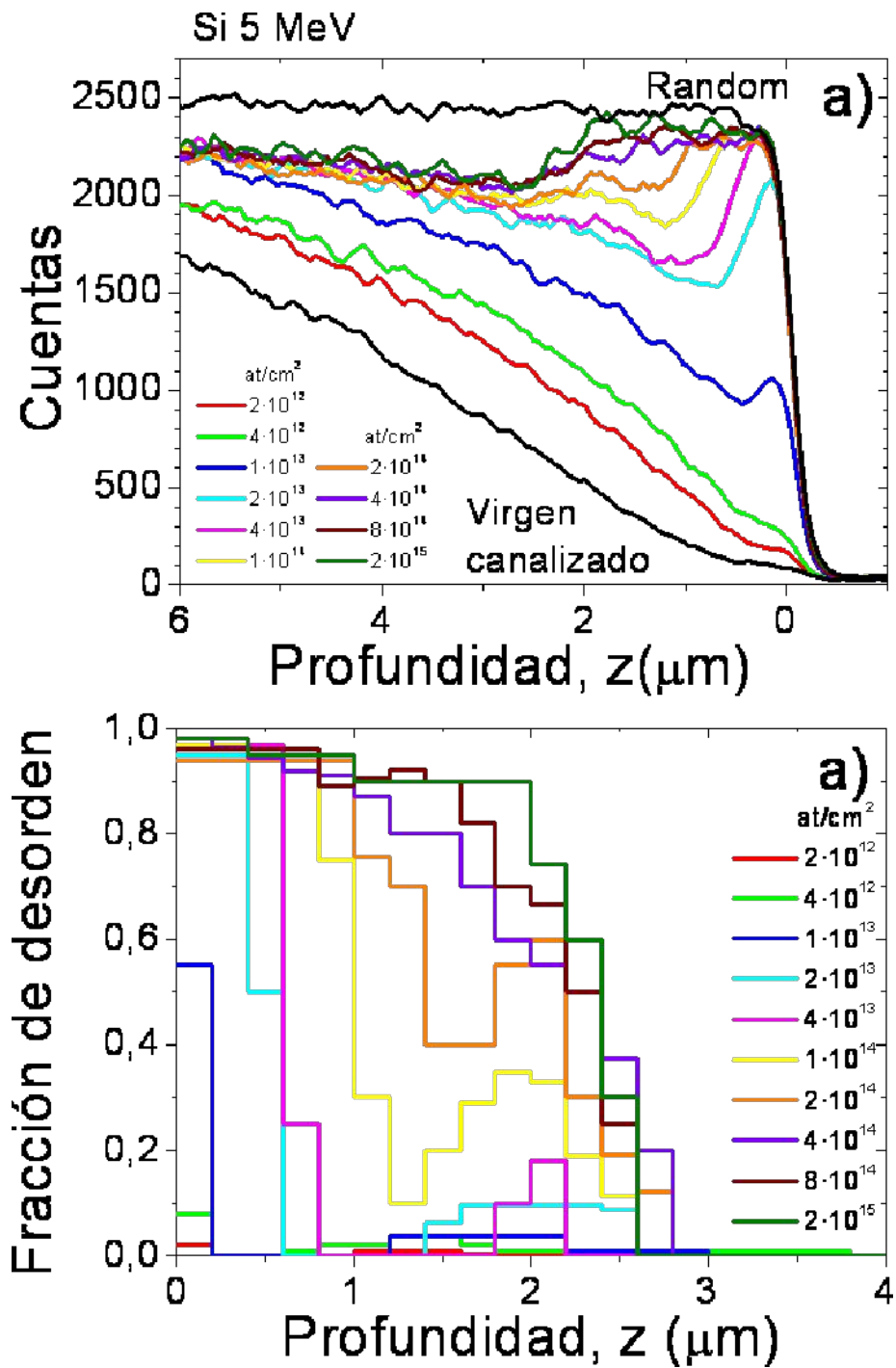


Figura 3.14: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje Z, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones Si con 5 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a).



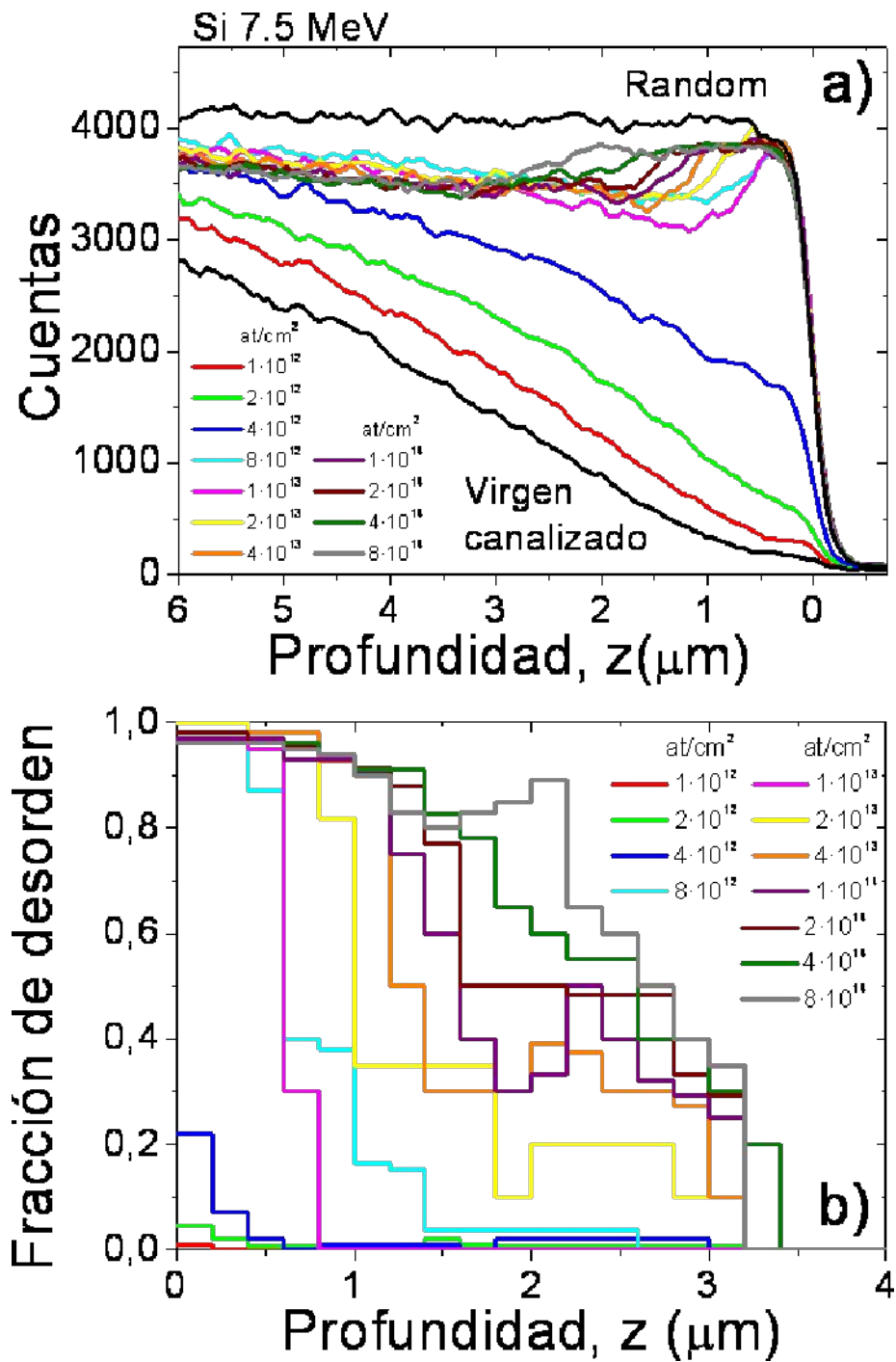


Figura 3.15: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje Z, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones Si con 7.5 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a).

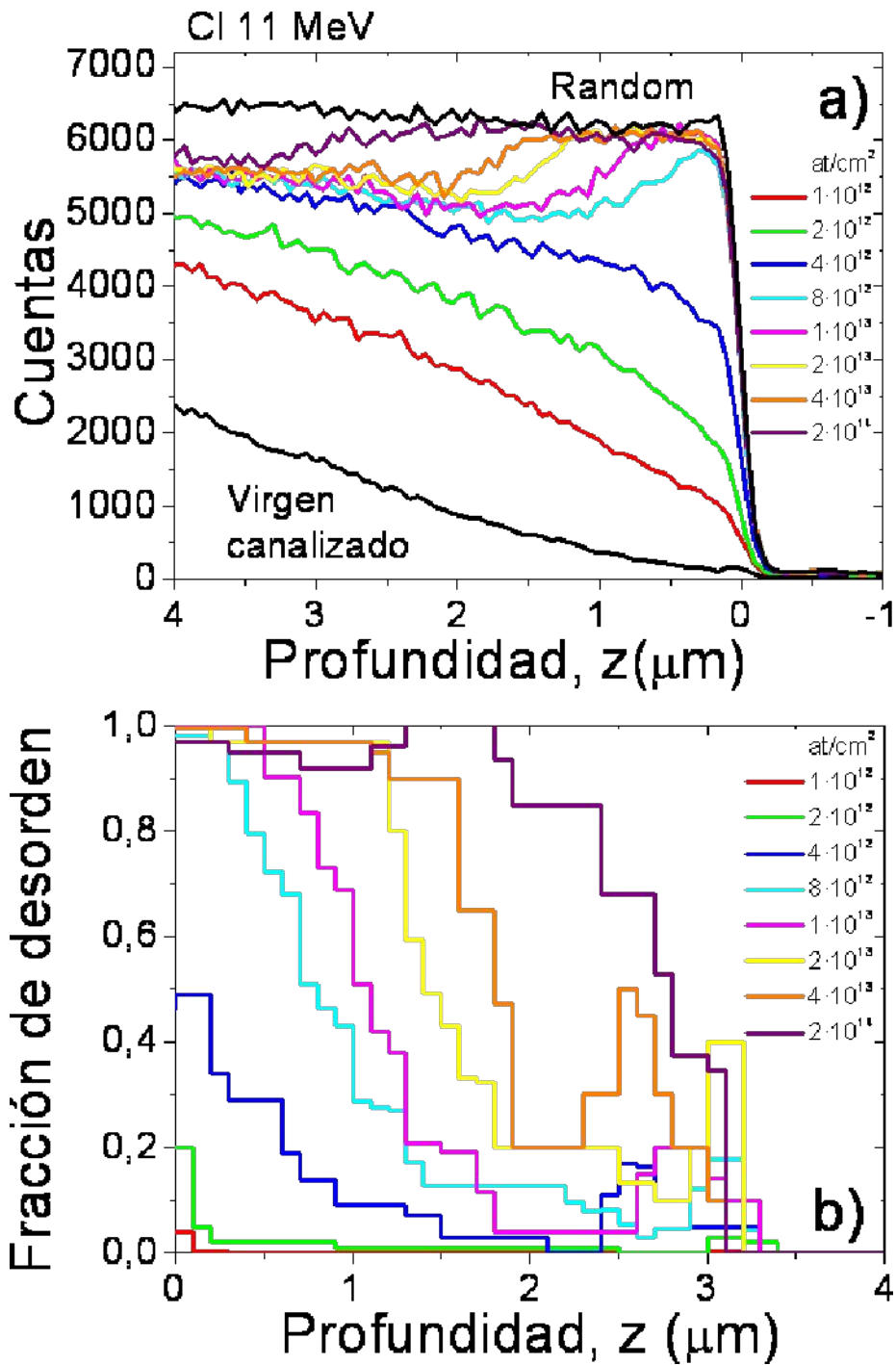


Figura 3.16: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 2.2 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones Cl con 11 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a).

En las figuras mostradas previamente, en las que se representa la fracción de desorden en función de la profundidad, se pueden apreciar dos picos de daño

claramente diferenciados para valores bajos de la fluencia de irradiación. El más cercano a la superficie se corresponde con el daño electrónico, ya que a esa profundidad  $S_e \gg S_n$ . El pico más profundo, coincidiendo con la profundidad donde se paran los iones, es el creado a través de las interacciones nucleares. Es claramente observable cómo la capa amorfa creada en superficie va aumentando su anchura conforme crece la fluencia de irradiación, poniendo de manifiesto una vez más el carácter acumulativo del daño electrónico y la dependencia del valor umbral del poder de frenado electrónico para amorfizar el material con respecto a la fluencia.

Es necesario hacer notar aquí que la fracción de desorden obtenida de las medidas de *RBS-c* no equivale cuantitativamente a la fracción de amorfización obtenida de las medidas ópticas. Realizaremos un estudio más detallado de éste fenómeno en el apartado 5.1.5. Podemos resumirlo aquí diciendo que la medida de *RBS-c* es muy sensible a cualquier distorsión de la red que la separe del estado cristalino, y por ello resultarán de ella fracciones de desorden mayores a las fracciones de daño obtenidas ópticamente.

### 3.2.2 Discusión y análisis de los resultados.

Con el fin de estudiar la evolución del daño con la fluencia e intentar ajustarlo con las simulaciones obtenidas del modelo descrito en el apartado 3.1.2, nos fijaremos en la fracción de desorden en superficie, dado que es el valor más fiable por no estar afectado de los efectos de descanalizado, tal y como se comentó en el apartado 2.2.1, con lo que no será necesario realizar ninguna aproximación para obtenerlo directamente de los espectros de *RBS-c*. A continuación mostraremos dicha evolución, para las diferentes series irradiadas, detalladas en la Tabla 3.2.

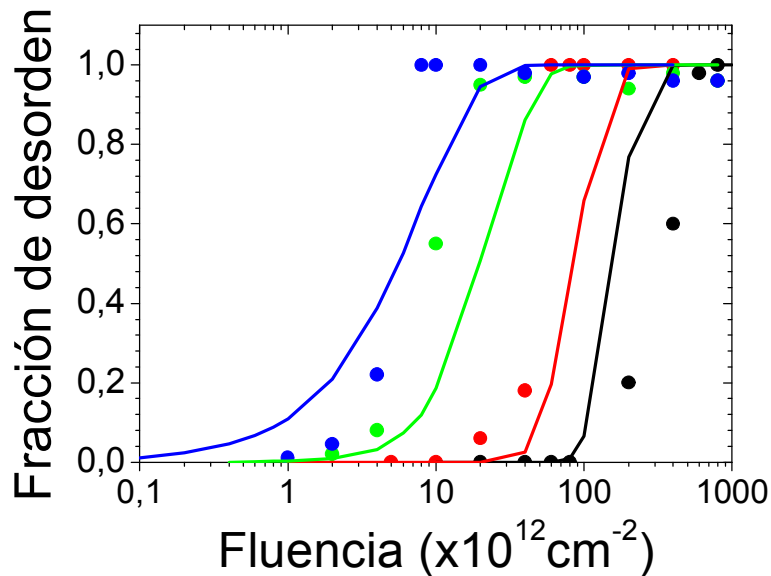


Figura 3.17: Evolución del desorden en superficie obtenido de los espectros *RBS-c* con la fluencia para las siguientes irradiaciones: O a 5 MeV (círculos negros), F a 5.1 MeV (círculos rojos), Si a 5 MeV (círculos verdes), Si a 7.5 MeV (círculos azules). Resultado de la evolución del desorden correspondiente a cada irradiación, simulado con el código Monte Carlo descrito en el apartado 3.1.2, usando los siguientes parámetros  $S_u = 4.4$  keV/nm,  $a_0 = 4.5$  nm y  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.12$  (líneas continuas).

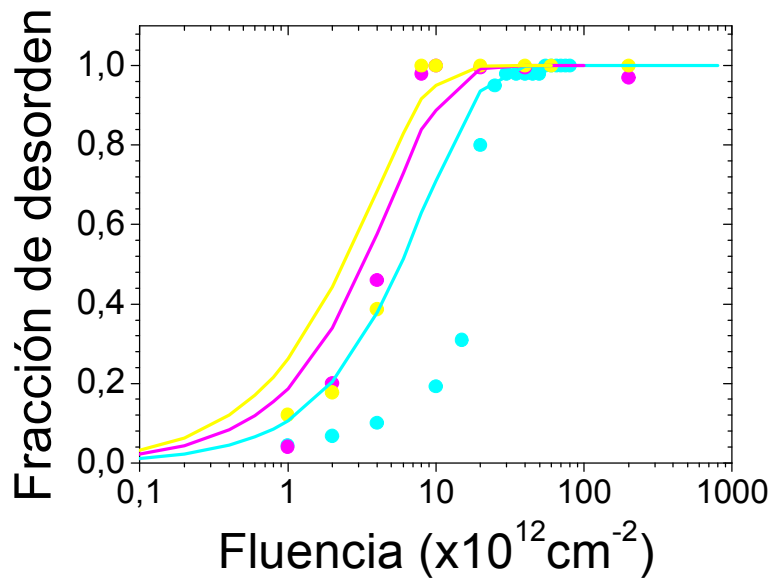


Figura 3.18: Evolución del desorden en superficie obtenido de los espectros *RBS-c* con la fluencia para las siguientes irradiaciones: Si a 40.7 MeV (círculos celestes), Cl a 11 MeV (círculos rosas), Cl a 45.8 MeV (círculos amarillos). Resultado de la evolución del desorden correspondiente a cada irradiación, simulado con el código Monte Carlo descrito en el apartado 3.1.2, usando los siguientes parámetros  $S_u = 4.4$  keV/nm,  $a_0 = 4.5$  nm y  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.12$  (líneas continuas).

La primera característica que salta a la vista en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18 es que el desorden resulta ser una función de la fluencia fuertemente no lineal. Todas las curvas muestran un comportamiento cinético similar: una región inicial de fluencia (etapa de incubación) en la que no se induce amorfización pero se crean defectos puntuales, desde los que se desarrolla la amorfización de manera abrupta. La fluencia a la que esto ocurre,  $\phi_0$ , que llamaremos de incubación, crece desde el caso del Cl a 45.8 MeV hasta la correspondiente al O a 5 MeV, en el sentido que decrece el poder de frenado electrónico, tal y como observamos en la Figura 3.19.  $\phi_0$  es la fluencia necesaria para acumular los defectos suficientes que permiten alcanzar la concentración umbral de amorfización. En el caso de las irradiaciones con poder de frenado mayor, cuando se supera el umbral,  $S_u$ , de amorfización para el poder de frenado electrónico, la fluencia de incubación adquiere un valor estacionario en torno a  $3 \cdot 5 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, que puede considerarse como la fluencia de recubrimiento requerida para cubrir la superficie de trazas amorfas de manera homogénea. De dicho valor se puede deducir el radio de las trazas creadas que está en torno a algunos nanómetros.

En la Figura 3.19 se distingue entre irradiaciones llevadas a cabo a baja y a alta velocidad, expresada en MeV/amu. De dicha representación concluimos que la velocidad juega un papel fundamental en la cinética del daño, puesto que las irradiaciones a menor velocidad dañan el cristal de manera más efectiva.

Tal y como se esbozó en la introducción del presente apartado, a la hora de analizar los resultados experimentales de *RBS-c* con los modelos descritos surge el problema de que dicha técnica experimental no nos proporciona la cantidad de defectos que hay en el cristal, sino sólo una cantidad proporcional a aquella pero de manera indirecta: la contribución de los defectos al descanalizado del haz.

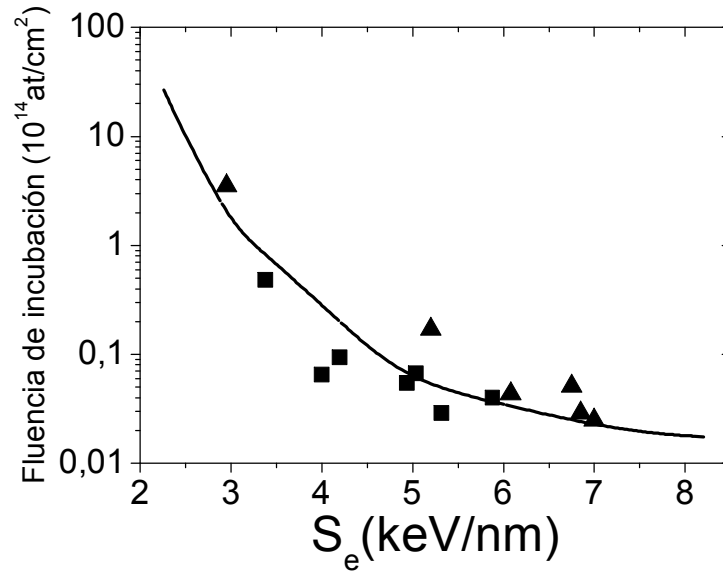


Figura 3.19: Datos experimentales de la fluencia de incubación,  $\phi$ , frente al poder de frenado electrónico, obtenido de las medidas detalladas en la Tabla 3.2, y resultados obtenidos de la referencia [23]. Se ha distinguido entre irradiaciones de alta y baja velocidad: con cuadrados se han representado las de velocidad inferior a 0.3 MeV/amu y con triángulos las de velocidad mayor a 0.3 MeV/amu. La curva continua representa el ajuste realizado con la simulación Monte Carlo descrita en el apartado 3.1.2 usando los siguientes parámetros  $S_u = 4.4$  keV/nm,  $a_0 = 4.5$  nm y  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.12$ . Tanto para los datos experimentales como para los teóricos, se ha considerado la fluencia para la que se alcanza el 50% de grado amorfización.

Debemos, por tanto, relacionar de alguna manera ambas cantidades para poder validar las conclusiones de los modelos desarrollados. Comenzamos proponiendo una ecuación fenomenológica que describe la acumulación de la concentración media de defectos puntuales por unidad de volumen,  $c$ , creados por la irradiación:

$$(3.21) \quad \frac{dc}{d\phi} = (1 - c_r) \cdot g(S_e, S_n, c)$$

donde  $c_r = c/N_0$  es la concentración de defectos,  $c$ , relativa a la concentración de fuentes de defectos total,  $N_0$ . En principio, si asumimos que la nucleación de defectos es homogénea,  $N_0$  será equivalente a la concentración atómica del material. La ecuación (3.21) incluye la tasa de generación de defectos por unidad de profundidad,  $g$ , que depende de los poderes de frenado electrónico y nuclear, así como un factor  $(1 - c_r)$  que tiene en cuenta el agotamiento de las fuentes de defectos conforme estos se van creando.

La tasa de generación de defectos puede definirse como  $g = \sigma \cdot N_0$ , siendo  $\sigma$  la sección eficaz de creación de defectos. La dependencia de  $g$  respecto de  $c_r$  podría incluir procesos de acoplamiento entre regiones dañadas así como posibles mecanismos indirectos de generación de defectos, es decir, influenciados por los defectos ya presentes en el material.

Para poder comparar las predicciones de la ecuación (3.21) con los resultados experimentales de las medidas de *RBS-c* hemos de conectar de alguna manera la concentración de defectos,  $c_r$ , con la fracción de desorden obtenida de los

experimentos de *RBS-c*. Lo haremos a través de una función,  $s(c_r)$ , que tendrá en cuenta el factor de dispersión específica de cada tipo de defecto,  $f$ . Recientemente se han publicado cálculos de esta función para diversos tipos de defectos en silicio [19]. En el caso del LiNbO<sub>3</sub> no disponemos de esta información con lo que tendremos que hacer una serie de aproximaciones para poder realizar un análisis significativo de los datos experimentales.

Tal y como se describió en el modelo detallado en el apartado 3.1.1, la irradiación crea, en una primera etapa, defectos puntuales, cuya concentración es una función suave de la fluencia. Cuando se supera cierta cantidad umbral de defectos,  $c_{ra} \ll 1$ , se produce un cambio estructural y el cristal se amorfiza. En principio, en base a los datos disponibles de irradiaciones con iones de masa media y alta energía, podemos suponer que  $g$  depende exclusivamente del poder de frenado electrónico,  $S_e$ , con lo que para unas condiciones de irradiación fijas (ion y energía) y a una profundidad dada tomará un valor constante. Por tanto, la solución de la ecuación (3.21), ignorando la estadística de los impactos de los iones, resulta:

$$(3.22) \quad c_r = 1 - e^{\left(\frac{-g \cdot \phi}{N_0}\right)}$$

Por otro lado, los resultados de experimentos tanto en el régimen de trazas aisladas [20,21,22,23], como en el de capa amorfa homogénea [2,3,5,6,24], así como los datos mostrados previamente en la Figura 3.17 y Figura 3.18, sugieren que  $s(c_r)$  presenta una subida brusca alrededor de la concentración umbral de defectos,  $c_{ra}$ , que provoca el colapso de la red. Por tanto podemos empezar por usar, como caso límite, una función escalón alrededor del valor  $c_{ra}$  de la siguiente manera:

$$(3.23) \quad \begin{cases} s = 0 \leftrightarrow c_r \leq c_{ra} < 1 \\ s = 1 \leftrightarrow c_r > c_{ra} < 1 \end{cases}$$

La combinación de las funciones (3.22) y (3.23) proporciona una explicación para la aparición del umbral en la cinética del daño, es decir el salto brusco en la dependencia de la fracción de desorden obtenida de los experimentos de *RBS-c* con la fluencia. Específicamente, el modelo usado en la simulación Monte Carlo asume que la fracción de átomos desplazados,  $s(\phi)$ , será una función escalón tal y como se ilustra en el esquema de la Figura 3.20.

Si suponemos que  $c_{ra} \ll 1$ , la fluencia  $\phi_0$  a la que aparece el escalón en la función  $f(\phi)$ , es decir, la fluencia de incubación, vendrá dada por:

$$(3.24) \quad \phi_0 \cdot g = N_0 \cdot c_{ra} = c_a$$

Evidentemente (3.23) es sólo una primera aproximación a la relación entre los defectos reales, y la fracción de átomos desplazados obtenidos de las medidas de *RBS-c*, pero podemos considerarla como buena gracias a la subida tan brusca que experimenta ésta, tal y como se muestra en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18. Con todo ello, de  $\phi_0$ , podemos obtener la tasa de generación de defectos,  $g$ , en unidades normalizadas a través de:

$$(3.25) \quad g_r = \frac{g}{c_a} = \frac{1}{\phi_0}$$

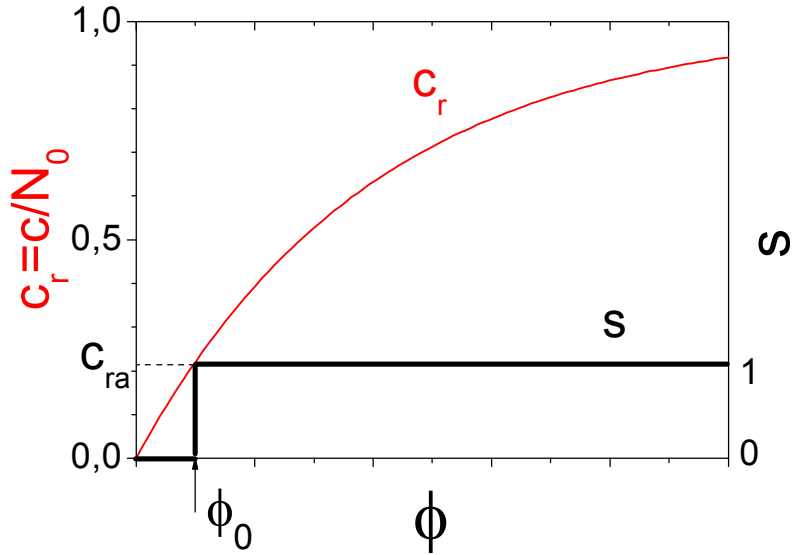


Figura 3.20: Esquema de la cinética de la concentración relativa de defectos,  $c_r$ , según (3.22) (línea roja), y la fracción de átomos desplazados,  $s$ , según la combinación de (3.22) y (3.23) (línea negra), en función de la fluencia.  $c_{ra}$  es la concentración crítica de defectos que provoca la amorfización de la red, y  $\phi_0$ , el correspondiente valor de la fluencia a la que esto ocurre, y que llamamos fluencia de incubación.

Para poder usar (3.25) identificaremos  $\phi_0$  con la fluencia a la que están desplazados el 50% de los átomos, según los resultados de las medidas de *RBS-c* representados en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18. De esta manera obtendremos una estimación de  $g$ . Es necesario notar que el hecho de escoger el punto en el que el 50% de los átomos han sido desplazados no añadirá arbitrariedad a la comparación puesto que el valor de la fluencia de incubación es esencialmente el mismo en la horquilla del 20% hasta el 80% de daño, gracias de nuevo al carácter abrupto de la subida.

Una vez que hemos obtenido el valor experimental de  $g$  tenemos que compararlo con el correspondiente valor obtenido del modelo descrito en el apartado 3.1.1. Combinando las expresiones (3.2) y (3.3) con la expresión (3.6) se obtiene después de algo de álgebra [1] que la densidad lineal de defectos,  $g$ , producida por cada impacto es:

$$(3.26) \quad \frac{g(S_e)}{c_a} = \frac{g(S_e)}{N_0 \cdot c_{ra}} = 2 \cdot \pi \int_0^{\infty} r \cdot \left[ \frac{c_r(S_e)}{c_{ra}} \right] \cdot dr = 2 \cdot \pi \int_0^{\infty} r \cdot e^{\left[ \frac{-\varepsilon}{k \cdot T(r, S_e)} \right]} \cdot dr$$

La expresión (3.26) permite el cálculo numérico de la tasa relativa de generación de defectos en términos de los parámetros físicos relevantes del modelo ( $\varepsilon$ ,  $\alpha_0$ ,  $S_u$ ). Hay que notar que no es necesario conocer el valor de  $c_{ra}$ . A continuación, para calcular la concentración de defectos dada una fluencia tenemos únicamente que sumar la contribución de cada ión. Sin embargo esto puede hacerse sólo para fluencias lo suficientemente bajas como para que no haya solapamiento entre las trazas de cada ion. Cuando las trazas comienzan a interactuar unas con otras la regla de la adición simple ya no es aplicable y hemos de usar una herramienta adicional: la simulación Monte Carlo [11] descrita en el apartado 3.1.2.

Se realizaron simulaciones con dicho código Monte Carlo, para todos los iones y energías detallados en la Tabla 3.2, y habiendo optimizado los parámetros del modelo a los que mejor se ajustaban a los resultados experimentales. Los ajustes se muestran en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18 y los parámetros escogidos han sido  $S_u = 4.4$  keV/nm;  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.12$  (donde  $T_f$  es la temperatura de fusión del LiNbO<sub>3</sub> y  $k$  la constante de Boltzmann) y  $a_0 = 4.5$  nm, coincidiendo con el valor usado por Szenes [8]. El resultado de la simulación reproduce bastante bien el carácter abrupto de la evolución del daño con la fluencia. Así mismo, la tendencia general al cambiar de ion y energía se explica razonablemente bien. Sin embargo no se consigue un acuerdo cuantitativo detallado con los resultados experimentales. A este desacuerdo pueden contribuir los errores experimentales<sup>9</sup> con los que contamos tanto en las irradiaciones como en los experimentos de *RBS-c*.

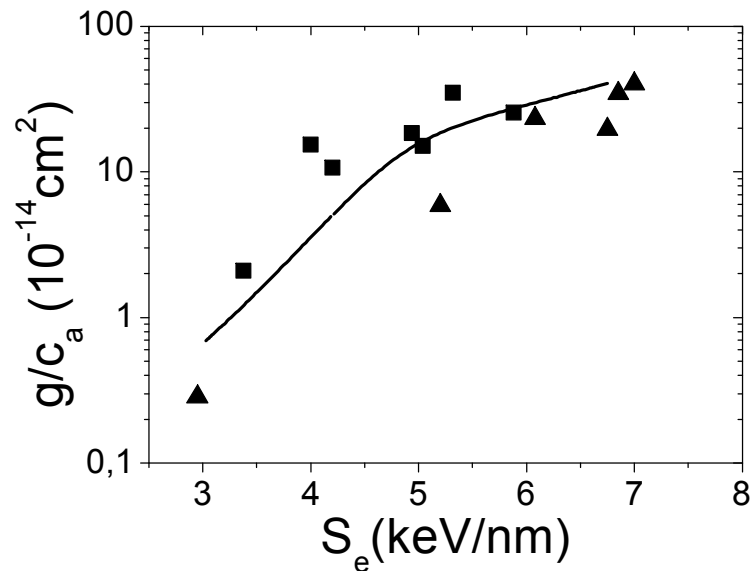


Figura 3.21: Eficiencia relativa de generación de defectos,  $g/c_a$ , frente al poder de frenado electrónico,  $S_e$ . Los puntos experimentales se han obtenido del valor inverso de las fluencias de incubación representadas en la Figura 3.19, de nuevo distinguiendo para irradiaciones con velocidad inferior a 0.3 MeV/amu (cuadrados) y superior a 0.3 MeV/amu (triángulos). La línea continua se corresponde con el resultado de la simulación Monte Carlo usando los parámetros  $S_u = 4.4$  keV/nm,  $a_0 = 4.5$  nm y  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.12$ .

La calidad del acuerdo entre las predicciones del modelo y los experimentos se aprecia mejor comparando los valores de la fluencia de incubación. Éste es un parámetro físico más representativo, y está libre de los errores accidentales asociados a los detalles de los datos experimentales, porque se hace un promedio efectivo a muchas irradiaciones, y se atenúan los errores estadísticos (aunque no los sistemáticos). Además es una manera más clara de visualizar todos los datos en conjunto, tal y como se ilustra en la Figura 3.19, donde se han tomado los valores de la fluencia de incubación correspondiente a la que se alcanza el 50% de desorden superficial total, tanto para los datos experimentales, como para los obtenidos de la

<sup>9</sup> Evaluamos un error de la medida de la dosis del 20% como máximo, pero siempre en el mismo sentido, es decir, se trata de un error sistemático global. La parte del error aleatorio es debida a los electrones secundarios arrancados de la muestra y electrones que vengan con el haz, que falsean la medida de carga, y por tanto la determinación de la fluencia de irradiación.



simulación Monte Carlo. El hecho de que el modelo no tenga en cuenta el llamado efecto velocidad [23,25] hace que para ajustarse a la nube de puntos experimentales hubiese sido necesario usar un conjunto diferente de parámetros para cada velocidad. Sin embargo, aún a pesar de haber usado un solo conjunto de parámetros para el ajuste mostrado en la Figura 3.19, observamos que la concordancia con los datos experimentales es bastante buena.

Y una comparación aún más significativa físicamente es la que se muestra en la Figura 3.21, donde hemos representado los valores obtenidos para  $g$ , tanto de la expresión (3.25) usando la inversa de las fluencias de incubación extraída de los datos experimentales y representada en la Figura 3.19, como de la ecuación (3.26) consecuencia del modelo propuesto, respecto del poder de frenado electrónico. De nuevo, el acuerdo es razonable, sin embargo hemos de notar que los valores experimentales están ligeramente desplazados a lo largo del eje vertical dependiendo de la velocidad en MeV/uma que le corresponda a cada irradiación. Esto, de nuevo, es un indicio del rol que juega el denominado efecto velocidad [23,25] en la eficiencia del daño electrónico.

### 3.3 Conclusiones.

En el presente capítulo se ha desarrollado un modelo teórico que supone una evolución respecto al tradicionalmente conocido como de pico térmico (*thermal spike*), puesto que supone una ampliación del mismo, ya que basándose en las ideas principales de aquel, va más allá, explicando la acumulación del daño electrónico, así como la dependencia del valor umbral del poder de frenado electrónico con la fluencia.

Así mismo, basado en el modelo nombrado se ha desarrollado una simulación tipo Monte Carlo que permite tener en cuenta la estadística de los impactos, describiendo la evolución del daño con la fluencia, hasta valores en los que las trazas comienzan a solapar, y para los que se produce una adición de los defectos creados por cada impacto.

Por último se ha desarrollado un modelo teórico para describir las primeras etapas del daño, cuando la concentración de defectos en el LiNbO<sub>3</sub> es pequeña, basado en rotaciones locales de los octaedros que forman la estructura cristalina del LiNbO<sub>3</sub>. Este modelo nos proporciona una base físicamente consistente para explicar los cambios inducidos por la radiación en los índices de refracción ordinario y extraordinario, así como en la intensidad de segundo armónico.

Usando el primer modelo teórico expuesto, y la simulación Monte Carlo se ha realizado un análisis de diversas medidas experimentales, irradiando LiNbO<sub>3</sub> abarcando un amplio rango de poderes de frenado electrónico, tanto por debajo como por encima del valor umbral de amortización, de manera que permiten un estudio completo de la cinética del daño electrónico. El acuerdo obtenido de la comparación de los datos experimentales con los obtenidos de la simulación Monte Carlo nos permiten afirmar que el esfuerzo de modelización avanza en la dirección correcta, aunque aún quedan aspectos que no han sido incluidos en el modelo actual y que han de ser objeto de posteriores versiones, como pueda ser el papel del efecto velocidad, y el acoplamiento entre los daños electrónico y nuclear.

## Referencias

<sup>1</sup> F. Agulló-López, G. García, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093514.

- <sup>2</sup> J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. Kling, J. C. Soares. *Appl. Phys.* **A81** (2005) 1465.
- <sup>3</sup> J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, J. C. Soares, A. Kling. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **242** (2005) 534.
- <sup>4</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Correr, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>5</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, L. Correr, M. Chiarini, P. Mazzoldi, C. Sada, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi. *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 242.
- <sup>6</sup> J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero, A. García-Cabañes. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 183501.
- <sup>7</sup> G. Szenes. *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8026.
- <sup>8</sup> G. Szenes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116** (1996) 141.
- <sup>9</sup> J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Dover, New York, 1995.
- <sup>10</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York 1985. Ver también <http://www.srim.org>.
- <sup>11</sup> G. García, F. Agulló-López, J. Olivares-Villegas, A. García-Navarro. *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 1.
- <sup>12</sup> G. García, J. Olivares, F. Agulló-López, A. García-Navarro, F. Agulló-Rueda, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *Europhys. Lett.* **76** (2006) 1.
- <sup>13</sup> A. M. Glazer. *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 3384.
- <sup>14</sup> A. M. Glazer. *Acta Crystallogr. A* **31** (1975) 756.
- <sup>15</sup> P. M. Woodward. *Acta Crystallogr. B* **53** (1997) 32.
- <sup>16</sup> H. Engelmann, W. Gatzweiler, I. Dézsi, U. Gonser. *Phys. Status Solidi (a)* **105** (1988) 219.
- <sup>17</sup> P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- <sup>18</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, A. Cerutti, M. Chiarini, G. Pennestri, C. Sada, N. Argiolas, M. Bazzan, P. Mazzoldi, R. Guzzi. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **240** (2005) 174.
- <sup>19</sup> M. Bianconi, E. Albertazzi, S. Balboni, L. Colombo, G. Lulli, A. Satta. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **230** (2005) 185.
- <sup>20</sup> R. Spohr. *Ion Tracks and Microtechnology: Basic Principles and Applications*, editado por K. Bethge, Vieweg, Braunschweig (1990).
- <sup>21</sup> M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91** (1994) 108.
- <sup>22</sup> B. Canut, S. M. M. Ramos, R. Brenier, P. Thevenard, J. L. Loubert, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **107** (1996) 194.
- <sup>23</sup> S. M. M. Ramos, B. Canut, M. Ambri, N. Bonardi, M. Pitaval, H. Bernas, J. Chaumont. *Radiat. Eff. Defects Solid* **143** (1998) 299.
- <sup>24</sup> M. Bianconi, N. Argiolas, M. Bazzan, G. G. Bentini, M. Chiarini, A. Cerutti, P. Mazzoldi, G. Pennestri, C. Sada. *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 072901.
- <sup>25</sup> A. Meftah, J.M. Constantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods B* **237** (2005) 563.

## Capítulo 4: Guías de onda ópticas en $\text{LiNbO}_3$ mediante daño electrónico acumulativo.

Tal y como se ha comentado en el apartado 1.5.2.3, en los últimos años han aparecido en la literatura resultados sobre la fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  aprovechando la subida del índice de refracción extraordinario que se produce cuando se daña el material sin llegar a la completa amorfización. Vimos que, recientemente, comenzó a irradiarse con iones de masa media y energías del orden de 2-5 MeV, de manera que el daño electrónico estructural ya no podía seguir siendo despreciado, como ocurre en el método de fabricación de guías de onda por implantación de iones ligeros.

A partir de estos resultados surgió la idea de “colocar” el máximo del daño electrónico producido por los iones, no en la superficie, sino dentro del cristal, a cierta profundidad. Así, cuando los defectos creados alcanzaran el número suficiente como para producir la amorfización del material, se obtendría una capa de índice de refracción menor que los del cristal, situada en el interior del mismo. De esta manera, se crearía en la superficie una guía de onda por barrera óptica.

Este propósito es el que se persiguió con las irradiaciones descritas en el presente capítulo. Se trata de irradiaciones en  $\text{LiNbO}_3$  con iones de masa media (O, F, Mg) y de alta energía (decenas de MeV) que presentan poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , cuyo máximo alcanza valores en torno 2-5 keV/nm, y que se sitúa enterrado en profundidad, tal y como se muestra en la Figura 4.1. Vemos que, variando el ion y la energía controlamos el valor y la posición del máximo de la curva de  $S_e$ .

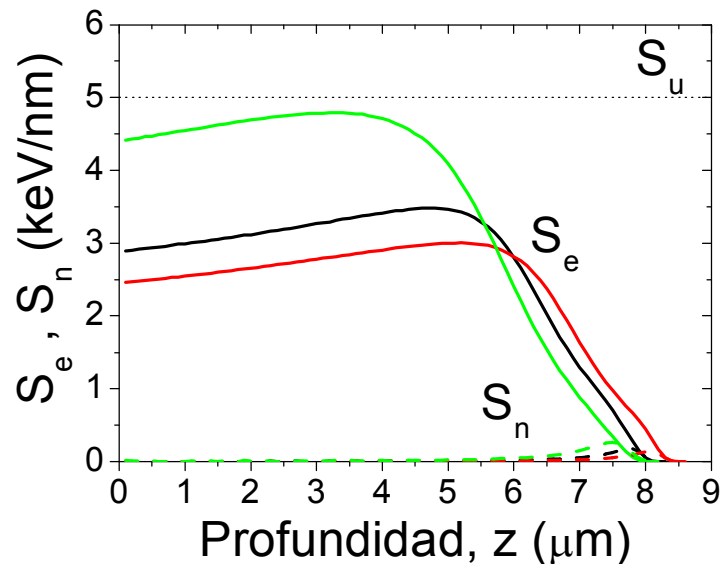


Figura 4.1: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$  (líneas continuas) y nuclear,  $S_n$  (líneas discontinuas) de los iones F a 22 MeV (líneas negras), O a 20 MeV (líneas rojas) y Mg a 28 MeV (líneas verdes) en  $\text{LiNbO}_3$ . Se marca con línea de puntos negra el umbral del poder de frenado electrónico de amorfización,  $S_u$ , [1]. Estas curvas han sido obtenidas con el programa SRIM2003[2].

Este método de fabricación de guías de onda ópticas es similar al de implantación de iones ligeros, en el sentido de que ambos crean una barrera óptica (capa de índice de refracción menor), a cierta profundidad, tal y como se describe en el

esquema de la Figura 4.2. La diferencia entre ambos métodos es que, en el caso propuesto, las fluencias necesarias para obtener la bajada de los índices de refracción y así la barrera óptica son al menos dos órdenes de magnitud menores, con las consiguientes ventajas que ello conlleva.

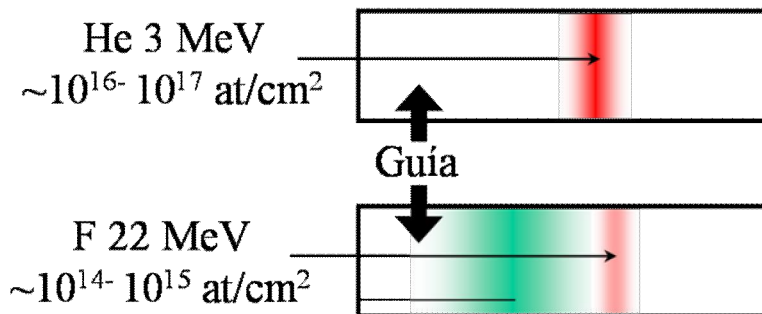


Figura 4.2: Esquema del daño creado por dos irradiaciones diferentes: iones He a 3 MeV con una fluencia de  $\sim 10^{16}\text{-}10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> e iones F a 22 MeV con fluencia de  $\sim 10^{14}\text{-}10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, donde se ha señalado en color verde el daño electrónico y en rojo el daño nuclear. Se indica también en ambos casos la zona correspondiente a la guía de onda que se crea en la superficie del material.

En el presente capítulo trataremos, en primer lugar, la irradiación de LiNbO<sub>3</sub> con iones F, que ha sido la estudiada más en detalle. A continuación describiremos otras irradiaciones complementarias y finalmente llevaremos a cabo una discusión de los resultados presentados. Como apéndice, se añade un estudio preliminar de la fabricación de guías de onda ópticas, siguiendo el método descrito para el LiNbO<sub>3</sub>, pero aplicado a otro material cristalino, el KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

#### 4.1 Irradiaciones con iones F.

Según se acaba de exponer, la idea del método propuesto se basa en elegir el ion y la energía de manera que el poder de frenado electrónico tenga su máximo en profundidad. Así, el primer intento exitoso se llevó a cabo irradiando cristales de LiNbO<sub>3</sub> con iones F a 22 MeV, ya que, tal y como se muestra en la Figura 4.3, el poder de frenado electrónico ( $S_e$ ) correspondiente a dicha irradiación presenta un máximo, de valor  $S_e = 3.5$  keV/nm, a una profundidad de, aproximadamente, 4.7  $\mu\text{m}$ .

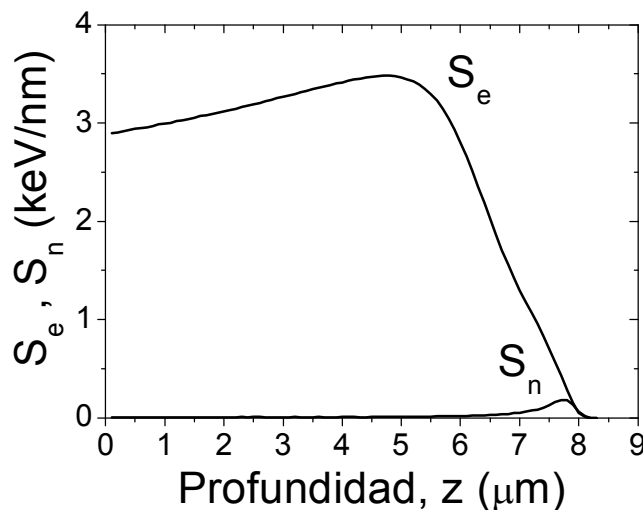


Figura 4.3: Poderes de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) correspondientes al F con 22 MeV en LiNbO<sub>3</sub>, obtenidos con el programa SRIM2003[2].

La serie de la que tratamos en esta sección fue entonces fabricada irradiando, cristales de LiNbO<sub>3</sub> de corte Z con iones F a 22 MeV de energía y con fluencias (at/cm<sup>2</sup>): 1 · 10<sup>14</sup>, 2 · 10<sup>14</sup>, 4 · 10<sup>14</sup>, 1 · 10<sup>15</sup> y 3 · 10<sup>15</sup>. Examinaremos a continuación todos los resultados de los diferentes experimentos llevados a cabo en dicha serie.

#### 4.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.

La caracterización óptica de la serie de muestras apenas descrita se llevó a cabo mediante la medida de los índices de refracción efectivos, representados en la Figura 4.4.

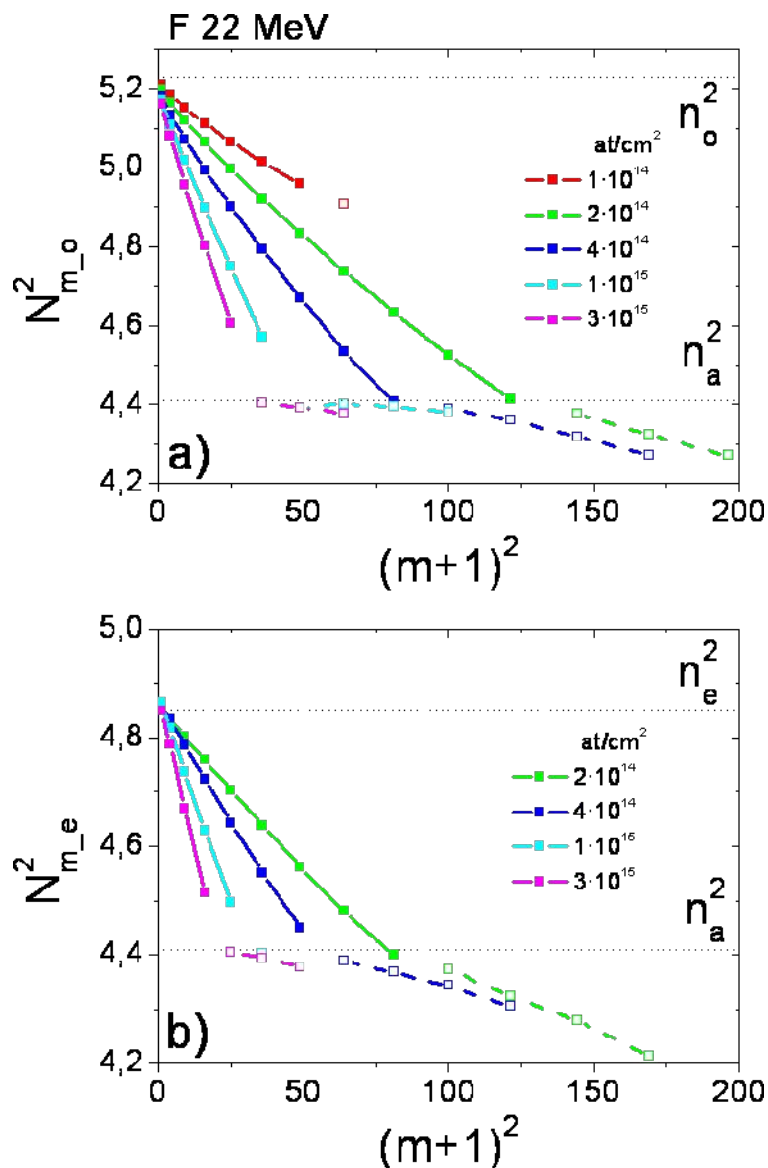


Figura 4.4: Índices efectivos,  $N_m^2$ , de los modos guiados y resonancias correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos unidos por líneas continuas a los modos guiados y con símbolos huecos unidos por líneas discontinuas a las resonancias, correspondientes a los cristales de LiNbO<sub>3</sub> de corte Z irradiados con iones F a 22 MeV, usando las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan también con líneas negras de puntos los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

Observamos el cambio de pendiente que se produce cuando se pasa de los modos guiados a las resonancias. Esto es debido a que las resonancias se originan por la interferencia de las ondas reflejadas tanto en la intercara guía-capa amorfa, como en la intercara (aún más interior) capa amorfa-sustrato cristalino. Por ello dan cuenta de una capa más ancha que la propia guía de onda, en la que se inscriben los modos guiados, y ello se traduce en una pendiente de valor absoluto menor, según (2.17). De este resultado se puede hacer una estimación de la profundidad a la que se sitúa la frontera de la capa amorfa y el sustrato cristalino, que resulta ser de unas 7-8  $\mu\text{m}$ .

A través de la aproximación IWKB descrita en el apartado 2.2.2.2, se obtuvieron de los índices efectivos medidos los perfiles de índice de refracción tanto ordinario como extraordinario, que se muestran en la Figura 4.5. Se han reconstruido los perfiles, con líneas de puntos de cada color, señalando donde comienza la capa amorfa y el valor que toman los índices en ella, siguiendo las indicaciones de los índices efectivos de las resonancias representados en la Figura 4.4.

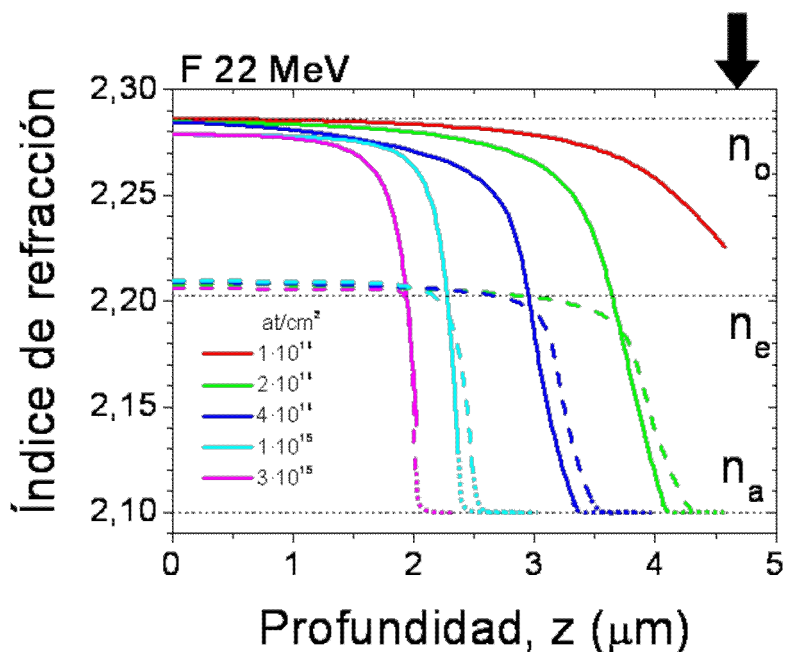


Figura 4.5: Perfiles de índice de refracción ordinario (líneas continuas) y extraordinario (líneas discontinuas) de los cristales de LiNbO<sub>3</sub> de corte Z irradiados con iones F a 22 MeV a las fluencias detalladas en la leyenda. En líneas de puntos negras se indican el índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del LiNbO<sub>3</sub> cristalino, y el índice de la fase amorfa del mismo ( $n_a$ ). Así mismo, se ha marcado con una flecha la profundidad a la que el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación alcanza su máximo: 4.7  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.3).

Estos perfiles nos muestran que se ha creado una capa ópticamente isótropa, en profundidad, de índice de refracción  $n_a = 2.10$ , al que convergen tanto el valor del índice ordinario como extraordinario. Los resultados de las medidas de *RBS-c* y de Raman que expondremos a continuación corroborarán que esta capa tiene las mismas características que la capa amorfa creada en superficie que hemos tratado en el capítulo 3. Como consecuencia de la creación de esta capa amorfa, de espesor dependiente de la fluencia, del orden de varias micras y de índice de refracción menor al del cristal virgen, se obtiene, en superficie, una guía de onda óptica.

Las primeras observaciones que se pueden hacer sobre estos resultados es que la capa amorfa se empieza a formar a la profundidad donde el poder de frenado electrónico es máximo (ver flecha en la Figura 4.5), con lo que queda patente la correlación del daño

con las interacciones de los iones con los electrones de los átomos de la red, y la no correlación con el pico del poder de frenado nuclear, lo que descarta las colisiones de los iones con los núcleos de la red cristalina como fuente de daño principal.

Por otro lado es evidente la propagación de la intercara cristal-amorfo hacia la superficie conforme aumenta la fluencia. El aumento del espesor de la capa amorfa, indica que, de alguna manera, el umbral de poder de frenado electrónico por encima del cual se amorfiza el  $\text{LiNbO}_3$  decrece con la fluencia usada. Examinaremos más detenidamente este punto en el apartado 4.3.2 de las conclusiones.

Así mismo, es de resaltar la subida que se produce en el caso del índice de refracción extraordinario en la superficie, donde los iones no han llegado a amorfizar, pero sí a producir cierta cantidad de defectos que, como se comentó en el apartado 3.1.3, provocan la mencionada subida.

Para completar el estudio de la serie, en concreto, en lo relativo a la estabilidad térmica de la capa amorfa producida, se realizaron una serie de recocidos sucesivos, de 30 minutos de duración, y de temperaturas 200 °C, 250 °C y 300 °C. Se hallaron, de nuevo, los perfiles de una de las muestras después de cada uno de los dos primeros recocidos, que se muestran en la Figura 4.6. Se añaden también, para realizar la comparación, los correspondientes perfiles de la muestra antes de todo recocido. Comprobamos, a la vista de estos resultados, que los recocidos conducen a una recristalización de una mínima franja dañada, provocando que la frontera entre el cristal y la capa amorfa se desplace levemente hacia profundidades mayores. Observamos también cómo con el recocido a 250 °C ya se hace el codo suave que presentaban los perfiles antes de todo recocido, un poco más abrupto, lo que nos indica que se ha producido la mayor parte de la recristalización de la región preamorfa.

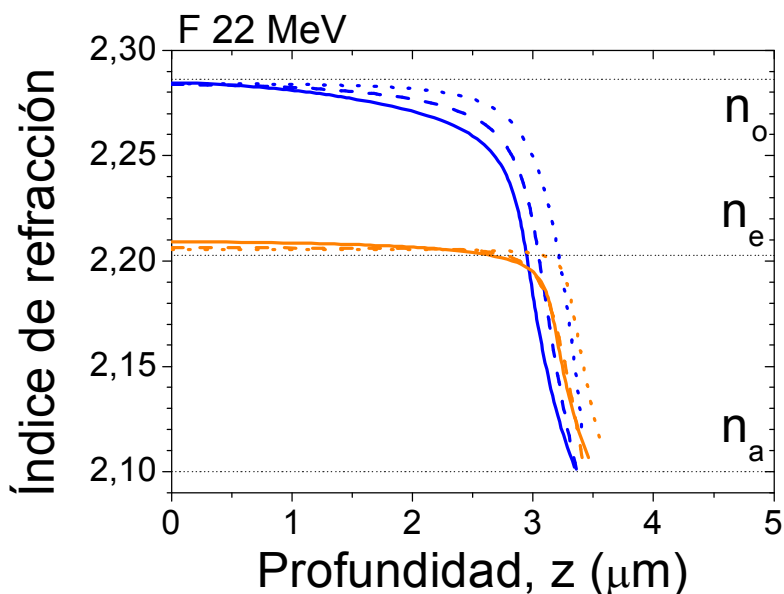


Figura 4.6: Perfiles de índice de refracción ordinario (líneas azules) y extraordinario (líneas naranjas) de cristales de  $\text{LiNbO}_3$  de corte Z, irradiados con iones F a 22 MeV con fluencia  $4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Se representan los perfiles medidos antes de todo recocido (líneas continuas), después del recocido a 200 °C durante 30 minutos (líneas discontinuas) y después del recocido a 250 °C durante 30 minutos (líneas punteadas). En líneas negras de puntos se indican el índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del  $\text{LiNbO}_3$  cristalino, y el índice de la fase amorfa del mismo ( $n_a$ ).

En la Figura 4.7 se presentan los perfiles, para todas las muestras, obtenidos después de los tres recocidos comentados junto con los perfiles correspondientes a las muestras recién irradiadas.

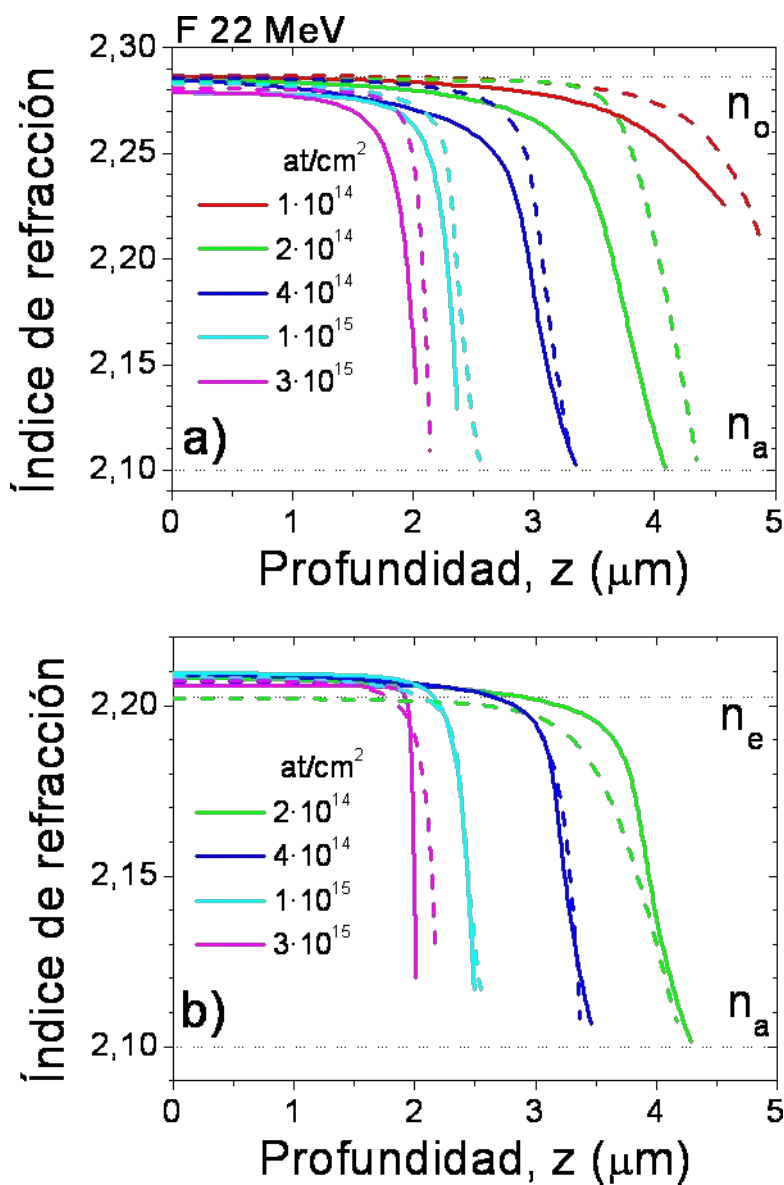


Figura 4.7: Perfiles de índice de refracción ordinario (a) y extraordinario (b) de cristales de LiNbO<sub>3</sub> de corte Z irradiados con iones F a 22 MeV con las fluencias detalladas en las leyendas, antes de todo recocido (líneas continuas), después del tercer recocido a 300 °C durante 30 minutos (líneas discontinuas). En líneas de puntos negras se indican el índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del LiNbO<sub>3</sub> cristalino, y el índice de la fase amorfa del mismo ( $n_a$ ).

Se comprueba con este análisis que las características fundamentales de los perfiles de índice de refracción se conservan hasta la máxima temperatura alcanzada, 300 °C, ya que las modificaciones observadas en las capas amorfas creadas son menores. El efecto principal es la eliminación de los centros de color [3], lo que provoca que la muestra se haga más transparente, y que, como veremos a continuación, bajen las pérdidas provocadas por la absorción de la luz en dichos centros de color.



Observamos también, tal y como se verifica en la muestra irradiada con fluencia  $4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> tras el recocido a 250 °C (ver Figura 4.6), que tras los recocidos, se produce una recrystalización de los defectos en la región adyacente a la frontera que separa la guía de onda de la barrera óptica, donde aún no se ha alcanzado la concentración de defectos necesaria para amorfizar el cristal. Esta recrystalización tiene como consecuencia una reducción del espesor de la capa amorfa, y que los perfiles se vuelvan progresivamente más abruptos. Este comportamiento coincide con el observado en las guías fabricadas por implantación de iones ligeros [3], en las que no se llegaba a la completa amorfización del material, y que recuperaban casi los valores de índices de refracción del cristal con un recocido a 300 °C.

Estas observaciones se verifican más claramente en los perfiles correspondientes a la polarización ordinaria. El caso de la polarización extraordinaria es más delicado, puesto que, debido a la subida del índice que se produce en zonas con concentraciones de defectos diluidas, es posible que la determinación de los perfiles, a través de la medida de modos oscuros, haya sido falseada por el hecho de presentar la guía de onda modos guiados enterrados que no son accesibles a la técnica de acoplo por prisma. El posible perfil de índice de refracción extraordinario puede ser parecido al obtenido por implantación de He (ver Figura 1.15), creándose junto a la capa amorfa una región donde  $n_e$  suba y que aloje los modos enterrados.

#### 4.1.2 Espectroscopía Rutherford en configuración canalizada (*RBS-c*).

Acabamos de ver cómo la medida de las resonancias nos dio una indicación del grosor de la capa amorfa. Sin embargo se hacía necesario precisar esta información. Con este fin, y el de conocer más datos sobre el daño producido por los iones en el  $\text{LiNbO}_3$  se llevaron a cabo experimentos de *RBS-c* en la serie de muestras irradiada con F a 22 MeV.

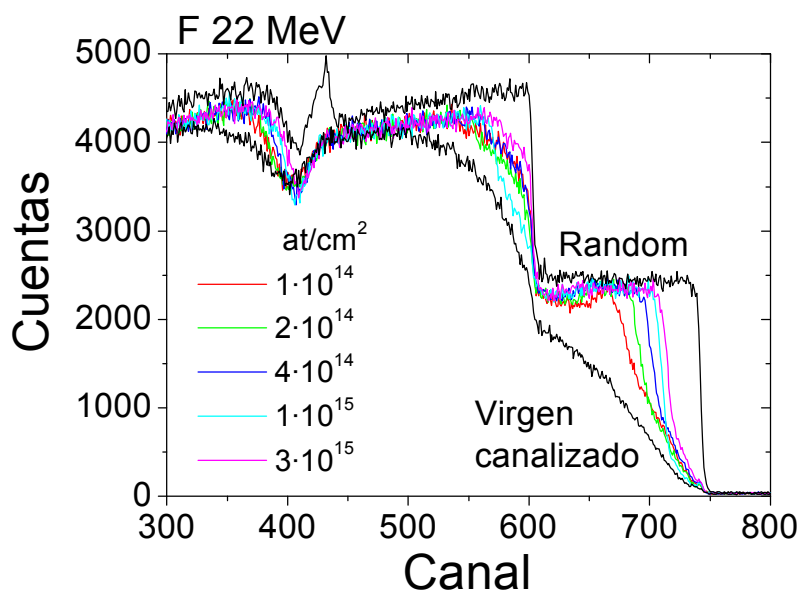


Figura 4.8: Espectros de *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje Z, de la serie irradiada con iones F a 22 MeV de energía. Se presentan la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros tomados en configuración canalizada de las muestras irradiadas con las fluencias detalladas en la leyenda.

El procedimiento usado es el detallado en el apartado 2.2.1.2. En este caso se usaron iones H con 3 MeV, y la medida se realizó a lo largo del eje Z del cristal. Los espectros obtenidos son los mostrados en la Figura 4.8, en la que se representa el número de cuentas frente al canal del detector.

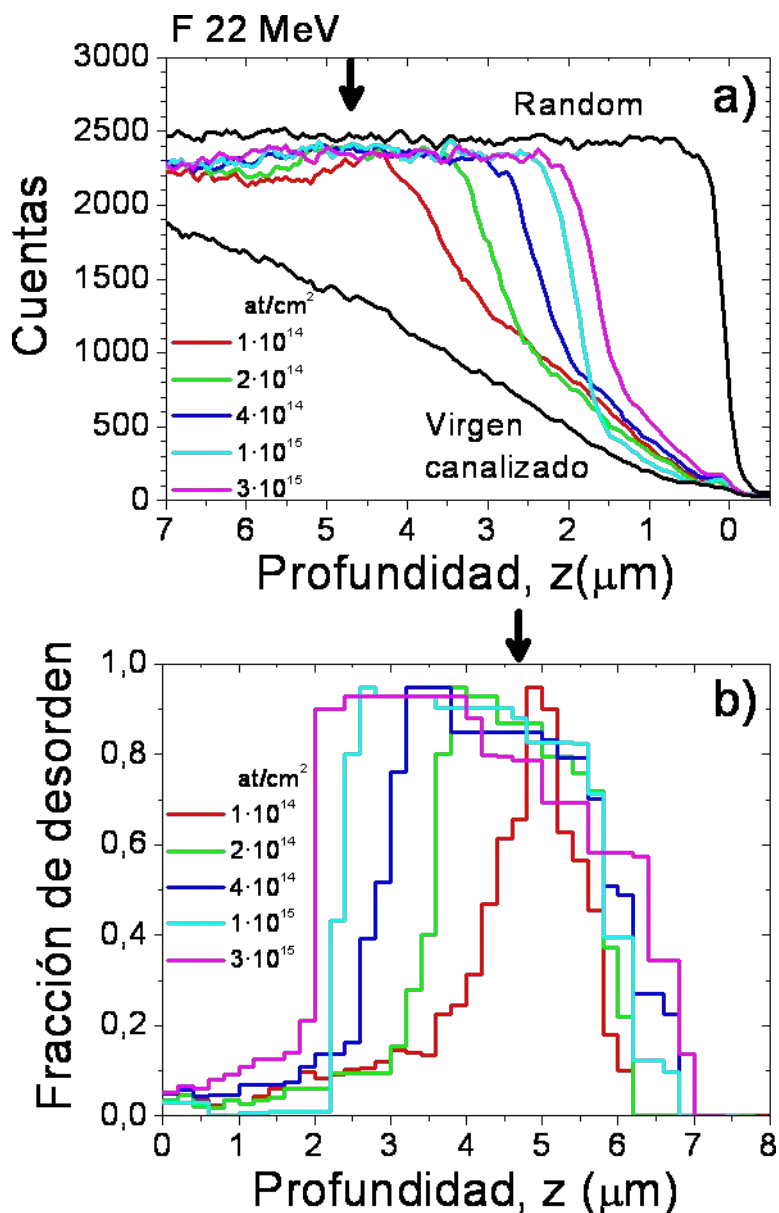


Figura 4.9: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje Z, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones F con 22 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a). Se marca en ambas figuras con una flecha la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 4.7 μm (ver Figura 4.3).

Para extraer la información acerca del grado de desorden de los cristales irradiados nos concentraremos en la señal del Nb, cuya ampliación se muestra en la Figura 4.9(a), y donde ya se ha realizado la correspondencia canal-profundidad,

representándose el número de cuentas frente a ésta última, para comparar con los resultados obtenidos de las otras técnicas. Para extraer conclusiones más fiables de los espectros, se llevó a cabo la obtención a partir de los mismos de los correspondientes perfiles de la fracción de átomos de Nb desplazados, usando la técnica descrita en el apartado 2.2.1.2, que se presentan en la Figura 4.9(b).

Antes de nada, es necesario precisar que el hecho de que no llegemos a valores de la fracción de daño igual a la unidad en la capa amorfa se debe a posibles errores a la hora de tomar el espectro *random*, que llevan a una sobrestimación en el número de cuentas de este espectro y provoca la obtención de dicho resultado ficticio.

Observamos cómo se confirman los resultados de la medida de los perfiles de índice de refracción, ya que aparece una capa desordenada a una profundidad de 4 μm aproximadamente, señalada por la subida en el número de cuentas de los espectros. En la Figura 4.9 se señala con flechas la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación practicada alcanza su máximo (ver Figura 4.3).

En la superficie se detecta una capa prácticamente cristalina con una leve desviación del espectro de la muestra virgen, lo que delata la existencia de una pequeña cantidad de defectos. Así mismo, se verifica que, de nuevo, la primera frontera capa cristalina-capas amorfa se propaga hacia la superficie al crecer la fluencia. Una novedad que aporta este resultado frente al de las medidas ópticas es información sobre la frontera interior capa amorfa-sustrato cristalino. Comprobamos que también ésta se propaga en profundidad, conforme la fluencia sube, con lo que podemos concluir que, como esperábamos, la capa amorfa aumenta su anchura con la fluencia, consecuencia de la bajada del umbral de daño del poder de frenado electrónico. Otro punto a resaltar es que la frontera anterior se desplaza hacia la superficie más rápidamente que la posterior hacia dentro. Esto se explica observando la curva de poder de frenado electrónico (ver Figura 4.3), donde se comprueba que el descenso a la derecha del máximo (yendo a profundidades mayores) es mucho más abrupto que a la izquierda.

#### 4.1.3 Microscopía óptica.

Se tomaron una serie de imágenes usando el microscopio óptico, en modo reflexión y con polarización ordinaria, de los cantos de cristales de LiNbO<sub>3</sub>, de corte Z, irradiados con iones F a 22 MeV. Los cantos fueron previamente pulidos, hasta un tamaño de grano máximo de 0.5 μm.

Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 4.10, donde se observa claramente la capa amorfa, como una banda más oscura, dado que la reflectividad,  $R$ , (4.1) del LiNbO<sub>3</sub> amorfo es menor que la del cristalino.

$$(4.1) \quad R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Sustituyendo en (4.1) los valores correspondientes al índice de refracción ordinario del LiNbO<sub>3</sub> cristalino,  $n_o = 2.286$ , y al del amorfo,  $n_a = 2.10$ , para  $\lambda = 632.8$  nm se obtiene una disminución de la reflectividad del 2.7% (pasa de  $R_o = 0.153$  a  $R_a = 0.124$ ) al pasar de la región cristalina a la amorfa.

Estas imágenes vuelven a confirmar los resultados obtenidos de las medidas comentadas previamente: se observa de nuevo el ensanchamiento de la capa amorfa al aumentar la fluencia de irradiación. Así mismo, extraemos información adicional, hasta ahora no revelada, acerca de la capa amorfa creada por los iones a través de las colisiones con los átomos de la red. Se trata de una fina línea oscura que se observa a la izquierda de la capa amorfa, y que coincide con la profundidad, de aproximadamente 8

$\mu\text{m}$ , a la que aparece el máximo del poder de frenado nuclear, tal y como se aprecia en la Figura 4.3. El hecho de que dicha capa de daño nuclear no se observe en todas las imágenes en Figura 4.10 se debe a que han sido tomadas con la máxima magnificación del microscopio (usando el objetivo de aumento 100X) y a que había gran cantidad de luz de fondo. En esas condiciones es difícil encontrar el contraste adecuado para revelar características poco evidentes como lo es la fina capa de daño nuclear.

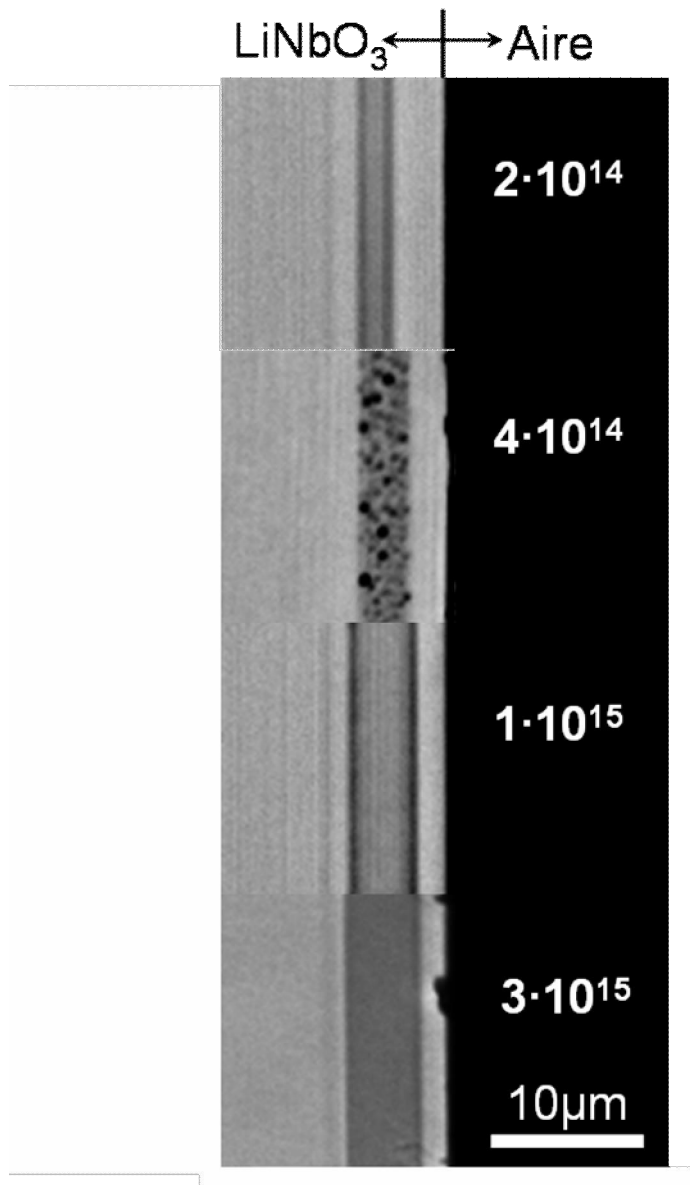


Figura 4.10: Imágenes tomadas con un microscopio óptico de los cantos pulidos de las muestras irradiadas con F 22 MeV, con la fluencias ( $\text{at/cm}^2$ ) indicadas en cada caso.

#### 4.1.4 Microscopía Raman.

Análogamente a como se examinaron los cantos de los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  de corte Z irradiados con iones F a 22 MeV con el microscopio óptico, se llevó a cabo una medida con el microscopio Raman descrito en el apartado 2.2.6.1.

Se tomaron varios espectros barriendo las muestras en dirección Z, según el esquema de la Figura 4.11, examinándose sucesivamente la zona cristalina de la superficie, la barrera amorfa, y el sustrato cristalino. La luz incidente y la medida en

reflexión se propagaron a lo largo del eje X, estando polarizadas ambas en la dirección Y ( $X(YY)X$  en la notación Porto).

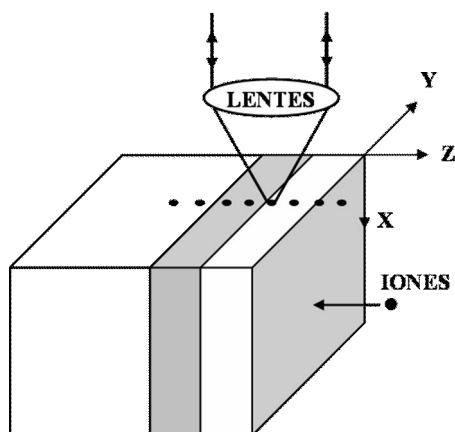


Figura 4.11: Esquema de la configuración usada para la medida de los espectros Raman.

En la Figura 4.12 podemos ver los espectros tomados en cada una de las tres zonas nombradas, para la muestra irradiada con iones F de 22 MeV, y con una fluencia de  $3 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>.

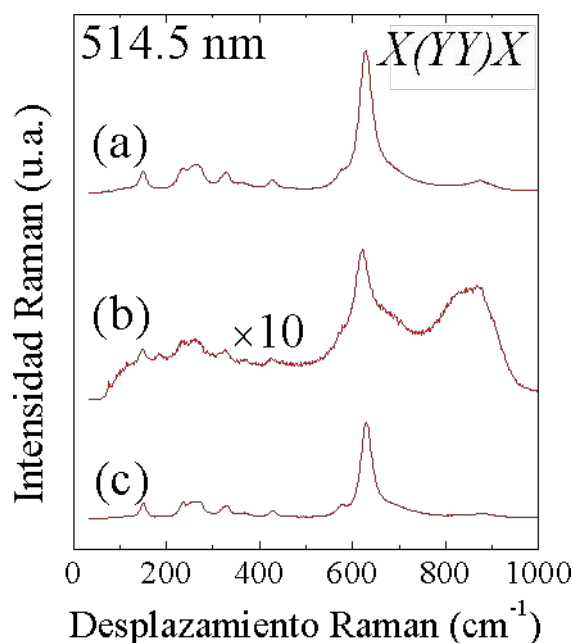


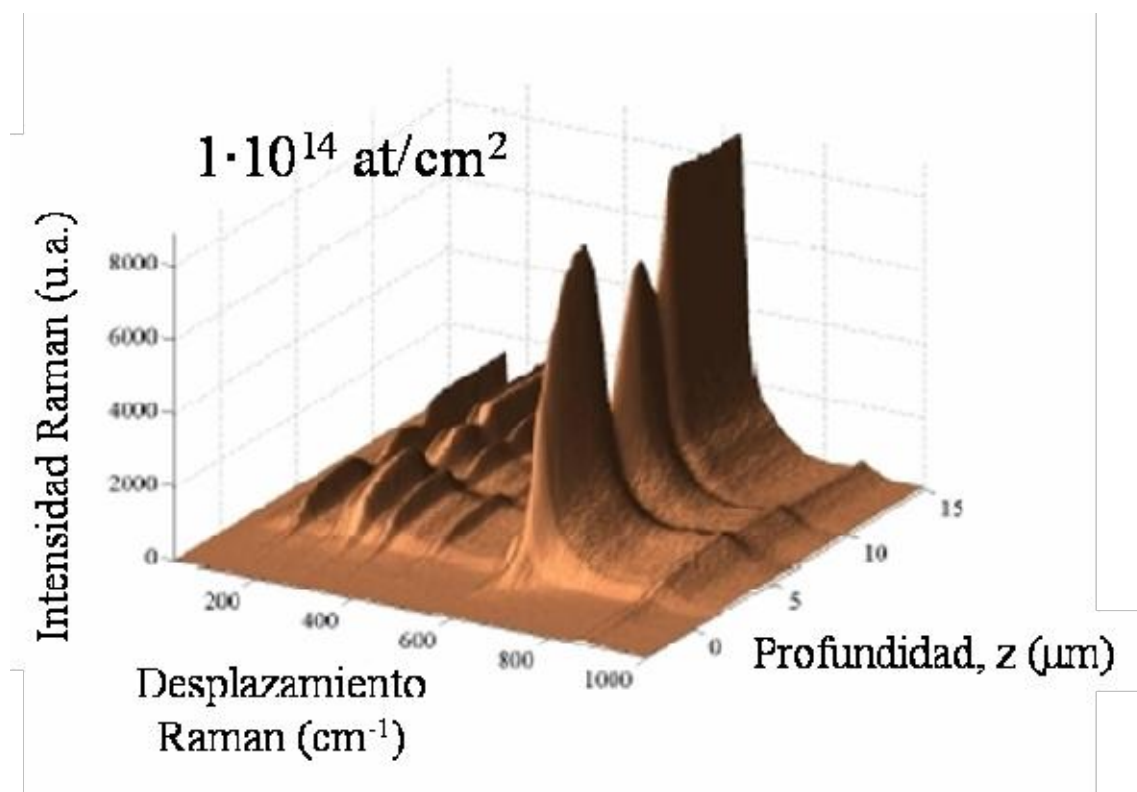
Figura 4.12: Espectros Raman de la muestra irradiada con iones F a 22 MeV y con una fluencia de  $3 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, y correspondientes a las siguientes profundidades: (a) capa superficial (guía de onda óptica), (b) capa amorfa (barrera óptica), (c) sustrato cristalino.

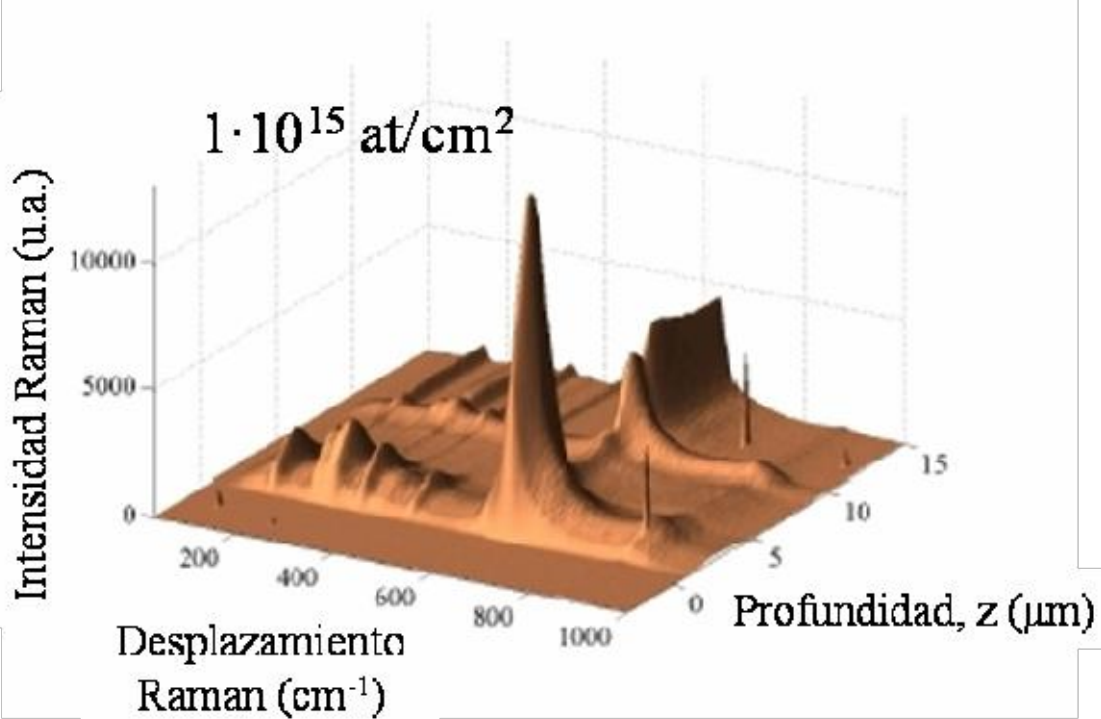
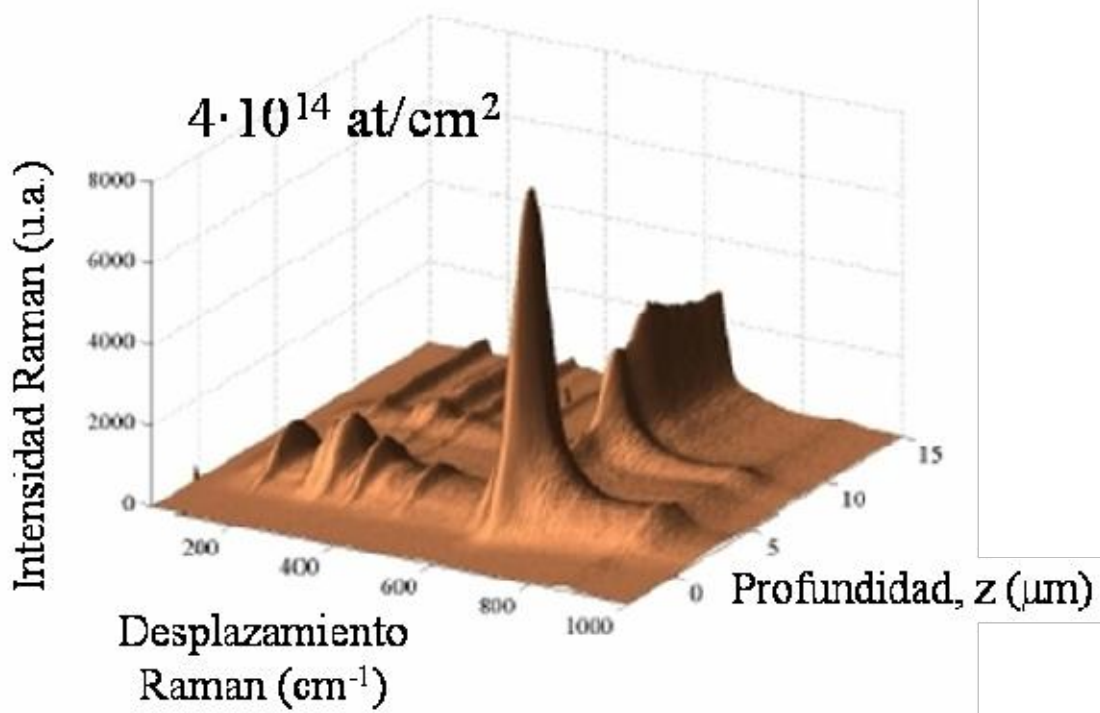
En las zonas cristalinas, tanto de la superficie, como del sustrato se observan los picos característicos de la dispersión Raman del  $\text{LiNbO}_3$ , que se corresponden con los existentes en la literatura [4]. Por otro lado, en el espectro de la barrera amorfa, la intensidad recogida es menor en un factor 10 aproximadamente, observándose bandas en  $630 \text{ cm}^{-1}$  y  $830 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica la presencia de un desorden estructural importante. Este tipo de espectros han sido observados previamente en  $\text{LiNbO}_3$  amorfizado a través de diferentes técnicas [5,6]. Así mismo, se observan en el espectro,

algunas características comunes con el tomado en el sustrato, lo que nos indica que sobreviven regiones cristalinas embebidas en la matriz amorfa, que se pueden estimar en el 5% aproximadamente. También es de notar que el pico principal, en torno a  $630 \text{ cm}^{-1}$ , sufre un leve desplazamiento hacia longitudes de onda menores, lo que puede ser una consecuencia de que el remanente cristalino haya experimentado una expansión, pasando a constituir una fase de baja densidad.

Mostramos a continuación, en la Figura 4.13 la evolución del espectro, en la misma configuración X(YY)X, conforme avanzamos en la dirección Z, según el esquema de la Figura 4.11, para las muestras irradiadas con fluencias ( $\text{at}/\text{cm}^2$ )  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $4 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  y  $3 \cdot 10^{15}$ . Análogamente a lo obtenido de las medidas de modos oscuros y *RBS-c*, se observan, yendo de la superficie de la muestra hacia el interior, la capa cristalina de la superficie, que presenta los picos característicos de los espectros de  $\text{LiNbO}_3$ . A continuación, el descenso en la intensidad Raman del espectro, que revela la capa amorfa, volviéndose a recuperar el espectro cristalino cuando llegamos al sustrato. Es de notar, que la intensidad recogida en la capa cristalina de la superficie es ligeramente mayor a la del sustrato, lo que puede explicarse por la concentración de la luz que se produce en la superficie, al actuar esa capa como guía de onda óptica. Se observa también una pequeña bajada en la intensidad del espectro a la profundidad de  $8 \mu\text{m}$  aproximadamente, que se corresponde con la zona donde el poder de frenado nuclear se hace máximo, es decir, donde los iones depositan la máxima energía a través de las colisiones con los núcleos de la red. Coincide este resultado con el mostrado previamente en el apartado 4.1.3, en las imágenes de microscopía óptica.

Por tanto, con la microscopía Raman disponemos de una técnica más para caracterizar la anchura y profundidad de la capa amorfa creada en las muestras mediante la irradiación con iones F de 22 MeV. Compararemos, más adelante, los resultados de todas las medidas descritas.





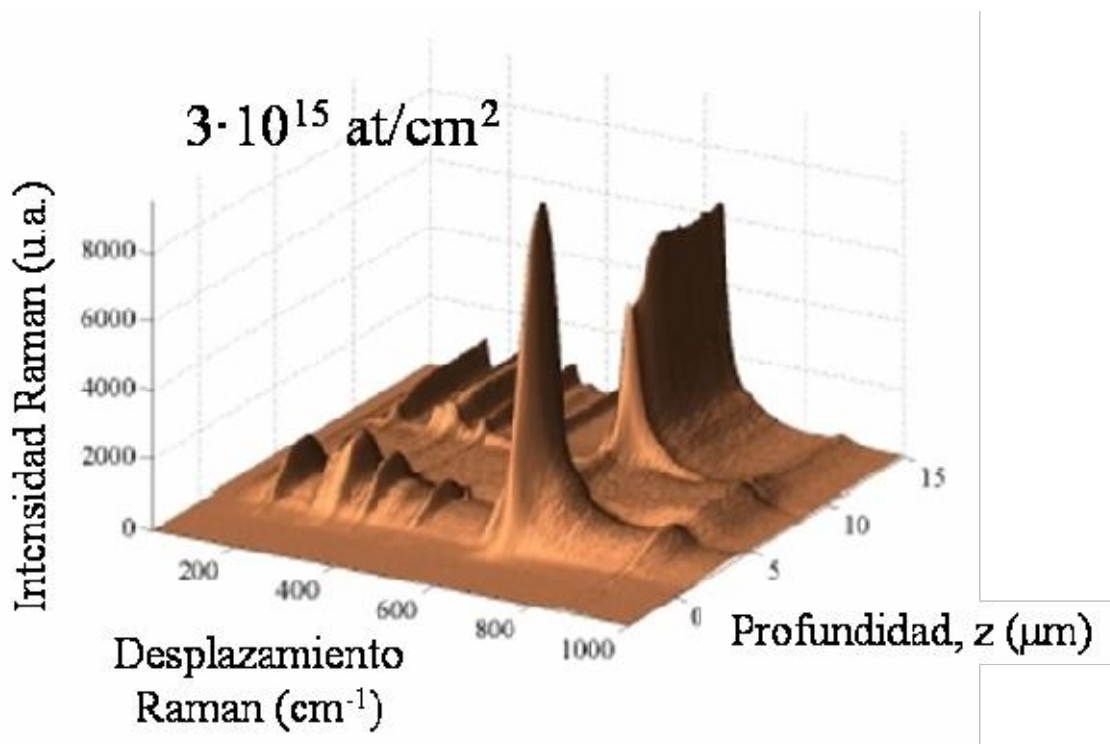


Figura 4.13: Espectro Raman en función de la profundidad en dirección Z según el esquema de la Figura 4.11, del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  de corte Z irradiado con iones F de 22 MeV y fluencias detalladas en cada figura.

#### 4.1.5 Generación del segundo armónico.

Finalmente, sobre la serie irradiada con iones F con 22 MeV, se llevó a cabo la medida de la respuesta óptica no lineal de segundo orden, a través de la generación de la señal de segundo armónico, usando la técnica descrita en el apartado 2.2.6.2. Se trata, con esta medida, de evaluar la calidad cristalina de la capa en superficie, donde no se ha llegado a la amorfización después de la irradiación, así como conocer las propiedades ópticas no lineales de las guías de onda fabricadas, propiedades útiles para diversas aplicaciones, tal y como se comentó en el apartado 1.4.3.2.

En la Figura 4.14 se representa la evolución del coeficiente no lineal de segundo orden con la fluencia de irradiación. Observamos cómo se produce un rápido descenso con la fluencia hasta valores en torno al 60% del valor medido en el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  virgen, y después se estabiliza, a partir de una fluencia en torno a  $1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ . Se repitieron las medidas después de cada uno de los recocidos comentados previamente, a 200 °C, 250 °C y 300 °C de media hora de duración. Debido a la posible inhomogeneidad de las muestras los coeficientes  $d_{33}$  obtenidos fluctúan dentro de unas horquillas de amplitud media 0.2, pero no llega a observarse una recuperación de los valores correspondientes al  $\text{LiNbO}_3$  cristalino.

El motivo del rápido descenso de la respuesta no lineal de segundo orden de las guías de onda no está claro aún. Podría estar asociado con los defectos creados en la capa de la superficie, que no llega a ser amorfa, pero donde hemos comprobado, de los espectros de *RBS-c* y de la subida de índice extraordinario revelada con la medida de modos oscuros, que se introduce cierta distorsión en la red cristalina. Por otro lado, se ha observado un efecto similar, de descenso de la susceptibilidad de segundo orden, en  $\text{LiNbO}_3$  implantado con He [7], y ha sido atribuido a la despolarización de los dominios causada por la irradiación. Aunque este caso es ligeramente diferente, puesto que el daño creado en superficie con la irradiación usando iones He es mucho menor que en el



caso que nos ocupa, el de la irradiación con iones F, encontrándose en aquel que la respuesta no lineal se recupera totalmente con un recocido a 200 °C. En nuestro caso, aparte de la despolarización de dominios, influye en la bajada de  $d_{33}$ , la mayor cantidad de defectos y la consecuente distorsión de la red cristalina introducida (ver apartado 3.1.3), lo que provoca que no se recupere el valor de la respuesta no lineal de segundo orden del LiNbO<sub>3</sub> cristalino ni siquiera con el recocido a 300 °C. Sin embargo, es importante notar que la capa amorfa, que origina la guía de onda en superficie, presenta gran estabilidad después de los recocidos practicados, con lo que existe margen para seguir recociendo las guías a temperaturas mayores, buscando una recuperación de la respuesta óptica de segundo orden.

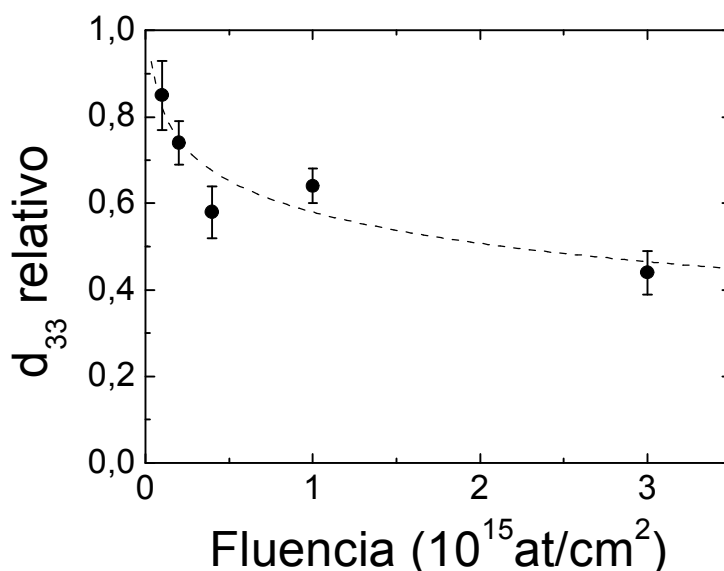


Figura 4.14: Coeficiente  $d_{33}$  de la matriz de la susceptibilidad de segundo orden reducida, normalizado al del LiNbO<sub>3</sub> virgen, para la serie de muestras irradiada con F de 22 MeV, frente a la fluencia de irradiación.

#### 4.1.6 Pérdidas de propagación.

Un dato fundamental para evaluar la calidad de una guía de onda óptica es la determinación de las pérdidas de propagación que presenta. Se llevó a cabo esta medida para una muestra irradiada con iones F a 20 MeV<sup>10</sup> y con una fluencia de  $4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Previamente a la medida se le había practicado a la muestra un recocido de 300 °C durante una hora, para eliminar los centros de color de la guía de onda, y minimizar las pérdidas por éstos producidas.

En la Figura 4.15 observamos una imagen de la propagación en la guía de onda, de la que se obtiene la medida mostrada en la gráfica inferior, y de la que deducimos que las pérdidas de nuestra guía son de 1 dB/cm, valor competitivo con los obtenidos en guías de onda ópticas fabricadas usando otros métodos [8,9,10]. Aún así, es necesario todavía llevar a cabo un proceso de optimización de los recocidos, que podría mejorar las pérdidas medidas, que pueden deberse a defectos, tensiones o rotaciones, relacionadas también con la caída de la respuesta de segundo armónico. En cualquier caso, ésta se ve

<sup>10</sup> El rango iónico de la irradiación con iones F a 22 MeV es 7.8  $\mu$ m, y para el F a 20 MeV es 7.1  $\mu$ m, con lo que el efecto creado por ambas irradiaciones es aproximadamente equivalente.

afectada por la ya comentada despolarización de dominios, proceso que no afecta a la calidad de propagación de la guía óptica en primera aproximación.

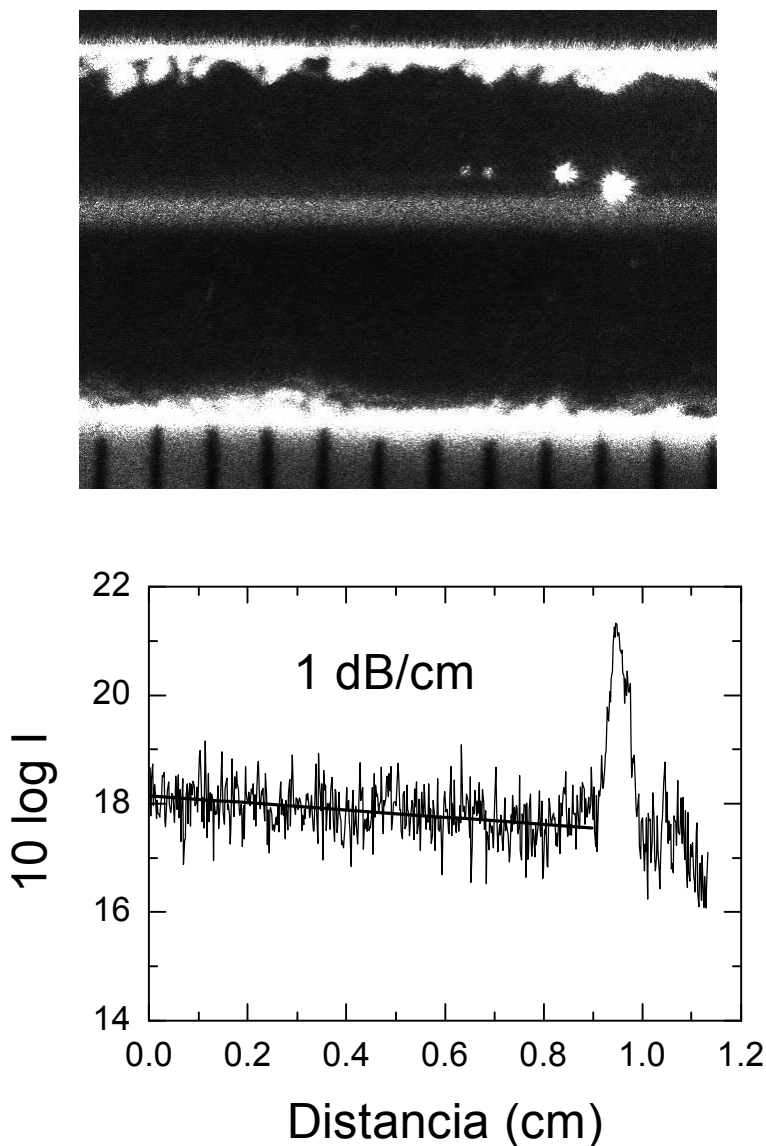


Figura 4.15: Imagen (arriba), tomada con la cámara CCD, de la propagación de la luz en la guía de onda óptica fabricada irradiando  $\text{LiNbO}_3$  con iones F a 20 MeV, con una fluencia de  $4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> y recocida posteriormente en aire a 300 °C durante 1 hora. Se mide así la fracción de la luz que se dispersa fuera de la guía, cuya intensidad se muestra en el gráfico (abajo), frente a la distancia de propagación, así como el resultado de las pérdidas de la guía de onda.

#### 4.2 Irradiaciones complementarias en $\text{LiNbO}_3$ .

Describimos a continuación otras series de irradiaciones en  $\text{LiNbO}_3$  en las que hemos usado diversos iones y energías, que resultaron en estructuras similares a la descrita para la serie irradiada con iones F a 22 MeV. Ofrecen así alternativas diferentes para la fabricación de guías de onda ópticas mediante la creación de una capa amorfa en profundidad.

### 4.2.1 Irradiaciones con iones O.

Se quiso probar con otros iones y energías con menor poder de frenado electrónico,  $S_e$ , que el de los iones F a 22 MeV. Se pensó entonces en iones O, con los que ya se habían fabricado guías por aumento del índice de refracción extraordinario [10], con lo que era ya conocido el hecho de que producían daño en los cristales de LiNbO<sub>3</sub>.

Se fabricaron tres series irradiando muestras de LiNbO<sub>3</sub>, con iones O a diferentes energías y fluencias. En la Tabla 4.1 se detallan los datos de las muestras irradiadas.

Energía (MeV)	Corte	Fluencias (at/cm <sup>2</sup> )
11	X	$4 \cdot 10^{14}$ , $6 \cdot 10^{14}$
17	X	$1 \cdot 10^{14}$ , $2 \cdot 10^{14}$ , $4 \cdot 10^{14}$ , $6 \cdot 10^{14}$ , $1 \cdot 10^{15}$
20	Y	$6 \cdot 10^{14}$ , $1 \cdot 10^{15}$

Tabla 4.1: Datos de las irradiaciones realizadas con iones O.

La estrategia seguida es similar a la usada en las irradiaciones de F, se eligió el ion O y la energía de manera que el poder de frenado electrónico tuviera un máximo enterrado en profundidad, tal y como se observa en la Figura 4.16, donde hemos representado las curvas de poder de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) correspondientes a las tres irradiaciones.

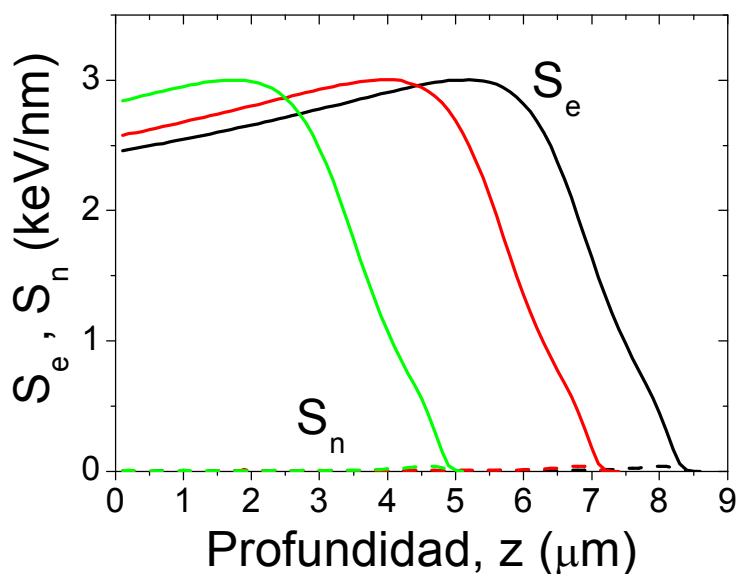


Figura 4.16: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , (líneas continuas) y nuclear,  $S_n$ , (líneas discontinuas) de los iones O con 20 MeV (líneas negras), 17 MeV (líneas rojas), 11 MeV (líneas verdes) en LiNbO<sub>3</sub>, obtenidos con el programa SRIM2003[2].

Mostramos a continuación los resultados de las medidas de los perfiles de índice de refracción y de RBS-c, realizadas sobre cada una de las series, de las que obtendremos información sobre los perfiles de índice de refracción y sobre la concentración de defectos introducida por la irradiación.

#### 4.2.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.

Se realizaron las medidas de los índices efectivos, que se muestran en la Figura 4.17, para las muestras irradiadas con iones O a 11 y 20 MeV. En la Figura 4.18 se muestran los perfiles obtenidos de los correspondientes índices de refracción efectivos de dichas series de muestras.

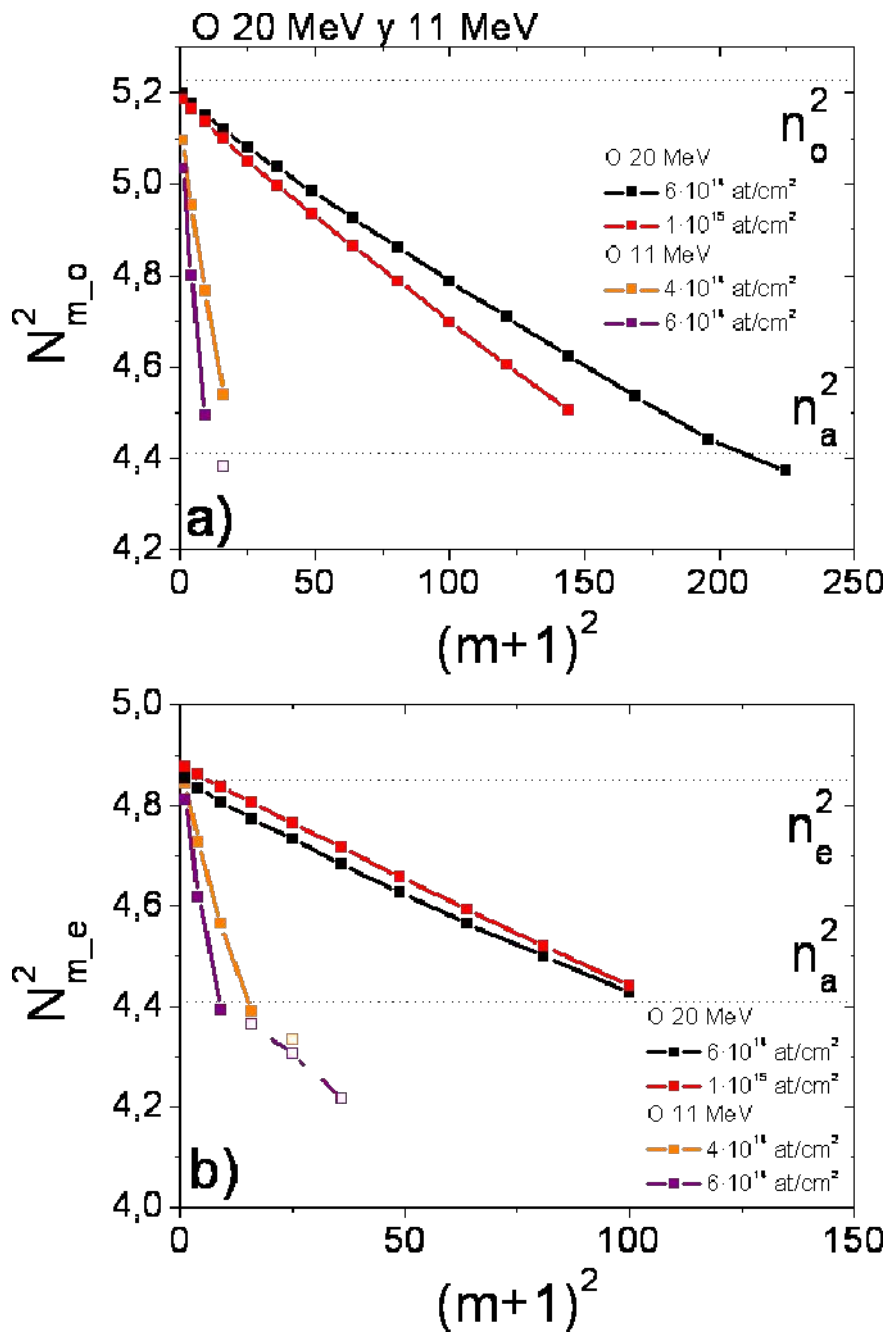


Figura 4.17: Índices efectivos,  $N_m^2$ , de los modos guiados y resonancias correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos a los modos guiados y con símbolos huecos a las resonancias, correspondientes a los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones O a 11 MeV, y a 20 MeV con las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan también con líneas de puntos negras los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

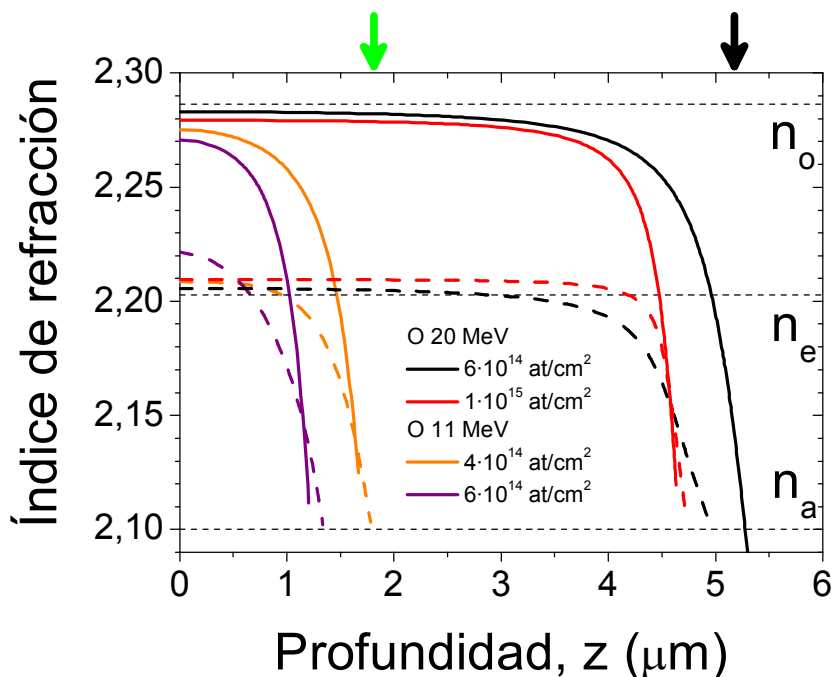
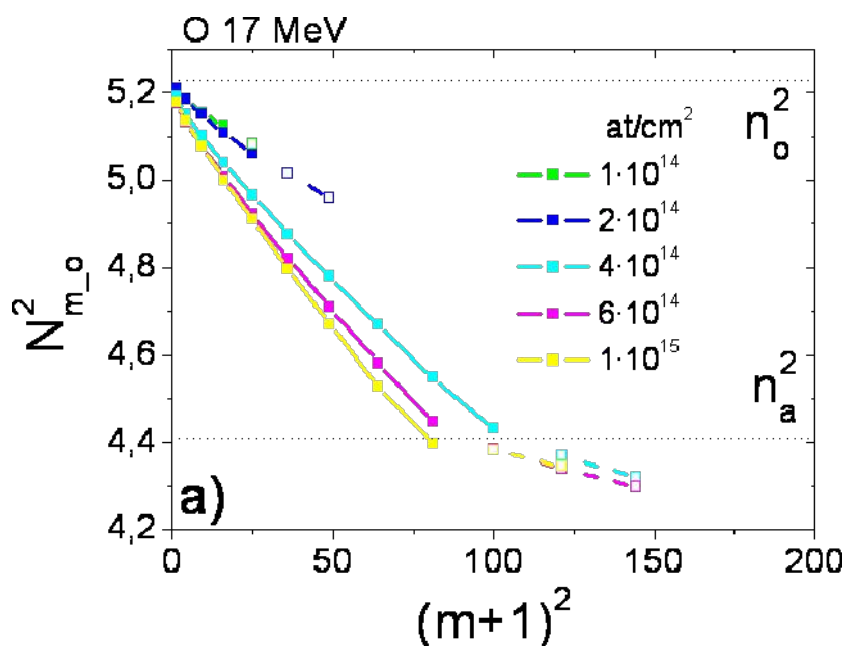


Figura 4.18: Perfiles de índice de refracción ordinario (líneas continuas), y extraordinario (líneas discontinuas), de las muestras irradiadas con iones O a 11 MeV y a 20 MeV, con las fluencias detalladas en la leyenda. Se señala con flechas las profundidades a las que se hace máximo el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , correspondiente a la irradiación del LiNbO<sub>3</sub> con iones O a 11 MeV (verde) y a 20 MeV (negra), según lo mostrado en la Figura 4.16.

En la Figura 4.19 se muestran los índices efectivos ordinarios y extraordinarios de las muestras irradiadas con iones O a 17 MeV. En la Figura 4.20 se representan los perfiles obtenidos de los correspondientes índices de refracción efectivos de dichas series de muestras.



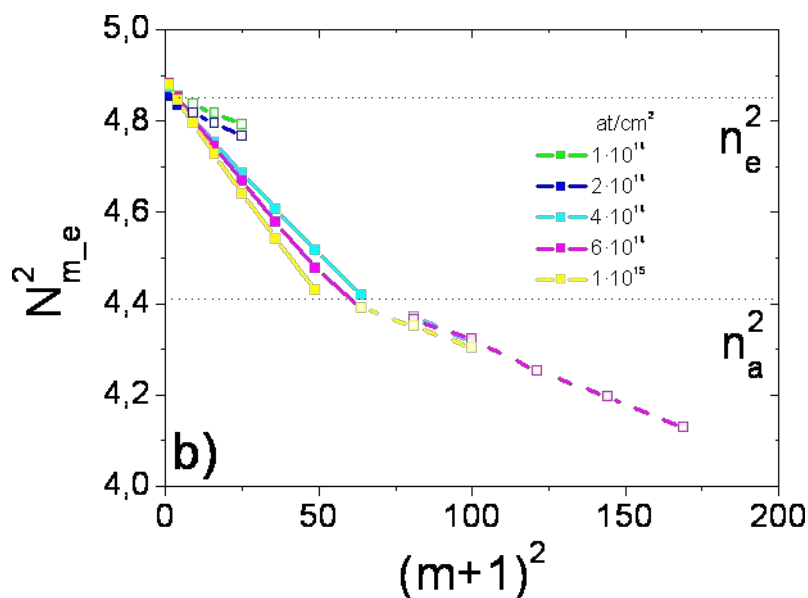


Figura 4.19: Índices efectivos,  $N_m^2$ , de los modos guiados y resonancias correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos unidos por líneas continuas a los modos guiados y con símbolos huecos unidos por líneas discontinuas a las resonancias, correspondientes a los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones O a 17 MeV, usando las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan también con líneas de puntos negras los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

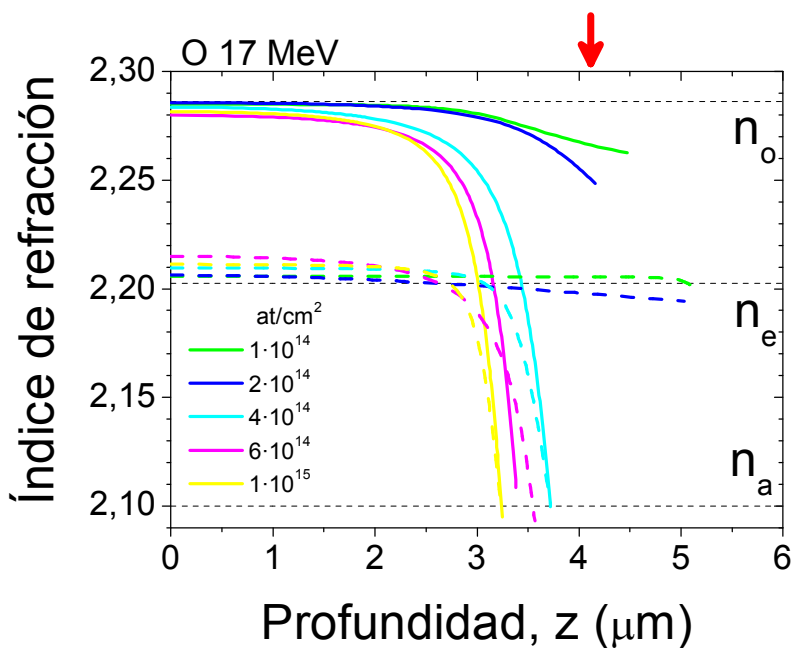


Figura 4.20: Perfiles de índice de refracción ordinario (líneas continuas), y extraordinario (líneas discontinuas), de las muestras irradiadas con iones O a 17 MeV, usando como fluencias las detalladas en la leyenda. Se señala con una flecha roja la profundidad a la que se hace máximo el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , correspondiente a la irradiación del LiNbO<sub>3</sub> con iones O a 17 MeV, según lo mostrado en la Figura 4.16.

De los perfiles de índice de refracción resultantes comprobamos que, de nuevo, superada cierta fluencia, en torno a  $2 \cdot 10^{14}$   $\text{at}/\text{cm}^2$ , los índices de refracción, tanto ordinario como extraordinario, colapsan y se hacen iguales al índice de la fase amorfa isótropa del  $\text{LiNbO}_3$ ,  $n_a = 2.10$ . La profundidad a partir de la cual se produce la bajada de los índices de refracción, y comienza a crecer la anchura de la capa amorfa con la fluencia, coincide con la profundidad a la que se hace máximo el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , tal y como comprobamos a través de las flechas en las figuras que señalan dicha posición para cada irradiación.

Nótese en la Figura 4.19 (b) cómo los índices efectivos extraordinarios de los primeros modos resultan superiores al índice de refracción extraordinario del  $\text{LiNbO}_3$  virgen, confirmándose la subida del índice que se obtiene en los perfiles calculados a partir de ellos, mostrados en la Figura 4.20.

#### 4.2.1.2 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada.

Esta medida se llevó a cabo sólo en las series irradiadas con O 17 y 11 MeV. La primera serie se midió usando iones H a 3.5 MeV. Los correspondientes resultados aparecen en la Figura 4.21, y en la Figura 4.22. Para la serie irradiada con iones O a 11 MeV se usaron iones H con 3 MeV de energía. Se muestran los espectros resultantes y los perfiles de desorden en la Figura 4.23.

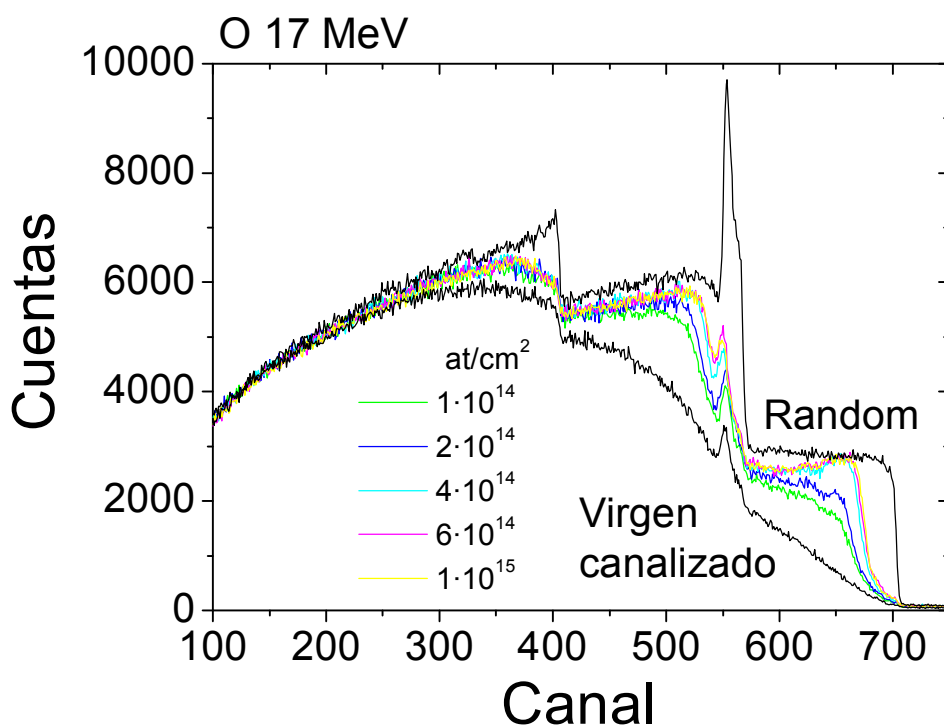


Figura 4.21: Espectros de *RBS-c*, medidos con iones H a 3.5 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones O con 17 MeV de energía. Se presentan la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros tomados en configuración canalizada de las muestras irradiadas con las fluencias detalladas en la leyenda.

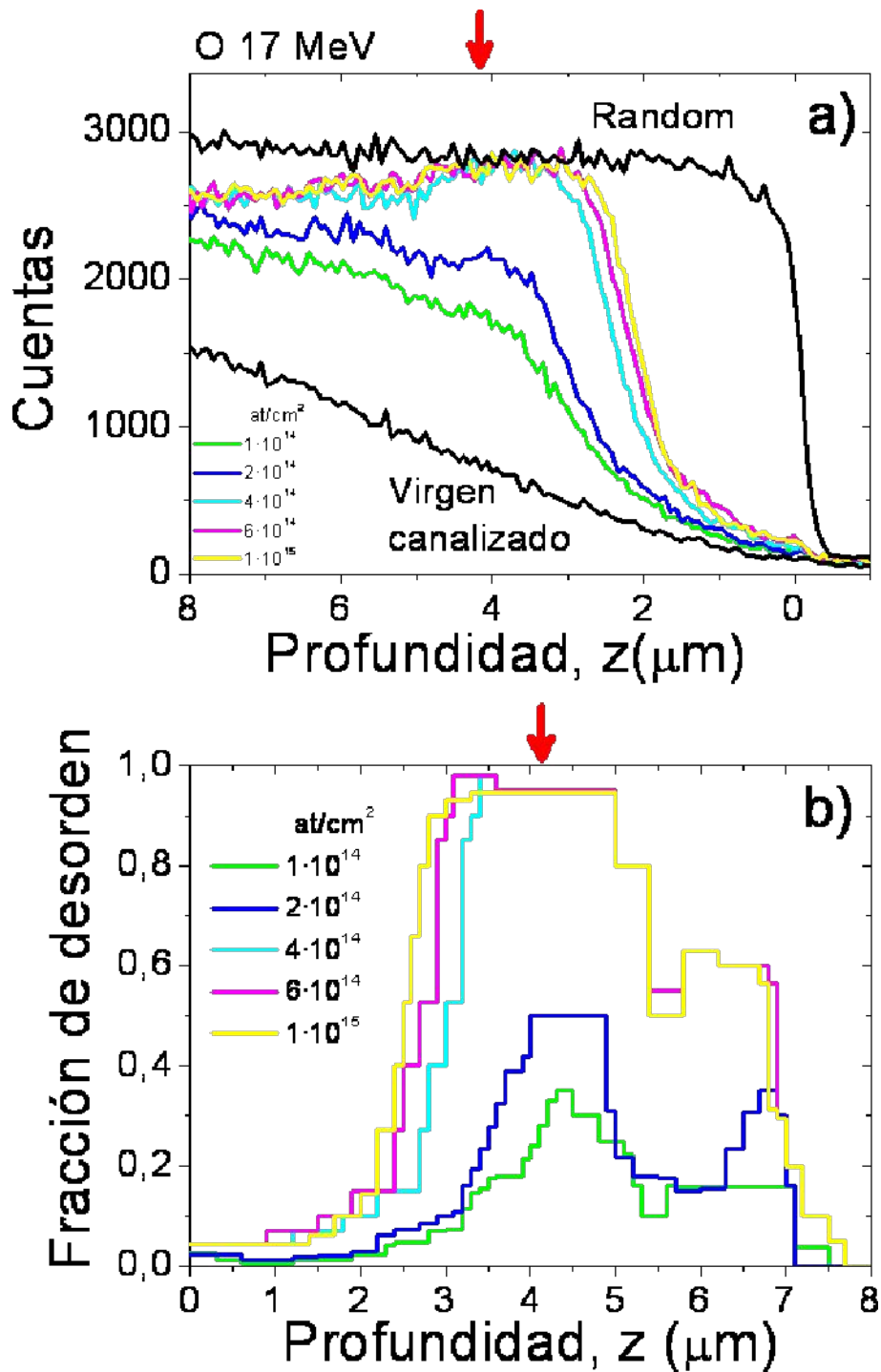


Figura 4.22: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3.5 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones O con 17 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a). Se marca en ambas figuras con una flecha la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 4.1 μm (ver Figura 4.16).



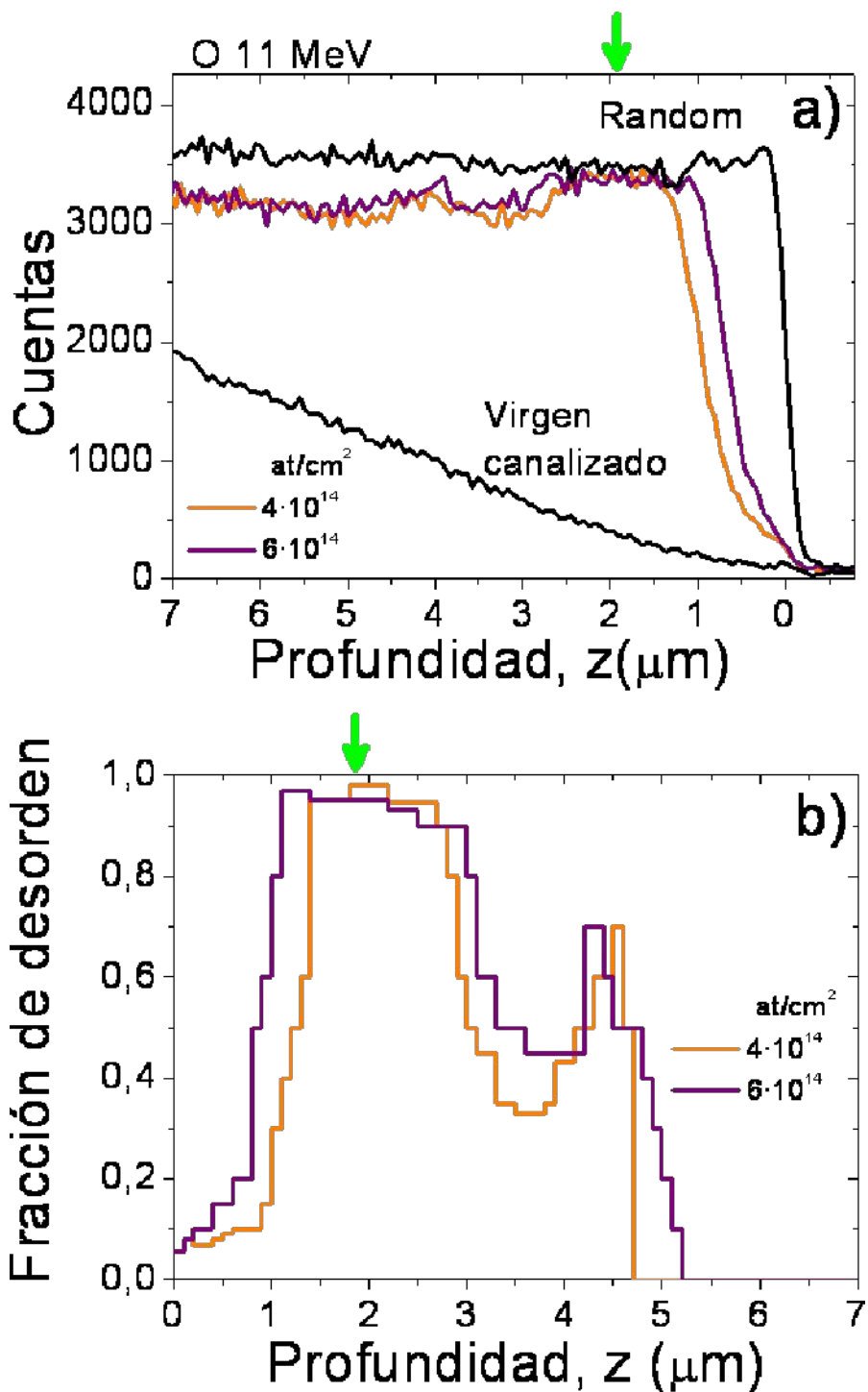


Figura 4.23: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones O con 11 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a). Se marca en ambas figuras con una flecha la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 1.8  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.16).

### 4.2.2 Irradiaciones con iones Mg.

Con el fin de explorar irradiaciones con mayor poder de frenado, y también con el objetivo de bajar las fluencias necesarias para fabricar guías de onda, se llevaron a cabo irradiaciones con iones más pesados que los tratados hasta ahora. En concreto se usaron iones Mg, empleando los parámetros de irradiación detallados en la Tabla 4.2.

Energía (MeV)	Corte	Fluencias (at/cm <sup>2</sup> )
28	X	$1 \cdot 10^{12}$ , $2 \cdot 10^{12}$ , $4 \cdot 10^{12}$ , $8 \cdot 10^{12}$ , $1 \cdot 10^{13}$ , $2 \cdot 10^{13}$ , $3 \cdot 10^{13}$

Tabla 4.2: Datos de las irradiaciones realizadas con iones Mg.

En la Figura 4.24 hemos representado las curvas de poder de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) correspondientes a los iones Mg a 28 MeV.

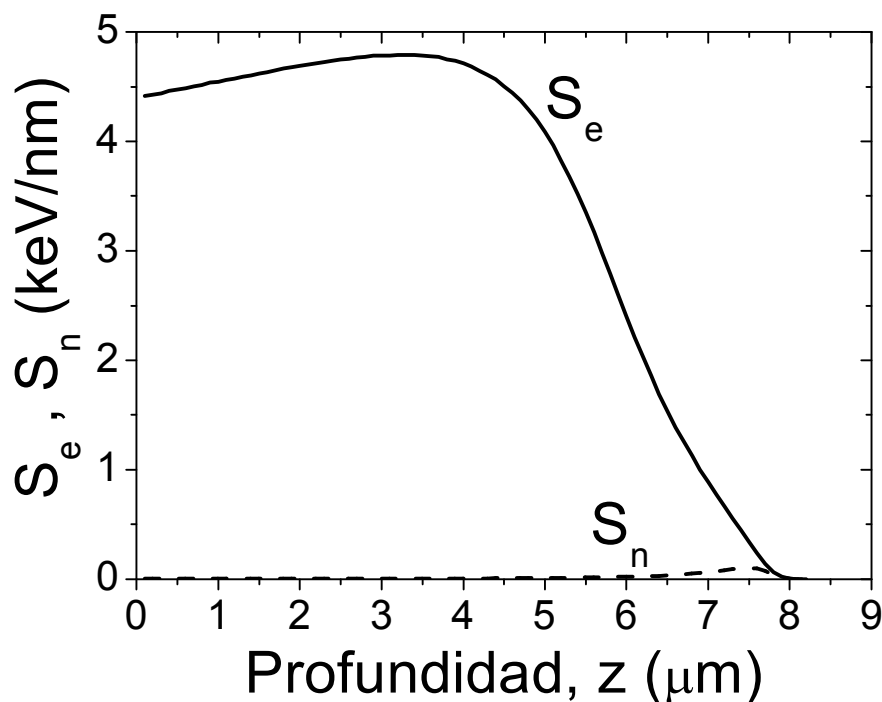


Figura 4.24: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , (líneas continuas) y nuclear,  $S_n$ , (líneas discontinuas) de los iones Mg a 28 MeV en LiNbO<sub>3</sub>, obtenidos con el programa SRIM2003[2].

#### 4.2.2.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción

A continuación se muestran los índices efectivos medidos para la serie irradiada con iones Mg a 28 MeV (Figura 4.25), así como los correspondientes perfiles de índice de refracción calculados a partir de ellos (Figura 4.26).

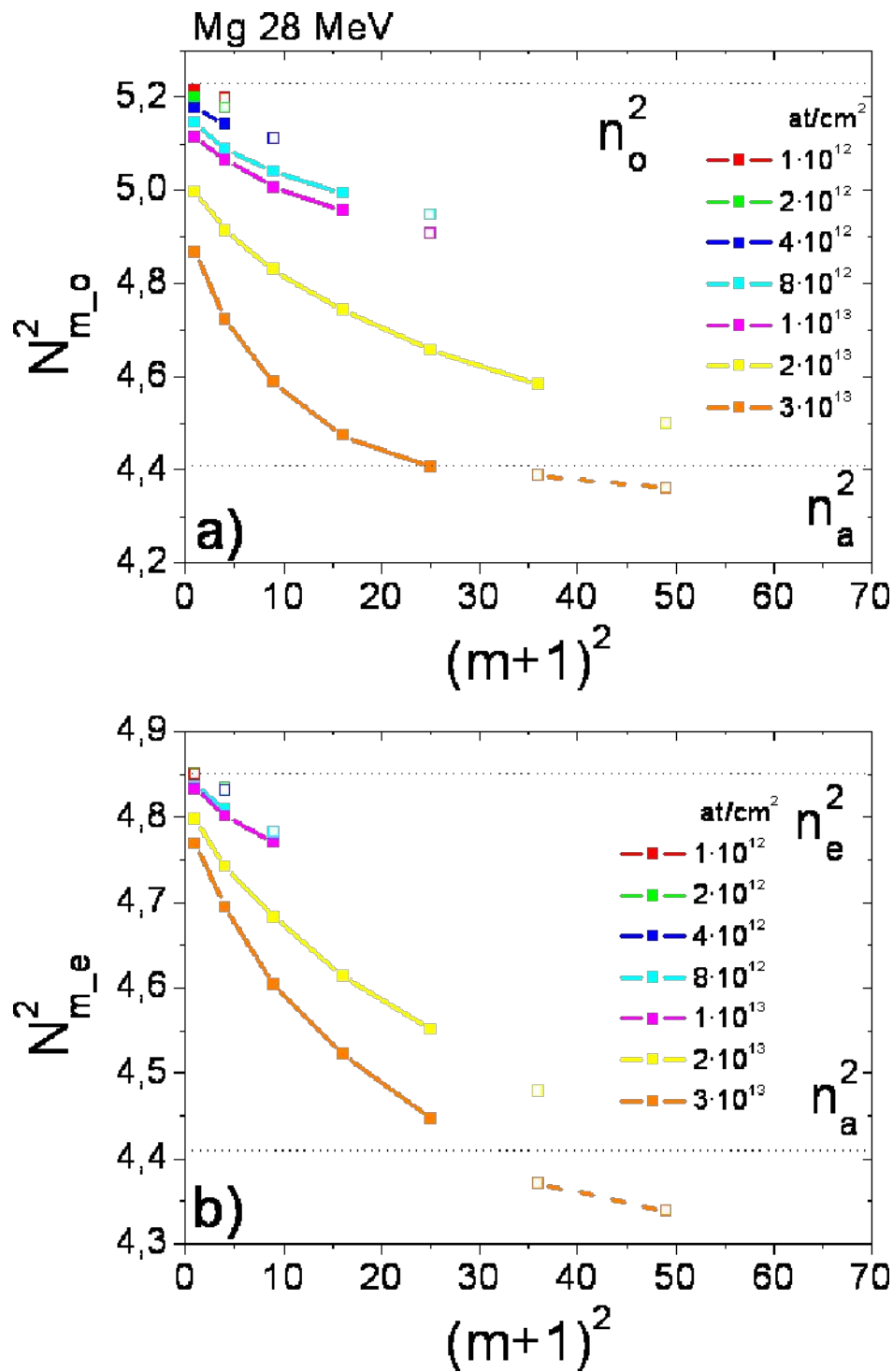


Figura 4.25: Índices efectivos,  $N_m^2$ , de los modos guiados y resonancias correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos unidos por líneas continuas a los modos guiados y con símbolos huecos unidos por líneas discontinuas a las resonancias, correspondientes a los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones Mg a 28 MeV usando las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan también con líneas de puntos negras los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

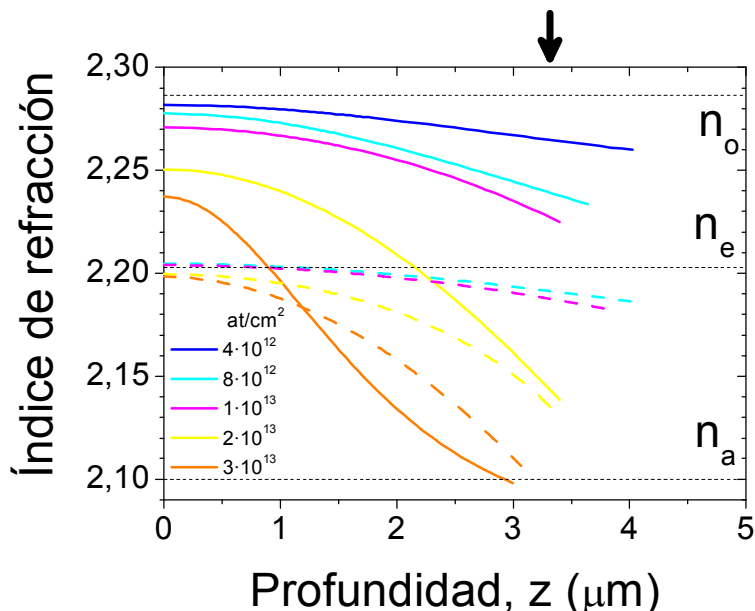


Figura 4.26: Perfiles de índice de refracción ordinario (líneas continuas) y extraordinario (líneas discontinuas) de la serie irradiada con Mg a 28 MeV usando las fluencias detalladas en la leyenda. Se señala con una flecha la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 3.3  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.24).

#### 4.2.2.2 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada.

Se llevó a cabo la medida de *RBS-c* de la serie irradiada con Mg a 28 MeV, usando iones H a 3.8 MeV. Los espectros resultantes se muestran en la Figura 4.27 y en la Figura 4.28(a), y los perfiles de daño se muestran en la Figura 4.28(b).

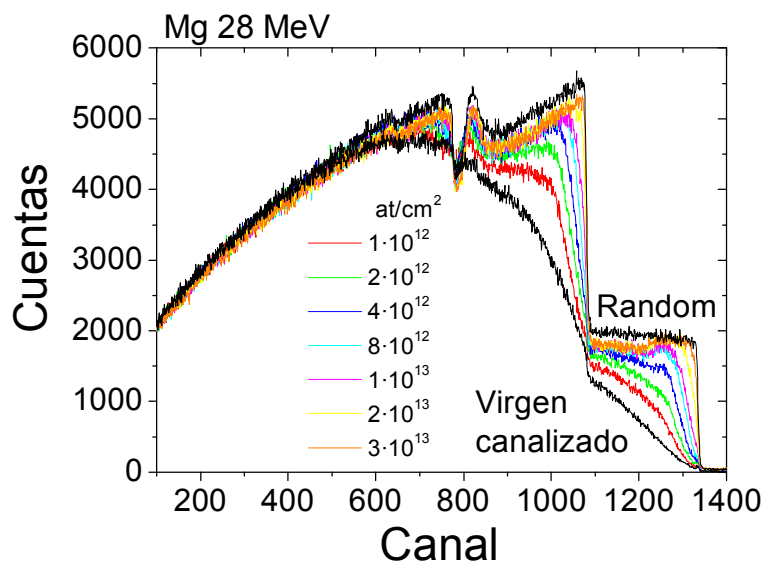


Figura 4.27: Espectros de *RBS-c*, medidos con iones H a 3.8 MeV a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones Mg a 28 MeV de energía. Se presentan la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros tomados en configuración canalizada de las muestras irradiadas con las fluencias detalladas en la leyenda.

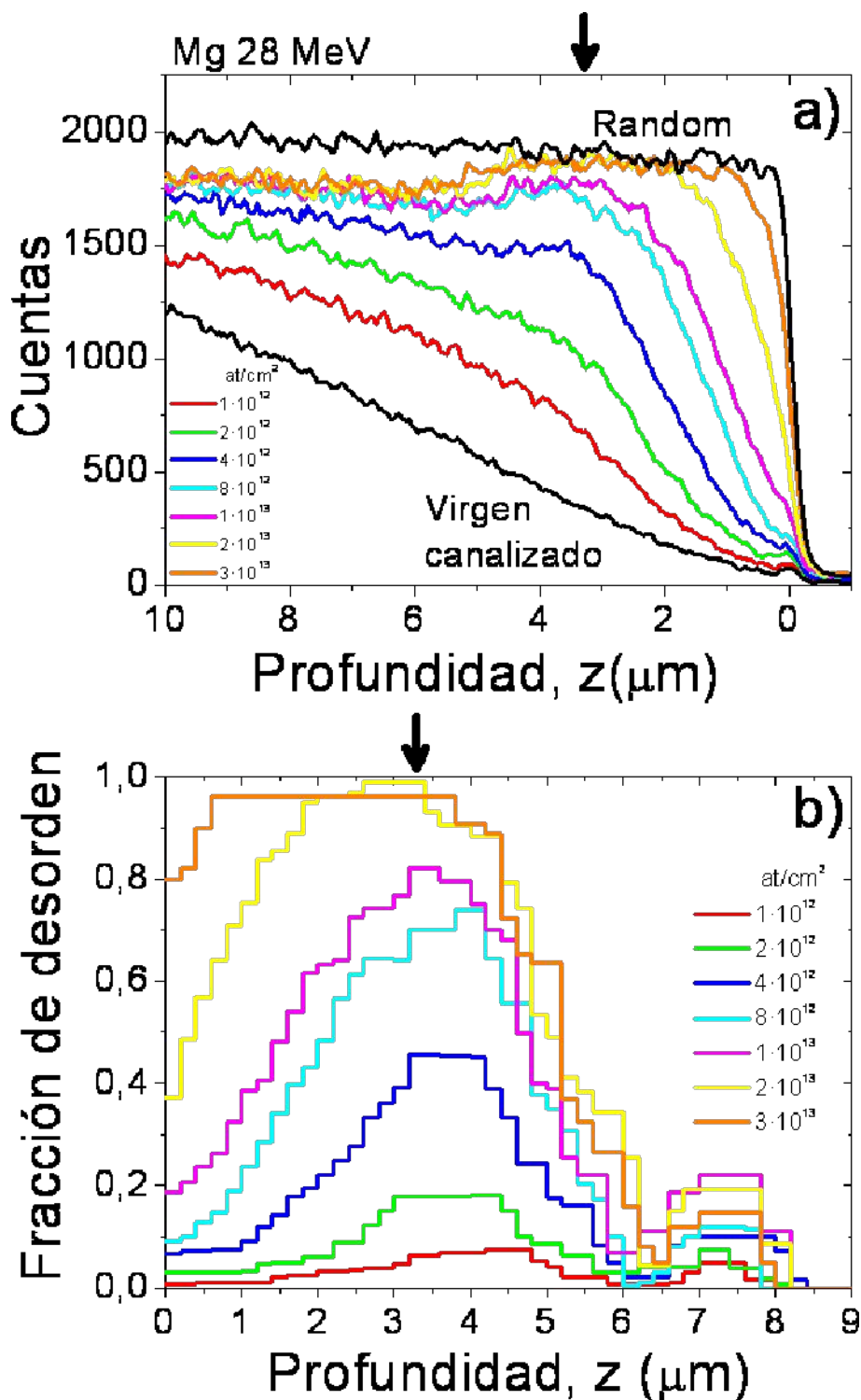


Figura 4.28: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c* medidos con iones H a 3.8 MeV, a lo largo del eje X, frente a la profundidad, de la serie irradiada con iones Mg con 28 MeV de energía. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias señaladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a). Se marca en ambas figuras con una flecha la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 3.3  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.24).

### 4.3 Discusión de los resultados.

A continuación procederemos a discutir los resultados que hemos descrito en los apartados anteriores del presente capítulo. Las cuestiones clave que hemos de resolver son hallar los mecanismos responsables del daño inducido por la irradiación iónica, la evolución del daño con la fluencia y la estructura de las zonas dañadas. Examinaremos cada punto por separado:

#### 4.3.1 Mecanismos responsables del daño.

Ha quedado probado en los resultados mostrados de los perfiles de índice de refracción, los perfiles de daño obtenidos de los espectros de *RBS-c* y los espectros Raman, que el cambio en la estructura del cristal de LiNbO<sub>3</sub> está correlacionado, en todas las irradiaciones mostradas, con la curva de poder de frenado electrónico, ya que la modificación en la estructura comienza a observarse en todos los casos a la profundidad a la que el poder de frenado electrónico es máximo. Podemos concluir de ello que el mecanismo responsable del daño es la interacción entre los iones incidentes y los electrones del cristal. De la misma manera, se ha observado la no correlación con el máximo del poder de frenado nuclear, con lo que se descarta como origen principal del daño las interacciones entre los iones incidentes y los núcleos de la red cristalina del daño.

#### 4.3.2 Evolución del daño con la fluencia.

Todos los datos espectroscópicos, en particular los resultados de las medidas de *RBS-c*, muestran que el daño tiene carácter acumulativo. Así mismo, pueden distinguirse dos etapas: una primera etapa que llamaremos de *preamorfización*, que consiste en una cantidad de daño relativamente pequeña, muy probablemente constituida por defectos puntuales. Dicha etapa viene seguida, tras una abrupta transición, por otra caracterizada por un daño estructural importante, que denominaremos etapa de *amorfización*. Estos resultados coinciden con los mostrados a lo largo del capítulo 3.

En la etapa de *preamorfización* se observan pequeños cambios en los dos índices de refracción, así como en los espectros Raman. Los espectros *RBS-c*, en función de la fluencia, muestran que los defectos generados en esta primera etapa producen un incremento en el grado de descanalización de los iones H, hasta el punto donde el rendimiento de la medida de los iones retrodispersados alcanza de manera abrupta el valor del espectro adquirido en configuración aleatoria, valor representativo de la etapa final de *amorfización*. En otras palabras, la transición de una etapa a otra es abrupta, carácter evidenciado a su vez por los agudos perfiles de índice de refracción y los perfiles de intensidad Raman. Este comportamiento es indicativo de la necesidad de alcanzar un umbral en la fluencia de irradiación, relacionado con el umbral del poder de frenado electrónico para llegar a producir la amorfización. Dicho umbral se corresponde con la concentración crítica de defectos necesaria para que se lleve a cabo la transición de fase, y el consiguiente colapso de la red cristalina. Es de esperar que este umbral esté relacionado con el ya medido para la creación de trazas amorfas aisladas en cristales vírgenes (sin irradiar) de LiNbO<sub>3</sub>, que está entre 4-6 keV/nm [1]. Si esto es así, en las irradiaciones con iones F y O, donde el valor máximo de  $S_e$  ronda los 3 keV/nm, estaríamos por debajo del umbral, con lo que no se esperaría llegar a la amorfización. Sin embargo, los datos expuestos previamente muestran que, en el caso de las irradiaciones con F a 22 MeV, alcanzando cierta fluencia crítica ( $\sim 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>) el umbral se reduce hasta un valor efectivo igual al máximo valor de  $S_e$  alcanzado por los iones F en el LiNbO<sub>3</sub>, lo que permite empezar el proceso de amorfización. El caso de las irradiaciones con O es similar, sólo que el umbral efectivo en fluencias es ligeramente

mayor ( $\sim 4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>), ya que el poder de frenado, en su máximo, alcanza valores menores. Sin embargo, el caso de las irradiaciones con iones Mg es ligeramente diferente, puesto que el poder de frenado electrónico alcanza valores mayores, de hasta 4.8 keV/nm, con lo que estamos más cerca del valor umbral de  $S_e$  en el cristal virgen. Por ello los perfiles son menos abruptos y la superficie de las muestras aparece más dañada. Este último punto se observa en que el cambio en los índices de refracción es más acusado en esta zona, así como en los perfiles de daño obtenidos de las medidas de *RBS-c*, en los que resultan fracciones de daño mayores de cero. En realidad, en el caso de las irradiaciones con iones Mg a 28 MeV nos encontramos en un estado intermedio entre el mecanismo de creación de capa amorfa descrito a lo largo de este capítulo, y los procesos de creación de trazas aisladas que serán descritos en el capítulo siguiente. Se describirá entonces una variante del método de fabricación de guías de onda ópticas que usa irradiaciones con poderes de frenado electrónicos por encima del umbral de amorfización. Con la irradiación de Mg estamos alrededor del umbral, con lo que el mecanismo de dañado será intermedio entre ambos casos: ya no se produce el salto abrupto en el daño con la fluencia (ver cómo el desorden aumenta con la fluencia de manera paulatina en los perfiles de la Figura 4.28(b)), pero tampoco contamos con el poder de frenado suficiente como para producir trazas amorfas continuas. Según el modelo comentado en el apartado 1.2, los defectos se acumularán en grupos más o menos esféricos a lo largo de la trayectoria del ion.

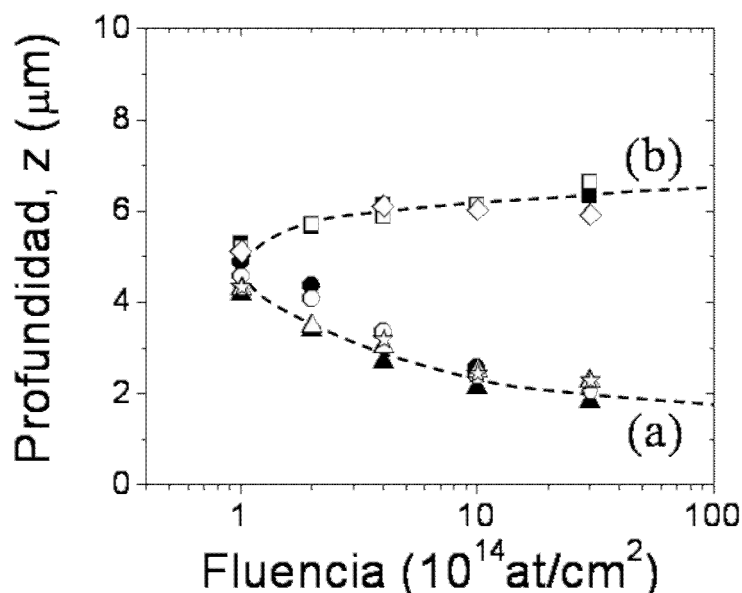


Figura 4.29: Profundidad de las fronteras de alta (a) y baja (b) energía de la serie irradiada con iones F a 22 MeV, en función de la fluencia. Los símbolos huecos se refieren a las muestras sin recocer. Los datos de la frontera de alta energía son: modos oscuros (círculos), *RBS-c* (triángulos) y micro-Raman (estrellas). Los resultados correspondientes a la frontera de baja energía son: *RBS-c* (cuadrados) y micro-Raman (rombos). Se muestran datos de las muestras después del recocido a 300 °C (símbolos rellenos). Se añaden líneas discontinuas a modo de guía.

En conclusión, nuestro estudio confirma la existencia de un umbral efectivo del poder de frenado electrónico dependiente de la fluencia,  $S_{ef_u}(\phi)$ . Esta dependencia de la fluencia es lógica si pensamos que los defectos creados por la irradiación deben reducir el número de defectos necesarios para alcanzar la cantidad crítica que lleva al colapso de la red cristalina. Este comportamiento está recogido en el modelo teórico [11,12]

basado en el concepto de pico térmico (*thermal spike*) y que considera el carácter acumulativo del daño. Dicho modelo está ampliamente tratado en el apartado 3.1.1.

El concepto que acabamos de establecer, de umbral dependiente de la fluencia, tiene como consecuencia inmediata el movimiento de las fronteras entre las capas cristalina y amorfa al incrementar la fluencia. Denominamos a las fronteras, yendo desde la superficie hacia el interior, la frontera de alta energía y de baja energía, respectivamente, haciendo referencia a la energía que tienen los iones al atravesar una y otra. El comentado movimiento viene ilustrado en la Figura 4.29, donde se han resumido los resultados obtenidos de las diversas técnicas aplicadas a la serie irradiada con iones F a 22 MeV. Comprobamos que ambas fronteras, al irradiar las muestras, se mueven hacia las zonas donde el poder de frenado electrónico es menor, es decir, la frontera de alta energía hacia la superficie, y la de baja energía hacia el interior del cristal.

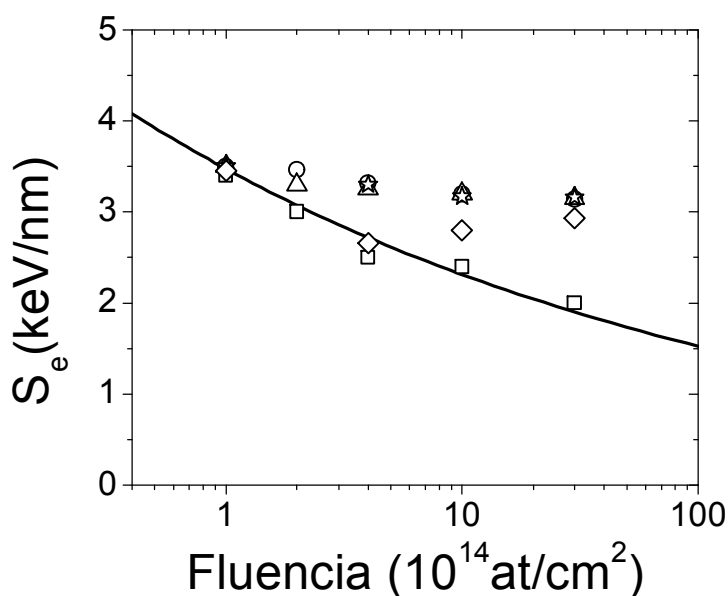


Figura 4.30: Poder de frenado electrónico,  $S_e$ , correspondiente a la profundidad de las fronteras de alta y baja energía de la serie irradiada con iones F a 22 MeV, en función de la fluencia. Los símbolos huecos se refieren a las muestras sin recocer. Los datos de la frontera de alta energía son: modos oscuros (círculos), *RBS-c* (triángulos) y micro-Raman (estrellas). Los resultados correspondientes a la frontera de baja energía son: *RBS-c* (cuadrados) y micro-Raman (rombos).

Para cuantificar la comparación entre ambas fronteras transformamos los datos de la Figura 4.29, sustituyendo la profundidad de las fronteras por el correspondiente valor del poder de frenado electrónico a esa profundidad de los iones F con 22 MeV, obtenido de las curvas de la Figura 4.3. Representamos estos valores, de nuevo, frente a la fluencia en la Figura 4.30, donde observamos la diferente evolución de la frontera de alta y de baja energía. De acuerdo con el modelo descrito en el apartado 3.1.1, las fronteras habrían de tener un comportamiento cinético universal en la gráfica del  $S_e$  frente a la fluencia, puesto que según el modelo, a igual poder de frenado y fluencia, obtenemos igual concentración de defectos. Sin embargo, en la Figura 4.30 observamos que esto no es así, ya que la pendiente de la curva, y así la eficiencia en la creación de defectos resulta ser menor en el caso de altas energías que en el de bajas, a valores iguales del poder de frenado electrónico. En otras palabras, el ritmo de creación de



defectos, o sección eficaz de dañado (*damage cross-section*) disminuye al aumentar la velocidad o la energía por unidad de masa atómica. Este es el conocido como efecto velocidad [1,13,14], que debe ser tenido en cuenta como corrección al modelo propuesto.

Los datos de la Figura 4.30 correspondientes a la frontera de baja energía pueden ajustarse con el modelo, usando un valor umbral para el poder de frenado electrónico,  $S_e^u$ , de 7 keV/nm, ligeramente superior al usado para ajustar los datos correspondientes a las irradiaciones descritas en el apartado 3.2, que fue  $S_e^u = 4.4$  keV/nm. Por otra parte, los datos correspondientes a la frontera de alta energía no pueden ajustarse con el modelo, usando un valor razonable para  $S_e^u$ .

Hay que destacar que el análisis de las consecuencias del efecto velocidad llevado a cabo en este apartado se ha realizado usando la misma irradiación, con el mismo ion y energía, para dos valores diferentes del poder frenado electrónico, cuando en las referencias citadas se muestran estudios usando diferentes irradiaciones con distintos iones o grupos (*clusters*) de iones. En cualquier caso, un análisis completo es aún una empresa prematura, pues los datos son todavía escasos. Además, hay otros efectos que no han sido tenidos en cuenta y que en mayor o menor medida influirán en el daño creado por la irradiación, como son las colisiones nucleares y los cambios en densidad y tensión inducidos en la red cristalina.

### 4.3.3 Estructura de las zonas dañadas.

En primer lugar debemos remarcar que la región amorfa presenta un índice de refracción isótropo ( $n_a = 2.10$ ), que es bastante robusto, es decir, que no se modifica con la subsiguiente irradiación. Además, el valor del índice,  $n_a$ , es independientemente del ion usado para producir el daño. En el caso de las irradiaciones de alta fluencia con iones ligeros (H, He) [15], donde el daño nuclear es el predominante, había indicios de que los índices de refracción del LiNbO<sub>3</sub> al ir aumentando el daño, tendían hacia un valor en torno a 2.10, pero fue con las irradiaciones que se practicaron en el seno del grupo, con iones de masa media que producían daño electrónico [16], cuando quedó claro que la bajada de los índices saturaba en dicho valor isótropo.

Por otra parte, las regiones fuertemente dañadas presentan un espectro Raman de muy baja intensidad, que consiste en un débil remanente de los picos característicos de la fase cristalina superpuesto a un fondo con dos anchos picos a 630 y 830 cm<sup>-1</sup>, que han sido asociados previamente a la fase amorfa del LiNbO<sub>3</sub>, producida por diferentes métodos físico-químicos [5,6]. Dichos picos de la fase amorfa han sido relacionados con los octaedros formados por los átomos de oxígeno en la estructura del LiNbO<sub>3</sub> distorsionados y/o defectuosos por la deficiencia parcial de oxígeno.

Finalmente, los resultados de las medidas de *RBS-c* a lo largo del eje *c*, muestran, en la zona correspondiente a la capa amorfa, un rendimiento igual al del espectro en orientación aleatoria (*random*), lo que indica la existencia de un canal cristalográfico fuertemente distorsionado en esa dirección. Como conclusión, todos los datos aportados avalan la consideración de amorfa para la capa fuertemente dañada creada por las irradiaciones con iones F, O y Mg.

Para la capa superficial, levemente dañada, podemos afirmar viendo los resultados de la espectroscopía Raman, que la unidad básica de la estructura cristalina, es decir, los octaedros formados por los átomos de oxígeno, se conservan en la etapa preamorfa, aunque pueden haber sido rotados y/o distorsionados. Esta idea ha sido desarrollada de manera más amplia en el apartado 3.1.3.

De la misma manera, los resultados de las medidas ópticas de los índices de refracción y de la generación de la señal de segundo armónico dan también algunas

pistas sobre la estructura de la etapa preamorfa presente en la capa superficial. La irradiación introduce rápidamente distorsiones que modifican levemente los índices de refracción, tanto ordinario como extraordinario (ver Figura 4.5, Figura 4.18, Figura 4.20, y Figura 4.26) y que reducen la señal de segundo armónico (ver Figura 4.14). Idénticos efectos se han observado bajo implantaciones a alta fluencia [3] y a baja fluencia [7] y han sido atribuidos a la disminución de la polarización espontánea causada por los defectos creados por la irradiación. La poca influencia que tienen los posteriores tratamientos térmicos en la señal de segundo armónico confirma que la configuración electrónica de dichos defectos, es decir, los centros de color, no juegan un papel determinante en el caso que nos ocupa.

### **Apéndice. Guías de onda ópticas por irradiación iónica en KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.**

Todo el estudio presentado hasta ahora se centra en un solo material, el LiNbO<sub>3</sub>, puesto que para sentar las bases de los mecanismos presentes en el proceso se hizo necesario contar con un material de referencia, cuyas propiedades ópticas y eléctricas hubiesen sido previamente estudiadas, e interesante. Todos estos requerimientos hacían del LiNbO<sub>3</sub> la elección perfecta.

Sin embargo, no se quiso olvidar el propósito de universalidad del método por lo que se hizo el intento, que finalmente resultó en éxito, de aplicar todo lo aprendido para el LiNbO<sub>3</sub> a otro material. Fruto de una colaboración con la Dra. Sonia García Blanco (Universidad de Toronto, Canadá) surgió la posibilidad de trabajar con el KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (también conocido como KGW), cristal anisótropo biaxial, que presenta por tanto, tres índices de refracción diferentes,  $N_a = 2.0135$ ,  $N_b = 2.042$ , y  $N_c = 2.0826$  ( $\lambda = 632.8$  nm), orientados según la Figura 4.31. Es éste un material muy atractivo para la fabricación de componentes ópticos activos ya que presenta un alto índice de refracción no lineal [17] y es un excelente candidato para conseguir la dispersión Raman estimulada [18]. Así mismo es un material apropiado como matriz para albergar tierras raras [19]. Por todo ello, el desarrollo de una técnica viable para la fabricación de guías de onda en este material es una empresa altamente interesante, máxime cuando aún no se ha encontrado la manera adecuada de fabricar circuitos ópticos integrados en el KGW. Solamente algunos autores han obtenido confinamiento vertical usando la técnica de depósito por láser pulsado (*Pulse Laser Deposition, PLD*) [20], pero no se ha logrado el confinamiento lateral.

Se usó un cristal de KGW con las dimensiones descritas en la Figura 4.31, de la casa *Passat Ltd*. Los iones, energías y fluencias de irradiación elegidos son los detallados en la Tabla 4.3, siguiendo el mismo protocolo de irradiación que en el caso del LiNbO<sub>3</sub>, descrito en el apartado 2.1.2, y con la orientación representada en la Figura 4.31. A continuación se caracterizaron las muestras irradiadas mediante la técnica de medida de los índices efectivos (ver apartado 2.2.2) para obtener los perfiles de índice de refracción de las posibles guías de onda ópticas generadas.

<b><i>Ion</i></b>	<b><i>Energía (MeV)</i></b>	<b><i>Fluencias (at/cm<sup>2</sup>)</i></b>
<i>F</i>	25	$4 \cdot 10^{14}$
<i>O</i>	25	$5 \cdot 10^{12}, 1 \cdot 10^{13}, 2 \cdot 10^{13}, 4 \cdot 10^{13}$
<i>C</i>	14	$1 \cdot 10^{14}$

Tabla 4.3: Parámetros de las irradiaciones llevadas a cabo sobre el cristal de KGW.

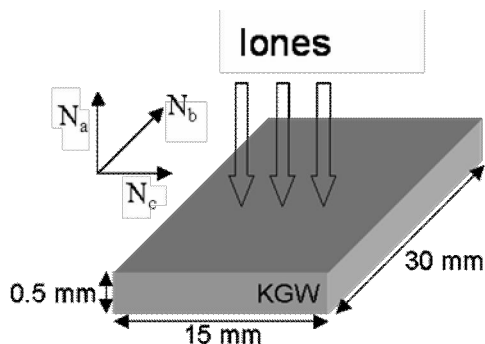


Figura 4.31: Esquema de la irradiación del KGW, respecto a los ejes del material, que marcan los respectivos índices de refracción  $N_a$ ,  $N_b$ , y  $N_c$ .

Lo que se persiguió, eligiendo los parámetros de irradiación descritos en la Tabla 4.3, fue aplicar el mismo método descrito en los apartados 4.1 y 4.2. Es decir, irradiar con iones y energías que presentaran el máximo del poder de frenado electrónico en profundidad para crear una capa amorfa que funcione como barrera óptica, obteniéndose así la buscada guía de onda óptica en la superficie del cristal. En la Figura 4.32 se ilustran los poderes de frenado electrónicos correspondientes a las irradiaciones llevadas a cabo en el KGW, donde verificamos que en los tres casos los máximos se encuentran a una profundidad entre 4 y 7  $\mu\text{m}$ .

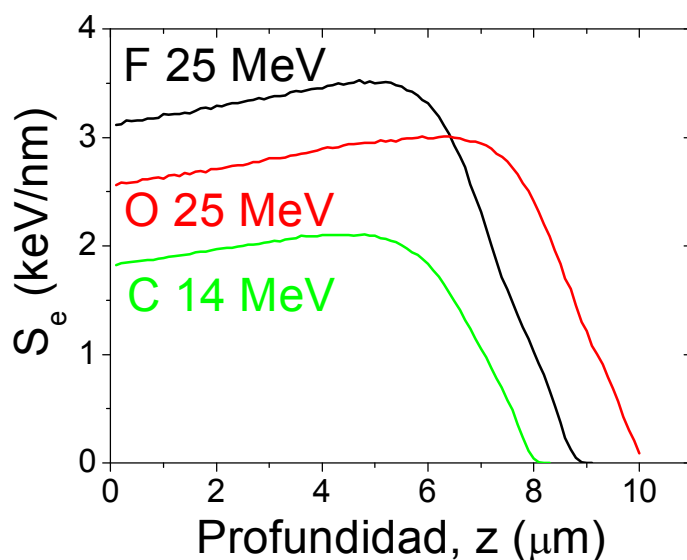


Figura 4.32: Poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , en KGW de iones F a 25 MeV (línea negra), O a 25 MeV (línea roja) y C a 14 MeV (línea verde), obtenidos con el programa SRIM2003[2].

<b>Propiedades</b>	<b><math>\text{LiNbO}_3</math></b>	<b>KGW</b>
Temperatura de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1255	1075
Conductividad térmica ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) a $25^{\circ}\text{C}$	5.6	2.6 (en la dirección del eje b)
Calor específico ( $\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$ )	0.625	0.36
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.644	7.27

Tabla 4.4: Comparación de las propiedades físicas del  $\text{LiNbO}_3$  y el KGW.

Como no existen datos previos de irradiaciones en KGW se examinaron las principales propiedades físicas puestas en juego en el proceso del daño y se

compararon con las de  $\text{LiNbO}_3$  (ver Tabla 4.4). En concreto se evaluó el cociente de las temperaturas máximas alcanzadas según el modelo de pico térmico ((3.2) ó (3.3)).

$$(4.2) \quad \frac{(\Delta T)_{\text{LiNbO}_3}}{(\Delta T)_{\text{KGW}}} = \frac{(\rho \cdot C)_{\text{KGW}}}{(\rho \cdot C)_{\text{LiNbO}_3}} = 0.90$$

El resultado obtenido nos indica que las temperaturas máximas obtenidas son mayores en el KGW que en  $\text{LiNbO}_3$ . Esto unido al hecho de que la temperatura de fusión del KGW es menor que la del  $\text{LiNbO}_3$  (ver Tabla 4.4) nos indica que el KGW necesitará valores de poder de frenado menores para ser dañado que el  $\text{LiNbO}_3$ .

Con todo ello, como punto de partida se decidió irradiar usando un ion y energía similares a los que habían dado buenos resultados en el  $\text{LiNbO}_3$  (ver apartado 4.1), en concreto con iones F a 25 MeV y a  $4 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> de fluencia. Observamos en la Figura 4.32 que el poder de frenado electrónico alcanza en este caso su valor máximo, 3.5 keV/nm, a una profundidad de 5.2  $\mu\text{m}$ . El resultado obtenido, a través de la medida de los índices efectivos, fue que no existían modos guiados. Sin embargo se observaron las típicas franjas (resonancias) que aparecen cuando se tiene en superficie una capa de índice menor al sustrato, lo que permitió, a través de la técnica explicada en el apartado 2.2.3, determinar el espesor y el índice de refracción de dicha capa. Se comprobó que el índice encontrado para la capa es isótropo, es decir, que toma el mismo valor para todas las direcciones de propagación de la luz, lo que nos indica que se ha generado una capa amorfa isótropa, similar a la creada en el  $\text{LiNbO}_3$  irradiando con Si (ver apartado 3.2.1). El resultado obtenido de la medida de resonancias fue que se había creado una capa de 8.3  $\mu\text{m}$  de espesor y de índice  $n_a = 1.87$ . La conclusión fue que, confirmando los indicios de la comparación de las propiedades físicas (4.2), el poder de frenado electrónico correspondiente a esta irradiación es demasiado alto para conseguir obtener una guía de onda óptica en el KGW.

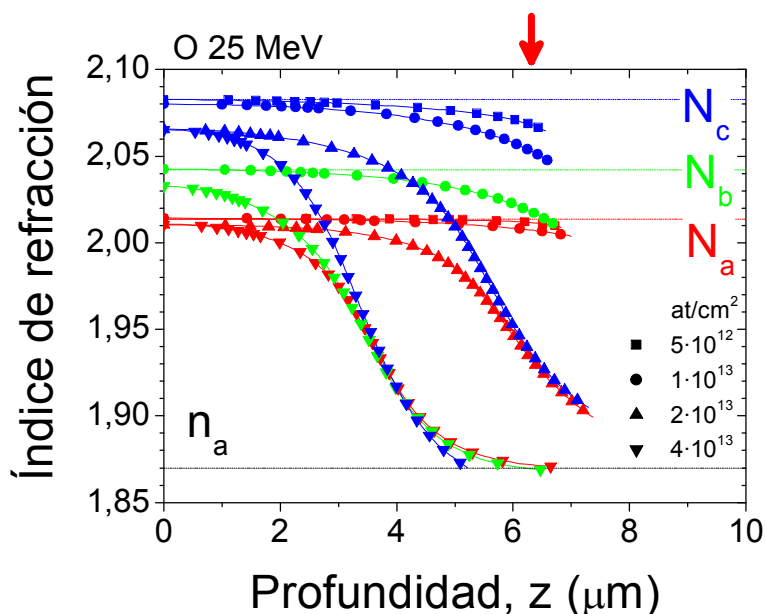


Figura 4.33: Perfiles de índice de refracción obtenidos después de irradiar el KGW con iones O a 25 MeV a las fluencias indicadas en la leyenda. Se representan también con línea de puntos los índices de refracción del KGW cristalino:  $N_a$  (rojo),  $N_b$  (verde),  $N_c$  (azul), y el índice de refracción del KGW amorfo:  $n_a$  (negro). El código de colores se usa también en los perfiles de índices representados.

El segundo intento fue llevado a cabo usando iones O a 25 MeV. Bajando el número atómico respecto a la irradiación anterior se consigue que los valores de poderes de frenado electrónico alcanzados sean menores, pero conservando aún el máximo ( $S_e = 3$  keV/nm) en profundidad, a 6.3  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.32). En este caso se encontraron modos guiados para los tres índices de refracción del KGW y para las cuatro fluencias usadas, detalladas en la Tabla 4.3. En la Figura 4.33 se representan los perfiles de índice de refracción de las guías de onda así obtenidas, donde comprobamos que la profundidad a la que comienzan a decrecer los índices coincide con la que el poder de frenado electrónico alcanza su máximo: 6.3  $\mu\text{m}$ . A partir de esa profundidad, y conforme aumentamos la fluencia de irradiación, se va ensanchando en ambos sentidos una la capa dañada que, a la fluencia de  $4 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>, alcanza el grado de amorfización, ya que la bajada del índice se satura en el valor 1.87, que coincide con el índice de la capa amorfa creada con la irradiación con iones F a 25 MeV medido previamente.

Finalmente se probó a irradiar con iones C a 14 MeV con el propósito de obtener perfiles más abruptos, parecidos a los obtenidos con las irradiaciones de F a 22 MeV en el LiNbO<sub>3</sub>. En la Figura 4.32 observamos que el perfil del poder de frenado electrónico para este caso presenta un máximo de  $S_e = 2.1$  keV/nm a una profundidad de 4.8  $\mu\text{m}$ . Para esta irradiación también se obtuvieron guías de onda ópticas en la superficie del material, cuyos perfiles de índice de refracción se representan en la Figura 4.34.

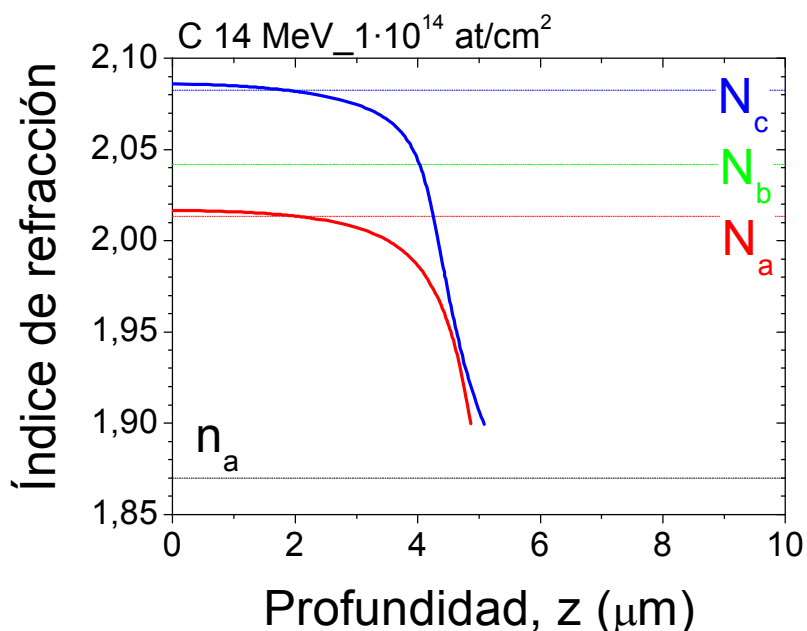


Figura 4.34: Perfiles de índice de refracción obtenidos después de irradiar el KGW con iones C a 14 MeV a la fluencia  $1 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, correspondientes a los índices  $N_a$  (línea roja) y  $N_c$  (línea azul) del KGW. Se muestran los correspondientes índices de refracción del KGW cristalino así como del material amorfo.

Tal y como esperábamos, los perfiles de índices de refracción de las guías de onda obtenidas con la irradiación del KGW con iones C a 14 MeV, resultan ser más abruptos que los correspondientes a las irradiaciones con iones O a 25 MeV (ver Figura 4.33). La explicación que podemos dar de este comportamiento es que al tener el C a 14 MeV un poder de frenado menor que el O a 25 MeV (ver Figura 4.32) estamos más lejos del umbral de creación de trazas amorfas (que no se ha documentado para el KGW), con lo que para alcanzar la amorfización será necesario contar con el efecto acumulativo del daño electrónico y dicha amorfización se producirá de manera más repentina en el

momento en que la red colapse por haberse alcanzado el número de defectos necesario para cambiar de fase.

Para concluir podemos decir que el método propuesto en este trabajo para la fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  es extrapolable a otros materiales similares (dieléctricos cristalinos), como es el caso del KGW, ya que se reproduce en éste el comportamiento visto en aquél, con un simple reescalado de los parámetros del proceso. Así, el hecho de que irradiaciones similares (iones F a 22 MeV en el caso del  $\text{LiNbO}_3$  e iones F a 25 MeV en el caso del KGW) produzcan considerablemente más daño en el KGW no es ilógico teniendo en cuenta las diferentes propiedades físicas que presentan ambos cristales, detalladas en la Tabla 4.4. Además de lo comentado previamente sobre las temperaturas máximas alcanzadas según el modelo de pico térmico y las temperaturas de fusión de ambos cristales, hay que tener en cuenta también que la conductividad térmica del KGW es aproximadamente la mitad que la del  $\text{LiNbO}_3$ , lo que puede provocar que el calor permanezca localizado más tiempo, contribuyendo a que el valor umbral del poder de frenado electrónico para el que se alcanza la fusión del material, y por tanto, la amorfización, sea menor en el caso del KGW.

Se llevó a cabo también un intento preliminar de aplicar el modelo desarrollado en el seno del grupo, y en concreto la simulación Monte Carlo descrita en el apartado 3.1.2, a los resultados obtenidos para el KGW. Después de elegir convenientemente los parámetros del modelo se obtuvo el ajuste mostrado en la Figura 4.35.

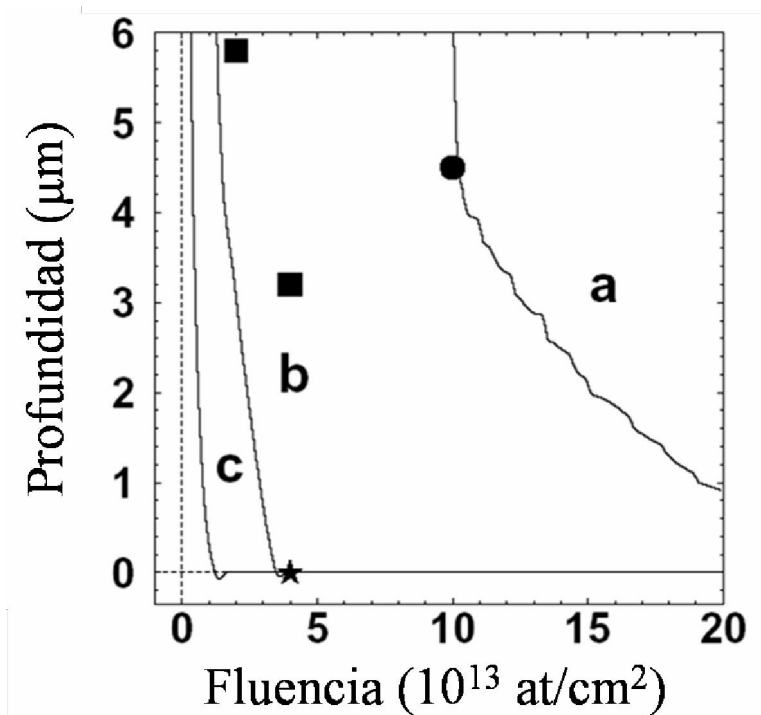


Figura 4.35: Evolución de la profundidad de la frontera cristal-amorfo obtenida de la simulación Monte Carlo (líneas continuas) para las irradiaciones de KGW con iones C a 14 MeV (a), O a 25 MeV (b) y F a 25 MeV (c). Los resultados experimentales de cada irradiación se muestran con símbolos: cuadrados, círculo y estrella, respectivamente. Los parámetros usados en el ajuste Monte Carlo son  $S_u = 4.0$  keV/nm,  $a_0 = 5.2$  nm y  $k \cdot T_f / \varepsilon = 0.2$ .

El acuerdo logrado entre los resultados experimentales y la simulación no es muy bueno, sin embargo este estudio preliminar nos servirá para tener una idea del orden de magnitud del poder de frenado umbral de amorfización para el KGW cristalino. Observamos que el valor que se ajusta,  $S_u = 4.0$  keV/nm es menor que el

correspondiente al LiNbO<sub>3</sub> ( $S_u = 4.4$  keV/nm), lo que concuerda con los indicios comentados previamente.

## Referencias

- <sup>1</sup> A. Meftah, J.M. Constantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods B* **237** (2005) 563.
- <sup>2</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York 1985. Ver también <http://www.srim.org>.
- <sup>3</sup> P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- <sup>4</sup> R. F. Schaufele, M. J. Weber, *Phys. Rev.* **152** (1966) 705.
- <sup>5</sup> Y. Lin, Y. Li, Y. Xu, G. Lan, H. Wang, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 3584.
- <sup>6</sup> S. H. Kim, S. J. Lee, J. P. Kim, B. G. Chae, Y. S. Yang, M. S. Jang, *J. Korean Phys. Soc.* **32** (1998) S830.
- <sup>7</sup> J. Rams, J. Olivares, P. J. Candler, P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5180.
- <sup>8</sup> H. Hu, F. Lu, F. Chen, B. R. Shi, K. M. Wang, D. Y. Shen, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5224.
- <sup>9</sup> F. Lu, T. Zhang, X. Wang, S. Li, K. Wang, D. Shen, H. Ma, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3463.
- <sup>10</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Correra, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>11</sup> F. Agulló-López, G. García, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093514.
- <sup>12</sup> G. García, F. Agulló-López, J. Olivares, A. García-Navarro. *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 1.
- <sup>13</sup> T. A. Tombrello. *Nucl. Instrum. Methods B* **94** (1994) 424.
- <sup>14</sup> A. Meftah, F. Brisard, J.M. Constantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 920.
- <sup>15</sup> G. L. Destefanis, J. P. Gailliard, E. L. Ligeon, S. Valette, B. W. Farmery, P. D. Townsend, A. Pérez, *J. Appl. Phys.* **50** (1980) 7898.
- <sup>16</sup> J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. Kling, J. C. Soares, *Appl. Phys. A* **81** (2005) 1465.
- <sup>17</sup> A. Major, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, A. I. Ferguson, N. Langford, P. W. E. Smith. *Appl. Phys. B* **77** (2003) 433.
- <sup>18</sup> A. Major, J. S. Aitchison, P. W. E. Smith, N. Langford, A. I. Ferguson. *Optics Lett.* **30** (2005) 421.
- <sup>19</sup> G. Paunescu, J. Hein, R. Sauerbrey. *Appl. Phys. B* **79** (2004) 555.
- <sup>20</sup> P.A. Atanasov, T. Okato, R.I. Tomov, M. Obara. *Thin Solid Films* **453-454** (2004) 150.





## **Capítulo 5: Irradiaciones en el régimen de trazas aisladas. Guías de onda con fluencias ultrabajas.**

En este capítulo se propone una variante de los métodos que usan el daño electrónico para la fabricación de guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$ , que consiste en irradiar usando iones pesados con la suficiente energía como para que su poder de frenado electrónico supere el valor umbral ( $\sim 5 \text{ keV/nm}$  para  $\text{LiNbO}_3$ ), de manera que cada ion genere una traza amorfa de, típicamente, varios nanómetros de radio. En concreto, se han usado los siguientes iones y energías: Cl a 45.8 MeV y Si a 40.7 MeV.

La mayor ventaja que presenta este procedimiento es que se reducen dramáticamente las fluencias requeridas, en hasta cuatro órdenes de magnitud, respecto a las correspondientes al método tradicional de implantación de iones ligeros, con la consiguiente disminución del tiempo de producción. Por otro lado, las guías fabricadas de esta manera poseen el potencial intrínseco de la nanoestructuración.

Se ha llevado a cabo un estudio de la morfología de las trazas y su perfil en profundidad, combinándose diversas técnicas, como la medida de los perfiles de índice de refracción (técnica nunca antes usada para este fin), y las medidas *RBS-c*. Dicha información es especialmente importante a la hora de evaluar el potencial para posibles aplicaciones, así como para probar los modelos teóricos que describen la formación de las trazas.

A continuación se describe una segunda variante para la fabricación de guías de onda ópticas, mediante irradiaciones con iones pesados a alta energía y a fluencias ultrabajas ( $\sim 10^{12} \text{ at/cm}^2$ ), también en el régimen de trazas aisladas. En este caso se realiza un proceso de recristalización de la región dañada, a través de diversos recocidos, y se aprovecha de la subida del índice de refracción extraordinario que tiene lugar cuando el  $\text{LiNbO}_3$  es dañado sin llegar a la completa amorfización.

Finalmente, se muestra el estudio realizado de la morfología de las nanotrazas en superficie. Para ello se usó la técnica de *AFM* caracterizándose las trazas antes y después de practicarles diversos ataques químicos, que conducen a la creación de poros de tamaño nanométrico.

### **5.1 Irradiaciones con iones Cl y Si.**

Se fabricaron dos series irradiando cristales de  $\text{LiNbO}_3$  con iones Cl y Si, usando los parámetros detallados en la Tabla 5.1.

<i>Ion</i>	<i>Energía (MeV)</i>	<i>Corte</i>	<i>Fluencias (at/cm<sup>2</sup>)</i>
<i>Cl</i>	<i>45.8</i>	<i>X</i>	<i><math>5 \cdot 10^{11}, 1 \cdot 10^{12}, 2 \cdot 10^{12}, 4 \cdot 10^{12}, 8 \cdot 10^{12}, 1 \cdot 10^{13}, 1.4 \cdot 10^{13}</math></i>
<i>Si</i>	<i>40.7</i>	<i>X</i>	<i><math>1 \cdot 10^{12}, 2 \cdot 10^{12}, 4 \cdot 10^{12}, 1 \cdot 10^{13}, 1.5 \cdot 10^{13}, 2 \cdot 10^{13}, 3 \cdot 10^{13}, 3.5 \cdot 10^{13}, 4 \cdot 10^{13}, 4.5 \cdot 10^{13}, 5 \cdot 10^{13}</math></i>

Tabla 5.1: Datos de la irradiaciones.

La estrategia seguida, a la hora de elegir los parámetros de las irradiaciones, está ilustrada en la Figura 5.1 donde se ha dibujado el poder de frenado del caso del Cl a 45.8 MeV en función de la profundidad (a). La elección, al igual que se hizo en las irradiaciones descritas en el capítulo 4, se ha llevado a cabo

de manera que el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , tenga el máximo enterrado a cierta profundidad, tal y como observamos en la Figura 5.1. En dicha figura se muestra también una ilustración cualitativa del perfil promedio de trazas esperado (b), donde ya distinguimos dos zonas en la traza: el núcleo y el halo, cuya existencia se discutirá más adelante a partir de los resultados experimentales. Tal y como aparece en el diagrama, se espera que el radio de la traza aumente con el poder de frenado al menos hasta la profundidad donde  $S_e$  alcance el valor máximo ( $2.9 \mu\text{m}$ ). Consecuentemente, el índice de refracción del medio óptico efectivo deberá alcanzar un mínimo a la profundidad donde el radio de la traza sea máximo, permitiendo el confinamiento de la luz en la capa superficial. Se incluye también, en la Figura 5.1 (a), el poder de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) de los iones Si a 40.7 MeV, irradiación que responde a la misma estrategia, con la única diferencia de que los valores alcanzados por  $S_e$  y  $S_n$  son menores, y el máximo de  $S_e$  se alcanza a mayor profundidad ( $3.9 \mu\text{m}$ ). Se indica también en la figura, con una línea discontinua, umbral del poder de frenado electrónico para la creación de trazas amorfas, descrito en el apartado 1.2 [1].

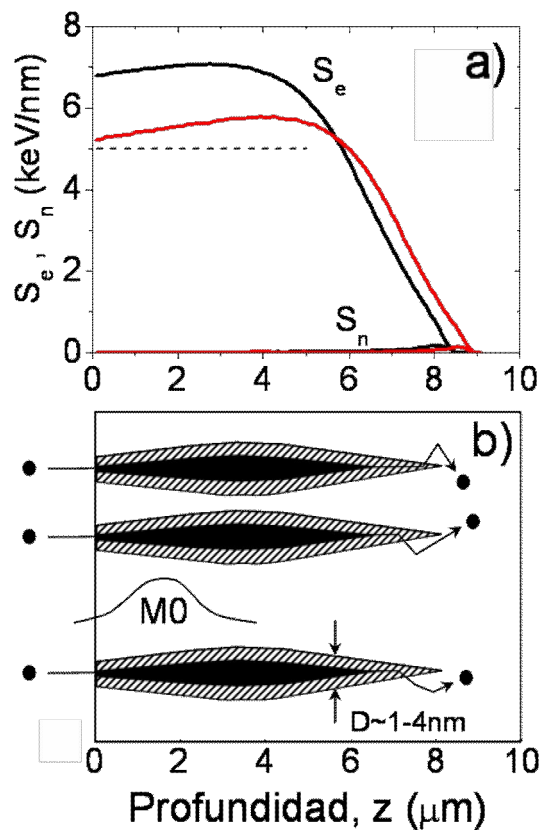


Figura 5.1: a) Poderes de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) (líneas continuas) correspondientes a iones Cl con energía 45.8 MeV (negras) y a iones Si con energía 40.7 MeV (rojas) incidiendo en  $\text{LiNbO}_3$  calculados con SRIM 2003 [2]. La línea de puntos muestra el valor del poder de frenado electrónico umbral para amorfizar,  $S_u$ . b) Esquema de la estructura de nanotrazas, correspondiente a una irradiación con iones Cl a 45.8 MeV, donde aparece el núcleo (zona negra) y el halo (zona rallada). También se muestra el modo fundamental (M0) que soportaría la guía de onda óptica resultante. Notar que la escala vertical está en el orden de los nanómetros, mientras que la horizontal está en el orden de las micras.

A continuación expondremos los resultados obtenidos de las diversas medidas practicadas sobre las series descritas en la Tabla 5.1.

### 5.1.1 Determinación de los perfiles de índice de refracción.

Trataremos en primer lugar los resultados concernientes a la serie irradiada con iones Cl a 45.8 MeV.

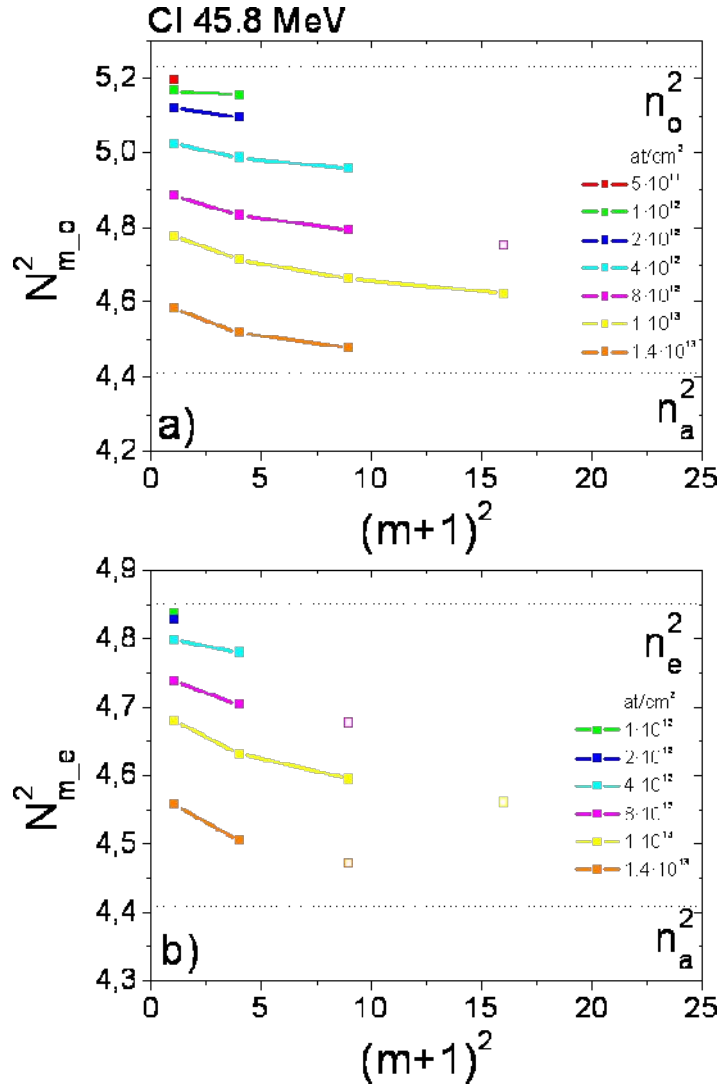


Figura 5.2: Índices efectivos,  $N_m^2$ , de los modos guiados y resonantes correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos a los modos guiados y con símbolos huecos a las resonancias, correspondientes a los cristales de LiNbO<sub>3</sub> irradiados con iones Cl a 45.8 MeV, usando las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan también con líneas de puntos negras los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

Se llevó a cabo la medida de los índices de refracción efectivos, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.2. Observamos que para algunas de las fluencias de irradiación menores no existen el número suficiente de modos guiados necesario para obtener, a partir de la medida de sus índices de refracción efectivos, los correspondientes perfiles de índice. Se ha considerado entonces como válida la aproximación de que, a bajas fluencias ( $<10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>), cuando todavía no ha comenzado el solape de las trazas creadas por cada ion, se puede considerar que la bajada en los índices de refracción ordinario y extraordinario tiene una

dependencia lineal con la fluencia de irradiación, suposición avalada por el hecho de que así es la dependencia de los índices efectivos medidos<sup>11</sup>. De esta manera podemos obtener los perfiles correspondientes a los casos para los que no contamos con modos suficientes, escalando linealmente con la fluencia correspondiente, los perfiles disponibles.

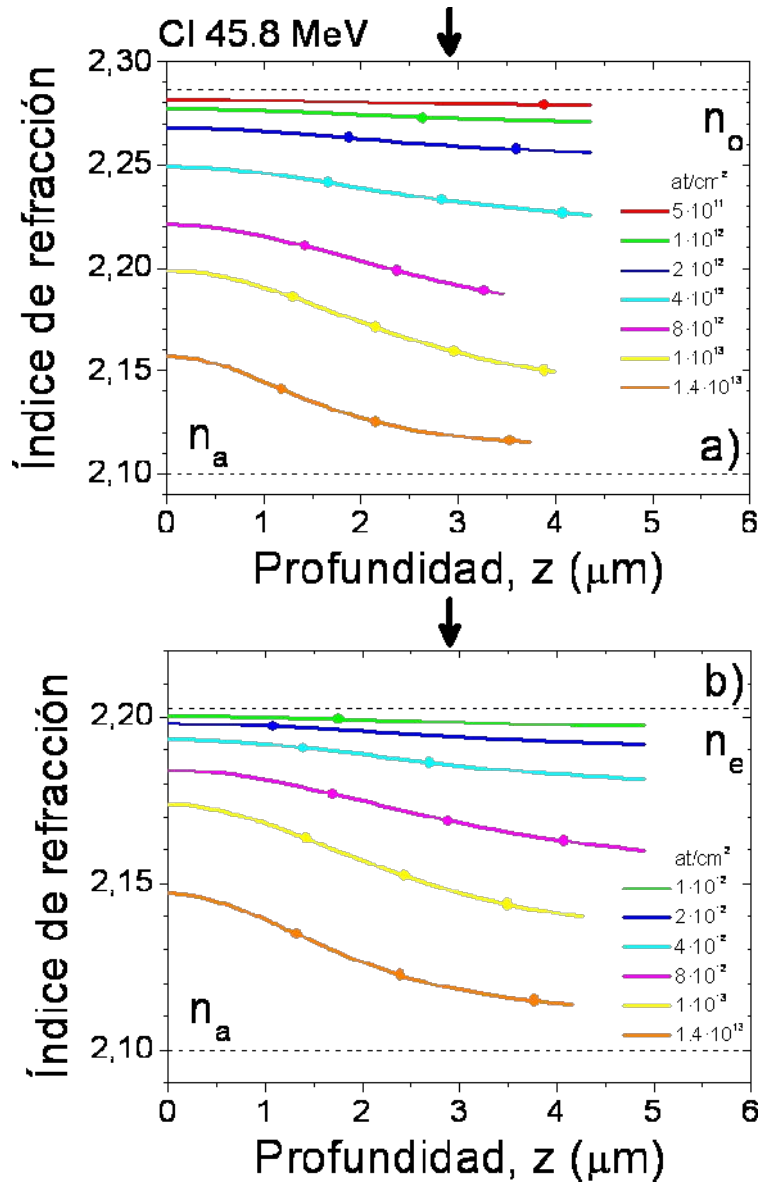


Figura 5.3: Perfiles de índice de refracción ordinario (a) y extraordinario (b) de la serie de muestras de  $\text{LiNbO}_3$  irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV y con fluencias detalladas en las leyendas. Con círculos se señalan los índices efectivos correspondientes. Se muestran con líneas discontinuas los valores del índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del  $\text{LiNbO}_3$  cristalino, y del amorfo ( $n_a$ ). Se ha marcado con una flecha negra la profundidad a la que el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación alcanza su máximo: 2.9  $\mu\text{m}$  (ver Figura 5.1 (a)).

<sup>11</sup> En realidad esto se cumple en el caso de los índices efectivos ordinarios. El caso de los índices extraordinarios es siempre más delicado, pues la subida del mismo en las regiones preamorfadas hace que la dependencia con la fluencia se desvíe de la linealidad. A pesar de ello, suponemos como buena la hipótesis en primera aproximación.

Los perfiles de índice obtenidos para los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con iones Cl a 45.8 MeV, se muestran en la Figura 5.3. Se ha señalado en cada perfil, los valores de los correspondientes índices efectivos. Se observa que el mínimo en los índices de refracción se encuentra ligeramente desplazado a la derecha respecto a la profundidad a la que el poder de frenado alcanza su máximo valor (marcada con una flecha). Este desacuerdo se explica considerando el efecto velocidad que, como ya se comentó, consiste en que a igual poder de frenado crean más daño los iones que viajan a velocidades menores. Por eso el máximo del daño se desplaza a la región donde los iones poseen menos velocidad.

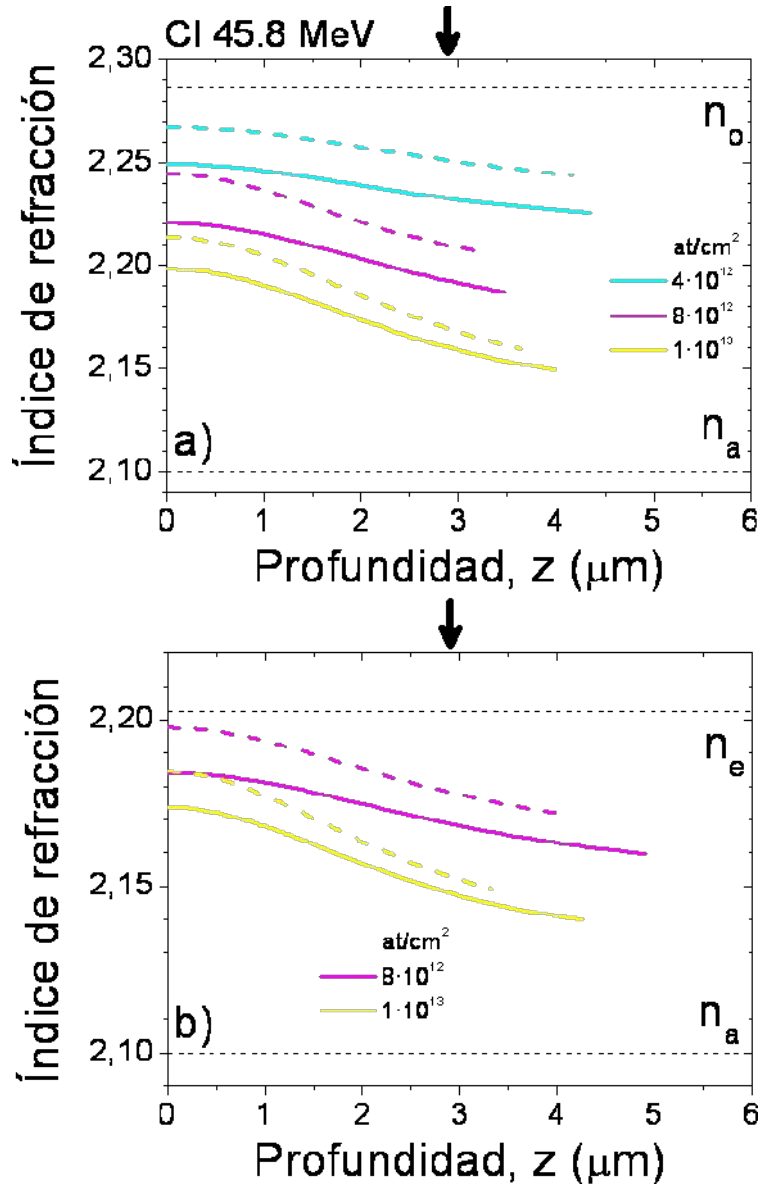


Figura 5.4: Perfiles de índice de refracción ordinario (a) y extraordinario (b) de muestras irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV antes (líneas continuas) y después (líneas discontinuas) de practicarles dos recocidos de 1 hora de duración a 200 °C y 250 °C. Las fluencias ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) de irradiación representadas son las detalladas en las leyendas. Se muestran con líneas negras de puntos los valores del índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del  $\text{LiNbO}_3$  cristalino y del amorfo ( $n_a$ ). Se ha marcado con una flecha negra la profundidad a la que el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación alcanza su máximo: 2.9  $\mu\text{m}$  (ver Figura 5.1 (a)).

Así mismo, se llevaron a cabo dos recocidos sucesivos de las muestras, de una hora de duración, y alcanzando temperaturas de 200 °C y 250 °C respectivamente. En la Figura 5.4 mostramos la comparación de los perfiles de índice de refracción obtenidos antes y después de los recocidos, para el índice ordinario y extraordinario. En este caso se representan sólo las fluencias para las que se midieron un número de modos guiados suficientes como para calcular los perfiles de índice de refracción. Observamos cómo se ha producido la recuperación parcial del índice de refracción tanto ordinario como extraordinario tras los recocidos ya comentados.

A continuación expondremos los resultados de la caracterización óptica de la serie irradiada con iones Si a 40.7 MeV.

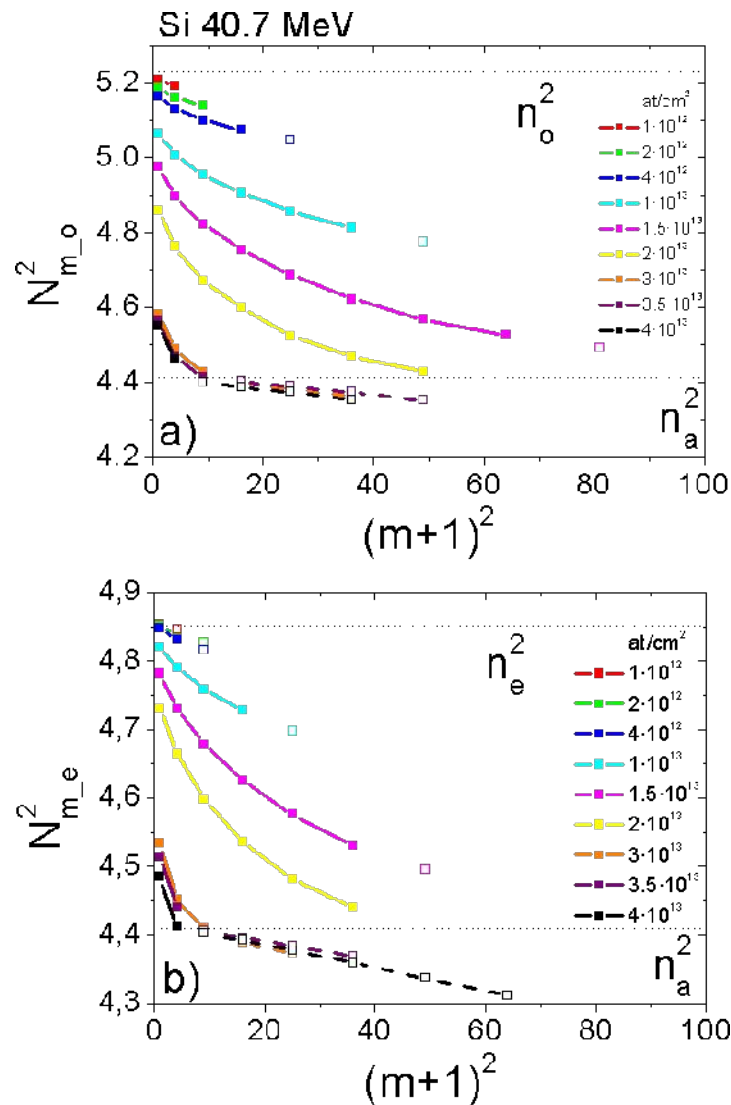


Figura 5.5: Índices efectivos,  $N_m^2$  de los modos guiados y de las resonancias correspondientes a la polarización ordinaria (a) y extraordinaria (b), frente a  $(m+1)^2$ . Se representan con símbolos rellenos unidos por líneas continuas a los modos guiados y con símbolos huecos unidos por líneas discontinuas a las resonancias, correspondientes a los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con iones Si a 40.7 MeV, usando las fluencias detalladas en las leyendas. Se señalan con líneas de puntos negras los valores del índice de refracción ordinario,  $n_o^2$ , y extraordinario,  $n_e^2$ , del  $\text{LiNbO}_3$  virgen y el correspondiente a la fase amorfa,  $n_a^2$ .

Se midieron los correspondientes índices efectivos, que se muestran en la Figura 5.5, de los que se obtuvieron los perfiles de índice de refracción representados en la Figura 5.6.

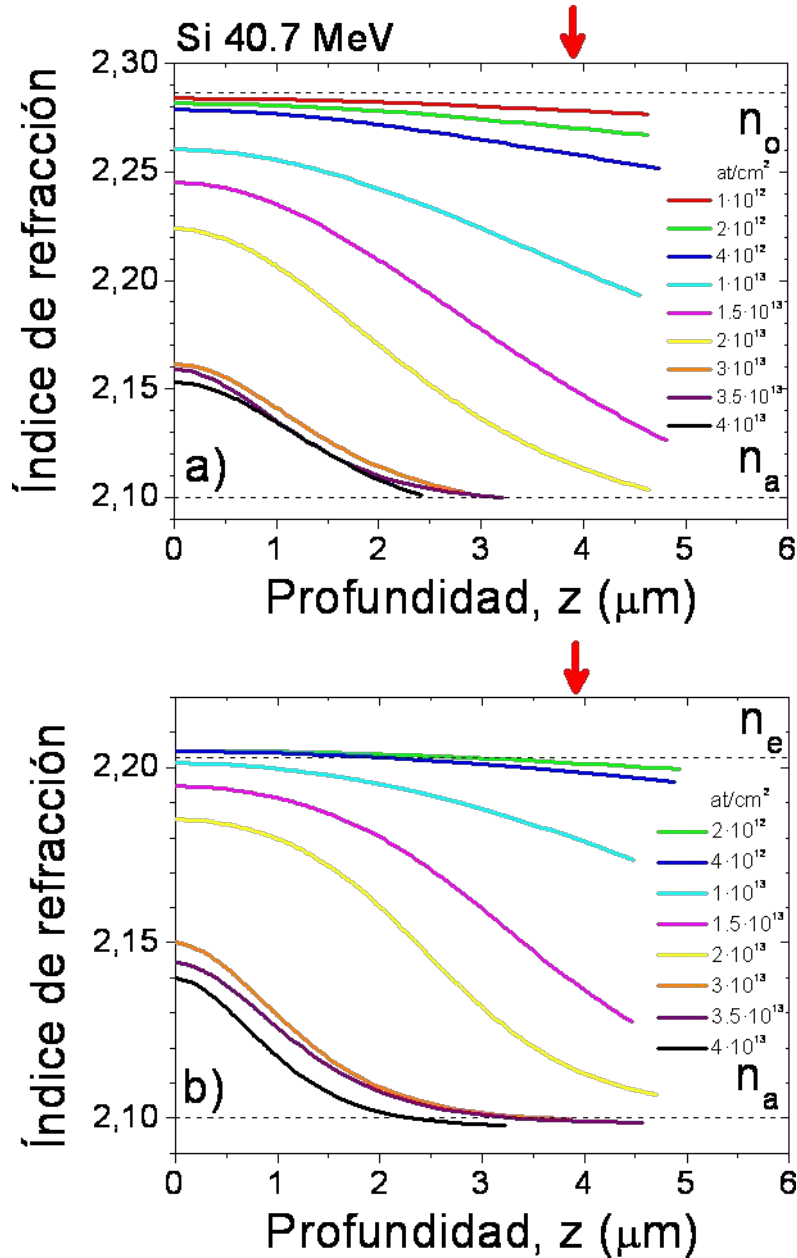


Figura 5.6: Perfiles de índice de refracción ordinario (a) y extraordinario (b) de la serie de muestras de  $\text{LiNbO}_3$  irradiadas con iones Si a 40.7 MeV y con fluencias detalladas en las leyendas. Se muestran con líneas negras de puntos los valores del índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) del  $\text{LiNbO}_3$  cristalino y del amorfo ( $n_a$ ). Se ha marcado con una flecha roja la profundidad a la que el poder de frenado electrónico,  $S_e$ , de la irradiación alcanza su máximo: 3.9  $\mu\text{m}$  (ver Figura 5.1 (a)).

De nuevo, el mínimo valor del índice de refracción se desplaza ligeramente a la derecha respecto de la profundidad a la que el poder de frenado alcanza su máximo valor, marcadas con sendas flechas en la Figura 5.6. Es reseñable también cómo, al aumentar la fluencia, los índices de refracción decrecen hacia el valor mínimo de saturación ( $n_a = 2.10$ ), correspondiente a la fase amorfa óptica isótropa

obtenida cuando las trazas se solapan, y que coincide con la hallada en las irradiaciones descritas en el capítulo 4.

Para algunas muestras de alta fluencia de la serie del Si 40.7 MeV, no ha sido posible obtener los perfiles de índice. Esto se debe a que la guía de onda se va haciendo cada vez más estrecha, al ir creciendo la capa amorfa, y no se miden suficientes modos como para ajustar el perfil. Éste es el caso de la muestra irradiada a fluencia  $4.5 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>. La irradiada a  $5 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>, sin embargo, no presenta ningún modo, lo que nos indica que ya no existe guía de onda, es decir, que la muestra se ha amorfizado desde la superficie.

### 5.1.2 Espectrometría de retrodispersión Rutherford en configuración canalizada (RBS-c).

Así mismo se realizaron experimentos de RBS-c para tener una medida independiente de la fracción del cristal que ha sido dañada durante la irradiación. Dichos experimentos se realizaron usando iones H de 3 MeV de energía, en el caso de la serie de muestras irradiada con Cl a 45.8 MeV, e H de 4 MeV de energía, para la serie de muestras irradiada con Si a 40.7 MeV.

Se muestra en la Figura 5.7 y en la Figura 5.8 los espectros obtenidos para la serie irradiada con iones Cl a 45.8 MeV, y el resultado del análisis de los espectros que nos proporciona la fracción de desorden de cada muestra.

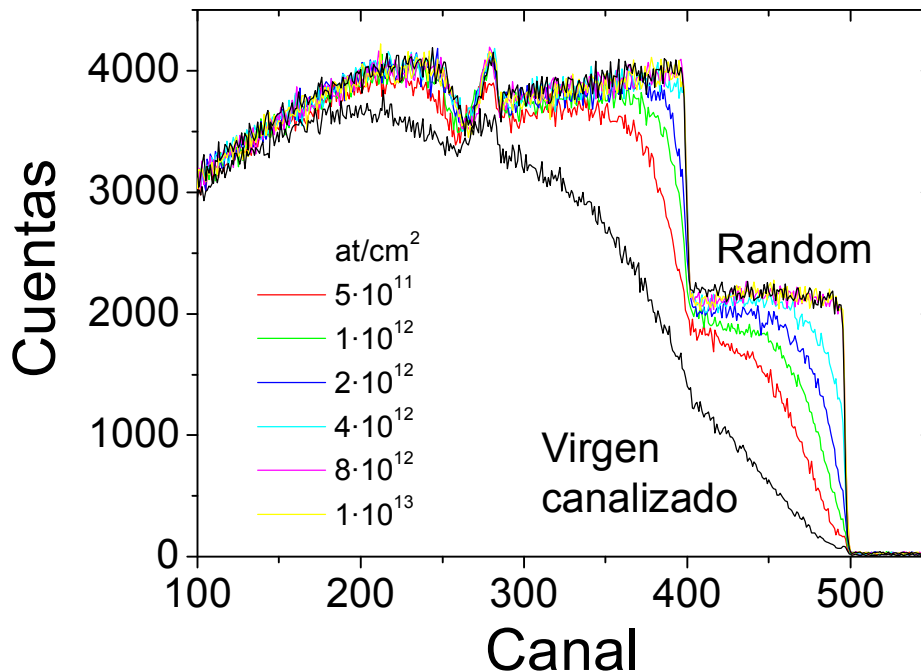


Figura 5.7: Espectros de RBS-c, medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones Cl con 45.8 MeV de energía. Se representa la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (random) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias detalladas en la leyenda.



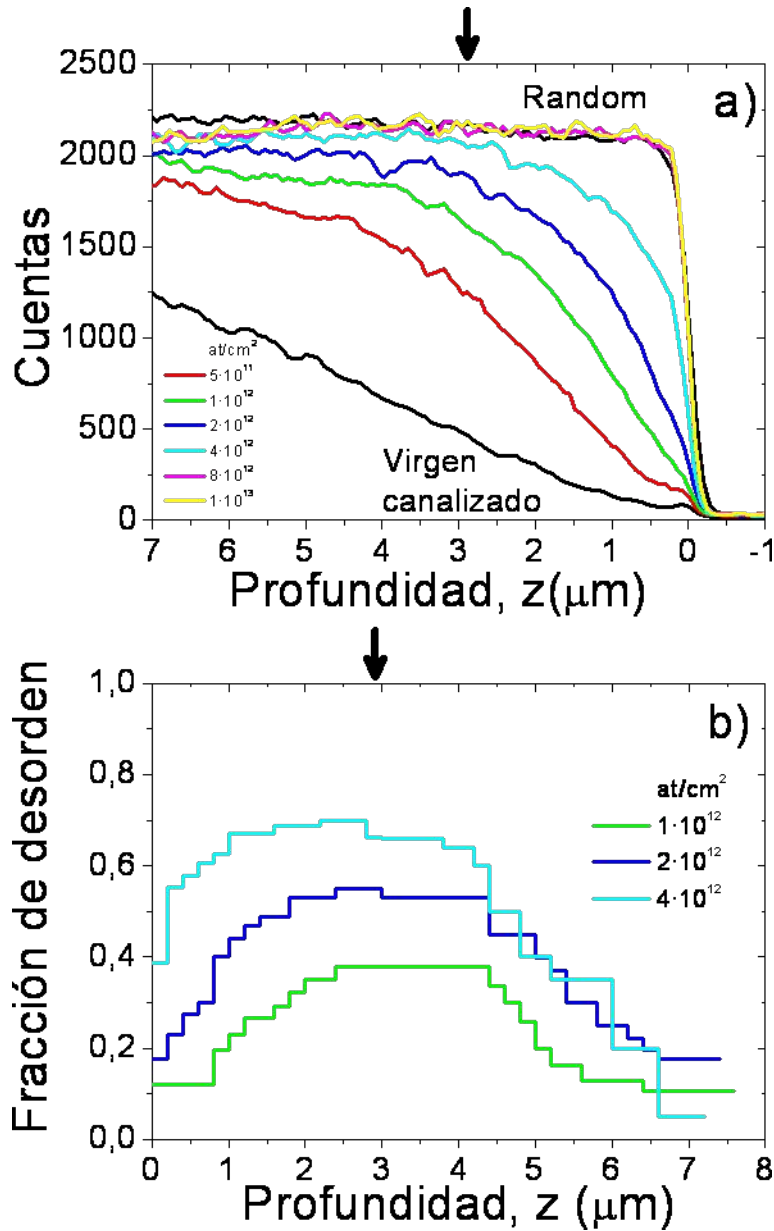


Figura 5.8: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c*, medidos con iones H a 3 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones Cl a 45.8 MeV de energía, frente a la profundidad. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias detalladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (b). Se señala en ambas figuras con una flecha negra la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 2.9 μm (ver Figura 5.1 (a)).

Observamos en la Figura 5.8(b) cómo el desorden crece con la fluencia, presentando su máximo aproximadamente a la profundidad donde el poder de frenado es máximo (ver flecha).

En la Figura 5.9 y en la Figura 5.10(a) se muestran los espectros tomados de la serie de muestras irradiada con iones Si a 40.7 MeV. Para mayor claridad se han eliminado del gráfico los espectros correspondientes a las muestras irradiadas con

fluencias ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) de  $3.5 \cdot 10^{13}$ ,  $4 \cdot 10^{13}$ ,  $4.5 \cdot 10^{13}$  y  $5 \cdot 10^{13}$ , puesto que son esencialmente análogos al espectro de la muestra irradiada con  $3 \cdot 10^{13} \text{ at}/\text{cm}^2$ . La única diferencia es que la frontera de baja energía se propaga con la fluencia hacia el interior de la muestra, efecto que podemos observar claramente en la Figura 5.10(b), donde sí se han incluido los perfiles de daño, obtenidos de los espectros, de la totalidad de las muestras.

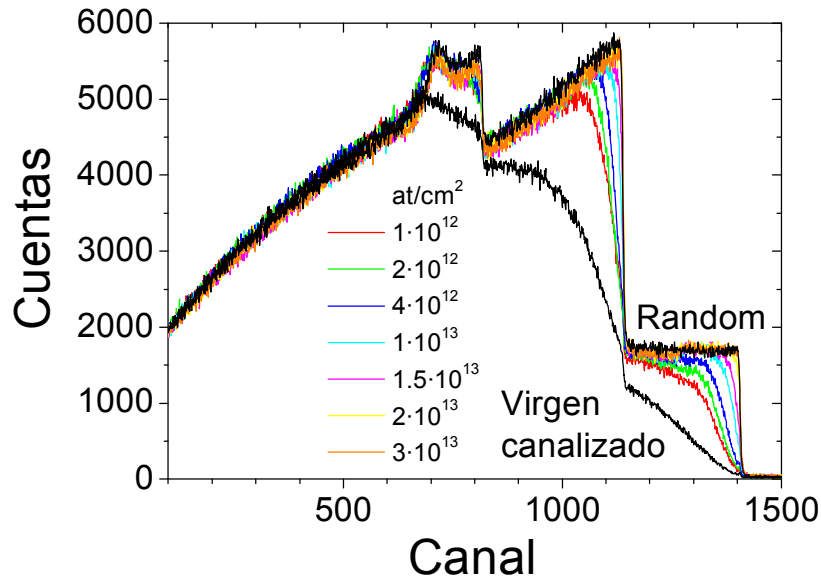
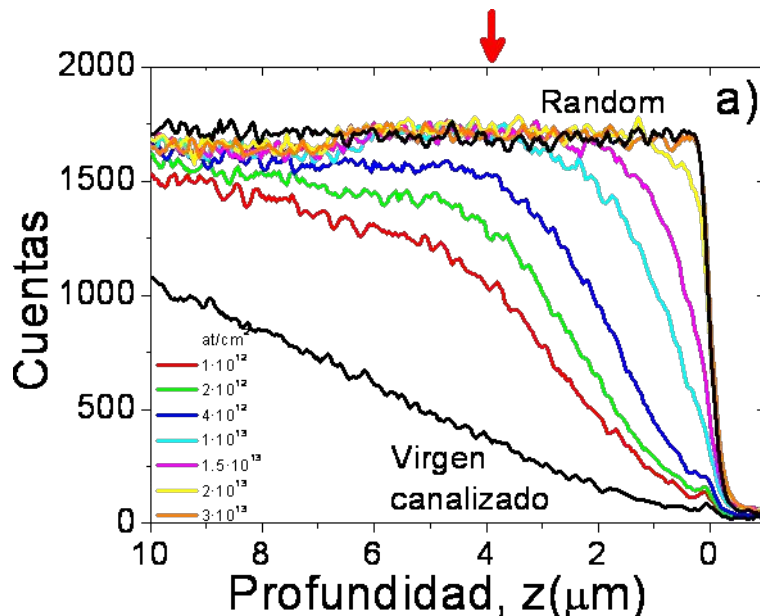


Figura 5.9: Espectros de *RBS-c*, medidos con iones H a 4 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones Si a 40.7 MeV de energía. Se representa la medida de cuentas frente al canal del detector, de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias detalladas en la leyenda.



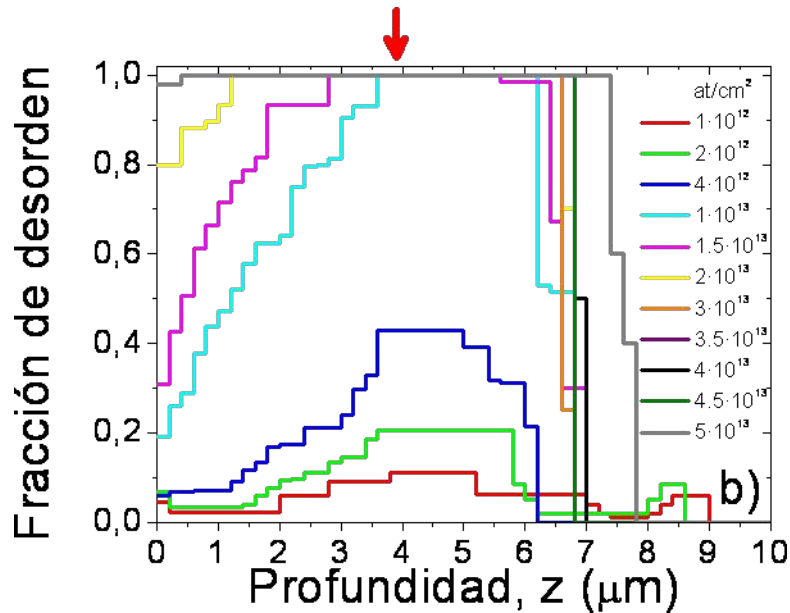


Figura 5.10: a) Señal del Nb de los espectros *RBS-c*, medidos con iones H a 4 MeV, a lo largo del eje X, de la serie irradiada con iones Si a 40.7 MeV de energía, frente a la profundidad. Se presentan los espectros de una muestra sin irradiar (virgen) en configuración canalizada y aleatoria (*random*) (líneas negras), así como los espectros de las muestras irradiadas, en configuración canalizada, con las fluencias detalladas en la leyenda. b) Fracción de átomos de Nb desplazados obtenidos de los espectros de la figura (a). Las fluencias de irradiación se detallan en la leyenda. Se señala, en ambas figuras, con una flecha roja la profundidad a la que  $S_e$  correspondiente a la irradiación de las muestras, alcanza el máximo: 3.9  $\mu\text{m}$  (ver Figura 5.1 (a)).

Observamos en la Figura 5.10(b) como, el daño crece con la fluencia, a partir de la profundidad donde el poder de frenado electrónico es máximo, 3.9  $\mu\text{m}$  en este caso, aunque de nuevo aparece el pico de daño corrido ligeramente hacia la derecha debido al efecto velocidad. También queda patente el salto brusco que sufre la fracción de daño al pasar de la fluencia  $4 \cdot 10^{12}$   $\text{at}/\text{cm}^2$  a  $1 \cdot 10^{13}$   $\text{at}/\text{cm}^2$ , momento en el que se produce el colapso de la red atómica del  $\text{LiNbO}_3$  debido a que la concentración de defectos ha superado el umbral crítico, lo que desemboca en la amorfización del cristal, efecto que describíamos en el apartado 3.2.2. A partir de ese punto, al seguir incrementando la fluencia de irradiación la capa amorfa creada va aumentando su espesor al propagarse las fronteras de alta y de baja energía hacia la superficie y hacia el interior, respectivamente.

### 5.1.3 Medida de pérdidas de propagación.

Tal y como se ha puesto ya de manifiesto, a la hora de evaluar la calidad de una guía de onda óptica, es fundamental determinar las pérdidas de propagación que presenta. Se llevó a cabo la medida de las mismas, de una guía fabricada irradiando  $\text{LiNbO}_3$  con iones Cl a 45.8 MeV y con una fluencia de  $2 \cdot 10^{12}$   $\text{at}/\text{cm}^2$ . Se probó con un corte X y con otro Z para observar posibles diferencias, pero los resultados obtenidos fueron similares en ambos casos. Previamente le fue practicado a las muestras un recocido a 200  $^\circ\text{C}$  de una hora de duración, para eliminar los centros de color.

Se muestra, en la Figura 5.11, la imagen adquirida de la luz dispersada fuera de la guía de onda mientras se propaga a lo largo de la misma, así como la

representación de la intensidad recogida en dicha imagen. El resultado obtenido para las pérdidas es de 5 dB/cm, valor competitivo para determinadas aplicaciones, y que, en cualquier caso, aún ha de sufrir un proceso de optimización.

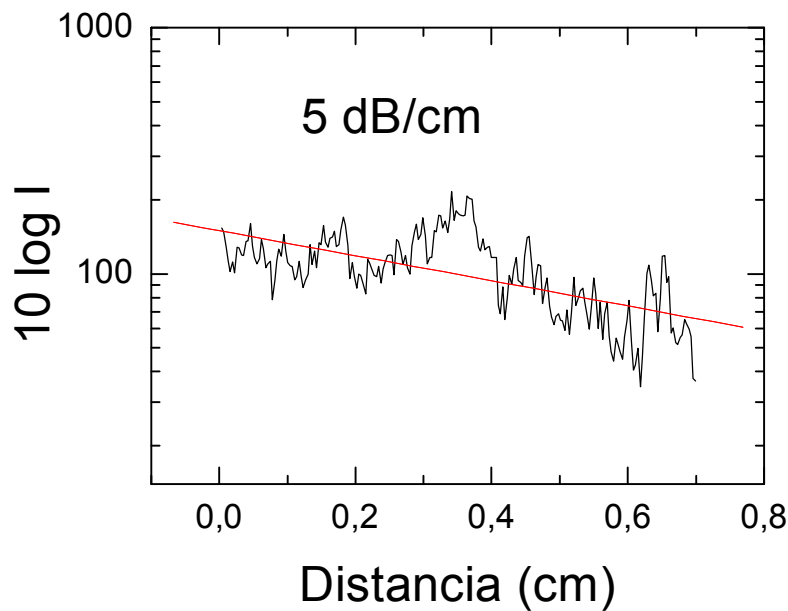
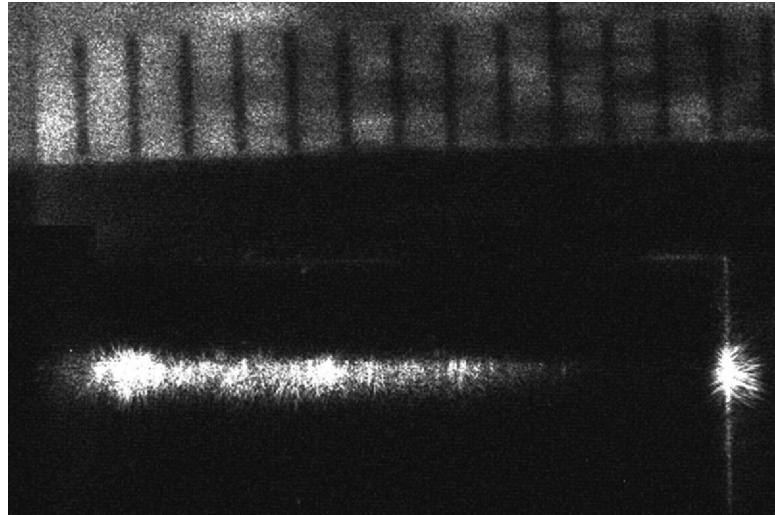


Figura 5.11: Imagen de la propagación de la luz en la guía de onda óptica fabricada en una muestra de  $\text{LiNbO}_3$  de corte X irradiada con iones Cl a 45.8 MeV y con una fluencia de  $2 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> (arriba). Representación de la intensidad recogida en la imagen frente a la distancia recorrida en la propagación, de la que se obtiene la medida de las pérdidas de la guía (abajo).

#### 5.1.4 Medida de generación de segundo armónico.

Se llevó a cabo la medida de la respuesta no lineal de segundo orden de la serie irradiada con iones Cl a 45.8 MeV. En la Figura 5.12 se representa el valor del coeficiente  $d_{33}$ , relativo al del  $\text{LiNbO}_3$  sin irradiar, respecto a la fluencia de irradiación. Tal y como ocurre con el índice de refracción, se espera que, como resultado de las trazas amorfas creadas, distribuidas de manera aleatoria, el valor de la respuesta no lineal sea el valor promedio del coeficiente correspondiente a la fase cristalina ( $d_{33} = 34.4$  pm/V [3]) y a la fase amorfa ( $d_{33} = 0$ ). De hecho, los datos

muestran un descenso monótono de la respuesta en función de la fluencia. Observamos que para valores de la fluencia bajos ( $< 1 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>)  $d_{33}$  se conserva aproximadamente igual al del material virgen. Este dato es coherente con los valores de las fracciones amorfas y de desorden medidas, no mayores del 20%, que veremos a continuación (Figura 5.14). Usando el sencillo modelo del promedio, este valor se corresponde con un radio de trazas en torno a 2 nm, próximo al que extraeremos del análisis de las medidas de *RBS-c* (Figura 5.16).

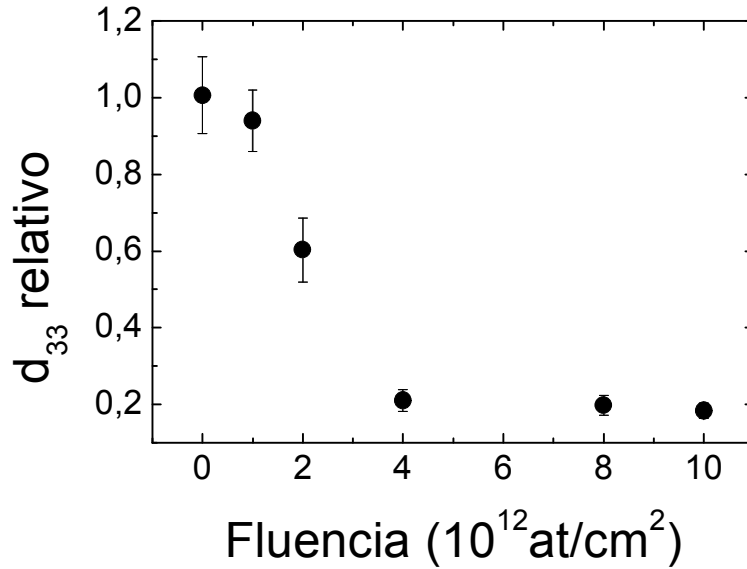


Figura 5.12: Evolución con la fluencia del coeficiente de segundo orden no lineal,  $d_{33}$ , relativo al del LiNbO<sub>3</sub> sin irradiar, para las muestras de LiNbO<sub>3</sub> de corte X irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV.

### 5.1.5 Discusión de los resultados: estudio de la morfología de las nanotrazas.

A continuación analizaremos los resultados expuestos, para las series irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV e iones Si a 40.7 MeV. Asumiendo que cada ion produce una traza idéntica, y que éstas no se solapan, se puede obtener fácilmente la fracción amorfizada y de ahí el radio de las trazas en función de la profundidad, usando un simple promedio de las constantes dieléctricas de la parte amorfa y cristalina de la muestra.

$$(5.1) \quad \varepsilon_o(x) = \varepsilon_{co} \cdot f_c + \varepsilon_a \cdot f_a$$

$$(5.2) \quad \varepsilon_e(x) = \varepsilon_{ce} \cdot f_c + \varepsilon_a \cdot f_a$$

Si se realiza este cálculo suponiendo sólo dos regiones: cristalina (con un índice de refracción  $n_{co} = 2.286$  o  $n_{ce} = 2.203$  según el caso) y amorfa ( $n_a = 2.10$ ), según lo indicado en las expresiones (5.1) y (5.2) se obtiene de cada una de ellas un valor para la fracción amorfa.

$$(5.3) \quad R(nm) = \sqrt{\frac{f_a}{\phi \left( \frac{at}{cm^2} \right) \pi \cdot 10^{-14}}}$$

El valor de los radios extraídos, según (5.3), de la fracción amorfa obtenida, resulta diferente según se tengan en cuenta los perfiles ordinarios o extraordinarios, aún perteneciendo a la misma muestra y refiriéndose por tanto a las mismas trazas, tal y como observamos en la Figura 5.13.

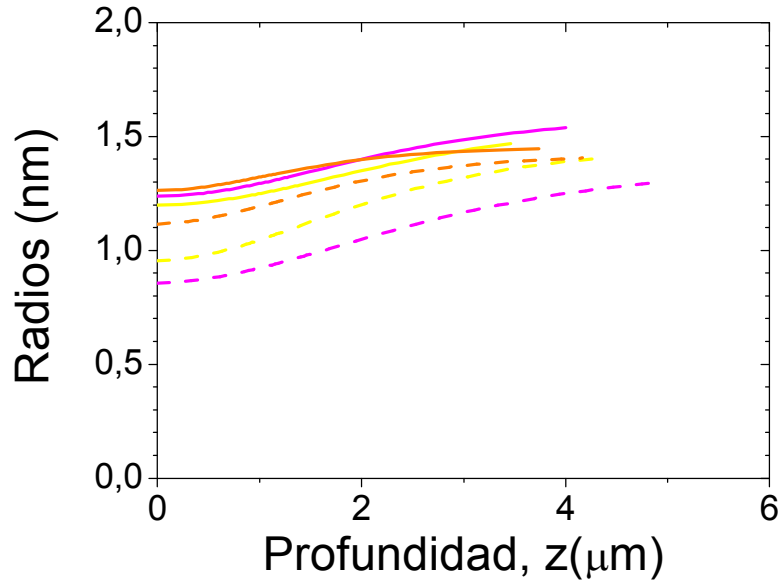


Figura 5.13: Radios de las trazas amorfas creadas en  $\text{LiNbO}_3$  por los iones Cl a 45.8 MeV, en función de la profundidad, obtenidos de los perfiles de índices de refracción ordinario (líneas continuas) y extraordinario (líneas discontinuas), después de asumir el promedio de índices descrito en el texto. Se representan las fluencias ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ):  $8 \cdot 10^{12}$  (rosa),  $1 \cdot 10^{13}$  (amarillo) y  $1.4 \cdot 10^{13}$  (naranja).

Esta discrepancia sugiere que debe ser tenida en cuenta una tercera región, que llamaremos halo, que rodea al núcleo de la traza y cuyo índice de refracción es diferente a los de la región cristalina y amorfa. La existencia de un halo en cristales irradiados, que consiste en un material que presenta defectos y/o tensiones, ha sido verificada a través de imágenes de microscopía electrónica [4]. Así mismo, ha sido utilizada en el modelo teórico [5] que ha sido desarrollado en el apartado 3.1.1, que explica el daño creado con iones con poder de frenado electrónico por debajo del umbral de amorfización. Teniendo en cuenta todo ello, usamos la aproximación de medio efectivo, considerando tres zonas en el cristal con tres índices diferentes (ver Figura 5.1 (b)): zona cristalina ( $n_{co} = 2.286$  ó  $n_{ce} = 2.208$ ), zona amorfa: núcleo de la traza ( $n_a = 2.1$ ) y zona preamorfa: halo de la traza ( $n_{pao} = 2.286 + \Delta n_o$  ó  $n_{pae} = 2.208 + \Delta n_e$ ), y usamos simples ecuaciones de promedio para la permitividad dieléctrica  $\epsilon$ .

$$(5.4) \quad \begin{aligned} \epsilon_o(x) &= \epsilon_{co} \cdot f_c + \epsilon_a \cdot f_a + \epsilon_{pao} \cdot f_{pa} \\ \epsilon_e(x) &= \epsilon_{ce} \cdot f_c + \epsilon_a \cdot f_a + \epsilon_{pae} \cdot f_{pa} \end{aligned}$$

Sustituimos la constante dieléctrica en función del índice de refracción de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{o/e}(x) &= n_{o/e}^2(x) \\
 \varepsilon_{co/ce} &= n_{co/ce}^2 \\
 \varepsilon_a &= n_a^2 \\
 \varepsilon_{pao/pae} &= n_{co/ce}^2 + 2 \cdot n_{co/ce} \cdot \Delta n_{o/e}
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

Donde  $2 n_{co/ce} \cdot \Delta n_{o/e}$  es el cambio en la constante dieléctrica promedio correspondiente al halo, respecto al material cristalino, y  $f_c$ ,  $f_a$ ,  $f_{pa}$  son las fracciones de material virgen (cristalino), núcleo de la traza (material amorfo) y halo (material preamorfo), respectivamente, de manera que

$$f_c + f_a + f_{pa} = 1
 \tag{5.6}$$

Para resolver la ecuación (5.4) necesitamos información adicional. Está bien documentado [6] para  $\text{LiNbO}_3$  que, durante los primeros estadios de la transformación el índice de refracción extraordinario aumenta mientras que el ordinario disminuye, cumpliéndose aproximadamente la relación:

$$\Delta n_e = -2 \cdot \Delta n_o = 2 \cdot \Delta n
 \tag{5.7}$$

Además, la relación (5.7) se ha obtenido también como resultado del modelo propuesto para el estudio del daño en las regiones preamorfadas, descrito en el apartado 3.1.3. Sustituyendo (5.5), (5.6) y (5.7) en (5.4) podemos despejar la fracción amorfa en función de la profundidad. Se verifica que este resultado no es muy sensible a pequeñas variaciones de la relación (5.7).

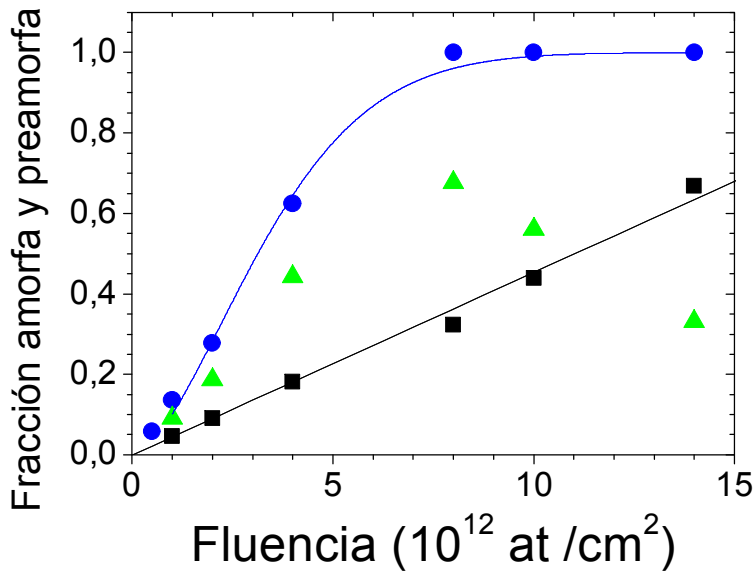


Figura 5.14: Fracciones amorfa, preamorfa y de desorden de las muestras irradiadas con  $\text{Cl } 45.8$  MeV. Cuadrados negros: fracción amorfa obtenida de la medida de modos oscuros. Línea negra: ajuste lineal de la fracción amorfa. Círculos azules: fracción de desorden obtenida de las medidas de *RBS-c*. Línea azul: ajuste Avrami de la fracción de desorden (parámetros del ajuste detallados en el texto). Triángulos verdes: fracción preamorfa obtenida de la diferencia de las dos anteriores.

Representando la fracción amorfa en superficie frente a la fluencia (Figura 5.14 y Figura 5.15), se aprecia que es esencialmente lineal en todo el rango de fluencias estudiado.

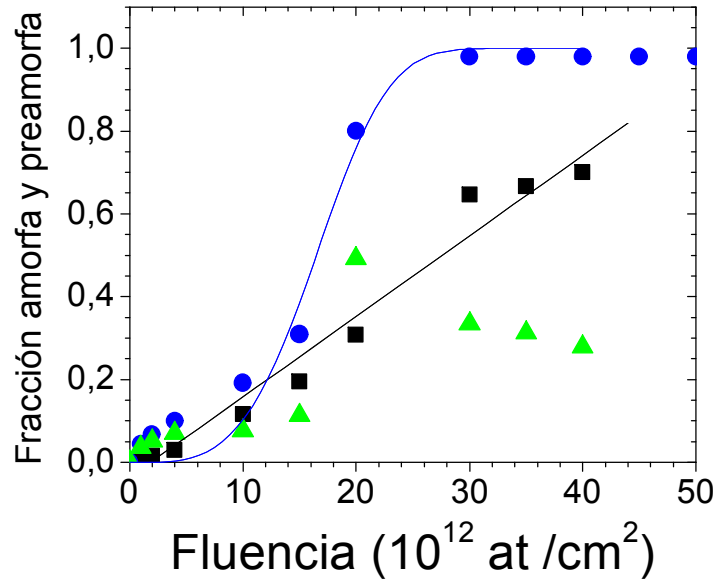


Figura 5.15: Fracciones amorfa, preamorfa y de desorden de las muestras irradiadas con Si 40.7 MeV. Cuadrados negros: fracción amorfa obtenida de la medida de modos oscuros. Línea negra: ajuste lineal de la fracción amorfa. Círculos azules: fracción de desorden obtenida de las medidas de *RBS-c*. Línea azul: ajuste Avrami de la fracción de desorden (parámetros del ajuste detallados en el texto). Triángulos verdes: fracción preamorfa obtenida de la diferencia de las dos anteriores.

Para profundizar en nuestro análisis es útil complementar la información óptica con los datos de la fracción de desorden en superficie obtenidos de las medidas de *RBS-c* realizadas en las muestras. Se incluyen estos datos en la Figura 5.14 y en la Figura 5.15, donde se observa claramente que resultan, para todas las fluencias, mayores que las correspondientes fracciones amorfas obtenidas de los datos ópticos. Esto parece razonable si se tienen en cuenta que los experimentos de *RBS-c* son extremadamente sensibles a cualquier distorsión de la red cristalina con lo que deben de ser sensibles, aparte de al núcleo de la traza completamente amorfo, al halo que rodea al núcleo:

$$(5.8) \quad f_a(RBS) = f_a(\text{óptica}) + f_{pa}(\text{halo})$$

De esta manera podemos obtener la fracción preamorfa del halo que representamos también en la Figura 5.14 y en la Figura 5.15. Así mismo, de las ecuaciones (5.4) podemos despejar  $f_{pa} \Delta n$ , y haciendo el ajuste a la  $f_{pa}$  obtenida de (5.8) se deduce que el cambio de índice respecto al del cristal en la parte preamorfa del material es  $\Delta n \sim 0.01$  en el caso de las muestras irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV, para las fluencias bajas, a las que todavía no se ha producido el solape de las trazas amorfas. Este valor de  $\Delta n$  se encuentra dentro del rango que encontramos en la literatura sobre el tema [7]. Sin embargo, en el caso de las muestras irradiadas con iones Si a 40.7 MeV, se obtiene un cambio de índice ligeramente superior:  $\Delta n \sim 0.04$ , punto éste que habrá de explicarse con análisis posteriores. En cualquier caso



está dentro del límite superior esperable por la birrefringencia del cristal que tiene un valor de 0.08.

Finalmente, hay que notar que los efectos de saturación asociados a la superposición de las trazas son evidentes en la forma de la curva  $f_d(\phi)$ : pierde la linealidad a partir de cierta fluencia umbral en torno a  $\phi = 4 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, para el caso de la irradiación con iones Cl y  $\phi = 1.5 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>, para las irradiaciones con iones Si. Sin embargo, la fracción amorfa obtenida de las medidas ópticas,  $f_a(\phi)$ , permanece lineal en todo el rango de fluencias, en la irradiación con iones Cl, y aproximadamente lineal para el caso del Si. De nuevo, este comportamiento se explica considerando que en  $f_d$  están incluidos tanto el núcleo como el halo de las trazas, y la conclusión es que a partir de las fluencias umbrales especificadas se produce el solapamiento de los halos, no así el de los núcleos amorfos, de los que da cuenta la fracción amorfa óptica,  $f_a(\phi)$ . De hecho la curva  $f_d(\phi)$  se ajusta a una función Avrami:

$$(5.9) \quad f_d = 1 - e^{-\left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^n}$$

con  $\phi_c = 3.9 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, que sería la fluencia crítica a la que empieza a producirse la superposición de los halos, y  $n = 1.6$ , que indica que existe cierta interacción entre los halos. Esto es así en el caso de las irradiaciones con iones Cl a 45.8 MeV. El caso de las muestras irradiadas con iones Si a 40.7 MeV es de interpretación más complicada. En primer lugar, la curva  $f_d(\phi)$  no se ajusta tan bien a la función Avrami. Los parámetros de ajuste encontrados son  $\phi_c = 1.82 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup> para la fluencia crítica, y  $n = 3.7$ , que nos indican que se necesita un fluencia de irradiación mayor que en el caso de los iones Cl, para obtener el solapamiento de las trazas y alcanzar así la amorfización del cristal. Podemos interpretar este comportamiento recordando que el poder de frenado electrónico de los iones Si a 40.7 MeV es menor en 1.5 keV/nm respecto al de los iones Cl a 45.8 MeV, y se encuentra muy cerca del umbral, situado aproximadamente en torno a 5 keV/nm. Se originan, por tanto, trazas de menor diámetro, pudiendo ser éstas incluso discontinuas, según veíamos en el apartado 1.2 [8], con lo que el estudio de su estructura se complica.

A continuación, vamos a tratar de inferir, de todos los resultados expuestos, una estimación de los radios de las nanotrazas. Habiendo verificado que la fracción amorfa,  $f_a$ , obtenida de los datos ópticos es lineal con la fluencia,  $\phi$ , obtenemos los radios de las nanotrazas a través de (5.3)

Representamos dichos radios en la Figura 5.16 y en la Figura 5.17, así como el radio obtenido de la misma manera pero usando la fracción de desorden obtenida de los espectros *RBS-c*, para irradiaciones a baja fluencia, a las que aún no se ha producido el solapamiento de las trazas. Como era de esperar, este último, es mayor que el radio óptico, ya que se corresponde con el radio de la traza completa, mientras que el óptico da cuenta del radio del núcleo amorfo de la traza. Se observa también que el radio de la traza muestra un incremento con la profundidad, en correlación con la forma de la curva  $S_c(z)$  (ver Figura 5.1) hasta un cierto valor máximo, ligeramente desplazado a mayor profundidad respecto a la posición del máximo del poder de frenado electrónico, debido al comentado efecto velocidad.

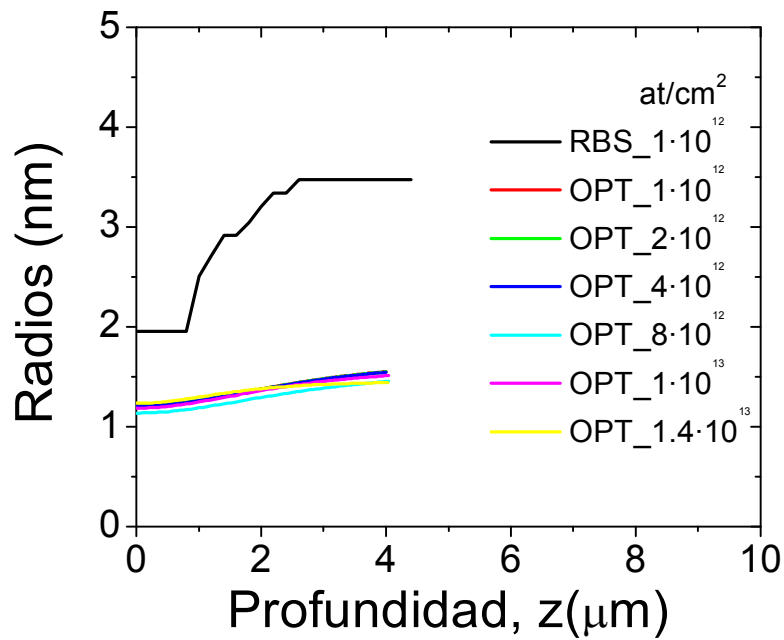


Figura 5.16: Radios de las nanotrazas obtenidos de la fracción de desorden *RBS-c* (línea negra) y de la fracción amorfa obtenida de la medida de los modos oscuros (líneas de diferentes colores según fluencia detallada en la leyenda). Resultados de la serie de muestras irradiadas con iones Cl a 45.8 MeV.

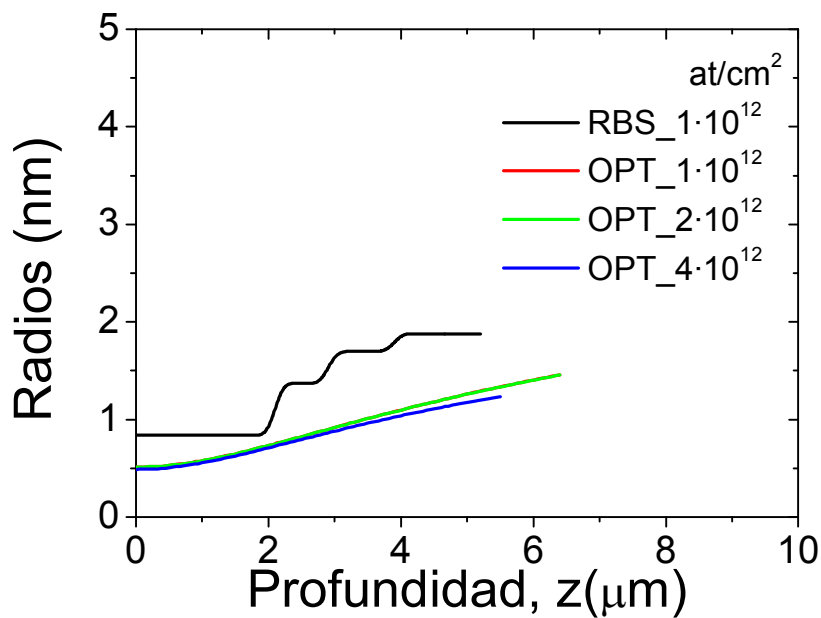


Figura 5.17: Radios de las nanotrazas obtenidos de la fracción de desorden *RBS-c* (línea negra) y de la fracción amorfa obtenida de la medida de los modos oscuros (líneas de diferentes colores según fluencia detallada en la leyenda). Resultados de la serie de muestras irradiadas con iones Si a 40.7 MeV

## 5.2 Fabricación de guías de onda ópticas en $\text{LiNbO}_3$ mediante la recristalización parcial de las trazas amorfas.

Tal y como se ha comentado previamente, cuando se produce un daño parcial de la estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$ , sin alcanzar la plena amorfización, se origina una subida del índice de refracción extraordinario. Este fenómeno, ha sido analizado en detalle, proponiéndose un modelo teórico que trata de explicar dicha subida, en el apartado 3.1.3 [9].

<i>Ion</i>	<i>Energía (MeV)</i>	<i>Corte</i>	<i>Fluencia (at/cm<sup>2</sup>)</i>
<i>Cl</i>	<i>45.8</i>	<i>X</i>	<i>2 · 10<sup>12</sup></i>
<i>Cl</i>	<i>45.8</i>	<i>X</i>	<i>4 · 10<sup>12</sup></i>
<i>Cl</i>	<i>30.0</i>	<i>X</i>	<i>2 · 10<sup>12</sup></i>
<i>Cl</i>	<i>30.0</i>	<i>X</i>	<i>2 · 10<sup>12</sup></i>
<i>Cu</i>	<i>50.0</i>	<i>X</i>	<i>1 · 10<sup>12</sup></i>

Tabla 5.2: Datos de las irradiaciones llevadas a cabo en  $\text{LiNbO}_3$  para la obtención de guías de onda ópticas por subida del índice extraordinario.

Con el fin de explorar este comportamiento, en irradiaciones en el régimen de fluencias de trazas aisladas, se llevó a cabo un estudio realizando algunas irradiaciones en  $\text{LiNbO}_3$ , y sometiénolas a recocidos a diversas temperaturas, para examinar la variación del índice con el tratamiento térmico. De esta manera se exploró la posibilidad de fabricar guías de onda ópticas en este material, aprovechando la subida del índice extraordinario. Esta técnica ha sido previamente usada con este fin [7,10,11,12,13,14], pero, la novedad del procedimiento que presentamos a continuación es que, en este caso se trabaja a fluencias ultrabajas, del orden de  $10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, reduciéndose en al menos dos órdenes de magnitud respecto a los casos documentados, con el consiguiente ahorro en tiempo de fabricación.

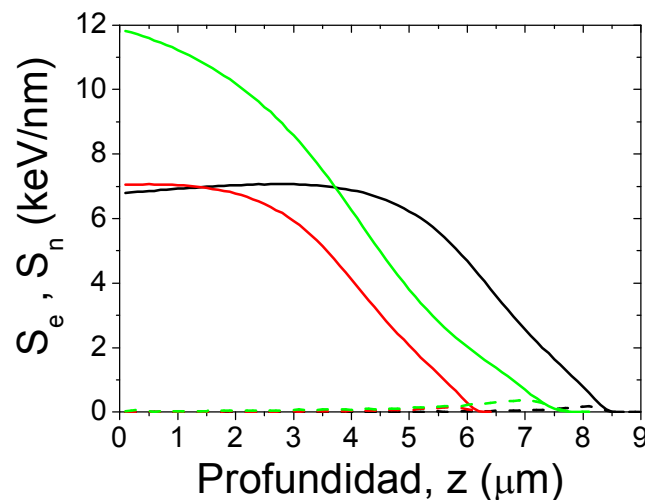


Figura 5.18: Poderes de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) para las irradiaciones en  $\text{LiNbO}_3$  con iones  $\text{Cl}$  a 45.8 MeV (líneas negras), iones  $\text{Cl}$  a 30 MeV (líneas rojas) e iones  $\text{Cu}$  a 50 MeV (líneas verdes).

Las irradiaciones llevadas a cabo (detalladas en la Tabla 5.2) se han hecho en el régimen de trazas aisladas, es decir, con iones con el suficiente poder de

frenado electrónico como para crear trazas amorfas, y a fluencias para las que no se produzca superposición de las mismas.

En la Figura 5.18 se representan los poderes de frenado de las irradiaciones descritas. Observamos cómo en los tres casos nos encontramos por encima del umbral del poder de frenado electrónico para la creación de trazas amorfas, que, como ya hemos comentado, se encuentra en torno a los 5 keV/nm. Por otro lado, la ventaja que presenta este método de fabricación de guías de onda ópticas respecto al previamente descrito en el apartado 5.1, es que en este caso no hemos de restringirnos a iones y energías que presenten un poder de frenado electrónico con un máximo enterrado en profundidad, sino que cualquier tipo de irradiación, con la condición de que se encuentre por encima del umbral, es potencialmente útil para fabricar guías de onda. Este es el caso, por ejemplo, de las irradiaciones con iones Cl a 30 MeV e iones Cu a 50 MeV, incluidas en este estudio.

En la Figura 5.19 se ha representado un esquema tentativo de la evolución que esperamos tengan las trazas con los recocidos, evolución que será estudiada a continuación. Se muestra así la subida del índice extraordinario para dos de las irradiaciones estudiadas: iones Cl a 45.8 MeV, que presenta el máximo del poder de frenado electrónico enterrado, e iones Cu a 50 MeV, con el máximo en superficie. Se espera que, con los recocidos pertinentes, tanto el núcleo como el halo de las trazas disminuyan de tamaño (ver opción (b) en la Figura 5.19). Pero, para que se produzca la subida del índice de refracción extraordinario será necesario que disminuya más, en proporción, el área amorfizada (núcleo) que la preamorfizada (halo), ya que son estas últimas regiones las responsables de la subida del índice, tal y como ha sido descrito en el apartado 5.1.5. Otra posibilidad es que el recocido haga desaparecer completamente el núcleo de las trazas y se conserve sólo el halo de las mismas (ver opción (c) en la Figura 5.19), con lo que el material estaría formado por regiones cristalinas y regiones preamorfizadas, verificándose también en este caso la subida del índice de refracción extraordinario en promedio.

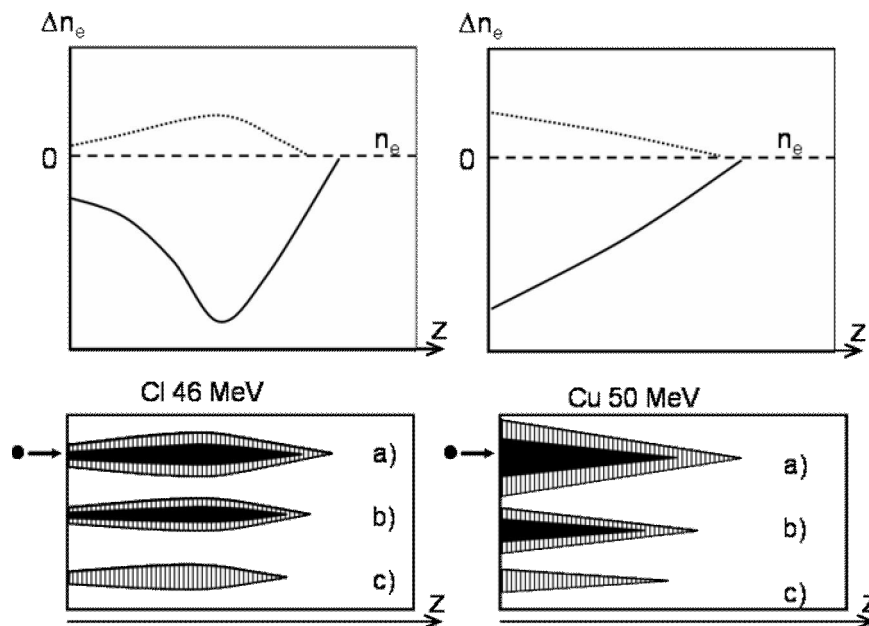


Figura 5.19: Esquema ilustrativo y tentativo de la evolución de los perfiles de índice de refracción extraordinario (arriba), antes (línea continua) y después del recocido (línea de puntos), y de las correspondientes trazas (abajo), antes (a) y después del recocido (b) o (c), para las irradiaciones con iones Cl a 45.8 MeV (izquierda) y Cu a 50 MeV (derecha).

Se realizó sobre las muestras descritas en la Tabla 5.2 la medida de los índices efectivos de los correspondientes modos guiados y resonancias. Posteriormente se les practicaron dos recocidos sucesivos a 300 °C y a 325 °C, repitiéndose la medida después de cada uno de ellos, para examinar la evolución de los índices de refracción con los mismos. En la Figura 5.20 representamos los índices efectivos extraordinarios para las muestras detalladas previamente. Se representan directamente los índices efectivos porque no para todas las muestras se ha podido medir el número de modos suficiente como para obtener los perfiles de índice de refracción. Aún así, los índices efectivos dan cuenta aproximada del valor del índice de refracción real. Más aún, algunas de las muestras no presentan ningún modo guiado (ése es el caso de los cristales irradiados con iones Cl a 30 MeV con fluencia  $2 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> y con iones Cu a 50 MeV con fluencia  $1 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>), con lo que hemos representado en esos caso la medida del corte, que se corresponde con el acoplo de la luz a los modos de radiación al sustrato, estando relacionado por tanto con el índice de refracción en superficie.

Observamos en la Figura 5.20 que los índices extraordinarios suben al practicar el primer recocido, incluso por encima del valor correspondiente al LiNbO<sub>3</sub> virgen. Sin embargo el segundo recocido apenas los hace variar, excepto en el caso de la irradiación con iones Cl a 45.8 MeV y a  $4 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> de fluencia, donde se produce una bajada importante del índice efectivo. En este caso hay que tener en cuenta que, al presentar dicha irradiación, un poder de frenado electrónico con un máximo enterrado (ver Figura 5.18) es posible que la subida del índice de refracción extraordinario sea máxima también a esa profundidad con lo que la guía de onda resultante presente un modo guiado enterrado, al que no nos es posible acceder con la técnica usada.

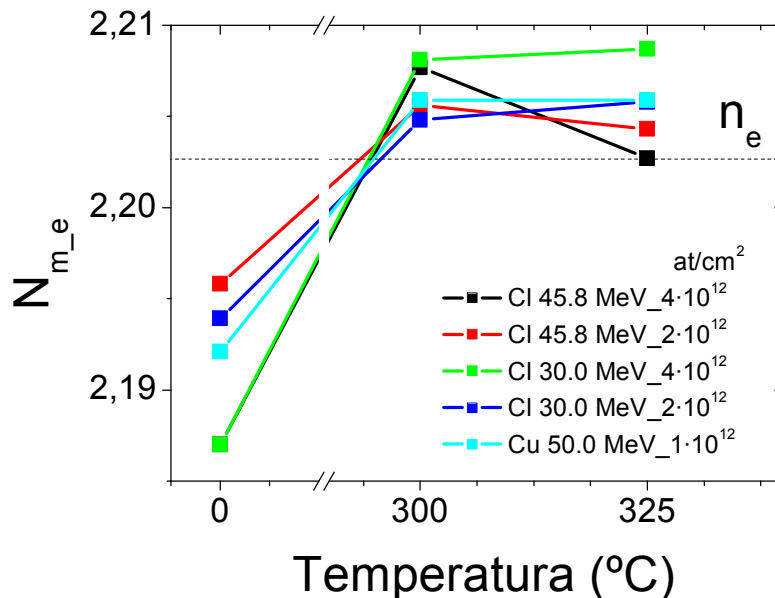


Figura 5.20: Variación con la temperatura del recocido de los índices efectivos extraordinarios,  $N_m$ , correspondientes al modo fundamental, de las muestras detalladas en la Tabla 5.2. La línea de puntos marca el valor del índice de refracción extraordinario,  $n_e$ , del LiNbO<sub>3</sub> virgen.

Por otro lado, las muestras irradiadas con Cl, tanto a 45.8 MeV como a 30 MeV fueron medidas con la técnica de *RBS-c*, antes y después de ambos recocidos.

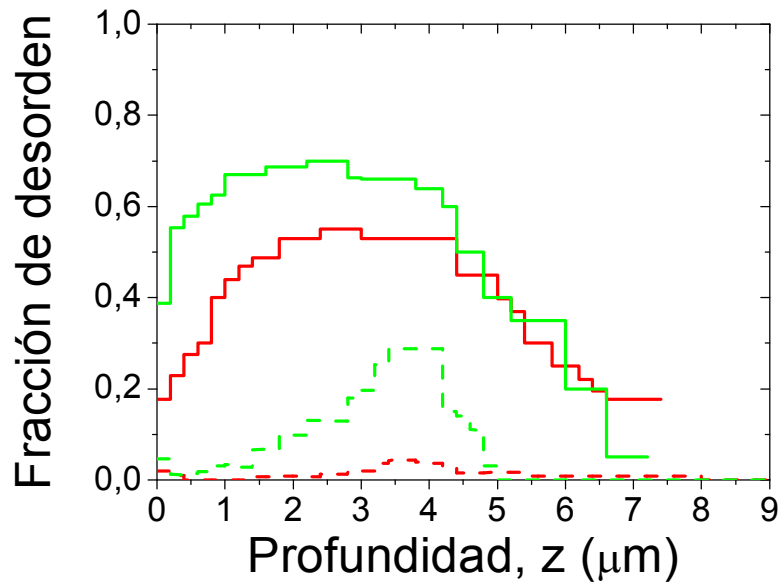


Figura 5.21: Fracción de átomos de Nb desplazados obtenida de las medidas de *RBS-c* llevadas a cabo sobre los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con iones Cl a 45.8 MeV y a fluencias  $2 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> (líneas rojas) y  $4 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> (líneas verdes). Las medidas realizadas antes de los recocidos se representan con líneas continuas, y las realizadas después de los dos recocidos detallados en el texto se representan con líneas discontinuas.

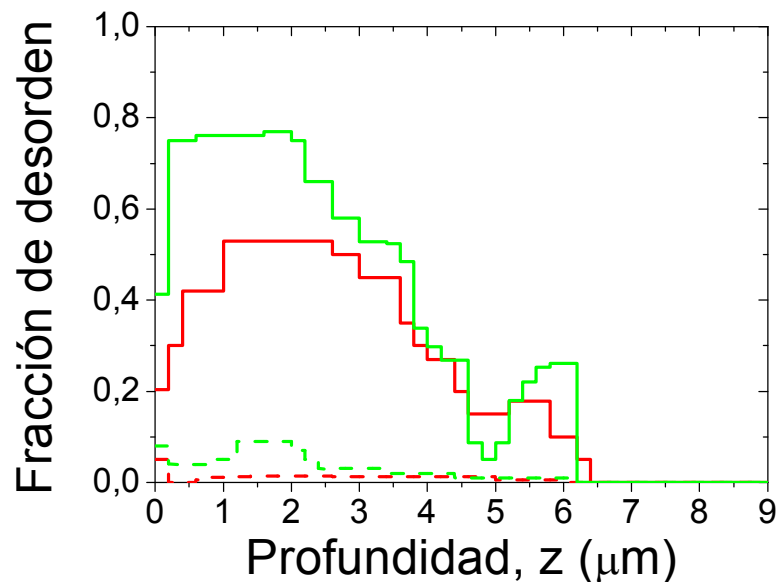


Figura 5.22: Fracción de átomos de Nb desplazados obtenida de las medidas de *RBS-c* llevadas a cabo sobre los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con iones Cl a 30 MeV y a fluencias  $2 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> (líneas rojas) y  $4 \cdot 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> (líneas verdes). Las medidas realizadas antes de los recocidos se representan con líneas continuas, y las realizadas después de los dos recocidos detallados en el texto se representan con líneas discontinuas.

En la Figura 5.21 y en la Figura 5.22 se representan las fracciones de desorden obtenidas de los espectros medidos. En ellas apreciamos el fuerte descenso que sufre dicha fracción en todos los casos después de los recocidos, consecuencia lógica si pensamos que el recocido lleva a la parcial recristalización de la traza, tanto de su núcleo amorfo, como del halo preamorfo, tal y como se había representado en el esquema de la Figura 5.19.

Suponiendo como válido el escenario propuesto en la opción (b) del esquema representado en la Figura 5.19, es decir, que los recocidos provocan la parcial recristalización del núcleo y del halo de las trazas, se llevó a cabo el cálculo de la fracción amorfa, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.1.5. Hay que notar que, en los casos que no se midieron modos guiados, para obtener la fracción amorfa, se ha hecho uso de los índices efectivos de la correspondiente resonancia, que será indicación del índice de refracción en superficie.

Representamos en la Figura 5.23 la fracción amorfa óptica junto con la fracción de desorden en superficie obtenida de las medidas de *RBS-c* mostradas en la Figura 5.21 y en la Figura 5.22. Vemos cómo, tras el primer recocido a 300 °C las fracciones amorfas decrecen drásticamente, permaneciendo prácticamente invariables con el segundo recocido a 325 °C. De las fracciones de desorden, sólo disponemos del dato antes de los recocidos y después de ambos, y también se observa un fuerte descenso.

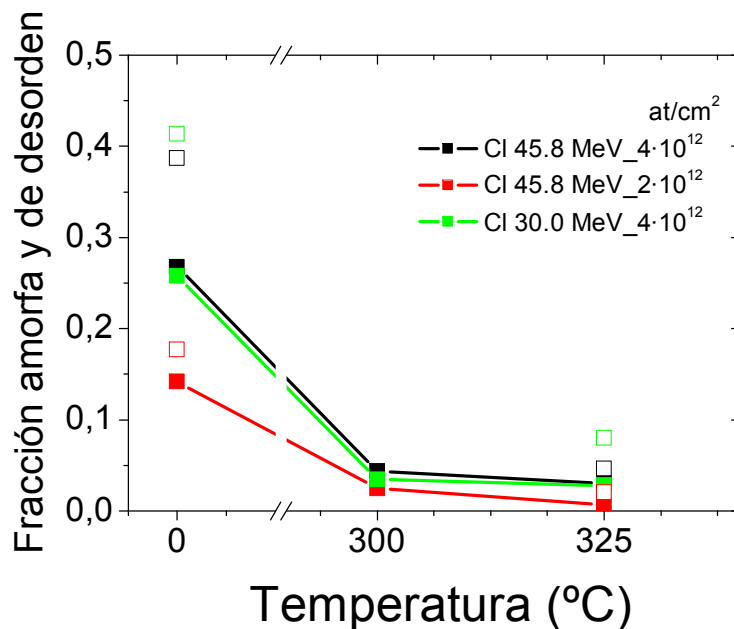


Figura 5.23: Fracciones amorfas ópticas,  $f_a$ , (cuadrados rellenos unidos por líneas) y de desorden,  $f_d$ , (cuadrados huecos) en la superficie de los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  irradiados con los iones, energías y fluencias detallados en la leyenda mostrada en la figura, representadas frente a la temperatura del recocido. Las fracciones amorfas ópticas están calculadas usando los índices efectivos correspondientes al modo fundamental.

Tal y como se analizó en el apartado 5.1.5, la fracción amorfa da cuenta del núcleo de la traza, y la fracción de desorden dará cuenta de tanto la fracción amorfa, como la preamorfa correspondiente al halo de las trazas. Por tanto, a partir de dichas fracciones, conocida la fluencia de irradiación, podemos extraer el radio del núcleo y del halo de las correspondientes trazas a través de la expresión (5.3).

En la Figura 5.24 se ha representado un esquema a escala de la sección de las trazas en superficie, a partir de los radios calculados, donde se aprecia de manera más gráfica la reducción tanto del núcleo como del halo de las trazas.

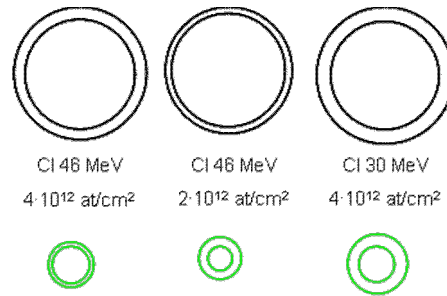


Figura 5.24: Secciones del núcleo (circunferencia interior) y del halo (circunferencia exterior) de las trazas creadas con las irradiaciones indicadas en la figura, dibujados a escala a partir del cálculo de los radios obtenido de las fracciones amorfas y de desorden representadas en la Figura 5.23. Las secciones de color negro se refieren a las muestras antes de todo recocido, y las de color verde a las muestras después de los recocidos a 300 °C y 325 °C.

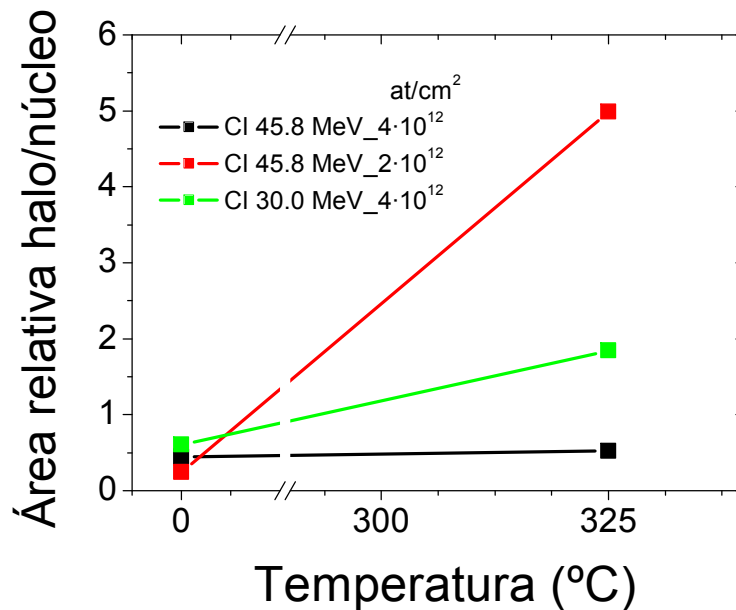


Figura 5.25: Área del halo relativa al área del núcleo, de las trazas obtenidas irradiando cristales de  $\text{LiNbO}_3$  con los iones, energías y fluencias detalladas en la leyenda de la figura, representadas frente a la temperatura de recocido. Las áreas se han calculado a partir de los radios representados en la Figura 5.24.

Sin embargo, para ver de una manera más clara la relación entre la subida del índice de refracción extraordinario con los recocidos, y el aumento de fracción preamorfa respecto a la amorfizada, representamos en la Figura 5.25 el cociente entre el área del halo y del núcleo de las trazas. Se comprueba entonces la subida que experimenta dicho cociente con los recocidos practicados, lo que corrobora la relación entre el aumento de fracción preamorfa con la subida del índice extraordinario. El único caso en que esto no se verifica es el de las irradiaciones con iones Cl a 45.8 MeV y fluencia  $4 \cdot 10^{12} \text{ at/cm}^2$ , caso delicado según comentábamos debido a que los posibles modos guiados enterrados pudieran falsear la medida.



Es necesario hacer hincapié en el hecho de que estos cálculos se han realizado asumiendo la hipótesis de que conservamos tanto el núcleo como el halo de las trazas (ver opción (b) en la Figura 5.19). Se hace necesario continuar el estudio para concluir cuál es la evolución real de las trazas con los recocidos.

Podemos finalizar este apartado comentando que en el estudio preliminar presentado se han conseguido fabricar guías de onda ópticas en  $\text{LiNbO}_3$  mediante la subida del índice de refracción extraordinario, bajando en dos órdenes de magnitud las fluencias requeridas respecto a resultados previos en este campo. Así mismo se ha relacionado dicha subida de índice con el aumento de la fracción preamorfa (halo de las trazas) respecto a la fracción amorfa (núcleo de las trazas). Aún así, los mecanismos que gobiernan los procesos puestos en juego todavía no se comprenden del todo y serán necesarios estudios posteriores en este campo para aclarar muchas cuestiones que permanecen abiertas.

### 5.3 Estudio preliminar de la morfología superficial de las trazas y la fabricación de nanoporos.

A lo largo del presente capítulo estamos tratando el tema de la creación de trazas amorfas, usando irradiaciones con poderes de frenado electrónico,  $S_e$ , por encima de cierto valor umbral,  $S_u$  [15,16]. Estas trazas, que aparecen como pequeñas protuberancias en la superficie, tienen diámetros de varios nanómetros, dependiendo de las condiciones de irradiación, es decir del ion y su energía [17,18]. Por otro lado, las trazas pueden ser atacadas químicamente de manera selectiva [15] para producir poros y nanocanales, con las consiguientes potenciales aplicaciones.

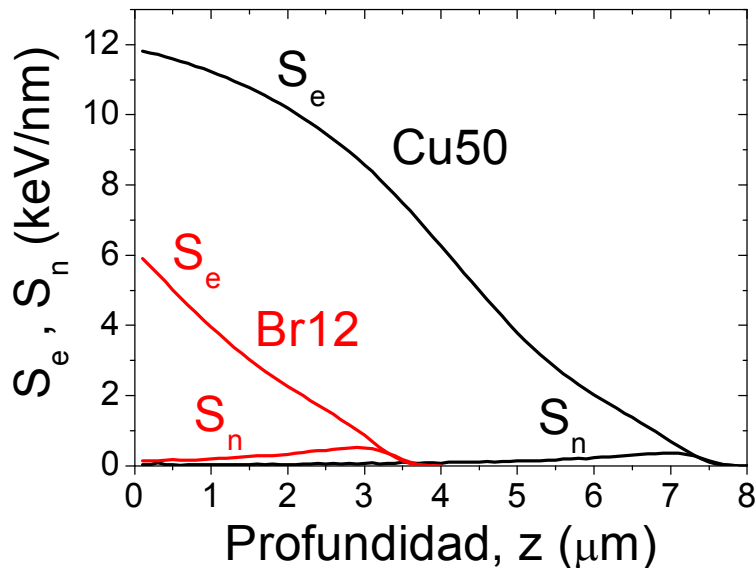


Figura 5.26: Poderes de frenado electrónico ( $S_e$ ) y nuclear ( $S_n$ ) de los iones Cu a 50 MeV (líneas negras) y Br a 12 MeV (líneas rojas), en  $\text{LiNbO}_3$ .

El propósito principal del trabajo descrito en este apartado fue el de completar el estudio de la morfología (cambios en la topografía y perfiles en profundidad) de las trazas fabricadas en  $\text{LiNbO}_3$ , antes y después de ser atacadas químicamente. Con este objetivo se llevaron a cabo varias medidas usando un

microscopio de fuerzas atómicas (*AFM*), técnica previamente descrita en el apartado 2.2.6.3. Para poder distinguir claramente las trazas en las imágenes se realizaron irradiaciones de muy baja fluencia, del orden de  $10^9$ - $10^{10}$  at/cm<sup>2</sup>, de manera que el espaciado entre trazas fuera suficiente, del orden de 10-100 nm. Se usaron iones de alto poder de frenado electrónico, como el cobre o el bromo, cuyos poderes de frenado se muestran en la Figura 5.26. Observamos que, en ambos casos, estamos por encima del umbral de poder de frenado electrónico para la creación de trazas amorfas ( $S_u \sim 5$  keV/nm) [19,20].

En primera instancia se tomaron imágenes<sup>12</sup>, con el microscopio de fuerzas atómicas, de las muestras irradiadas con iones Cu a 50 MeV antes de cualquier ataque químico. En la Figura 5.27 se muestra una de estas imágenes donde se observan las protuberancias que surgen en la superficie de la muestra, creadas por la irradiación, ya que al amorfizarse el cristal, éste disminuye su densidad, provocándose entonces un aumento de volumen que tiene como consecuencia la aparición de dichas protuberancias. Éstas son de sección aproximadamente circular, de diámetro en trono a los 6-8 nm y de 5 nm de altura.

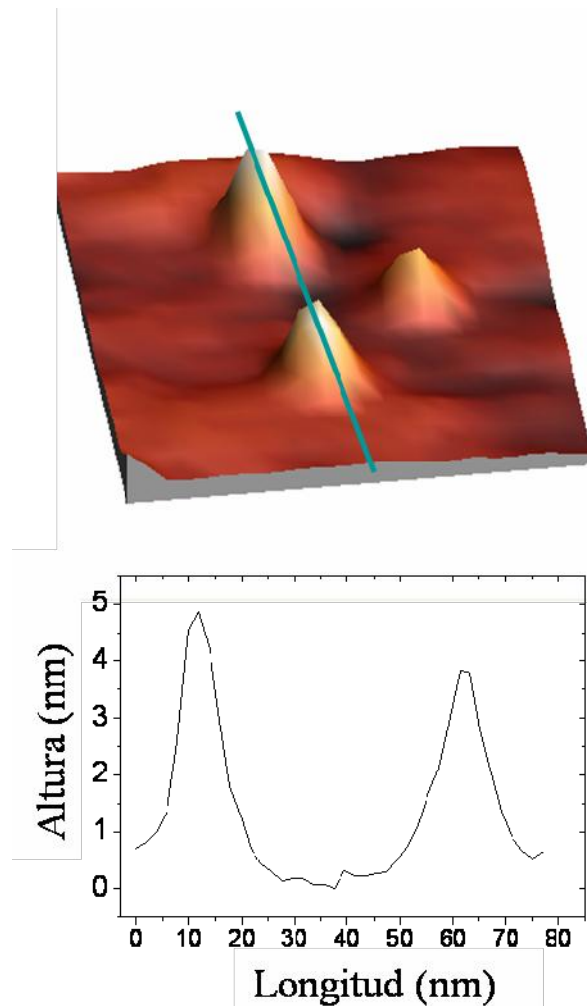


Figura 5.27: Imagen tridimensional tomada con el microscopio de fuerzas atómicas de una muestra de un cristal de LiNbO<sub>3</sub> de corte Z irradiado con iones Cu a 50 MeV. En la parte inferior se muestra el perfil de alturas de las protuberancias.

<sup>12</sup> Las imágenes tomadas con el *AFM* mostradas a lo largo de la memoria fueron todas realizadas por el Dr. Luis Vázquez, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMN (CSIC).

A continuación se llevaron a cabo en las muestras mencionadas ataques químicos<sup>13</sup> a temperatura ambiente usando una mezcla al 50% vol. de HF disuelto en agua al 40% vol. y de HNO<sub>3</sub> disuelto en agua al 70% vol., durante un rango de tiempos de 30 segundos a 30 minutos. En la Figura 5.28 se muestran las imágenes de *AFM* tomadas después de cada uno de los diferentes ataques químicos, para las muestras irradiadas con iones Cu a 50 MeV.

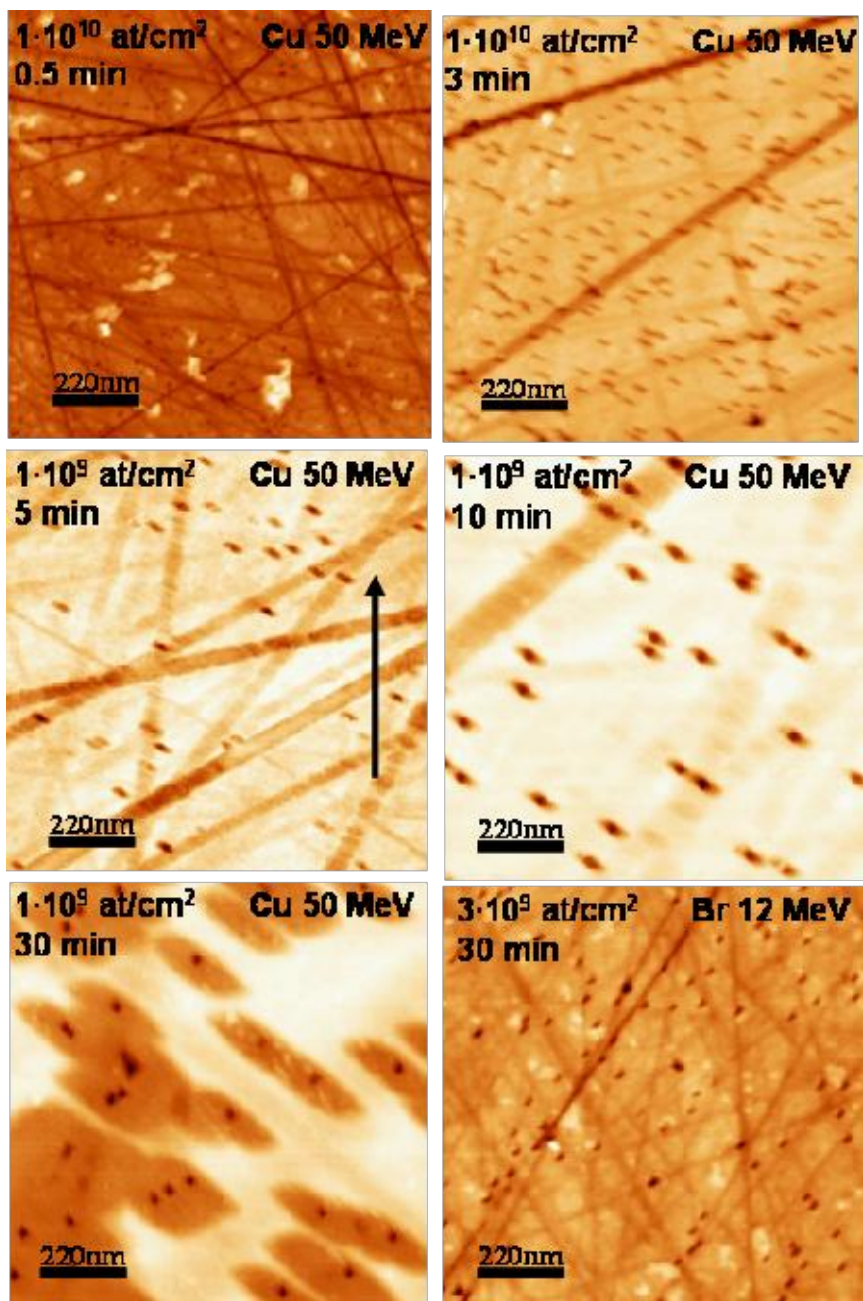


Figura 5.28: Imágenes de *AFM* de la superficie de cristales de LiNbO<sub>3</sub> de corte X irradiadas con iones Cu a 50 MeV y Br a 12 MeV, con las fluencias indicadas en la figura, y posteriormente atacadas químicamente según lo detallado en el texto. La duración del ataque también aparece indicada en cada figura. La flecha negra marca la dirección del eje Z. Las líneas rectas que aparecen en algunas de las figuras son debidas a restos del pulido.

<sup>13</sup> Los ataques químicos, así como el tratamiento digital de las imágenes de *AFM*, fueron realizados por el Dr. Marcos Zayat, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM (CSIC).

Observamos que la densidad de los poros coincide, dentro del error experimental ( $\sim 20\%$ ), con la fluencia usada. Así mismo, vemos que los poros crecen anisotrópicamente, adquiriendo forma ovalada, estando el eje mayor orientado de manera que forma aproximadamente  $45^\circ$  con el eje Z e Y. El tamaño de los poros crece linealmente con el tiempo de ataque químico, tal y como se aprecia en la Figura 5.29 donde se ha representado la longitud tanto del eje mayor como el menor frente al tiempo de ataque químico practicado. La extrapolación de ambas rectas a tiempo de ataque nulo las hace coincidir en un tamaño de diámetro del poro de aproximadamente 6 nm, que coincide con el diámetro de las protuberancias previas al ataque químico (ver Figura 5.27). Ello nos sugiere que, inicialmente, el poro presenta una sección circular coincidente con la de la traza para evolucionar después, conforme avanza el ataque químico, anisotrópicamente, creciendo más en una dirección que en otra.

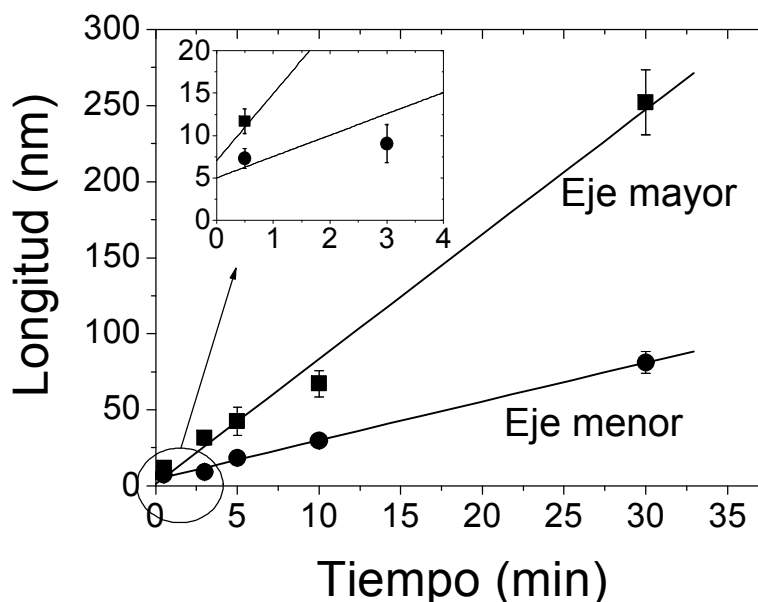


Figura 5.29: Longitud de los ejes mayor y menor de los poros obtenidos después de practicarle un ataque químico a las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  irradiadas con iones Cu a 50 MeV, frente al tiempo de duración del ataque. La gráfica insertada muestra con mayor detalle la extrapolación a tiempo cero.

Otra característica importante revelada por las imágenes de *AFM* es el perfil en profundidad de los poros, que se muestra en la Figura 5.30. Observamos que, para tiempos de ataque químico grandes, el perfil consiste en un pozo ancho y anisótropo y un poro más profundo y de sección circular situado en el centro del pozo. La profundidad del pozo ancho sólo puede medirse con fiabilidad para tiempos de ataque químico grandes y llega a ser de 8 nm para 30 minutos. El diámetro del poro central es, para este tiempo de ataque, de 40 nm aproximadamente, pero su profundidad no puede medirse mediante esta técnica.

Con el propósito de investigar los efectos del poder de frenado electrónico,  $S_e$ , en la topografía de los poros se llevaron a cabo irradiaciones de  $\text{LiNbO}_3$  con iones Br a 12 MeV. Tal y como se muestra en la Figura 5.26,  $S_e$  en este caso alcanza valores en torno a 6 keV/nm en la superficie, muy cercano al valor umbral,  $S_u$ , para la formación de trazas amorfas, mencionado previamente. Se llevaron a cabo ataques químicos análogos a los anteriores de 3 y 30 minutos de duración, pero sólo

en este último caso pudo observarse los poros en la imagen de AFM, que se muestra en la Figura 5.28. La característica más importante de la misma es que los poros muestran un tamaño mucho menor que los creados con la irradiación con iones Cu a 50 MeV, a pesar de haber usado idéntico tiempo de ataque químico, y que su forma es menos anisótropa. En la Figura 5.31 se muestra el perfil en profundidad de uno de los poros correspondiente a la irradiación con iones Br a 12 MeV, que presenta dimensiones comparables al poro central de la irradiación precedente representado en la Figura 5.30.

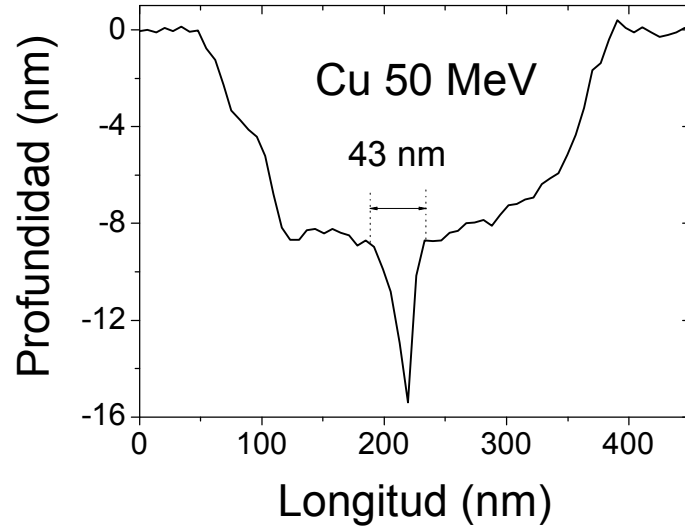


Figura 5.30: Perfil en profundidad, obtenido de las medidas de *AFM*, de los poros creados en  $\text{LiNbO}_3$ , irradiando con iones Cu a 50 MeV y practicando un ataque químico de 30 minutos de duración.

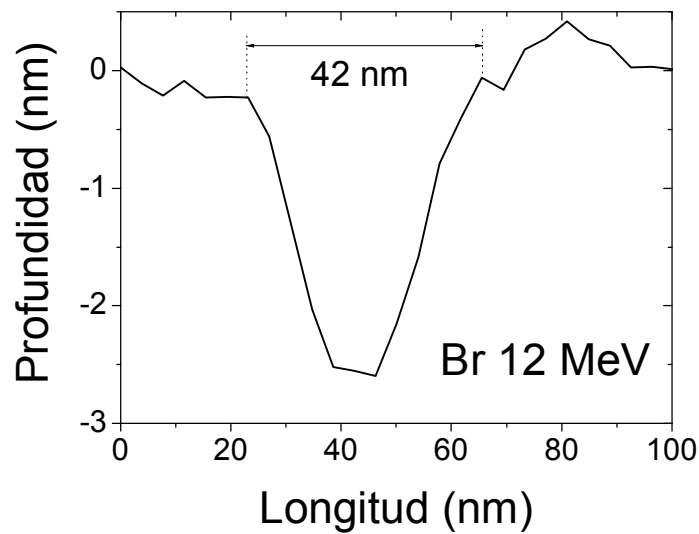


Figura 5.31: Perfil en profundidad, obtenido de las imágenes de *AFM*, de los poros creados en  $\text{LiNbO}_3$ , irradiando con iones Br a 12 MeV y practicando un ataque químico de 30 minutos de duración.

Como conclusión podemos decir que las irradiaciones de baja velocidad (<1 MeV/uma) exploradas muestran que se pueden producir nanoporos cuando el poder de frenado electrónico está justo por encima del umbral para amorfizar el LiNbO<sub>3</sub>, como es el caso de la irradiación con iones Br a 12 MeV. El hecho de que los poros no crezcan mucho (más de 40 nm como en el caso mostrado) a pesar de realizar ataques químicos de alta duración, está relacionado probablemente con la no continuidad de las trazas, con lo que el ataque no puede avanzar en profundidad. Sin embargo, pensando en posibles aplicaciones fotónicas, como el rellenado de los poros con metales, tales nanoporos son ya interesantes.

Por otro lado, el mayor crecimiento de los poros creados con la irradiación con iones Cu a 50 MeV, superficial y anisótropo, parece ser un efecto de la estructura cristalográfica del LiNbO<sub>3</sub>. De hecho, el ordenamiento atómico secuencial de la red cristalina (Nb, Li, vacante, etc.), descrito en el apartado 1.4.1, crea una línea de enlaces débiles, que, teóricamente, forma 32° con el eje óptico (eje Z) en una muestra de corte X, como es el caso de las que nos ocupan. Así mismo, el hecho de que las trazas sean continuas, hasta profundidades de varias micras puede jugar también un papel debido a la expansión del material (“*swelling*”) que aparece para trazas por encima de 4 μm [21]. Es lógico pensar de ello que la capa superficial distorsionada que rodea a las trazas presente un ritmo de ataque químico mucho más rápido que el cristal virgen. Esta longitud umbral de las trazas se obtiene con la irradiación con iones Cu a 50 MeV, pero no con la de Br a 12 MeV, cuyo rango de alcance es de 3.3 μm. Sin embargo la menor velocidad de los iones Br (0.15 MeV/uma) comparada con la de los iones Cu (0.8 MeV/uma) podría compensar su menor poder de frenado electrónico (ver Figura 5.26) creando aproximadamente el mismo diámetro de poro interno de 40nm.

## **5.4 Conclusiones.**

Para concluir podemos decir que hemos desarrollado un método variante de los ya existentes, de fabricación de guías de onda ópticas en LiNbO<sub>3</sub> mediante irradiación iónica en el régimen de trazas aisladas, con las ventajas respecto a otros métodos de que se reduce las fluencias necesarias en hasta cuatro órdenes de magnitud, y que se crea un material nanoestructurado, con un alto potencial de aplicabilidad en diversos campos.

Se describe una segunda variante para la fabricación de guías de onda a fluencias ultrabajas (~10<sup>12</sup> at/cm<sup>2</sup>) usando la parcial recristalización de las trazas amorfas lo que provoca la subida del índice de refracción extraordinario del LiNbO<sub>3</sub>.

Se ha llevado a cabo también un completo estudio de la morfología de las nanotrazas amorfas, combinando diversas técnicas (medida de los perfiles de índice de refracción, *RBS-c* y *AFM*) de las que se extrajo información complementaria, lo que nos permitió elaborar un análisis en profundidad de la estructura de la nanotraza, desembocando en la conclusión de la existencia de un núcleo amorfo rodeado por un halo preamorfo. Así mismo, usando las medidas de *AFM* se ha realizado un estudio de la estructura de los nanoporos creados mediante un ataque químico selectivo de las nanotrazas.

## Referencias

- <sup>1</sup> A. Meftah, J.M. Constantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods B* **237** (2005) 563.
- <sup>2</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York 1985. Ver también <http://www.srim.org>.
- <sup>3</sup> Photox Optical Systems, Ltd. <http://www.photox.co.uk/linbo3.htm>.
- <sup>4</sup> J. Vetter, R. Scholz, N. Angert. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91**, 129 (1994).
- <sup>5</sup> F. Agulló-López, G. García, J. Olivares. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093514.
- <sup>6</sup> P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press (1994).
- <sup>7</sup> J. Rams, J. Olivares, P.J. Chandler, P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3199.
- <sup>8</sup> A. Meftah, F. Brisard, J.M. Constantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 920.
- <sup>9</sup> G. García, J. Olivares, F. Agulló-López, A. García-Navarro, F. Agulló-Rueda, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *Europhys. Lett.* **76** (6) (2006) 1.
- <sup>10</sup> Hui Hu, Fei Lu, Feng Chen, Bo-Rong Shi, Ke-Ming Wang, Ding-Yu Shen. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5224.
- <sup>11</sup> Hui Hu, Fei Lu, Feng Chen, Bo-Rong Shi, Ke-Ming Wang, Ding-Yu Shen. *Appl. Opt.* **40** (2001) 3759.
- <sup>12</sup> G. G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Corraera, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6477.
- <sup>13</sup> Gang Fu, Ke-Ming Wang, Feng Chen, Xue-Lin Wang, Shi-Ling Li, Ding-Yu Shen, Hong-Ji Ma, Rui Nie. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **211** (2003) 345.8.
- <sup>14</sup> Fei Lu, Ting-Ting Zhang, Xue-Lin Wang, Shi-Ling Li, Ke-Ming Wang, Ding-Yu Shen, Hong-Ji Ma. *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 345.83.
- <sup>15</sup> M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **156** (1999) 1.
- <sup>16</sup> R. Spohr. *Ion Tracks and Microtechnology: Basic Principles and Applications*, editado por K. Bethge, Vieweg, Braunschweig (1990).
- <sup>17</sup> M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidinger. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **216** (2004) 1.
- <sup>18</sup> B. Canut, S. M. M. Ramos, R. Brenier, P. Thevenard, J. L. Loubert, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **107** (1996) 194.
- <sup>19</sup> B. Canut, S. M. M. Ramos. *Radiat. Eff. Defects Solid* **45** (1998) 1.
- <sup>20</sup> J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. Kling, J. C. Soares. *Appl. Phys. A* **81** (2005) 145.85.
- <sup>21</sup> B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moreti, S. Ould Salem, S. M. M. Ramos, P. Thevenard, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91** (1994) 312.





# Conclusiones

A lo largo del trabajo expuesto en la presente memoria de tesis se ha llevado a cabo un estudio de los efectos de la irradiación con iones pesados de alta energía en materiales dieléctricos, principalmente en el  $\text{LiNbO}_3$  cristalino. Y, más específicamente, se ha explorado el potencial que la irradiación ofrece para, a través del daño producido por las interacciones con los electrones del material, producir guías de onda ópticas. A continuación se enumerarán las principales conclusiones del presente estudio.

## ➤ Estudios teóricos del daño electrónico.

Se ha tratado un modelo teórico, desarrollado en el seno del grupo, que estudia el daño creado por la irradiación a través de las interacciones con los electrones del material. Se ha desarrollado un código tipo Monte Carlo que, siguiendo las conclusiones del modelo teórico, permite tener en cuenta la estadística de los impactos, describiendo la evolución del daño con la fluencia, hasta valores en los que las trazas comienzan a solapar, y para los que se produce una adición de los defectos creados por cada impacto.

Por último se ha desarrollado un modelo teórico, basado en rotaciones locales de los octaedros que forman la estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$ , para describir las primeras etapas del daño (lo que hemos denominado halo preamorfo) que se caracterizan por presentar una subida de índice de refracción extraordinario. El modelo también explica la pérdida parcial de la respuesta óptica no lineal de segundo orden.

## ➤ Estudios experimentales del daño electrónico.

Usando estas dos herramientas teóricas se ha realizado un análisis de diversos resultados experimentales, irradiando  $\text{LiNbO}_3$  abarcando un amplio rango de poderes de frenado electrónico, tanto por debajo como por encima del valor umbral de amorfización, de manera que permiten un estudio completo de la cinética del daño electrónico. El acuerdo logrado con los datos experimentales es bastante aceptable, y avala la tesis de que la causa principal del daño se es la excitación electrónica.

Se ha llevado a cabo la determinación del perfil tridimensional de las nanotrazas amorfas, combinando las técnicas de determinación de los perfiles de índice y *RBS-c*. Se ha encontrado que las nanotrazas poseen un núcleo amorfo rodeado por un halo preamorfo.

Así mismo, mediante medidas de *AFM* se ha realizado un estudio de la estructura de los nanoporos creados mediante ataque químico selectivo de las nanotrazas.

## ➤ Métodos novedosos de fabricación de guías de onda.

Se ha propuesto y demostrado un nuevo método de fabricación eficiente de guías de onda de alto poder confinante (tipo escalón, con  $\Delta n \sim 0.2$ ) mediante la estrategia de irradiar seleccionando los iones y energías (iones F a 22 MeV, O a 20 a MeV, y Mg a 28 MeV) de manera que su poder de frenado electrónico tenga su máximo enterrado en profundidad. Se generan capas amorfas libres de impurezas,

de índice isotrópico, de varias micras de espesor, usando fluencias en el rango  $10^{14}$ - $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, que son dos órdenes de magnitud inferiores a las requeridas por el método tradicional de implantación de iones ligeros.

La funcionalidad de las guías ha sido confirmada, determinándose pérdidas de propagación de 1 dB/cm, y un coeficiente no lineal de segundo orden superior al 50% del material cristalino.

Las guías de onda fabricadas han sido caracterizadas estructuralmente a través de diversas técnicas (*RBS-c*, espectroscopía Raman, microscopía óptica), lo que ha proporcionado información adicional para la comprensión de la acumulación del daño electrónico en irradiaciones por debajo del umbral de amorfización.

Se ha propuesto y demostrado un método adicional de fabricación de guías de onda en LiNbO<sub>3</sub> mediante irradiación iónica en el régimen de fluencias ultrabajas ( $\sim 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>). Para ello se usaron iones pesados de alta energía (Cl 45.8 MeV y Si 40.7 MeV), con el máximo del poder de frenado electrónico enterrado, lo cual genera nanotrazas amorfas con diámetro creciente en profundidad. La ventaja respecto a otros métodos es que se reducen las fluencias necesarias ( $\sim 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>) en hasta cuatro órdenes de magnitud, respecto al método tradicional. Además se crea un material nanoestructurado, con un alto potencial de aplicabilidad en el campo de los sensores en guía de onda.

La funcionalidad de las guías ha sido estudiada, determinándose pérdidas de propagación del orden de 5-10 dB/cm, y un coeficiente no lineal de segundo orden superior al 80% del material cristalino para las guías fabricadas con las fluencias más bajas.

Se ha propuesto y demostrado una tercera variante de fabricación de guías de onda basada en la parcial recristalización de las nanotrazas amorfas que conduce a una subida neta del índice de refracción extraordinario. Son guías que no necesitan de barrera óptica y se benefician del régimen de irradiación de fluencias ultrabajas ( $\sim 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>). Este método permite potencialmente el uso de energías más moderadas.

Se ha comenzado a explorar la potencial universalidad de estos métodos novedosos, estudiando el material de interés fotónico KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Se fabricaron guías de onda en dicho material, con irradiaciones de O a 25 MeV y C 14 MeV.

## Lista de publicaciones

- “Nonlinear optical waveguides generated in lithium niobate by swift-ion irradiation at ultralow fluences”. J. Olivares, A. García-Navarro, A. Méndez, F. Agulló-López, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, O. Caballero. *Opt. Lett.* En prensa.
- “Tailoring of refractive index profiles in LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides by low-fluence swift ion irradiation”. T. Ruiz, A. Méndez, M. Carrascosa, J. Carnicero, A. García-Cabañes, J. Olivares, F. Agulló-López, A. García-Navarro, G. García. *J. Phys. D.* En prensa.
- “Kinetics of ion-beam damage in lithium niobate”. A. García-Navarro, F. Agulló-López, M. Bianconi, J. Olivares, G. García. *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 083506.
- “Novel optical waveguides by in-depth controlled electronic damage with swift ions”. J. Olivares, A. García-Navarro, A. Méndez, F. Agulló-López, G. García, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *Nucl. Instrum. Methods B* **257** (2007) 765.
- “Buried amorphous layers by electronic excitation in ion-beam irradiated lithium niobate: structure and kinetics”. J. Olivares, A. García-Navarro, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 033512.
- “Effect of local rotations on the optical response of LiNbO<sub>3</sub>: application to ion-beam damage” G. García, J. Olivares, F. Agulló-López, A. García-Navarro, F. Agulló-Rueda, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *Europhys. Lett.* **76** (6) 1 (2006).
- “Optical determination of three-dimensional nanotrack profiles generated by single swift-heavy ion impacts in lithium niobate” J. Olivares, A. García-Navarro, G. García, A. Méndez, F. Agulló-López. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071923 (2006).
- “Morphology of ion tracks and nanopores in LiNbO<sub>3</sub> produced by swift-ion-beam irradiation”. A. García-Navarro, A. Méndez, J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, M. Zayat, D. Levy, L. Vazquez. *Nucl. Instrum. Methods B.* **249**, 172 (2006).
- “Fabrication of optical waveguides in KGW by swift heavy ion beam irradiation”. A. García-Navarro, J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, S. García-Blanco, C. Merchant, J. Stewart Aitchison. *Nucl. Instrum. Methods B* **249**, 177 (2006).
- “Monte Carlo simulation of damage and amorphization induced by swift-ion irradiation in LiNbO<sub>3</sub>”. G. García, F. Agulló-López, J. Olivares-Villegas, A. García-Navarro. *J. Appl. Phys.* **99**, 053504 (2006)
- “Non linear and photorefractive characterization of highly confined LiNbO<sub>3</sub> waveguides prepared by high-energy, low-fluence ion irradiation”. O. Caballero, A. García-Cabañes, J. Carnicero, M. Carrascosa, F. Agulló-López, J. Olivares, A. García-Navarro, G. García. *OSA - TOPS volume* **99**, páginas 179 - 184 (2005)
- “Generation of high-confinement step-like optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub> by swift heavy ion-beam irradiation”. J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero, A. García-Cabañes. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 183501 (2005).

- "Optical waveguides by swift heavy ion irradiation". A. García-Navarro.  
Proceedings of the Interdisciplinary TARGISOL Winterschool 2005, ISBN 92-9083-  
243-6.