

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de Materiales

**Niobio en sitio de litio y optimización
del efecto fotorrefractivo en guías de LiNbO_3**

JESÚS CARNICERO GÓMEZ

Madrid, junio de 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de Materiales



**Niobio en sitio de litio y optimización
del efecto fotorrefractivo en guías de LiNbO_3**

Memoria presentada por

JESÚS CARNICERO GÓMEZ

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

por la Universidad Autónoma de Madrid

Directora de Tesis:

Prof. Mercedes Carrascosa Rico

Madrid, junio de 2009

A mis padres y hermanos

Agradecimientos

Quiero empezar por agradecer a Mercedes Carrascosa, directora de este trabajo de tesis, todo el esfuerzo y dedicación prestados, por todo lo mucho que he aprendido en estos años, tanto en lo personal como en lo profesional y científico. Por haber sabido llevar la dirección de este trabajo con acierto y paciencia, especialmente en la última temporada de redacción, tan intensa, sin la que este trabajo no hubiera salido adelante.

Mención especial merecen todos los miembros del grupo de Óptica No Lineal y todos aquellos con los que, de una manera u otra, hemos colaborado y trabajado juntos. José Manuel Cabrera, que con sentido del humor envidiable y gran iniciativa, ha hecho que el trabajo de investigación fuese mucho más llevadero y fácil. Gracias por todos los momentos en los que has tirado para arriba. Creo que también te debo a ti en buena parte la acertada decisión de empezar la tesis.

A Ángel García Cabañes, por toda la ayuda experimental prestada, desde el material disponible en el laboratorio hasta detalles más pequeños sobre la realización de una medida, y por supuesto, por todo el ánimo que has puesto para que terminara la tesis.

No puedo olvidarme de Olga, a quien debo mucho por el tiempo dedicado en todos los momentos de la tesis y el apoyo que ha supuesto para mí en el trabajo diario de laboratorio y en el despacho. Gonzalo, por toda la ayuda prestada al comienzo de la tesis. Ángel Alcázar, Ángel Méndez, Javier, ha sido una suerte poder trabajar con todos vosotros y compartir buenos momentos.

Quedaría una larga lista de todos los que hemos ido trabajando juntos en mayor o menor medida. Fernando Agulló, en quien siempre he visto un ejemplo de iniciativa y vitalidad, y de quien tanto se aprende. También a todos los que estáis o habéis estado en el CMAM: José Olivares, Gastón, Ana...

Gracias a todos y cada uno de los miembros del departamento de Física de Materiales por el buen ambiente de trabajo y colaboración durante estos años. En primer lugar, a los sucesivos directores de departamento, José García Solé, Paco Jaque y Ernesto Diéguez. Especialmente gracias a Ernesto y a todos los miembros del laboratorio de crecimiento de cristales, José Luis, Verónica, Edgardo, Julien, Carmen... por haber tenido abierto para mí el laboratorio siempre que ha sido necesario.

También han jugado un papel importante en los años de tesis todos los becarios predoctorales y postdoctorales, que hemos compartido horas de despacho, cafetería o pasillos. Dipankar, en primer lugar, por haber estado en el mismo despacho durante más de dos años en el día a día de la investigación, que no siempre es fácil. Por ese optimismo y las buenas conversaciones durante este tiempo. Alberto, Pablo, Eva, Fabrice, Isaac, Miguel, Lola, Sné..., y por supuesto, Juan y Andrés, que aunque de otros departamentos, hemos podido compartir muy buenos momentos en cada una de las etapas de la tesis, incluso en los momentos finales. Por todo lo que he aprendido de vosotros, en lo personal y humano y en lo científico. Ah, sin olvidar tampoco a Fermín y Emilio.

Gracias a todos los que habéis animado y apoyado para que esta tesis finalice: Javier, Josemaría, Fernando, David, Jorge, Álvaro, Santi, Pablo, Carlos... y cómo no, a todos los nombres –demasiado numerosos– de la gente de Cyara, Andel y Amura.

Por último, y más importante, mi familia. Luci, Juan, primos y tíos, todos, gracias por vuestro interés y vuestro ánimo. Y a mis padres, Jesús y Blanca, creo que si sólo os agradeciera cómo habéis seguido la tesis y el interés para que la terminase, me quedaría realmente corto. Gracias, gracias.

Tabla de contenidos

| | |
|-----------------------|----------|
| PREFACIO | 1 |
|-----------------------|----------|

SECCIÓN I. INTRODUCCIÓN.

| | |
|--|----------|
| 1. LiNbO₃ y guías de onda en LiNbO₃ | 5 |
| 1.1 Estructura y composición | 6 |
| 1.1.1 Diagrama de fases y composición | 6 |
| 1.1.2 Estructura cristalográfica | 7 |
| 1.1.3 Propiedades ferroeléctricas | 8 |
| 1.2 Crecimiento | 11 |
| 1.3 Defectos en LiNbO ₃ | 12 |
| 1.3.1 Defectos estructurales | 12 |
| 1.3.2 La impureza de H ⁺ | 15 |
| 1.4 Propiedades ópticas y no lineales | 17 |
| 1.4.1 Índice de refracción y constante dieléctrica | 17 |
| 1.4.2 Propiedades electroópticas | 20 |
| 1.4.3 Propiedades acustoópticas | 22 |
| 1.4.4 Propiedades no lineales | 23 |
| 1.5 Otras propiedades | 25 |
| 1.6 Generalidades de las guías de onda ópticas | 26 |
| 1.7 Modelos de rayos para una guía de ondas planar | 28 |
| 1.7.1 Modos guiados | 29 |
| 1.7.2 Guías con gradiente de índice | 31 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 1.8 | Teoría electromagnética | 32 |
| 1.9 | Técnicas de fabricación de guías de onda de LiNbO_3 | 35 |
| 1.10 | Guías por intercambio protónico | 37 |
| 1.10.1 | Proceso de fabricación y fases cristalinas | 38 |
| 1.10.2 | Propiedades de estas guías | 40 |
| 2. | Efecto fotorrefractivo en LiNbO_3 | 43 |
| 2.1 | Efecto fotovoltaico de volumen..... | 44 |
| 2.2 | El efecto fotorrefractivo..... | 45 |
| 2.2.1 | Descripción general | 46 |
| 2.2.2 | Modelo teórico de un solo centro..... | 48 |
| 2.2.3 | Un segundo centro, el antisitio..... | 51 |
| 2.2.4 | Daño óptico fotorrefractivo | 52 |
| 2.2.5 | Fijado térmico | 55 |
| 2.3 | Efecto fotorrefractivo en guías de onda de LiNbO_3 | 58 |
| 2.3.1 | EFR en guías de LiNbO_3 por intercambio protónico..... | 58 |
| SECCIÓN II. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS GUÍAS. | | |
| 3. | Fabricación y caracterización de guías de LiNbO_3 por intercambio protónico .. | 61 |
| 3.1 | Fabricación de guías por intercambio protónico | 61 |
| 3.2 | Métodos de caracterización | 63 |
| 3.2.1 | Acoplo de luz | 64 |
| 3.2.2 | Obtención de los índices efectivos..... | 65 |
| 3.2.3 | Método de las capas | 68 |
| 3.3 | Guías por intercambio protónico e intercambio protónico inverso de este trabajo .. | 70 |
| SECCIÓN III. RESULTADOS. | | |
| 4. | El defecto de antisitio en la dinámica electrónica del LiNbO_3 | 73 |
| 4.1 | Modelo de bandas de dos centros | 75 |
| 4.1.1 | Solución analítica..... | 77 |
| 4.1.2 | Distribución de carga entre los dos centros | 79 |
| 4.1.3 | Evolución del segundo centro en oscuridad..... | 81 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 4.2 | Modelo de <i>hopping</i> de dos centros | 84 |
| 4.2.1 | Estructura del LiNbO_3 | 86 |
| 4.2.2 | Descripción del paseo aleatorio mediante el código MonteCarlo | 87 |
| 4.2.3 | Correlación espacial entre el Fe de origen y los sitios de recombinación | 88 |
| 4.2.4 | Aproximación analítica: pulso instantáneo de luz (tipo δ) | 90 |
| 4.2.5 | Concentración de polarones en función de la intensidad del pulso: efectos de saturación | 92 |
| 4.2.6 | Caída temporal de la banda de absorción de los polarones en oscuridad | 93 |
| 4.2.7 | <i>Hopping</i> en LiNbO_3 reducido | 95 |
| 4.3 | Discusión y conclusiones | 96 |
| | | |
| 5. | Modelo de dos centros para corrientes fotovoltaicas en LiNbO_3..... | 99 |
| 5.1 | Datos experimentales de corriente fotovoltaica | 100 |
| 5.2 | Modelo de bandas de dos centros para corriente fotovoltaica..... | 103 |
| 5.3 | Ajuste de los datos experimentales: parámetros de las guías α | 106 |
| 5.4 | Contribución de cada centro a la corriente fotovoltaica | 110 |
| 5.5 | Efecto de la temperatura | 112 |
| 5.6 | Efecto de las concentraciones de los centros | 114 |
| 5.7 | Corriente fotovoltaica y daño óptico | 115 |
| 5.8 | Conclusiones | 115 |
| | | |
| 6. | Optimización del efecto fotorrefractivo en guías α | 117 |
| 6.1 | Influencia de la intensidad luminosa..... | 118 |
| 6.1.1 | Modelo fotorrefractivo de dos y tres centros | 118 |
| 6.1.1.1 | Ecuaciones del modelo | 118 |
| 6.1.1.2 | Δn versus I en grabados a temperatura ambiente..... | 123 |
| 6.1.1.3 | Eficiencia de revelado versus I | 124 |
| 6.1.2 | Resultados experimentales en guías sin dopar..... | 125 |
| 6.1.2.1 | Técnica holográfica..... | 126 |
| 6.1.2.2 | Grabados a temperatura ambiente | 129 |
| 6.1.2.3 | Eficiencia de revelado | 131 |
| 6.2 | Guías sobre sustratos dopados con Fe | 134 |
| 6.2.1 | Fabricación y caracterización de las guías sobre sustratos Fe:LiNbO_3 . | 134 |
| 6.2.2 | Medidas de absorción en volumen y en guía | 137 |

| | | |
|--|--|------------|
| 6.2.3 | Efecto fotorrefractivo en guías α -Fe:LiNbO ₃ | 142 |
| 6.3 | Control del estado de oxido-reducción | 144 |
| 6.3.1 | Tiempos de borrado óptico | 144 |
| 6.3.2 | Umbrales de daño | 147 |
| 6.4 | Conclusiones | 149 |
| 7. Conclusiones | | 153 |
| Apéndice. Medida de la intensidad luminosa en guías PE:LiNbO₃..... | | 157 |
| A.1 | Uso de prismas de acoplo | 158 |
| A.2 | Métodos previos empleados para la determinación de la potencia..... | 159 |
| A.2.1 | Medida de la potencia reflejada en el prisma de entrada..... | 159 |
| A.2.2 | Misma eficiencia de acoplo en ambos prismas..... | 159 |
| A.3 | Métodos propuestos en este trabajo para la medida de la potencia | 160 |
| A.3.1 | Medida precisa de la eficiencia del acoplo de salida δ_0 | 160 |
| A.3.2 | Calibración del sistema con el método anterior..... | 162 |
| A.4 | La intensidad en la guía | 164 |
| A.5 | Corrientes fotovoltaicas y daño óptico | 164 |
| A.6 | Conclusiones..... | 166 |
| Publicaciones..... | | 169 |
| Bibliografía | | 171 |

Prefacio

El LiNbO_3 es uno de los sólidos ferroeléctricos más empleados actualmente en óptica integrada, óptica no lineal y optoelectrónica por sus propiedades electroópticas, acustoópticas, fotorrefractivas y no lineales, que dan lugar a variadas aplicaciones tales como moduladores electroópticos, memorias holográficas, filtros interferenciales, espejos conjugados de fase, absorbentes saturables, etc.

Las propiedades y aplicaciones fotorrefractivas, tema en que se desarrolla esta tesis, comenzaron a investigarse en cristales a finales de los sesenta, y sólo más recientemente -sobre todo en la última década- en guía de onda. La mayor parte de los trabajos se han realizado en guías de onda por difusión de titanio dopadas con impurezas de hierro, obteniéndose distintos dispositivos como reflectores Bragg y deflectores, aunque estas guías tenían la desventaja de presentar daño óptico a bajas intensidades luminosas ($\sim 1 \text{ W/cm}^2$)

En nuestro laboratorio de Óptica No Lineal se abordó recientemente la investigación del efecto fotorrefractivo en otro tipo de guías, las guías por intercambio protónico, cuyo método de fabricación es sencillo y algunas de sus “fases”, como la fase α , presentan propiedades no lineales prometedoras. El estudio desarrollado dio lugar a tres trabajos previos a esta tesis [Méndez2000, Paliza2003, Paliza2005] que probaban la viabilidad del efecto fotorrefractivo en estas guías, aunque aún con prestaciones modestas.

En este contexto, el objetivo de esta tesis ha sido avanzar en la comprensión y optimización del efecto fotorrefractivo en este tipo de guías para obtener las mejores

prestaciones en dispositivos holográficos. Esta tarea se ha abordado por un doble camino: i) mejorar la modelización teórica del efecto fotorrefractivo en guía de onda, y ii) abordar experimentalmente la investigación de vías de optimización de la respuesta fotorrefractiva.

Respecto al trabajo teórico, datos previos [Paliza 2003] sobre las llamadas corrientes fotorrefractivas, claves en el efecto fotorrefractivo en LiNbO_3 , no podían ser explicados con el modelo habitual “de un solo centro” (la impureza de Fe). Estos datos, unidos a algunos otros de la literatura [Berben2000, Herth2005] sugirieron una modificación del modelo teórico que involucraba, además del Fe, un segundo centro intrínseco, el niobio en sitio de litio, Nb_{Li} . Por ello, se ha desarrollado una formulación teórica basada en dos centros donadores de electrones (impurezas de hierro y niobios en sitio de litio), que se describe en el capítulo 4. Las predicciones de esta formulación teórica se han obtenido mediante dos modelos algo distintos (modelo de bandas y modelo de “hopping”), que en su conjunto permiten describir la mayor parte de las situaciones experimentales de interés. Además, esta teoría trasciende los límites de las guías por intercambio protónico y se convierte en un avance en la descripción del transporte de carga en niobato de litio.

El modelo de bandas de dos centros se utiliza en el capítulo 5 para explicar, ahora muy satisfactoriamente, los resultados experimentales de corriente fotorrefractiva y para determinar parámetros físicos de transporte de las guías por intercambio protónico. Además, en este capítulo se investiga un aspecto que se comprobará relevante: la influencia de la temperatura en las corrientes fotorrefractivas. El estudio se realiza a través de la aplicación del modelo y de la realización de algunas medidas que están en buen acuerdo con las predicciones teóricas.

Por otra parte, la investigación experimental orientada a la optimización de la respuesta fotorrefractiva en guías por intercambio protónico se describe en el capítulo 6, capítulo extenso en que se abordan tres aspectos. A) En primer lugar, se determina el rango óptimo de intensidad luminosa para aplicaciones holográficas. Para ello se extiende el modelo teórico de bandas a la descripción del grabado y fijado de redes fotorrefractivas y se realizan medidas experimentales de hologramas grabados y fijados en función de la intensidad luminosa. B) En segundo lugar, se fabrican y caracterizan por primera vez guías por intercambio protónico en fase α sobre sustratos dopados con Fe y se caracteriza su efecto fotorrefractivo. C) Finalmente, y motivados por los resultados del apartado anterior, se encuentra e investiga otro parámetro clave en el comportamiento fotorrefractivo de las guías α : el tiempo de intercambio protónico, que condiciona el estado de óxido-reducción de las impurezas activas y, a través de él, el tiempo de respuesta fotorrefractivo y el daño óptico.

Además de los capítulos de resultados (4-6), cuyo contenido acabamos de describir, la tesis consta de una sección introductoria (I) de dos capítulos. El primero resume las propiedades y características del LiNbO_3 en volumen y guía de onda, haciendo especial hincapié en las guías fabricadas por intercambio protónico. El capítulo 2 está dedicado a la descripción del efecto fotorrefractivo en LiNbO_3 , tanto en volumen como en configuración de guía. A continuación incorporamos una sección (II) de un solo capítulo sobre la fabricación y caracterización de las guías usadas en esta tesis. Después de la sección III de resultados, ya comentada brevemente, se presenta un apartado con las principales conclusiones del trabajo y, finalmente en un apéndice, se detalla la investigación realizada sobre la mejora de los métodos de medida de la intensidad luminosa en el interior de la guía. Este aspecto, de gran importancia en los experimentos en guías ópticas, se ha resuelto de modo muy satisfactorio en colaboración con otro estudiante del laboratorio.

Capítulo 1

LiNbO₃ y guías de onda en LiNbO₃

La primera parte de este capítulo (hasta el apartado 1.5, incluido) está dedicado al estudio de la estructura, composición, crecimiento y propiedades del LiNbO₃. La segunda parte (a partir del 1.6) comienza con unas nociones generales sobre guías de onda, para tratar después los principales tipos de guías en LiNbO₃. Se dedicará una especial atención a las características y propiedades generales de las guías por intercambio protónico, con las que más se ha trabajado en esta investigación. Las técnicas de fabricación y caracterización de estas guías de onda se estudiarán en el tercer capítulo de la tesis. Los efectos fotovoltaico y fotorrefractivo, aunque podrían tener un hueco dentro de las propiedades del LiNbO₃, se abordarán más detenidamente en el capítulo 2, dado que son centrales en el trabajo de investigación de la tesis. El capítulo es extenso, tocando muchos aspectos de la base de conocimientos sobre el LiNbO₃ y las guías útiles para este trabajo.

El LiNbO₃ es un sólido ferroeléctrico, sintetizado por primera vez por Zachariasen en 1928 [Zachariasen1928], no obteniéndose en forma cristalina hasta 1949 [Matthias1949]. Ballman [Ballman1965] consiguió crecerlo mediante el método Czochralski en 1965. Actualmente, este cristal incoloro y de fuerte brillo suele crearse con dicha técnica, pudiendo obtenerse grandes monocristales de alta homogeneidad. El crecimiento suele dar lugar a una gran cantidad de defectos intrínsecos. También puede ser dopado con diferentes elementos, lo que da lugar a una amplia variedad de

comportamientos. Al mismo tiempo, su elevada dureza (6 en la escala de Moh) y resistencia a ataques químicos proporciona al LiNbO_3 estabilidad y facilidad de manejo.

Las propiedades electroópticas, acustoópticas y no lineales del LiNbO_3 han hecho de su estudio un campo fructífero para aplicaciones tales como moduladores electroópticos, memorias holográficas, dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW), etc. [Arizmendi2004], de interés creciente en campos como la óptica integrada.

1.1 Estructura y composición

1.1.1 Diagrama de fases y composición

El LiNbO_3 posee un punto de fusión de 1253 °C [Carruthers1971] y una densidad de 4,64 g/cm³. Ambas propiedades pueden variar según la relación de concentraciones Li/Nb [Kóvacs1986, Kushibiki1991]. El LiNbO_3 puede cristalizar utilizándose una composición de la fase líquida dentro del rango 45 – 58 % molar de Li_2O , dando lugar a cristales cuya composición varía en el rango 48 – 50 % molar de Li_2O [Carruthers1971].

Lerner y colaboradores [Lerner1968] fueron los primeros en publicar el diagrama de fases del LiNbO_3 comúnmente aceptado hoy en día. Basándonos en este diagrama de fases (ver Fig. 1.1), se observa un punto cercano a la estequiometría para el que la concentración de Li_2O del fundido coincide con la concentración de Li_2O del cristal. Dicha concentración corresponde a un 48.490 % molar de Li_2O en el cristal cuando el crecimiento se realiza según el eje x , y un 48.470 % si se crece según el eje z [Baumann1993]. Esta composición, denominada *congruente*, da lugar a cristales fáciles de crecer y con una alta homogeneidad, y en consecuencia, la mayoría de los cristales suele tener dicha composición. Cuando la relación $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ en el cristal es igual a 1, la composición se denomina *estequiométrica*.

La estequiometría del cristal afecta a importantes características del LiNbO_3 , tales como la temperatura de Curie [Bergman1968, Bordui1991], la densidad [Lerner1968, Kóvacs1986], el parámetro de red [Serrano2000], el borde de absorción óptica [Kóvacs1997, Chen2003], la birrefringencia [Bergman1968, Lerner1968, Schlarb1993], la velocidad de las ondas acústicas superficiales [Kushibiki1991] o la temperatura del ajuste de fases [Bordui1992]. De aquí que, indirectamente, pueda determinarse la estequiometría del cristal mediante la medida de las propiedades anteriores [Serrano2000, Wöhlecke1996]. Existe una amplia bibliografía, como se

puede observar, acerca de cada una de estas propiedades y su variación con la estequiometría del cristal.

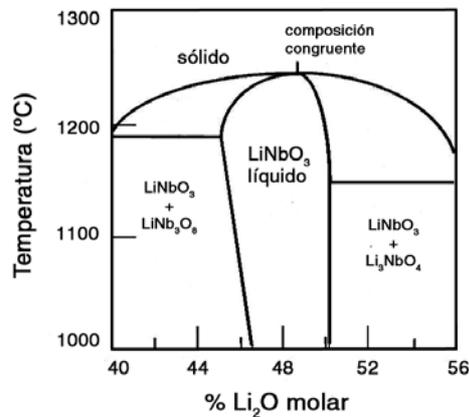


Figura 1.1. Diagrama de fases del LiNbO₃. La composición congruente, con un 48.5 % de Li₂O, es la más común en los cristales de LiNbO₃ por su homogeneidad y facilidad de crecimiento.

1.1.2 Estructura cristalográfica

Matthias y Remeika [Matthias1949] pensaron inicialmente que el LiNbO₃ poseía una estructura tipo ilmenita, en la que las posiciones de Li y Nb en la red se alternaban de la manera siguiente: ...-Nb-Li-Li-Nb-Nb-Li-... Sin embargo, estudios de difracción de rayos X y de neutrones [Nassau1966, Shiozaki1963] refutaron tal hipótesis.

El LiNbO₃ tiene una estructura similar a la de perovskita, pudiendo describirse mediante una celda unidad romboédrica, en la que se encuentran 6 octaedros en línea con caras adyacentes, como puede observarse en la figura 1.2. Esta línea de octaedros define el eje óptico (*eje c*) del cristal. En el centro de uno de cada 3 octaedros se sitúa un átomo de Nb⁵⁺, otro tercio de octaedros están “vacíos”, y los átomos de Li⁺ se encuentran estadísticamente en el centro del triángulo de oxígenos común a dos octaedros vacíos (ver Fig 1.2). Ésta es la estructura del material en su fase *paraeléctrica*, con temperaturas superiores a la temperatura de Curie, T_C , de la que se hablará en el siguiente apartado. En esta fase, el cristal se encuentra dentro del grupo de simetría espacial $R\bar{3}c$ y del de simetría puntual $\bar{3}m(D_{3d})$.

Por debajo de la temperatura de Curie, el cristal pasa a encontrarse en *fase ferroeléctrica*. Al descender la temperatura, la celda unidad se contrae, desplazándose los átomos de Li⁺ ligeramente con respecto al centro del triángulo de oxígenos y en la dirección del eje óptico (y definiendo así el sentido positivo de la polarización ferroeléctrica según esta dirección). Éstos, a su vez, provocan el desplazamiento en el

mismo sentido de los átomos de Nb^{5+} respecto del centro de los octaedros. Este cambio de fase en el material provoca otro en su simetría (grupo espacial $R3c$ y puntual $3m - C_{3v}$) que da lugar a importantes propiedades del LiNbO_3 , como las electroópticas, acustoópticas, etc.

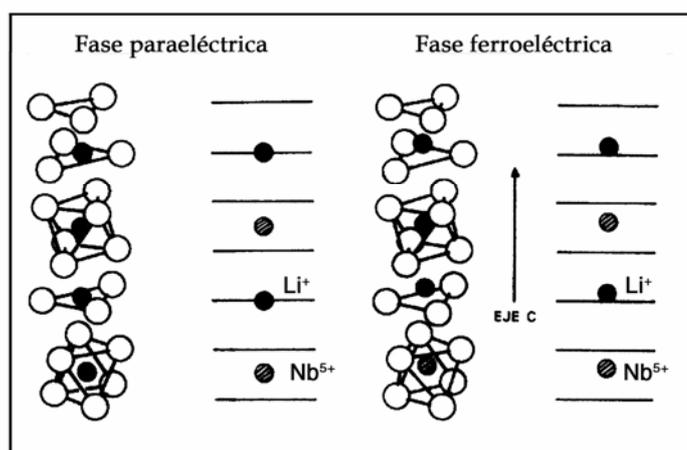


Figura 1.2. Estructura cristalina del LiNbO_3 –celda romboédrica- en sus fases paraeléctrica ($T > T_C = 1150$ °C) y ferroeléctrica ($T < T_C$).

La elección de la celda unidad puede hacerse también aprovechando las condiciones de simetría trigonal, como una celda hexagonal con el *eje c* definido por el eje ternario del cristal. De esta manera, la celda hexagonal triplica el volumen de la celda romboédrica, conteniendo así 6 fórmulas de LiNbO_3 [Wong2002a].

1.1.3 Propiedades ferroeléctricas

Como hemos apuntado en el apartado anterior, el LiNbO_3 es un material ferroeléctrico y cuya transición de fase de segundo orden [Glass1968] se sitúa entre los 1050 y 1200 °C, aproximadamente, dependiendo de la estequiometría del cristal [Gallagher1985, Bordui1991, Bergmann1968, Wong2002b]. Una expresión de la temperatura de la transición ferroeléctrica en función de la concentración molar de Li viene dada por $T_C = -746.73 + 39.064 [\text{Li}_2\text{O}\% \text{ molar}]$ [Bordui1995].

Se encuentran en la literatura dos modelos utilizados para describir esta transición de fase. Uno es el *desplazamiento de los átomos de Li* con respecto a su posición en el medio del triángulo de oxígenos a medida que disminuimos la

temperatura y nos acercamos a la temperatura de Curie, ya mencionado en la sección anterior. El otro modelo que se propone es el de *desorden de los átomos de Li*. Éste se basa en la distinta probabilidad de encontrar al Li bien a un lado, bien a otro, del triángulo de oxígenos. El Li posee una alta frecuencia vibracional -que además depende fuertemente con la temperatura-, por lo que el Li se encontraría “saltando” de un lado a otro del triángulo de oxígenos. En la fase paraeléctrica, la probabilidad de ocupación es idéntica para las dos posiciones, siendo desigual para la otra fase [Shiokazi1968, Birnie1991]. La figura 1.3 ilustra estos dos modelos anteriores.

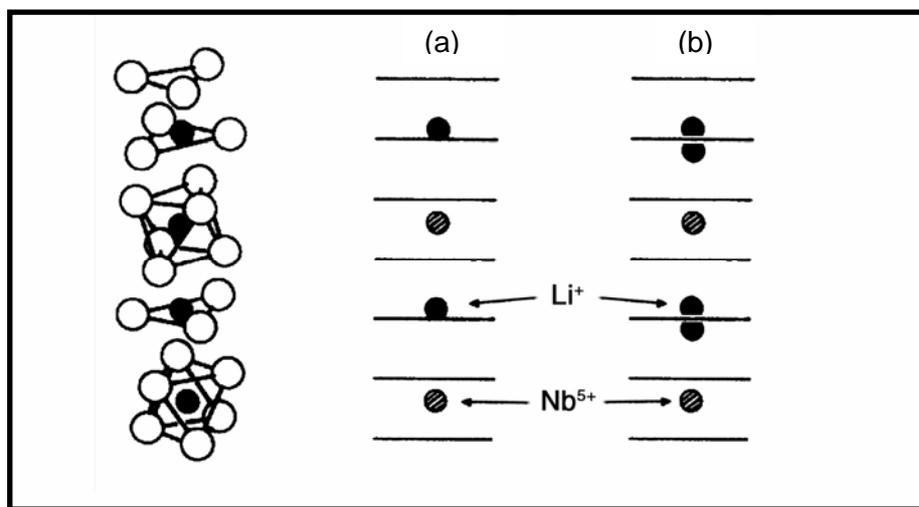


Figura 1.3. Modelos para la transición ferroeléctrica. En (a) se ilustra el modelo de *desplazamiento de átomos de Li*, mientras que en (b) el de *desorden de los átomos de Li*.

Habitualmente suele interesar obtener cristales de LiNbO₃ con una única orientación ferroeléctrica en todo el material. Estos cristales se denominan *monodominio*. Los dominios son regiones en las que todas las celdas unidad del material tienen la misma dirección de la polarización ferroeléctrica. Sin una fuerza aplicada durante la fabricación del cristal, éste presenta una estructura *polidominio*, en la que la polarización de cada región está orientada al azar (Fig. 1.4), por lo que es necesaria la presencia de un campo eléctrico en la fabricación de cristales monodominio.

Los cristales monodominio son utilizados en aplicaciones electroópticas, fotorrefractivas, acustoópticas, etc. No ocurre lo mismo, sin embargo, en aplicaciones relacionadas con la *generación de segundo armónico*, en la que se necesita una alternancia de la polarización cada pocas micras. Dicha alternancia en la orientación

ferroeléctrica supone dominios girados 180° con respecto a los adyacentes (ver Fig. 1.4). Así nos encontramos con estructuras PPLN (*periodic poled lithium niobate*), en las que cada dominio es antiparalelo al siguiente definido por una pared de dominios. También existen las estructuras ODLN (*opposite domain lithium niobate*), en las que las paredes de los dominios son las zonas en las que los extremos de la misma polarización se encuentran.

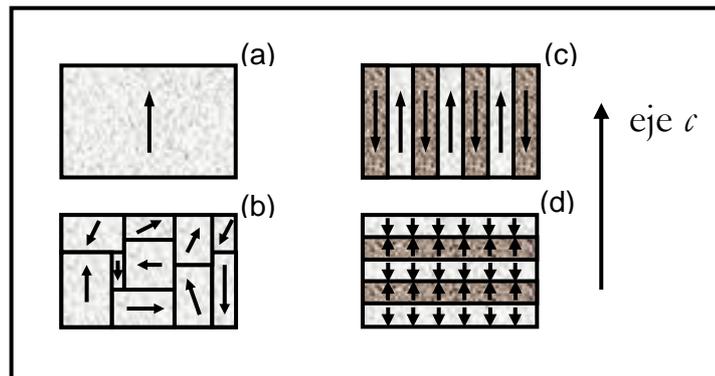


Figura 1.4. Cristal monodominio (a) y polidominio (b). La alternancia en la orientación de los dominios puede ser de dos tipos distintos: PPLN (c) u ODLN (d).

Los cristales con dominios orientados (PPLN u ODLN) se obtienen mediante la aplicación de campos eléctricos inducidos de forma externa [Zhu1996, Baron1995] o interna, durante el proceso de preparación del material. La inducción interna del campo eléctrico se basa en la acumulación de carga espacial en el fundido durante el crecimiento, que logramos gracias a un gradiente de concentración o de temperatura.

Para conocer la distribución y orientación de los dominios del cristal de LiNbO_3 , suele procederse mediante un ataque ácido $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:2 vol.) a 110°C (cercano al punto de ebullición de la mezcla) durante 10 minutos [Bermúdez1998]. La zona exterior de los dominios positivos se ven menos afectados por el ataque ácido, pues los dominios negativos atraen más a los iones H^+ de la mezcla ácida. De esta manera se puede observar –basta con un microscopio– la alternancia de dominios, así como comprobar la anchura de los mismos.

1.2 Crecimiento

Muchos cristales y determinados materiales suelen crearse mediante la técnica del *fundido*, de entre las que destacan la técnica Czochralski, Bridgman horizontal, Bridgman vertical [Xia2004] y la denominada *Laser Heat Pedestal Growth* (LHPG). En el caso del LiNbO₃, la habitual es la técnica Czochralski, ya que con ella se consiguen cristales con muy buena homogeneidad, gran tamaño y una alta calidad estructural. Ballman [Ballman1965], en 1965, fue el primero en crecer LiNbO₃ mediante esta técnica.

Para la obtención de LiNbO₃ hemos de acudir al diagrama de fases. Para el caso de la composición *congruente* se necesita fundir Li₂O (proveniente de Li₂CO₃, que da lugar a Li₂O y CO₂) y Nb₂O₅ en un crisol a una temperatura cercana a la temperatura de fusión del material (alrededor de 1260 °C), y con una concentración molar de óxido de litio del 48.5%. Como indicamos en la sección anterior, el LiNbO₃ congruente es el más fácil de crecer en comparación con el resto de estequiometrías, pues la composición del cristal coincide con la que tiene el fundido. Un germen de LiNbO₃ con la adecuada orientación se introduce lentamente en el fundido, con una velocidad de rotación que se encuentra habitualmente alrededor de las 10 r.p.m. Una vez que se ha producido el contacto con el fundido, se procura que el cristal alcance el diámetro deseado, y a partir de entonces, el cristal se va retirando del fundido a una velocidad de 2-3 mm/h. Es importante el control de la temperatura durante esta fase y también una vez que se ha crecido entero, pues a partir de ese momento el cristal ha de ir enfriándose a un ritmo de unos 50 °C/h. Durante el crecimiento, el LiNbO₃ se somete a una atmósfera de O₂ para evitar la pérdida de oxígeno durante el proceso.

Un buen control de los parámetros de crecimiento dará lugar a una óptima pureza y homogeneidad del cristal. El LiNbO₃ es un material, como ya intuimos y habrá ocasión de comprobar, complejo estructuralmente, con propiedades interesantes pero complicadas de analizar, que muchas veces dependen fuertemente de parámetros como la temperatura, estequiometría, tensiones en la red, etc., y por supuesto, de los parámetros utilizados durante el crecimiento. Por esto se hace necesario un control exquisito de los mismos; no sólo de los que hemos hablado, sino también de los que hacen referencia al comportamiento del propio fluido: gradientes de temperatura, convecciones, transporte de energía y de masa... En ocasiones, el número de parámetros de control puede alcanzar la centena.

En cuanto al *LiNbO₃ estequiométrico*, puede ser crecido mediante varias técnicas. Quizá la más utilizada es la de añadir K₂O al fundido durante el crecimiento [Serrano2000, Malovichko1994]. Dependiendo de la concentración de K₂O añadido a la

mezcla conseguimos diferentes estequiometrías: desde un 48.5% de Li_2O hasta algo más de un 50%. Como ya apuntamos anteriormente, existe una fuerte dependencia de las propiedades del LiNbO_3 con dicha estequiometría [Malovichko1993].

Al igual que les sucede a otro tipo de cristales, el LiNbO_3 puede ser crecido de otras maneras, no citadas hasta el momento: PVT (transporte físico en fase vapor) [Bordui1992], CVD (deposición química en vapor) [Wernberg1993], LPE (epitaxia en fase líquida) [Yamada1992], PLD (deposición por pulsos de luz láser) [Balestrino2001], etc.

1.3 Defectos en LiNbO_3

1.3.1 Defectos estructurales

DEFECTOS INTRÍNSECOS

Son los que provienen de la no estequiometría y de los posibles cambios de estructura del material durante el crecimiento. Se encuentran en la literatura distintos modelos que tratan de explicar, principalmente, cómo se acomoda el exceso de niobio con el que suele crecerse el LiNbO_3 . También encontramos defectos en la red que no cambian la estequiometría de la misma. El modelo definitivo no está del todo claro ni mucho menos y además hay una variada documentación al respecto. Vamos a considerar aquí los modelos de vacantes más importantes.

Vacantes de Li

El exceso de Nb en el LiNbO_3 se debería a la colocación de algunos iones Nb^{5+} en posiciones de Li^+ (dando lugar a los llamados *defectos de antisitio*). Para mantener la neutralidad de carga en el cristal y compensar esas cuatro cargas positivas de diferencia entre Li^+ y Nb^{5+} , cuatro iones Li^+ desaparecerían de la red. Este modelo es quizá el más apoyado y del que más referencias se pueden encontrar. Estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) [Blümel1994], rayos X [Wilkinson1993, Zotov1994], difracción de neutrones [Iyi1992], simulaciones de la temperatura de Curie y de las frecuencias de fonones de la red [Safaryan1999], así como modelos que incluyen consideraciones energéticas [Donnerberg1989] son, entre otros, algunos de los resultados que apoyan este modelo de vacantes de Li.

Vacantes de Nb

Al igual que en el de vacantes de Li, también dentro de este modelo se formarían defectos antisitio. La diferencia estriba en que la compensación de carga se conseguiría con iones Nb⁵⁺ de la red de Nb en vez de con iones Li⁺. Los primeros en sugerir este modelo fueron Abrahams *et al.* [Abrahams1986], averiguando mediante un análisis de rayos X que un 5.9% de las posiciones de Li estaban ocupadas por Nb, quedando asimismo vacantes un 4.7% de las posiciones de Nb y permaneciendo completamente llenas las subredes de oxígeno. Este dato concuerda con el de Peterson *et al.* [Peterson1972], en el que alrededor de un 6% de los Nb se encuentran en un entorno diferente del que les correspondería. No obstante, este modelo –al igual que el de vacantes de oxígeno, que veremos a continuación- es rechazado con contundencia por parte de algunos investigadores [Donnerberg1989, Zotov1994].

Vacantes de O

La falta de neutralidad de carga del cristal introducida por la deficiencia de litio se ve compensada, según este modelo, por vacantes de O presentes en la red. Un solo ión O²⁻ compensaría dos vacantes de Li⁺ [Dischler1975, Bollman1977, Sweeney1983].

Existen otros modelos que combinan los anteriores, como por ejemplo vacantes de Li y O [Fernández-Ruiz2004], o sugieren la posibilidad de otras posibles ordenaciones en la red (tipo ilmenita) [Donnerberg1989]. Como se puede comprobar, el debate está servido y, desde luego, no cerrado. No obstante, la existencia de defectos de antisitio parece clara y se han realizado varios modelos que lo tienen en cuenta así como experimentos basados en ellos [Adibi2001, Simon1995]. Visto lo cual, a lo largo de todo este trabajo apuntaremos sobre todo al modelo de vacantes de Li como el más plausible en este contexto.

La tabla 1.1 resume los tres modelos anteriores empleados para justificar la peculiar estequiometría del LiNbO₃ congruente.

| modelo de defectos | fórmula paramétrica | fórmula empírica | x | fórmula química |
|--------------------|---|--|--------|---|
| <i>vacantes Li</i> | [Li _{1-5x} Nb _x □ _{4x}]NbO ₃ | Li _{1-5x} Nb _{1+x} O ₃ | 0.0096 | Li _{0.952} Nb _{1.0096} O ₃ |
| <i>vacantes Nb</i> | [Li _{1-x} Nb _x][Nb _{1-4x/5} □ _{4x/5}]O ₃ | Li _{1-x} Nb _{1+x/5} O ₃ | 0.0479 | Li _{0.952} Nb _{1.0096} O ₃ |
| <i>vacantes O</i> | [Li _{1-x} □ _x]Nb[O _{3-x/2} □ _{x/2}] | Li _{1-x} NbO _{3-x/2} | 0.0570 | Li _{0.943} NbO _{2.886} |

Tabla 1.1. Resumen de los principales modelos de vacantes para explicar la no estequiometría del LiNbO₃ congruente, en el que [Li]/[Nb]=0.943. En la fórmula paramétrica se expresan los tipos de átomos (Li, Nb o vacante -□-) para cada posición en la red. Para el caso del modelo de vacantes de Li y de Nb, la x de la fórmula empírica nos da directamente la **concentración de antisitios**.

DEFECTOS EXTRÍNSECOS

Al igual que en otros materiales, la existencia de defectos en la red cristalina modifica en mayor o menor medida las propiedades del material, pudiendo asimismo introducir nuevas propiedades que lo convierten en adecuado para ciertas aplicaciones. El LiNbO_3 no es distinto en este sentido, y así la introducción en el LiNbO_3 de impurezas como el Fe, H, Cu, Mg, Zn, etc., modifican la sensibilidad fotorrefractiva, disminuyen o mantienen los coeficientes electroópticos, cambian el índice de refracción (pudiendo fabricarse así guías de onda en LiNbO_3), etc.

Estos defectos suelen introducirse habitualmente durante el proceso de crecimiento del cristal o por difusión desde la superficie, mediante metales en fase vapor [Lifante2003], tratamientos ácidos (como es el caso de las guías por intercambio protónico) [Jackel1983, Liao2004], deposición de metal en la superficie y favoreciendo la difusión con un aumento de temperatura [Hukriede1999], etc. Los procesos de dopaje suelen realizarse mediante difusión cuando se trabaja con guías de onda, mientras que cuando se trabaja con el volumen, el dopaje suele tener lugar durante el crecimiento del propio cristal.

La posición en la red que ocupan los dopantes, ya sean iones de metales de transición o iones de tierras raras, suele ser la del Li^+ [Lorenzo1995, Zhang2001]. Algunos investigadores afirman que ciertos dopantes tienden a desplazar primeramente los Nb en posición de Li (los antisitios) [Zhang2001, Donnerberg1991]. En cualquier caso, la unanimidad es clara en cuanto a que la posición de dichos iones dopantes es la del Li^+ (ver también refs. [Kong2004, Rebouta1997, Pracka1999]). El caso del H^+ será tratado un poco más adelante.

Las *principales aplicaciones* de los dopantes más importantes del LiNbO_3 son:

- **Fe.** Provoca un aumento de la sensibilidad fotorrefractiva del LiNbO_3 . Utilizado ampliamente en este tipo de aplicaciones [Zhang1995, Hukriede1998].
- **Cu.** El incremento del efecto fotorrefractivo que induce el Cu es menor que el del Fe, pero hay indicios de que provoca una mayor permanencia temporal de este efecto [Kip1998, Hukriede2003].
- **Ti.** Dopante utilizado típicamente en la fabricación de guías de onda [Kip1993]. Estas guías tienen serios inconvenientes de cara a aplicaciones tecnológicas en el visible, ya que presentan un acusado daño óptico a intensidades medias y altas.
- **Mn.** Al igual que el Fe y el Cu, el Mn contribuye a un incremento del efecto fotorrefractivo.
- **Mg.** El Mg y el Zn son utilizados como inhibidores del daño óptico en LiNbO_3 .
- **Zn.** Además de disminuir la sensibilidad fotorrefractiva, consigue elevar el índice de refracción del LiNbO_3 , pudiendo así utilizarse como guía de onda. Estas guías han

sido ampliamente estudiadas por el grupo de “Comunicaciones Ópticas” del Departamento de Física de Materiales de la UAM [Nevado2001, Nevado2001b].

Distinto es el caso del H⁺ en cuanto a su posición en la red y aplicaciones. Para una mejor comprensión de las guías por intercambio protónico en LiNbO₃, se hace necesario profundizar en el papel que juega el hidrógeno como dopante en el LiNbO₃.

1.3.2 La impureza del H⁺

Los protones se encuentran habitualmente en el LiNbO₃ con una concentración que puede variar entre 10²⁴ y 10²⁸ m⁻³, dependiendo del proceso de crecimiento y posteriores tratamientos [Cabrera1996]. Juegan un papel importante en cuanto a las propiedades del LiNbO₃ y sus aplicaciones, tales como el fijado térmico fotorrefractivo (del que hablaremos más adelante) [Vormann1981], la fabricación de guías de onda mediante la técnica denominada *intercambio protónico* (en la que por cada ión de H⁺ entrante tenemos un Li⁺ saliente), el cambio en la birrefringencia del material, el cambio en la temperatura de ajuste de fase para generar segundo armónico [Bollman1987], etc. Las posiciones que ocupa el H⁺ dentro del cristal son diferentes de las del resto de impurezas consideradas hasta ahora, como veremos después.

Existen diferentes *métodos de dopaje* de H en LiNbO₃. El primero de todos es el que se produce durante el crecimiento, en el que los iones H⁺ se incorporan al volumen en mayor o menor medida dependiendo de la concentración de OH⁻ existente en la atmósfera de crecimiento. Las concentraciones así alcanzadas se encuentran en el rango 10²⁴-10²⁵ m⁻³. Alcanzamos concentraciones mayores de protones –hasta 10²⁶ m⁻³- si calentamos la muestra a 800 °C en una atmósfera de vapor de agua. Otra manera típica de dopar con H⁺ consiste en la implantación de estos iones a altas energías [Feng1991]. Por último, y quizá la manera más eficaz y sencilla cuando se quieren conseguir altas concentraciones, consiste en la inmersión del LiNbO₃ en un ácido caliente (benzoico, glutárico...) durante periodos que van desde minutos hasta horas, de manera que conseguimos *intercambios* incluso superiores al 85%, logrando concentraciones de 10²⁸ m⁻³.

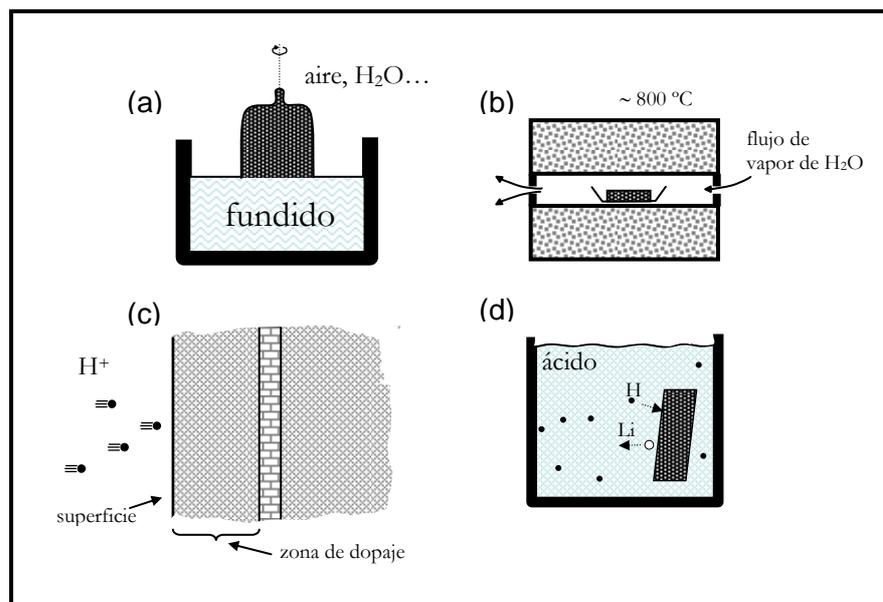


Figura 1.5. Principales métodos de dopaje con H^+ utilizados en $LiNbO_3$: (a) durante el propio crecimiento; (b) calentando la muestra en vapor de H_2O ; (c) implantación de iones de alta energía H^+ ; (d) inmersión del $LiNbO_3$ en un ácido caliente.

Las guías por intercambio protónico son aquellas en las que los protones incorporados han penetrado no más allá de varias micras. El índice de refracción extraordinario se ve incrementado, típicamente, en $\Delta n_e = 0.12$, siendo $\Delta n_o = -0.05$ el aumento de índice de refracción ordinario. El perfil de índice (variación del índice de refracción en función de la profundidad) tiene mayor o menor forma de escalón dependiendo fundamentalmente de si el ácido empleado durante el proceso de crecimiento ha sido mezclado y en qué medida con una sal de litio [Cabrera1996, Jackel1983, Kapoor1993, Ganshin1992]. Junto con las guías por difusión de Ti, las fabricadas por intercambio protónico son las que más interés e importancia tienen en el campo de las guías de onda de $LiNbO_3$.

En cuanto a la posición que ocupan los iones H^+ dentro de la red, la respuesta la podemos encontrar en medidas de absorción infrarroja. Dichas medidas tienen un pico de absorción en torno a 3500 cm^{-1} , pudiendo variar ligeramente dependiendo del tipo de impurezas que contenga el cristal, su concentración y la estequiometría [Chen2003]. Asimismo, no se observa absorción en dicha banda OH^- para luz polarizada según el eje c , por lo que se concluye que estos enlaces se sitúan únicamente en el plano perpendicular a este eje, y conteniéndose, por tanto, en el plano de los oxígenos [Herrington1973]. También se conocen las longitudes de los enlaces entre los oxígenos, que son 272, 288 y 336 pm, correspondientes a las posiciones A, B y C y D,

respectivamente, según se ilustra en la Fig. 1.6. Dado que a las perovskitas del tipo ABO₃, una absorción OH⁻ cercana a 3500 cm⁻¹ les corresponde una longitud de enlace entre oxígenos de 280 pm, y que no se observa absorción para la frecuencia que tocaría a la distancia de 336 pm, podríamos concluir que los H⁺ se sitúan en las posiciones A y B [Kovács1991,Cabrera1996]. Que no se sitúen en las posiciones de los enlaces largos O-O se debería a que la fuerza del puente de hidrógeno sería mucho menor que en el caso de los enlaces más cortos [Kovács1991]. Sin embargo, medidas de resonancia magnética nuclear (NMR) de ¹H parecen indicar que las posiciones que ocuparían los protones son precisamente las de los enlaces largos, y más concretamente, la posición C (ver Fig 1.6), pues el H⁺ entrante habría sustituido al Li⁺ en esa posición cercana [Kong2000]. No obstante, nos inclinamos por la primera hipótesis (los iones H⁺ se sitúan en las posiciones A y B) dada la fuerza del argumento de absorción infrarroja, junto con el mayor número de autores que la apoyan.

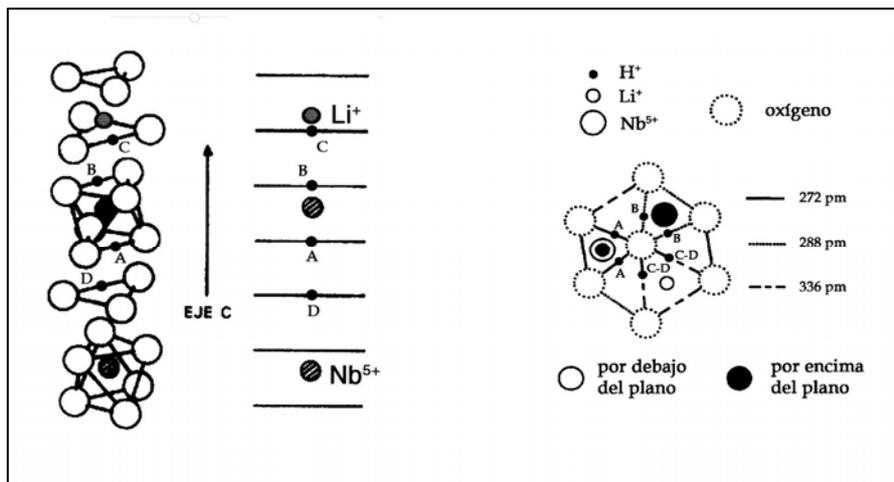


Figura 1.6. Posibles posiciones de los protones en la red de LiNbO₃. Los iones H⁺ se situarían en A y B, según [Kovács1991, Cabrera1996], mientras que Kong y col. [Kong2000] afirman que es en C donde se colocan.

1.4 Propiedades ópticas y no lineales

1.4.1 Índice de refracción y constante dieléctrica

El LiNbO₃ le debe a sus propiedades ópticas y no lineales la mayor parte del interés que tiene en física de materiales. Índice de refracción y constante dieléctrica son

los elementos que primero hemos de conocer para luego profundizar en el resto de propiedades electroópticas, acustoópticas, fotorrefractivas, no lineales, etc.

En cuanto al aspecto externo, el LiNbO_3 puro es transparente en el rango $0.33 - 5 \mu\text{m}$ [Nassau1966]. Posee un fuerte brillo debido a sus elevados índices de refracción, siendo un 15% la reflectividad a incidencia normal [Cabrera2000] para el visible.

Las propiedades ópticas de un cristal anisótropo –como es el caso del LiNbO_3 – dependen en primer lugar de la simetría de su tensor dieléctrico ε_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$, de manera que

$$D_i = \sum_j \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

siendo D_i el desplazamiento eléctrico, E_j el campo eléctrico y ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío. Siempre es posible, además encontrar unos ejes de simetría “privilegiados”, que llamaremos principales, en los que este tensor ε_{ij} sea diagonal. De esta manera podemos hablar de tres constantes dieléctricas del material, a los que denominaremos ε_x , ε_y y ε_z (y que, como veremos a continuación, dan lugar a los índices de refracción n_x , n_y y n_z). En cualquier material uniáxico como el LiNbO_3 , dos de estas permitividades coinciden. Por convenio, $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{11}$, y además $\varepsilon_{11} = 43.5$. Por otro lado, $\varepsilon_z = \varepsilon_{33} = 29$ [Wong2002c, Weis1985]. Existe una cierta dispersión en la literatura sobre el valor exacto de los ε_{ij} , y aquí se han escogido los más significativos.

Existe una relación entre el tensor dieléctrico y los índices de refracción de un material, que también podemos escribir en forma tensorial, con el llamado *tensor de índices* η_{ij} :

$$\eta_{ij} = \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \frac{1}{\varepsilon_{ij}} \quad (1.2)$$

Las direcciones que definen los ejes principales cuyas permitividades dieléctricas coinciden forman un plano con un índice de refracción que llamaremos *ordinario* (n_o), mientras que al otro índice lo llamaremos *extraordinario* (n_e). El eje c del que venimos hablando en capítulos anteriores es la dirección privilegiada del material, y le corresponde el índice extraordinario n_e .

Los valores numéricos de estos índices de refracción dependen de la temperatura, la longitud de onda y la estequiometría del cristal, principalmente [Schlarb1993]. La manera habitual de describir la dispersión del índice de refracción es mediante la ecuación de Sellmeier [Stone1963, Wong2002]. Schlarb y Betzler [Schlarb1993a] dieron una fórmula generalizada de la ecuación de Sellmeier, de manera que la expresión del índice de refracción resulta finalmente:

$$n_i^2 = \frac{50 + c_{Li}}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{50 - c_{Li}}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV}, \quad (1.3)$$

donde $F = f(T) - f(T_0)$, siendo

$$f(T) = (T + 273)^2 + 4.0238 \times 10^5 \left[\coth\left(\frac{261.6}{T + 273}\right) - 1 \right] \quad (1.4)$$

La variable c_{Li} expresa la concentración de Li en % molar, λ la longitud de onda en nm, T la temperatura en °C, $T_0 = 24.5$ °C e $i = o, e$, se refiere a los índices de refracción ordinario o extraordinario, respectivamente. En la tabla 1.2 viene expresado el valor de cada uno de los coeficientes de la ecuación generalizada de Sellmeier para cada una de las polarizaciones (tomado de [Schlarb1993a]).

| Polarización ordinaria, n_o | Polarización extraordinaria, n_e |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $A_{0,o} = 4.5312 \times 10^{-5}$ | $A_{0,e} = 3.9466 \times 10^{-5}$ |
| $\lambda_{0,o} = 223.219$ | $\lambda_{0,e} = 218.203$ |
| $A_{1,o} = 2.7322 \times 10^{-5}$ | $A_{1,e} = 8.3140 \times 10^{-5}$ |
| $\lambda_{1,o} = 260.26$ | $\lambda_{1,e} = 250.847$ |
| $A_{IR,o} = 3.6340 \times 10^{-8}$ | $A_{IR,e} = 3.0998 \times 10^{-8}$ |
| $A_{UV} = 2.6613$ | $A_{UV} = 2.6613$ |
| $\mu_{0,o} = 2.1203 \times 10^{-6}$ | $\mu_{0,e} = 7.5187 \times 10^{-6}$ |
| $\mu_{1,o} = -1.8275 \times 10^{-4}$ | $\mu_{1,e} = -3.8043 \times 10^{-5}$ |

Tabla 1.2. Parámetros utilizados en la ecuación generalizada de Sellmeier (tomado de [Schlarb1993a]).

Los dos primeros términos de la ecuación (1.3) hacen referencia, respectivamente, a la estructura NbO₆ y a los antisitios. El tercer término hace referencia a los plasmones cuya energía se encuentra entre 13 y 25.5 eV (ultravioleta lejano) [Mamedov1984], y como la anisotropía óptica sólo depende de transiciones cuya energía es menor que 7 eV [Wiesendanger1974], entonces este término no está en función de la polarización. El último sumando se debe a la absorción infrarroja.

Los datos experimentales sobre los índices de refracción del LiNbO₃ [Weis1985, Bergman1968] concuerdan con los obtenidos mediante la expresión (1.3). En cuanto a la variación de la **birrefringencia**, $n_e - n_o$, con la estequiometría, ésta se hace mayor en valor absoluto a medida que aumenta la proporción Li/Nb en el cristal, permaneciendo constante n_o y siendo n_e el único índice de refracción que se ve afectado por la variación de la estequiometría. Varios investigadores, de hecho, han utilizado la birrefringencia

para determinar la concentración de Li en el cristal, llegando a una precisión de 0.2 % molar [Schlarb1993b].

También se observa una dependencia de la longitud de onda a la que se encuentra el **borde de absorción ultravioleta**, en función de la estequiometría y de la temperatura. Para cristales estequiométricos, este borde se encuentra a longitudes de onda un poco mayores de 300 nm [Kovács1997], mientras que a la composición congruente le corresponde una longitud de onda de 325 nm. Estos valores apenas dependen de la polarización utilizada. En cuanto a la temperatura, el borde de absorción para la composición congruente puede variar entre 315 y 390, para temperaturas desde 10 hasta 670 K [Redfield1974].

1.4.2 Propiedades electroópticas

La variación del tensor de índices $\Delta\eta_{ij}$ –y por tanto, la de los índices de refracción- del material como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico \vec{E} , puede expresarse como expansión en serie de Taylor alrededor de $\vec{E}=0$:

$$\Delta\eta_{ij} = r_{ijk}E_k + s_{ijkl}E_kE_l + \dots, \quad (1.5)$$

donde los términos de orden superior al segundo pueden obviarse debido a su pequeña contribución. El primer término corresponde al efecto electroóptico lineal (*efecto Pockels*) y el segundo al cuadrático (*efecto Kerr*). Los coeficientes r_{ijk} y s_{ijkl} dependen de la longitud de onda y la temperatura utilizadas [Zook1967].

Puede demostrarse [Yariv1984] que los índices i y j así como k y l permutan entre sí, de manera que podemos expresar los mismos en notación contraída. El LiNbO_3 en fase ferroeléctrica es un material no centrosimétrico, observándose principalmente *efecto Pockels*, siendo despreciable el efecto Kerr en la mayor parte de las situaciones. Así pues, los coeficientes electroópticos de primer orden se pueden expresar mediante una matriz 6×3 , r_{lm} , donde el subíndice l toma los valores de 1 a 6, correspondientes a las parejas ij no equivalentes, de acuerdo con el convenio: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $33 \rightarrow 3$; $23,32 \rightarrow 4$; $13,31 \rightarrow 5$; $12,21 \rightarrow 6$. El subíndice m toma los valores 1,2,3 de acuerdo con las tres direcciones espaciales que posee el campo eléctrico.

Para el caso de simetría trigonal $3m$ del LiNbO_3 , muchos de estos coeficientes son nulos, pudiendo expresar el tensor de coeficientes electroópticos de la siguiente manera:

$$r_{lm} = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Dado que en la medida experimental de los coeficientes electroópticos (EO) se suelen utilizar campos eléctricos que deforman el material por efecto piezoeléctrico inverso (ver apartado 1.5), podemos hablar de dos tipos de *coeficientes electroópticos Pockels: libres* (r_{ij}^T) o *anclados* (r_{ij}^S), según se midan a presión constante (tensión nula) o a volumen constante (deformación nula), respectivamente. La relación entre ambos tipos de coeficientes viene dada por [Weis1985]:

$$r_{ij}^T = r_{ij}^S + \sum_k p_{ik} d_{jk}, \quad k = 1 \dots 6, \quad (1.7)$$

donde p_{ik} y d_{jk} son los tensores que designan los coeficientes fotoelásticos y piezoeléctricos, respectivamente.

| Coefficiente | r_{ij}^T (libre) | r_{ij}^S (anclado) |
|---------------------|--------------------------------------|--|
| r_{13} | 10.5 ± 0.4 | 7.7 ± 1 |
| r_{22} | 6.7 ± 0.2 | 3.4 ± 0.05 |
| r_{33} | 31.4 ± 1 | 28.8 ± 2 |
| r_{51} | 33 ± 3 | 18.2 ± 1 |

Tabla 1.3. Coeficientes electroópticos Pockels para LiNbO₃ congruente a 633 nm, en pm/V. Los valores están tomados de las referencias [Jazbinsek2002, Weis1985, Kaminow1980].

Los valores de los coeficientes electroópticos Pockels pueden variar dependiendo de la estequiometría del material. Se han encontrado variaciones hasta del 75% para el r_{22} [Abdi1998] y en torno a un 10% para el r_{13} , r_{33} [Toro1998] y r_c (coeficiente electroóptico efectivo igual a $r_{33} - (n_o/n_e)^3 r_{13}$) [Chah1998] entre cristales de composición congruente y estequiométrica.

Las diferentes impurezas del LiNbO₃ también pueden hacer variar los coeficientes Pockels. Así, el dopaje con tierras raras como Er e Yb ocasionan una disminución parcial de los mismos, al menos en el r_{33} [Nekvindová2003]. El Zn en determinadas concentraciones también mengua las propiedades EO del LiNbO₃, aunque

la relación entre los r_{ij} y la concentración de impureza no es ni mucho menos lineal [Abdi1999]. También un acusado intercambio protónico puede llegar a provocar la casi total pérdida de los coeficientes electroópticos [Méndez2001, Paliza2002, Rottschalk1988] debido a la pérdida de no-centrosimetría del LiNbO_3 [Narayan1997]. Sin embargo, un intercambio ligero apenas afecta a las características EO del material, así como tampoco a otras propiedades relacionadas con la no-centrosimetría, tales como las no lineales.

Para aplicaciones en las que el campo eléctrico aplicado no es muy grande, el desarrollo en serie de Taylor de la expresión (1.5) puede reducirse sólo al término lineal, de forma que

$$\Delta n_{ij} \approx -\frac{1}{2} n_{ij}^3 r_{ijk} E_k \quad (1.8)$$

La magnitud de este cambio de índice está típicamente en torno a 10^{-4} , para campos del orden de 10^6 V/m.

Por último, en cuanto a los distintos y variados métodos conocidos para medir los coeficientes Pockels, incluidos los holográficos [Fries1991], destacan los interferométricos [Méndez2001], los que utilizan campos eléctricos alternos en vez de continuos y los que miden desfases en vez de intensidades [Aillerie2000].

1.4.3 Propiedades acustoópticas

El estudio de las propiedades acusto-ópticas del LiNbO_3 , basadas en el *efecto piezoóptico o fotoelástico*, es bastante similar al de sus propiedades electro-ópticas. En este caso, el índice de refracción se modifica no por campos eléctricos sino por compresiones a las que el material se encuentra sometido. Así, una onda de sonido genera una onda de presión y, en consecuencia, una onda de índice de refracción. La variación del tensor de índices –ver (1.2)– es ahora:

$$\Delta \eta_{ij} = \sum_{k,l} p_{ijkl} s_{kl}, \quad (1.9)$$

donde s_{kl} es el *tensor de deformación* y p_{ijkl} el *tensor elasto-óptico*. Los índices $i-j$ y los $k-l$ conmutan entre sí y pueden expresarse en notación contraída de la misma manera que en el caso electro-óptico, resultando:

$$\Delta \eta_i = \sum_{j=1}^6 p_{ij} s_j \quad (1.10)$$

El caso concreto del LiNbO_3 , de simetría trigonal y grupo 3m lleva al siguiente tensor elasto-óptico [Yariv1984]:

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{13} & p_{13} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & (p_{11} - p_{12})/2 \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

donde los valores de cada uno de estos coeficientes, aun siendo bastante dispares en la literatura [Weis1985], se recogen en la siguiente tabla [Yariv1984]:

| p_{11} | p_{12} | p_{13} | p_{14} | p_{31} | p_{33} | p_{41} | p_{44} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| -0.026 | 0.090 | 0.133 | -0.075 | 0.179 | 0.071 | -0.151 | 0.146 |

Tabla 1.4. Valores de los coeficientes elasto-ópticos del LiNbO₃ a 633 nm.

La tensión aplicada, descrita por s_j , da lugar a una variación de índice (igual que en el caso electro-óptico) que se puede expresar, siempre que la compresión sea pequeña, de la siguiente manera:

$$\Delta n_i \approx \frac{1}{2} n_i^3 p_{ij} s_j, \quad j = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.12)$$

Los cambios en el índice de refracción en el LiNbO₃ por efecto piezo-óptico son del mismo orden de magnitud que los conseguidos por modulación EO.

1.4.4 Propiedades no lineales

El LiNbO₃ también es utilizado en la generación de segundo armónico (SHG, del inglés *Second Harmonic Generation*) de una manera eficiente. La polarización del material puede escribirse como:

$$P_i = \varepsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right], \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (1.13)$$

Los términos $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$ y $\chi_{ijkl}^{(3)}$ representan los coeficientes lineal y no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Si

$$E_q = E_q^0 \cos \omega t, \quad q = j, k, l, \dots \quad (1.14)$$

siendo ω la frecuencia del campo eléctrico, entonces la polarización correspondiente a la frecuencia 2ω se escribe como

$$P_i^0(2\omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j^0 E_k^0 \quad (1.15)$$

Volviendo a usar la notación contraída descrita en el apartado 1.4.2, en este caso para los índices j y k , y siendo el *tensor de segundo orden* $d_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$, podemos escribir

$$P_i = \varepsilon_0 d_{il} E_l, \quad l=1,2\dots 6 \quad (1.16)$$

Por las condiciones de no centrosimetría del LiNbO_3 (para materiales centrosimétricos el tensor de segundo orden se hace nulo) y su pertenencia al grupo de simetría trigonal clase $3m$, la polarización P_i resulta

$$P_i = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Los valores de estos coeficientes no lineales de segundo orden en el LiNbO_3 vuelven a depender de la longitud de onda, la temperatura y la estequiometría. Cristales estequiométricos poseen coeficientes mayores que los congruentes [Xue1997]. En cuanto a los valores absolutos de dichos coeficientes, existe una gran dispersión en la literatura [Houé1995, Saleh1991, Yariv1984, Xue1997]. En la tabla 1.5 presentamos los más significativos.

| d_{31} | d_{22} | d_{33} | d_{15} |
|----------|----------|----------|----------|
| 4.7 | 2.5 | 32 | 4.7 |

Tabla 1.5. Valores de los coeficientes no lineales de segundo orden en el LiNbO_3 para $\lambda=1047$ nm.

Los d_{ij} disminuyen [Narayan1997, Howerton1991, Bortz1993] si el cristal es sometido a un intercambio protónico, aunque ciertos intercambios (guías en fase α ó κ_2) conservan casi íntegros estos coeficientes [Rams1997d, Korkishko2000]. Parece que el dopaje con Zn mantiene las propiedades no lineales del LiNbO_3 [Domenech2002].

Los elevados coeficientes no lineales del LiNbO_3 [SambasivaRao2003, Houé1995] lo hacen interesante en aplicaciones tales como la ya mencionada

generación de segundo armónico; la generación de nuevas frecuencias mediante la oscilación paramétrica óptica (OPO) en PPLN mediante quasi ajuste de fase, llegando a obtenerse eficiencias superiores al 7% en el rango de 3-5 μm [Myers1996]; y en otros procesos no lineales, como solitones ópticos en los que se produce un balance entre el efecto del ensanchamiento del pulso causado por la dispersión y el efecto de la no linealidad [Cabrera2000].

1.5 Otras propiedades

EFFECTO PIEZOELÉCTRICO Y PIEZOELÉCTRICO INVERSO

El efecto piezoeléctrico es utilizado frecuentemente en la fabricación de microposicionadores, dispositivos SAW o generadores de ultrasonidos [Lehtonen2004]. Las tensiones o vibraciones mecánicas producidas en un material *piezoeléctrico* se traducen en un cambio de la polarización del mismo. Unido inseparablemente a este efecto se encuentra el *piezoeléctrico inverso*, es decir, un campo eléctrico conlleva una deformación o tensión mecánica. Se puede demostrar que el efecto electroóptico, piezoeléctrico inverso y piezoóptico están íntimamente relacionados, pues si aplicamos un campo eléctrico a un material de este tipo provocamos una deformación que, por efecto piezoóptico, a su vez nos lleva a una variación en el índice de refracción. Luego hemos pasado de aplicar un campo eléctrico a obtener una variación en el índice de refracción, y éste es el fundamento del efecto electroóptico.

Podemos describir en notación tensorial –una vez más- el efecto piezoeléctrico, en el que el campo eléctrico inducido por una deformación s_{jk} viene dado por:

$$P_i = \sum_{jk} \rho_{ijk} s_{jk} \quad (1.18)$$

siendo ρ_{ijk} el *tensor piezoeléctrico*. En el caso del efecto piezoeléctrico inverso, la deformación o tensión provocada por un campo eléctrico E_i se puede expresar como:

$$s_{jk} = \sum_i \rho_{ijk} E_i \quad (1.19)$$

donde ρ_{ijk} vuelve a ser el mismo tensor piezoeléctrico, cuyas componentes independientes son las mismas que en el caso no lineal. Dichos coeficientes tienen valores algo dispersos en la literatura [Ballato2002, Weis1985], mostrándose los más significativos en la tabla 1.6.

| ρ_{31} | ρ_{22} | ρ_{33} | ρ_{15} |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| -0.91 | 20.9 | 8.1 | 70 |

Tabla 1.6. Coeficientes piezoeléctricos del LiNbO₃ en pm/V [Weis1985].

EFEECTO PIROELÉCTRICO

Un sólido piroeléctrico manifiesta un cambio en la polarización en función de la temperatura. Para el LiNbO₃, hablar entonces de *efecto piroeléctrico* o de *efecto termoóptico* (que es la variación del índice de refracción del material con la temperatura) resulta equivalente debido al efecto electroóptico que también posee. La relación entre el cambio en la polarización y el cambio en la temperatura sigue una relación lineal y puede escribirse como

$$p_3 = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad (1.20)$$

En el LiNbO₃, el efecto piroeléctrico se debe al movimiento de los iones de Li y Nb con relación a los planos de oxígenos. Como estos iones sólo tienen movilidad según el eje *c*, el tensor piroeléctrico únicamente posee la coordenada p_3 .

Este único coeficiente piroeléctrico disminuye a medida que el cristal se hace más estequiométrico [Bartholomäus1994]. En cuanto a su dependencia con la temperatura, existen distintos estudios en los que se defiende una dependencia lineal de p_3 con la temperatura [Bartholomäus1994], o bien otra dependencia un poco más compleja [Glass1976] que involucra términos cúbicos y exponenciales. Los valores del mismo varían en la literatura [Bartholomäus1994, Glass1976, Weis1985], pero podemos decir que para las composiciones congruente y estequiométrica a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ son, respectivamente, $-6.4 \times 10^{-5} \text{ CK}^{-1}\text{m}^{-2}$ y $-4.0 \times 10^{-5} \text{ CK}^{-1}\text{m}^{-2}$, con un error del 10 %.

1.6 Generalidades de las guías de onda ópticas

Las guías de onda se han convertido en un elemento imprescindible dentro de la óptica integrada por su reducido tamaño, las elevadas potencias luminosas que son capaces de soportar y por la gran variedad de dispositivos con cierta complejidad a que dan lugar (filtros interferenciales, interferómetros Mach-Zender integrados,

moduladores electroópticos y acustoópticos, etc.). De ahí el interés por el estudio profundo y la caracterización de dichas guías de onda, también en LiNbO₃.

Con este apartado se comienza una segunda parte dentro de este capítulo, en la que se realizará una descripción de las características fundamentales de las guías de onda en LiNbO₃. Empezaremos con una visión introductoria acerca de las guías de onda: tipos, ecuaciones, métodos de caracterización, fabricación, etc., para dejar paso específicamente a las guías de onda en LiNbO₃. Se pondrá especial énfasis en las fabricadas por intercambio protónico, debido a que han jugado un papel especial en esta tesis, tanto a nivel teórico como experimental.

Las guías de onda son estructuras tridimensionales capaces de confinar radiación (luz) en su interior, debido al fenómeno de reflexión total interna (RTI). Para que se produzca la RTI es necesario que la luz se transmita por un medio de índice de refracción mayor que el de su entorno. Debido a los fenómenos de interferencia –y que trataremos más detenidamente en apartados posteriores- que se dan en el interior de la guía, vamos a encontrarnos con determinados ángulos, y sólo esos, en los que existe propagación a través de la misma. A estos ángulos se los denomina *modos de propagación*. El número de modos de una guía dependerá de su tamaño o espesor (habitualmente unas pocas micras) y de la diferencia de su índice de refracción con el del entorno. Dependiendo del material del que se trate, es suficiente una diferencia de 10^{-3} en el índice de refracción para propagar al menos un modo.

El confinamiento de luz puede darse en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D ó 3D) del espacio. Las dos primeras sí son propiamente guías de onda:

- confinamiento de 1D: guías *planas*, que a su vez pueden ser simétricas, asimétricas o con gradiente de índice.
- confinamiento de 2D: guías acanaladas y fibras ópticas.
- confinamiento de 3D: cristales fotónicos, en los que la propagación de radiación a través de ellos está restringida a determinadas longitudes de onda.

En los últimos años se está investigando la viabilidad de *guías de onda en cristales fotónicos* [Cregan1999, Smyth2003]. Éstos, al no permitir a la luz viajar dentro de ellos, servirían de recubrimiento de la guía, pudiendo crear “codos” y curvas en este tipo de guías, realmente impensables en las habituales fibras ópticas.

Los resultados que aparecen en esta tesis sobre guías de onda han sido obtenidos en guías de onda planas, debido a su gran versatilidad y facilidad de manejo. Dichos resultados son extensibles a cualquier otro tipo de guía de onda, siempre que se trabaje en condiciones experimentales similares.

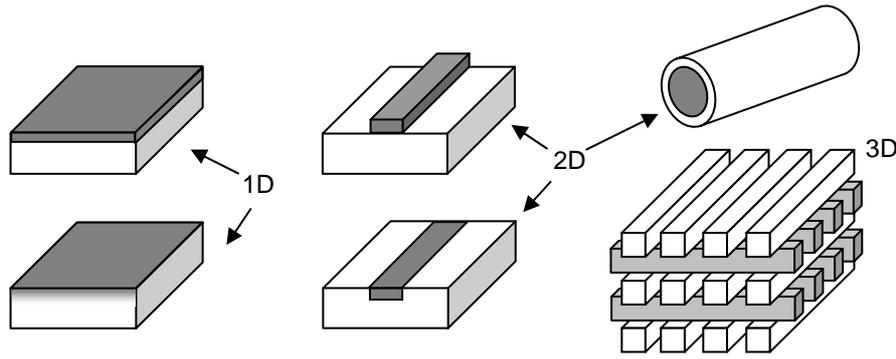


Fig. 1.7. Confinamiento de radiación en 1, 2 ó 3 dimensiones del espacio. En el caso de 1D aparecen representadas guías planas en escalón y con gradiente de índice; guías acanaladas o fibra óptica para el caso de 2D; y un cristal fotónico, que confina luz en su interior en las 3 dimensiones (3D) del espacio.

1.7 Modelo de rayos en una guía de onda plana

La propagación de la luz en el interior de la guía se explica habitualmente recurriendo al modelo de rayos, en primera aproximación, y al modelo electromagnético. Consideraremos ahora el modelo de rayos en una guía de onda plana en escalón (*slab*), pues es relativamente fácil de comprender y analizar.

El modelo de rayos para guías planas considera que la luz guiada se propaga trazando un recorrido en zig-zag dentro de la película de alto índice n_f debido a la reflexión total interna tanto en la cara superior (*recubrimiento*, de índice n_c) como en la inferior (*sustrato*, con índice n_s). Los ángulos críticos, los cuales definen el rango de ángulos para los que existe reflexión total interna en cada cara, vienen dados por la Ley de Snell $n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2$ ($n_1 > n_2$) y se hallan para el caso en el que $\theta_2 = 90^\circ$. Así, los valores de los ángulos críticos de sustrato y recubrimiento, respectivamente, resultan: $\theta_{s,c} = \arcsen(n_{s,c}/n_f)$. Habitualmente, $n_s > n_c$ (el recubrimiento suele ser el propio aire), por lo que $\theta_c < \theta_s$.

De esta manera llegamos a tres modos de transmisión distintos de la luz:

- *Modos de radiación:* $\theta < \theta_{s,c}$, en los que la luz no se encuentra confinada.
- *Modos de radiación al sustrato:* $\theta_c < \theta < \theta_s$, para los que la reflexión total interna sólo se produce en la interfase con el recubrimiento.
- *Modos guiados:* $\theta > \theta_{s,c}$. Ésta es la condición para que pueda propagarse la luz sin pérdidas por reflexión, aunque siempre existirán las debidas al esparcimiento (*scattering*), inhomogeneidades, absorción... No todos los ángulos que cumplen la condición anterior pueden propagarse. Es necesaria la interferencia constructiva de

la luz en el interior de la guía para que pueda existir propagación, algo que vamos a ver a continuación.

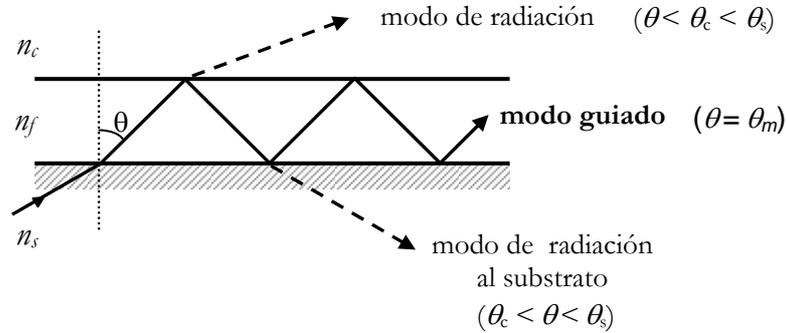


Fig. 1.8. Diversos modos de propagación de luz en una guía de onda, según el ángulo de propagación θ

1.7.1 Modos guiados

Supongamos que la luz se encuentra confinada en la dirección x , se propaga en forma de onda plana según la dirección z , y el *vector de onda* viene dado por $\vec{k} = \vec{k}_0 n_f$, donde $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. Si la luz forma un ángulo θ con respecto a la dirección x , entonces podemos definir la *constante de propagación* β como

$$\beta = k_0 n_f \sin\theta = k_0 N, \quad (1.21)$$

de donde podemos deducir un *índice de refracción efectivo*

$$N = n_f \sin\theta \quad (1.22)$$

El valor más pequeño que puede alcanzar el índice efectivo es precisamente $N_{min} = n_f \sin\theta_s = n_s$, siendo el máximo $N_{max} = n_f \sin(90^\circ) = n_f$. Por tanto, $n_s \leq N \leq n_f$.

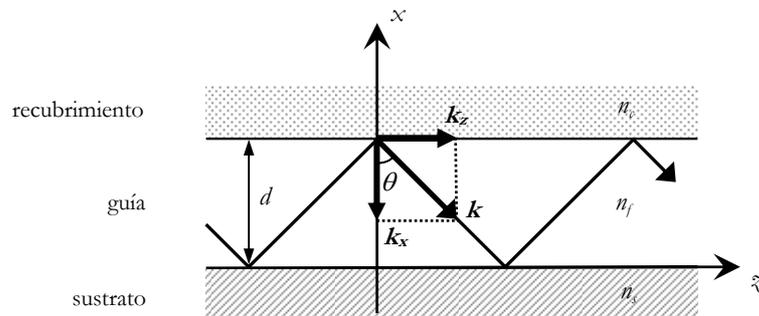


Fig. 1.9. Esquema de las distintas partes de una guía de ondas y de la propagación de la luz según el modelo de rayos.

Como se ha apuntado anteriormente, sólo unos pocos de todos los ángulos permitidos van a propagarse en el interior de la guía. Los modos guiados requieren *interferencia constructiva*, es decir, el cambio de fase transversal que experimenta la onda en un recorrido de ida y vuelta ha de ser múltiplo entero de 2π . También hemos de tener en cuenta el cambio de fase debido a las reflexiones “duras” en las fronteras dieléctricas [Marcuse1974]:

$$\tan \phi_{s,c}^{TE} = -\frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{s,c}^2}}{n_f \cos \theta} = -\sqrt{\frac{N^2 - n_{s,c}^2}{n_f^2 - N^2}} \quad (1.23)$$

$$\tan \phi_{s,c}^{TM} = \frac{n_f^2}{n_{s,c}^2} \tan \phi_{s,c}^{TE} \quad (1.24)$$

Los subíndices TE (transversal eléctrico) y TM (transversal magnético), respectivamente, reflejan el estado de polarización de la luz con respecto a la guía de onda, dependiendo de que el campo eléctrico de la luz sea perpendicular al plano de incidencia (que contiene al eje x y al vector de onda \vec{k}) o esté contenido en él.

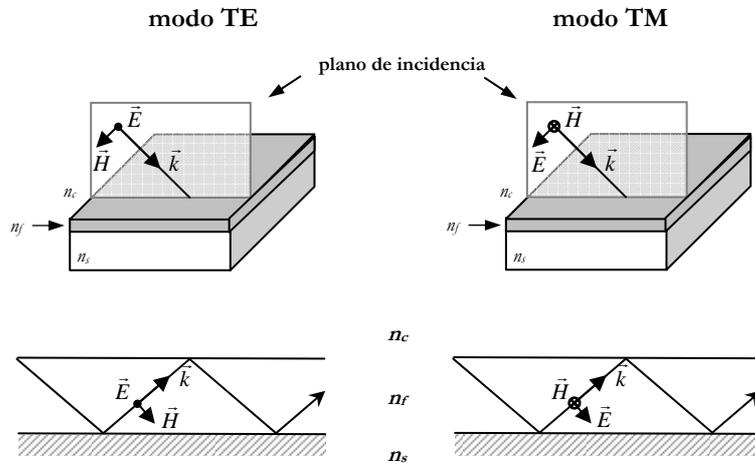


Fig.1.10. Modos TE: el vector campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia, mientras que el campo magnético está contenido en él. Sucede lo contrario para el caso de los modos TM.

Teniendo en cuenta todos los desfases en un recorrido de ida y vuelta, y que el cambio de fase total ha de ser múltiplo entero de 2π , llegamos a la siguiente expresión, conocida como *condición de resonancia modal*:

$$2k_0 n_r \cos \theta + 2\phi_s(\theta) + 2\phi_c(\theta) = 2\pi m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (1.25)$$

En la expresión anterior, d representa la profundidad de la guía. Al tratarse de una ecuación que involucra funciones trascendentes, las soluciones se encuentran gráfica o numéricamente a través de un ordenador. Podemos encontrar varias soluciones para los distintos $m = 0, 1, 2, \dots$, que son precisamente los diferentes *modos de propagación*. Al modo $m=0$ se le denomina habitualmente *fundamental*, a $m=1$ *primer excitado*, a $m=2$ *segundo excitado*, y así sucesivamente. La condición de resonancia modal no siempre tiene soluciones, que dependerán tanto de los parámetros geométricos, d , como de los ópticos, n_f , n_s y n_c . Si $d \gg \lambda_0$, se tratará de una guía con muchos modos, mientras que si $d \sim \lambda_0$, puede que no exista ningún modo guiado.

1.7.2 Guías con gradiente de índice

Muchos de los procesos de fabricación de guías de onda dan lugar a perfiles suaves en el índice de refracción. Merece la pena hacer hincapié en este tipo de guías con gradiente de índice, pues las fabricadas por intercambio protónico se incluyen dentro de este tipo.

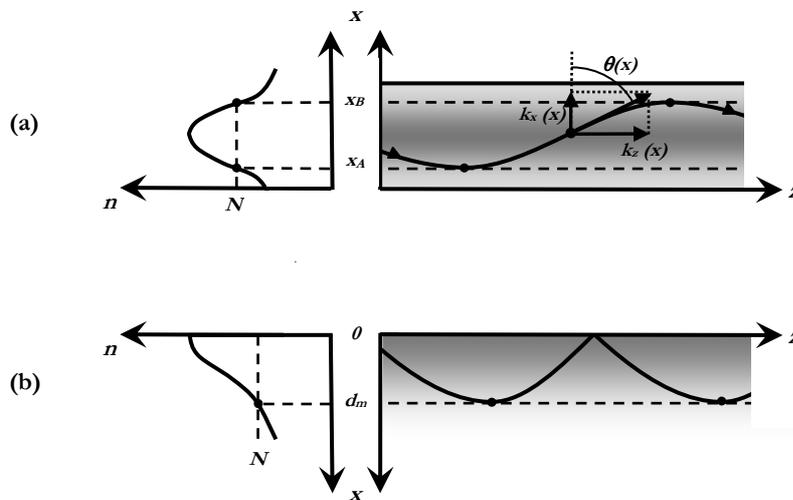


Fig. 1.11. Índice de refracción frente a profundidad de la guía para una guía simétrica (a) y otra de perfil asimétrico (b). Se ilustra también la trayectoria recorrida por la luz en ambos casos.

En la figura 1.11 (a) se ilustra la trayectoria seguida por un haz de luz en una guía con gradiente de índice. La luz se va curvando a medida que gradualmente va a zonas con menor índice de refracción, hasta que se vuelve rasante y regresa a zonas de índice de refracción más elevado. A estos puntos en los que el haz se hace rasante, x_a y x_b , se les denomina *puntos de retorno*, y son los equivalentes a los de reflexión total

interna en el caso de guía homogénea. En ellos la componente transversal del vector de onda se vuelve nula, $k_x(x_a) = k_x(x_b) = 0$, o bien $n(x_a) = n(x_b) = N$, condiciones equivalentes ya que en este tipo de guías el índice de refracción efectivo se escribe $N = n(x)\sin\theta(x)$, y $\theta(x_a) = \theta(x_b) = 90^\circ$.

Al igual que para el caso de las guías homogéneas, la condición de resonancia modal se obtiene suponiendo que el cambio de fase total en un viaje de ida y vuelta (en nuestro caso, dos veces desde x_a a x_b) es un múltiplo entero de 2π . Para el cálculo del cambio de fase hay que realizar la integral en el índice de refracción según la dirección x :

$$2[\phi]_{x_a}^{x_b} = 2k_0 \int_{x_a}^{x_b} n(x) \cos \theta(x) dx = 2k_0 \int_{x_a}^{x_b} \sqrt{n^2(x) - N^2} dx \quad (1.26)$$

Además hay que tener en cuenta el desfase provocado en cada punto de retorno, que es $-\pi/2$, como se podría demostrar [Cabrera2000]. En el caso habitual (como es el nuestro) de una guía con gradiente de índice pero de perfil asimétrico en el que el recubrimiento es el aire -ver figura 1.11 (b)- y en el que el valor máximo del índice de refracción n_{\max} de la guía está en la frontera guía - recubrimiento, el cambio de fase en dicha frontera sigue las ecuaciones (1.23) y (1.24), por lo que la condición de resonancia modal resulta

$$\int_{x_a}^{x_b} \sqrt{n^2(x) - N_m^2} dx = \frac{\lambda_0}{2} \left[m + \frac{1}{4} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_{\max}^2 - N_m^2}} \right) \right], \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (1.27)$$

1.8 Teoría electromagnética

El modelo de rayos visto anteriormente es insuficiente si se busca una descripción rigurosa del comportamiento de la radiación confinada en la guía de onda, la distribución de su campo eléctrico (y, en consecuencia, de la potencia luminosa) y de otros aspectos como ondas evanescentes, acoplamiento entre modos, etc. Por eso es habitual estudiar la radiación confinada en una guía de onda también desde el punto de vista electromagnético, lo que se va a realizar a continuación.

Procediendo del mismo modo que en el modelo de rayos, considerar una guía plana es un ejemplo sencillo e intuitivo, pero que a su vez refleja los aspectos físicos fundamentales. Nuestro objetivo es llegar a la ecuación de ondas para una guía plana, y

hemos de partir primeramente de las ecuaciones de Maxwell. Suponiendo que nos encontramos en un medio no magnético, dieléctrico, isótropo y lineal, las ecuaciones de Maxwell se escriben de la siguiente manera:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.28a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon_0 n^2(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.28b)$$

donde ε_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío, μ_0 la permeabilidad magnética también del vacío y $n(\vec{r})$ el índice de refracción dependiente de la posición. Combinando las ecuaciones anteriores [Lifante2003b], llegamos a la *ecuación de ondas para medios inhomogéneos*:

$$\nabla^2 \vec{E} + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{n^2} \vec{\nabla} n^2 \vec{E} \right) - \varepsilon_0 \mu_0 n^2 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.29)$$

En el caso de las guías planas, suponiendo –como en apartados anteriores– que la propagación se realiza según el eje z , la dirección de confinamiento de la luz viene determinada por el eje x y el campo eléctrico de la radiación es perpendicular al plano de incidencia –modo TE, y por tanto, con una única componente E_y –, entonces la ecuación anterior puede reducirse a

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + [k_0 n^2(x) - \beta^2] E_y = 0, \quad (1.30)$$

siendo ésta la *ecuación de ondas para guías de onda planas*.

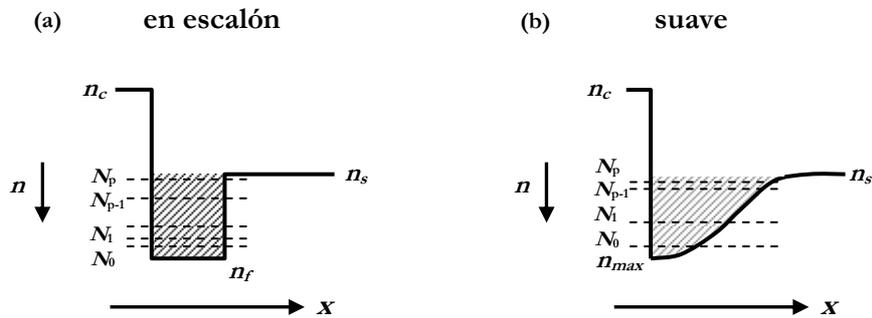


Fig. 1.12. Representación del perfil de índice de refracción y de los índices efectivos, de modo análogo a los pozos de potencial y niveles energéticos permitidos en mecánica cuántica, para guías con perfil de índice en escalón (a) y con perfil suave (b).

La expresión anterior (1.30) tiene una gran similitud con la conocida ecuación de Schrödinger en mecánica cuántica (ver, por ejemplo, [Cohen1977]). Observando una y otra, las equivalencias son evidentes. Podemos comparar la guía de onda a un pozo de potencial, cuyas barreras vienen definidas por los distintos índices de refracción, en el que sólo determinados niveles energéticos están permitidos: los diversos modos de propagación, caracterizados por el índice efectivo N_m (ver figura 1.12).

La solución general de la ecuación de ondas para guías planas es

$$E_y(x) = E_1 e^{ipx} + E_2 e^{-ipx}, \quad (1.31)$$

donde $p = k_0(n^2(x) - \beta^2)^{1/2}$. Al igual que ocurría en el caso cuántico, la solución es oscilatoria dentro del “pozo” de índice y ha de ser una exponencial decreciente a ambos lados del mismo. Teniendo en cuenta los distintos índices de refracción, el campo eléctrico para el recubrimiento, la guía y el sustrato resulta

$$E_y \begin{cases} A \exp(-\gamma_s x) & x \geq 0 \\ B \exp(i\kappa_f x) + C \exp(-i\kappa_f x) & -d \leq x \leq 0 \\ D \exp(\gamma_c x) & x \leq -d \end{cases} \quad (1.32)$$

donde los coeficientes de las exponenciales anteriores toman los siguientes valores:

$$\gamma_s^2 = \beta^2 - k_0^2 n_s^2, \quad \kappa_f^2 = k_0^2 n_f^2 - \beta^2, \quad \gamma_c^2 = \beta^2 - k_0^2 n_c^2 \quad (1.33)$$

Para que el campo eléctrico E_y tenga consistencia debe ser continuo y derivable en las fronteras de índice, esto es, en $x = 0$ y $x = -d$. El resultado de estos cálculos da precisamente la ya conocida condición de resonancia modal (1.25), predicha por el modelo de rayos, que se puede reescribir en función de los coeficientes anteriores en los siguientes términos:

$$\tan(\kappa_f d) = \frac{\frac{\gamma_s}{\kappa_f} + \frac{\gamma_c}{\kappa_f}}{1 - \left(\frac{\gamma_s}{\kappa_f}\right)\left(\frac{\gamma_c}{\kappa_f}\right)} = \tan \left[\arctan \left(\frac{\gamma_s}{\kappa_f} \right) + \arctan \left(\frac{\gamma_c}{\kappa_f} \right) \right] \quad (1.34)$$

Su solución es trascendente y los diferentes modos se obtienen considerando que

$$\tan(\kappa_f d) = \tan(\kappa_f d + m\pi), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (1.35)$$

Hasta ahora suponíamos conocido el perfil de índice. Podemos también plantearlo desde otro punto de vista si conocemos los índices efectivos de la guía y queremos saber su profundidad. Este procedimiento puede ser útil para caracterizar guías de onda, también aquéllas que presentan un perfil suave [Pogossian1992]. Basta

conocer el orden del modo y el índice efectivo para inmediatamente obtener en la expresión (1.35) el espesor de la guía para ese modo.

Todo el desarrollo anterior se ha realizado suponiendo modos TE. Para el caso de los *modos TM*, el cálculo es idéntico, partiendo de que la ecuación de ondas para guías planares contiene el campo magnético H_y , en vez del campo eléctrico E_y y de que la condición de continuidad de la primera derivada en las fronteras de índice es

$$\frac{1}{n^2} \frac{\partial H_y}{\partial x} = cte \quad (1.36)$$

Así llegamos a la misma condición de resonancia modal, con la particularidad de que han de aparecer los factores $(n_f/n_s)^2$ y $(n_f/n_c)^2$ multiplicando a (γ_s/κ_f) y (γ_c/κ_f) , respectivamente.

En cuanto a las guías acanaladas, al poseer otra dirección adicional de confinamiento, los modos que poseen han de estar referidos a las dos dimensiones confinadas, pudiendo expresarse como modos TE_{*mn*} o modos TM_{*mn*}, siendo *m* y *n* el orden del modo para cada dimensión. Esta nomenclatura se aplica también a las fibras ópticas, con la diferencia de que la ecuación de ondas para éstas posee otra expresión distinta a (1.33) debido a su simetría cilíndrica, dando lugar a otro tipo de distribución de campo eléctrico y magnético en el interior de las fibras [Snyder1983].

1.9 Técnicas de fabricación de guías de onda de LiNbO₃

Consideraremos ahora las principales técnicas de fabricación de guías de onda en LiNbO₃, que en muchos casos también se aplican en otros materiales. Más información esquemática y detallada puede encontrarse en las referencias [Armenise1988, Kip1998b, Yin1999]. Para el caso del LiNbO₃, estas técnicas suelen clasificarse en cuatro, que pasamos a describir brevemente. Las técnicas de fabricación y caracterización de guías por intercambio protónico pueden encontrarse en el capítulo 3 de este trabajo.

GUÍAS POR DIFUSIÓN SALIENTE DE LI

A temperaturas superiores a 900 °C, el Li puede desprenderse del material en forma de Li₂O, dando lugar a un ligero aumento en el índice de refracción extraordinario y una disminución en el ordinario, generándose de esta manera una guía de onda. Kaminow y col. [Kaminow1973] fueron los primeros en observar este efecto,

perjudicial para la fabricación de guías de onda que requieran tratamientos de difusión con temperaturas elevadas [Noda1980]. Dicho mecanismo puede reducirse con una atmósfera adecuada, como por ejemplo una atmósfera de O₂ o de Ar humedecida [Jackel1981].

GUÍAS POR DIFUSIÓN DE METALES

Actualmente, las guías por difusión de Ti son las más utilizadas tanto a nivel de investigación como de aplicaciones y dispositivos comerciales [Das2001]. Para fabricar estas guías [Kip1993, Fujiwara1989, Nisius1985], se deposita una fina capa de Ti de decenas de nm sobre la superficie, que se difunde a 1000-1100 °C durante varias horas en una atmósfera húmeda, habitualmente de O₂. La difusión gradual del Ti da lugar a un perfil de índice gaussiano (ver fig. 1.13b), tanto para el índice ordinario como el extraordinario, con bajas pérdidas de propagación (en algunos casos, inferiores a 0.3 dB/cm [Glass1980]). Un serio inconveniente de estas guías es la reducida intensidad luminosa que soportan [Glass1980], debido al bajo umbral de daño óptico que poseen [Glavas1989]. Por otra parte, el dopaje conjunto de Ti y Fe mejora el rendimiento de estas guías para aplicaciones fotorrefractivas [Hukriede1998].

La difusión de Zn, como ya vimos en el apartado 1.3.1, da lugar a configuraciones guiadas que, además, inhiben el efecto fotorrefractivo [Volk1996], incrementando así el umbral de daño óptico (que puede llegar a ser 200 veces más grande que el de las guías de Ti) [Nevado2001]. Con vapor de Zn metálico [Nevado2001b] o de ZnS [Senthil2005] se producen guías de onda efectivas tanto en el índice ordinario como en el extraordinario. En el grupo de Comunicaciones Ópticas de nuestro departamento de Física de Materiales de la UAM se está actualmente trabajando en estas guías de Zn en LiNbO₃, dopadas con tierras raras, con el fin de optimizar el rendimiento láser y de segundo armónico de las mismas [Cantelar2003].

GUÍAS POR IMPLANTACIÓN IÓNICA

El método de implantación iónica es utilizado para la obtención de guías de onda en diversos materiales [Chandler1992], entre los que se encuentra también el LiNbO₃. Dosis de iones ligeros entre 10¹⁶ iones/cm² y 10¹⁷ iones/cm² como el H⁺ o He⁺, con energías ~MeV, entran en las primeras micras (ver fig. 1.13a) del material, causando poco o ningún daño estructural. Posteriormente, los iones provocan choques elásticos con los núcleos atómicos del LiNbO₃, dando lugar a una amorfización total o parcial de la red. Este daño causa una reducción de la densidad, con la consiguiente disminución del índice de refracción, generándose así la guía de onda entre la superficie y esta zona

del sustrato. A mayor dosis recibida, los cambios en el índice ordinario son mayores también. En cambio, para dosis pequeñas, el índice extraordinario puede llegar a subir en vez de bajar [Rams2000b]. Estas guías suelen ser inestables en el tiempo, poseen pérdidas de propagación relativamente elevadas y su coste de producción es alto, por lo que no son demasiado utilizadas.

En aplicaciones fotorrefractivas, se ha llegado a combinar esta técnica de fabricación de guías con el dopaje con Cu para mejorar su sensibilidad fotorrefractiva [Kostritskii1999].

Hasta hace varios años, sólo se utilizaba implantación iónica de iones ligeros. En los últimos cuatro o cinco años los iones pesados se han hecho un hueco en la fabricación de guías por implantación. El daño estructural generado se debe a la interacción electrónica de los iones pesados con la red [Bentini2004], en vez de por choques elásticos entre núcleos. Además, las dosis necesarias para producir amorfización no son tan altas como en el caso de las colisiones nucleares [Olivares2005]. Iones de N, O, F, Si ó Ni [Agulló2005, Lu2004, Wang2005] son típicamente empleados para este tipo de implantaciones. En el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), situado en el campus de Cantoblanco de la UAM, está actualmente abierta una línea de investigación que busca las condiciones óptimas de fabricación de estas guías de onda.

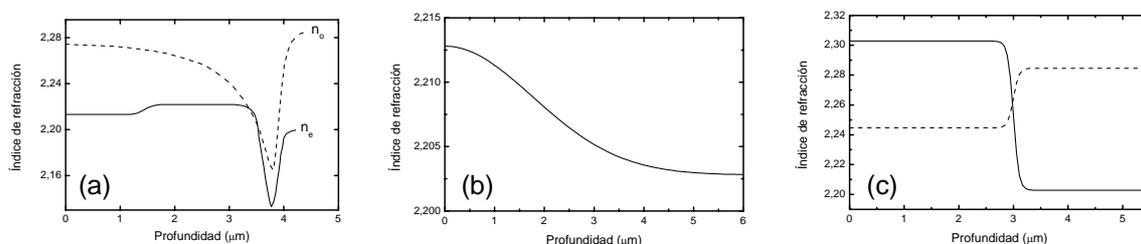


Fig 1.13. Perfiles de índice de refracción extraordinario para $\lambda = 633$ nm en guías fabricadas mediante diferentes procesos: implantación iónica (a), difusión de Ti (b) e intercambio protónico (c).

1.10 Guías por intercambio protónico

Inicialmente presentaron inconvenientes debido a problemas de reproducibilidad y estabilidad [Jackel1984]. Sin embargo, como se comenta a continuación, las

investigaciones recientes (en particular, también en esta tesis) han ido mejorando las prestaciones de estas guías.

El intercambio de una especie iónica con el Li^+ es conocido desde hace más de 30 años. Iones de Ag^+ [Shah1975], Tl^+ [Jackel1980], Cu^{2+} [Caccavale2000] y por supuesto H^+ , pueden entrar en el LiNbO_3 sustituyendo a un ión Li^+ . En la zona intercambiada se produce un incremento en el índice extraordinario de refracción y una bajada en el ordinario. La idea de intercambiar iones H^+ vino debido a la inhibición del daño óptico que estos iones provocaban [Smith1968] (los protones aumentan la conductividad de oscuridad [Müller2003]), surgiendo en 1982 [Jackel1982] las guías por intercambio protónico –*proton exchanged* (PE), en inglés-.

La relativamente baja temperatura de fabricación (entre 200 y 400 °C) y el gran salto de índice que son capaces de proporcionar –típicamente $\Delta n_e = 0.12$ y $\Delta n_o = -0.05$ para $\lambda = 633$ nm [Jackel1983]- son los principales alicientes de estas guías. Por otro lado, las desventajas de estas guías, la poca reproducibilidad en los procesos de fabricación y baja estabilidad con el tiempo [Jackel1984], han exigido un largo proceso de optimización, que se detalla en las secciones que vienen a continuación. Prueba de ello son el buen número de aplicaciones de las guías por intercambio protónico, como modulares EO, sensores, dispositivos para doblado de frecuencia, láseres en guía, etc. [Jackel1991, Langrock2005, Grobnc2005]

1.10.1 Proceso de fabricación y fases cristalinas

En el apartado 1.3.2. se trataron los métodos generales de incorporación de H^+ en el LiNbO_3 . Nos centraremos en los que hacen referencia a la inmersión en ácidos calientes, pues es la manera habitual de obtener guías PE.

El sustrato de LiNbO_3 se sumerge en un ácido que puede ser glutárico [Liao2004], esteárico [Maciak1990], pirofosfórico [Yamamoto1991], adípico [Pun1992], sulfúrico [Cargo1990], benzoico..., e incluso, agua [Rams2005]. De todos los ácidos anteriores, el más común es el *benzoico* que, además, suele mezclarse con algún porcentaje (% molar) de *benzoato de litio* para disminuir la difusión de protones, y generar así perfiles más suaves e incrementos menores en el índice de refracción. Otro método de fabricación de guías es el de fase vapor [Rams1997b, Rams1998], siendo el vapor caliente de ácido que rodea la muestra el que provoca el intercambio.

Si se quiere fabricar guías en el índice de refracción ordinario, puede recurrirse al llamado *intercambio protónico inverso* (RPE, del inglés *Reverse Proton Exchange*). Consiste en un doble tratamiento; el primero, un intercambio protónico normal, en el que los iones de Li^+ salen y los H^+ entran, de manera que el índice extraordinario sube y

el ordinario baja. En el segundo tratamiento, los iones de Li⁺ entran de nuevo en el LiNbO₃ expulsando a los H⁺. Para este segundo paso se recurre habitualmente al LiNO₃ [Ganshin1988] o a una mezcla (1:1:1) molar de (Li:Na:K)NO₃ [Olivares1993, Korkishko1995], teniendo este proceso una duración de unas 40-50 h a 300-320 °C.

El proceso incorporación del H⁺ y de extracción de Li⁺ trae como consecuencia un cambio en las propiedades ópticas y estructurales del LiNbO₃, que dependen en gran medida de la fracción x intercambiada H _{x} Li _{$1-x$} NbO₃. En 1996, Korkishko y col. [Korkishko1996] identificaron 7 fases cristalinas diferentes: α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 . La diferencia entre ellas estriba fundamentalmente en la mayor o menor fracción H-Li intercambiada así como en las diferentes tensiones generadas en la red. En consecuencia, en los distintos perfiles de índice –si son abruptos o suaves, y su incremento Δn con respecto al sustrato-, y en si conservan o no las propiedades originarias del LiNbO₃ (electroópticas, no lineales, etc). Así por ejemplo, el perfil de índice de las guías α es pequeño (≤ 0.01) y suave, mientras que en las guías β es grande (hasta 0.14) y abrupto -como puede verse en la fig. 1.13c-. La celda unidad es muy similar a la estructura sin intercambiar en el caso de las guías α , cambiando más en el caso de las β [Ito1992]. Por eso las guías α y κ_2 [Rams1997b], al mantener prácticamente los mismos parámetros estructurales del LiNbO₃, conservan también los coeficientes electroópticos y no lineales del volumen. Las guías β pierden casi todos estos coeficientes.

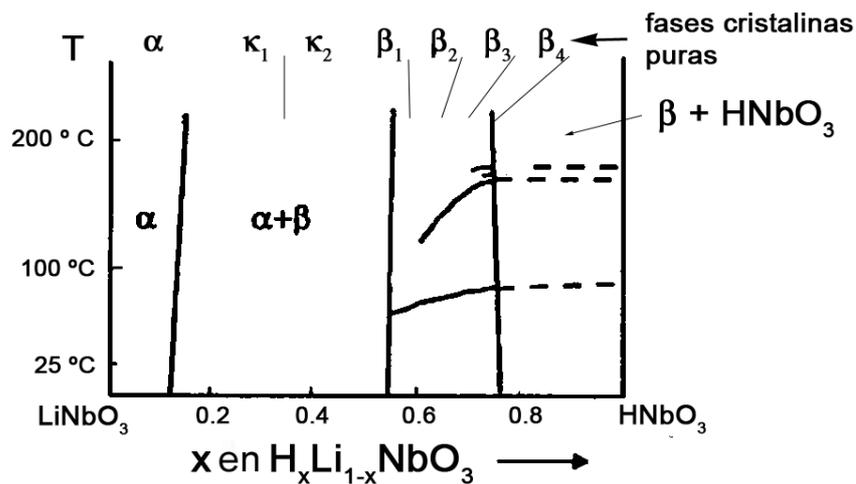


Fig. 1.14. Fracción de Li intercambiada según la fase cristalina. x indica el grado de intercambio H-Li.

Algunas fases (α , β_1 , κ_2) pueden obtenerse mediante intercambio protónico directo en un ácido mezclado con un determinado tanto por ciento de la sal correspondiente. Los parámetros de fabricación (% sal de Li, tiempo y temperatura de intercambio) son críticos en la obtención de una fase u otra, pues el coeficiente de difusión o el salto de índice varían enormemente con dichos parámetros. En otros casos es necesario un posterior *annealing* de varias horas a 300-400 °C [Loni1992, Bortz1991]. Mediante estos tratamientos térmicos pueden producirse guías α partiendo de otras fases, como la β_1 ; son las denominadas *guías APE (Annealed Proton Exchanged)*. En algunos casos, los tratamientos reducen las pérdidas de propagación en la guía [Ganshin1991], pudiendo reducirse de 0.35 dB/cm a 0.15 dB/cm.

1.10.2 Propiedades de estas guías

La *difusión de los H^+* en el material sigue una ley Arrhenius dependiente de la temperatura $D(T) = D_0 e^{-\varepsilon/kT}$, en la que la profundidad h alcanzada por los iones toma la expresión [Tsou2002, Jackel1982] $h^{1/2} = 4Dt$, donde t es el tiempo de intercambio. Tanto en la difusión como en el salto de índice obtenido juega un papel fundamental la concentración de la sal de Li mezclada con el ácido. Por ejemplo, la diferencia de un 1% en la concentración de benzoato de Li en el ácido benzoico puede variar hasta en un orden de magnitud la constante de difusión de los protones en $LiNbO_3$ [Jackel1991].

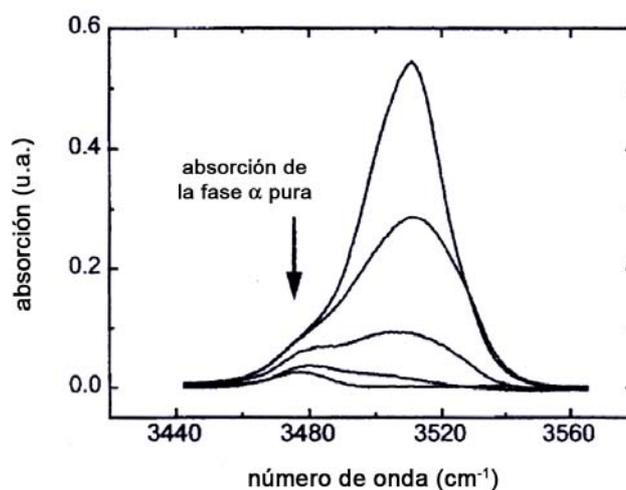


Fig. 1.15. Espectro de la banda de absorción OH. En intercambios pequeños (por ejemplo, los que dan lugar a la fase α), la banda se sitúa alrededor de 3480 cm^{-1} , para situarse después en 3510 cm^{-1} a medida que el intercambio es mayor.

El *enlace OH* que caracteriza la presencia de protones en el LiNbO₃ posee una banda de absorción en el infrarrojo, concretamente a 3480 cm⁻¹ (2.87 μm) [Cabrera1996]. A medida que el proceso de intercambio va siendo más agresivo y se van incorporando más protones a la red –con el consiguiente cambio en la estructura–, dicha banda se desplaza a la frecuencia de 3510 cm⁻¹ [Savatinova1990, Rams1997b], como podemos observar en la figura 1.21. Una primera idea del grado de intercambio puede hacerse comprobando el desplazamiento o no de esta banda de absorción.

El cambio en el *índice de refracción* extraordinario, Δn_e , además de estar en función de la longitud de onda utilizada [Ramponi2001], depende de una forma no lineal de la fracción de Li intercambiada [Howerton1991, Korkishko1997], a pesar de que otros autores encuentran una dependencia lineal [Kapoor1993]. También un aumento en el índice extraordinario supone una disminución en el ordinario, dándose una relación entre ambos que depende de la fase que se trate [Korkishko1996, Olivares1992]. La causa de la variación de índice es consecuencia en último término, como se puede intuir, de la pérdida de Li⁺ y no de la incorporación de H⁺. La distorsión en la estructura del material inducida por el proceso de intercambio genera el cambio en los índices de refracción [Hsu1992].

En cuanto a las *propiedades no lineales*, especialmente lo que se refiere al coeficiente de generación de segundo armónico d_{33} , las guías α y κ_2 mantienen casi el 100% y el 60-70%, respectivamente, de los valores del sustrato [Rams1999b], mientras que las β apenas alcanzan el 15% [Korkishko2000]. En cuanto a las RPE, sólo se alcanza el 5% del d_{33} del sustrato para las corte x , mientras que en corte z se llega a valores entre el 50 y el 100% [Rams1997c]. Existen aplicaciones de SHG en guías PE con dominios periódicamente polarizados (PPLN) [Langrock2005]. Actualmente en nuestro laboratorio también se está buscando una generación eficiente de segundo armónico en PE-PPLN.

Las *propiedades electroópticas* del LiNbO₃ se van perdiendo conforme el intercambio es mayor [Méndez2001, Paliza2002], precisamente por la deformación de la red cristalina [Minakata1986]. Así, por ejemplo, el coeficiente r_{33} de las guías α es un 60-70 % con respecto al del volumen, perdiéndose en su casi totalidad para el caso de las guías β [Méndez2001]. Las RPE recuperan estos coeficientes, alcanzando el r_{13} hasta el 75-80 % de su valor en volumen [Paliza2002].

El *efecto fotorrefractivo* en estas guías será tratado específicamente en el capítulo siguiente de la tesis.

Capítulo 2

Efecto fotorrefractivo en LiNbO_3

El efecto fotorrefractivo (EFR), y concretamente su optimización en guías por intercambio protónico (PE), es el tema central de esta tesis. Por tanto, merece la pena dedicarle un capítulo introductorio. El capítulo comenzará con un breve apartado 2.1 dedicado al efecto fotovoltaico de volumen, esencial en los fenómenos fotorrefractivos en LiNbO_3 por su importante contribución al transporte de carga. Nótese que una parte de esta tesis, concretamente el capítulo 5, está dedicada a investigar el efecto fotovoltaico en el interior de las guías ópticas. Se verá después, en el apartado 2.2, una descripción general del efecto fotorrefractivo, donde se presentará el modelo teórico más extendido para tratar el EFR, incluyendo aquellas expresiones analíticas que van a ser útiles a lo largo de este trabajo. También serán comentados, brevemente, los antecedentes existentes en la literatura sobre el segundo centro y su relación con el fotorrefractivo y la intensidad luminosa, aspecto de gran importancia en este trabajo, como se verá en el capítulo 6. Además, se estudiará el daño óptico fotorrefractivo como contrapunto indeseable del EFR, así como los distintos factores que contribuyen a aumentarlo o disminuirlo. También se abordará el fijado térmico como técnica para procurar una mayor duración del EFR en el material. Finalmente, el apartado 2.3 se centrará en las peculiaridades del EFR en guías de onda de LiNbO_3 , haciendo especial hincapié en las fabricadas por intercambio protónico. Este último punto es especialmente importante por su relación directa con uno de los objetivos principales de

la tesis: la optimización del efecto fotorrefractivo en guías de LiNbO₃ fabricadas por intercambio protónico.

2.1 Efecto fotovoltaico de volumen

El efecto fotovoltaico de volumen es el fenómeno por el que se produce en algunos ferroeléctricos, especialmente en el LiNbO₃, un movimiento neto de carga bajo iluminación en la dirección del eje polar, sin aplicación de campo eléctrico externo. Al conjunto de cargas en movimiento debido a este fenómeno se denomina corriente fotovoltaica (j). En LiNbO₃, la corriente fotovoltaica fue observada por primera vez en 1969 [Chen1969] y modelizada cinco años después por Glass y colaboradores [Glass1974], considerando al mismo tiempo la relevancia que dicha corriente (fotocorriente) tenía en las propiedades fotorrefractivas del niobato de litio. Las fotocorrientes determinaban la sensibilidad fotorrefractiva, el cambio en el índice de refracción y, por tanto, la capacidad de almacenamiento holográfico [Glass1974, Krätzig1976].

Las impurezas del LiNbO₃ –situadas habitualmente en posiciones de Li– son las que, en su estado de donantes o aceptoras, suministran o atrapan electrones de la banda de conducción. Por su posición en la red, encuentran una asimetría local, pues las distancias Nb-impureza son diferentes en las direcciones $\pm c$ del cristal. Por este motivo, el electrón tiene una fotoexcitación direccional que genera la corriente fotovoltaica. La impureza más eficiente es la de Fe^{2+/3+} [Krätzig1977], aunque también las de Cu, Mn, Ni, Cr y Co dan fotocorrientes relevantes [Krätzig1976].

Es bien conocido [Glass1974] que la corriente fotovoltaica se puede expresar como

$$j = \kappa \alpha I_w \quad (2.1)$$

donde κ es la llamada constante de Glass, α el coeficiente de absorción óptica e I_w la potencia luminosa por unidad de área, que habitualmente se encuentra por debajo de 1 W/cm². M. Carrascosa *et al.*, teniendo en cuenta que $\alpha = s_{ph}N$, donde N es la concentración de donadores de la impureza activa, escriben

$$j = eL_{pv} s_{ph} NI \quad (2.2)$$

donde I es el número de fotones por unidad de tiempo y área, y L_{pv} la longitud fotovoltaica efectiva, cuyo valor oscila en la literatura entre las décimas y los cientos de amstrong [Glass1974, Krätzig1977, Jösch1978, Paliza2003].

En la corriente fotovoltaica influyen varios factores. Ya hemos citado su dependencia con el tipo de impureza. La fotocorriente aumenta en la medida en que lo hace el grado de reducción, ya que se incrementa la concentración de donadores (expresión 2.2). En cuanto a la potencia luminosa utilizada, se han observado dependencias cuadráticas con la intensidad en cristales de LiNbO_3 [Simon1997] y recientemente también en configuración guiada en nuestro laboratorio [Paliza2003]. Estos resultados no pueden ser descritos con la expresión (2.2), correspondiente al modelo de un solo centro, y se ha sugerido que están asociados a un segundo centro fotovoltaico [Kim1978, Simon1997, Paliza2003]. Este aspecto concreto será tratado con mucho detenimiento y desde una perspectiva nueva en el capítulo 5 de la tesis.

Estrictamente, la relación entre corriente fotovoltaica y el campo óptico es tensorial, por lo que cada componente i de la fotocorriente puede escribirse

$$j_{ph,i} = \alpha \sum_{j,k} \kappa_{ijk} E_j E_k^* \quad (2.3)$$

siendo κ_{ijk} el *tensor fotovoltaico*. Al igual que en el caso del tensor de segundo orden d_{ijk} (cfr. apartado 1.4.4), los índices j y k conmutan, y debido a la simetría del LiNbO_3 el tensor κ_{ijk} posee los mismos elementos independientes y en la misma posición que los d_{ijk} , siendo

| | | |
|---------------|---------------|---------------|
| κ_{31} | κ_{22} | κ_{33} |
| 6.0 | 0.6 | 6.8 |

Tabla 2.1. Coeficientes fotovoltaicos para el $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ($\times 10^{-9}$ cm/V) para $\lambda = 633$ nm [Weis1985].

2.2 El efecto fotorrefractivo

Desde el descubrimiento del efecto fotorrefractivo (EFR) en 1966 [Ashkin1966], la investigación de este fenómeno ha sido muy activa tanto en los aspectos básicos como aplicados, y continúa en la actualidad. Memorias holográficas con gran capacidad de almacenamiento [Buse1993], conmutación, modulación, deflexión, filtrado y

multiplexado de la luz, la fabricación de dispositivos tales como espejos de fase conjugada, filtros de novedad y resaltadores de los perfiles de imágenes, absorbentes saturables en láseres pulsados, acopladores de dos o más haces de luz láser... son algunas de las aplicaciones más habituales que utilizan cristales fotorrefractivos para su funcionamiento óptimo.

El efecto fotorrefractivo es un proceso reversible [vonderLinde1975], que necesita en general poca intensidad luminosa para producirse y cuyo tiempo de respuesta puede adaptarse a las necesidades que se busquen, debido a la gran variedad de materiales fotorrefractivos existentes. Dadas las características del efecto fotorrefractivo, algunas empresas han fijado su atención en este tipo de materiales con fines empresariales, como Optolink (www.optolink.com) o InPhase Technologies (www.inphase-technologies.com).

En las secciones siguientes se hará una descripción general del EFR, pasaremos después al modelo más extendido para describirlo y se terminará con una breve reseña de daño óptico y fijado térmico, aspectos que se han investigado a lo largo de este trabajo.

2.2.1 Descripción general

El efecto fotorrefractivo fue descubierto por Ashkin y colaboradores [Ashkin1966] unos años después de la invención del láser en 1960 [Maiman1960], mientras investigaban la generación de segundo armónico (SHG) en LiNbO_3 . Lo denominaron inicialmente daño óptico, debido al cambio en el índice de refracción del material inducido por la propia luz, que destruía el ajuste de fase buscado para SHG. Dos años más tarde, Chen y colaboradores [Chen1968] observaron que este cambio en el índice de refracción podía emplearse ventajosamente en esos materiales con fines de almacenamiento holográfico. Pocos años después se hablaba ya en la literatura del efecto fotorrefractivo, al que se le dio una descripción general [VonderLinde1975, Orlowski1978, Glass1978] que se mantiene hoy en día en sus aspectos más básicos.

El EFR tiene su fundamento en el transporte de carga debido a iluminación no homogénea. Los portadores de carga del material –principalmente, electrones- se desplazan desde las zonas iluminadas a las menos iluminadas, generándose así un campo eléctrico interno que lleva aparejado –por efecto electroóptico- una variación en el índice de refracción (ver Fig. 2.1). Por tanto, para que un material sea fotorrefractivo se requieren dos condiciones:

- a. que sea fotoconductor, es decir, que podamos inducir transporte de carga mediante un patrón inhomogéneo de luz.

- b. que sea electroóptico, de manera que el campo eléctrico interno del material, generado por la diferencia de carga atrapada entre zonas iluminadas y no iluminadas, dé lugar a un cambio en el índice de refracción (cfr. sección 1.4.2).

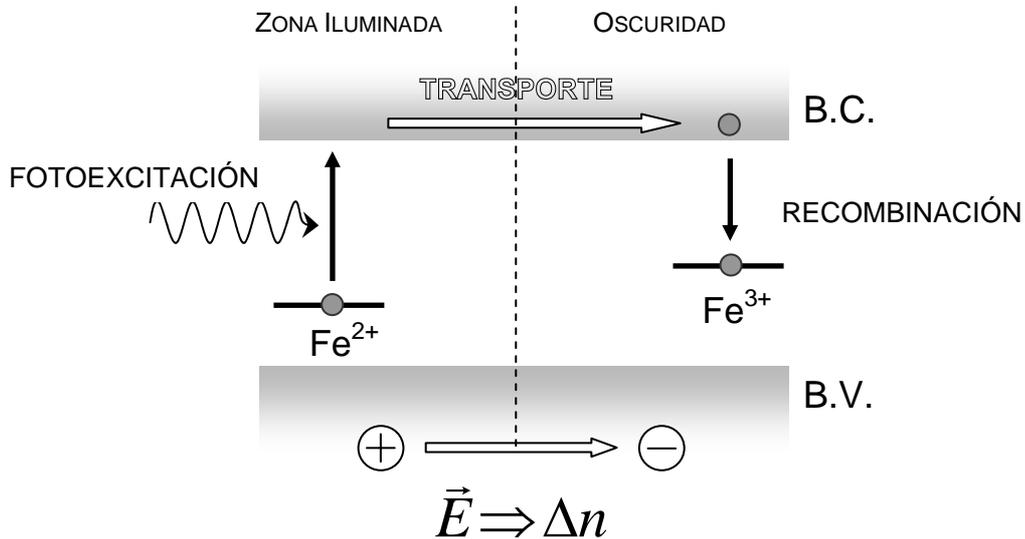


Figura 2.1. Esquema del transporte de carga en el efecto fotorrefractivo del $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$. La luz excita electrones desde el Fe^{2+} y viajan por la banda de conducción (BC) hasta que se recombinan en un Fe^{3+} . En este proceso se produce una diferencia de carga neta entre una zona y otra del material, provocando un campo eléctrico, que por efecto electroóptico da lugar a un cambio en el índice de refracción.

El EFR es un *efecto no lineal no local*, pues el proceso de transporte de carga origina un cambio de índice desplazado espacialmente frente a la iluminación. Esta no localidad del EFR es una de las diferencias fundamentales con otros procesos de tercer orden, como puede ser el efecto Kerr óptico, en los que la variación de índice depende localmente del campo eléctrico de la luz: $\Delta n \approx n_2 I$, donde $n_2 = 3\chi^{(3)}/4c\epsilon_0 n^2$ es el índice de refracción no lineal, e I es la intensidad luminosa incidente. Para el LiNbO_3 , $n_2 = 7.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Jeong2001]. En este caso, lo que modifica el índice de refracción no es ni la respuesta electroóptica ni algún campo eléctrico interno en el material, sino simplemente el campo eléctrico de la luz. El EFR, por tanto, es de naturaleza distinta a otra respuesta que involucre susceptibilidades no lineales $\chi^{(n)}(\omega)$ del medio. La semejanza entre los dos está en la posibilidad de controlar luz con luz mediante ambos efectos.

Otra faceta interesante del EFR está en las relativas **bajas intensidades** que necesitamos para provocarlo. Así como para procesos de generación de segundo armónico o de tercer orden como el Kerr óptico se necesitan potencias del orden de

kW/cm^2 o mayores, en el EFR se suele trabajar frecuentemente con potencias menores que 1 W/cm^2 .

Un aspecto más a destacar es la **escala de tiempos** en las que opera el efecto FR. Normalmente, el tiempo de respuesta fotorrefractivo oscila entre 10^{-3} y 10^3 s para intensidades en el rango de mW/cm^2 a W/cm^2 , frente a los 10^{-14} segundos típicos en óptica no lineal convencional. Estos tiempos se pueden alargar o acortar variando la intensidad de luz incidente, llegándose incluso a tiempos de respuesta del orden de nanosegundos o algo mayores para altas intensidades a temperatura ambiente. Para dispositivos optoelectrónicos, interesan tiempos de respuesta cortos, por lo que el EFR podría representar una desventaja. La ventaja es que las redes grabadas también pueden durar mucho tiempo sin necesidad de volver a grabarlas, pudiendo utilizarse como memorias holográficas, reflectores Bragg, etc. [Arizmendi2004] de larga duración.

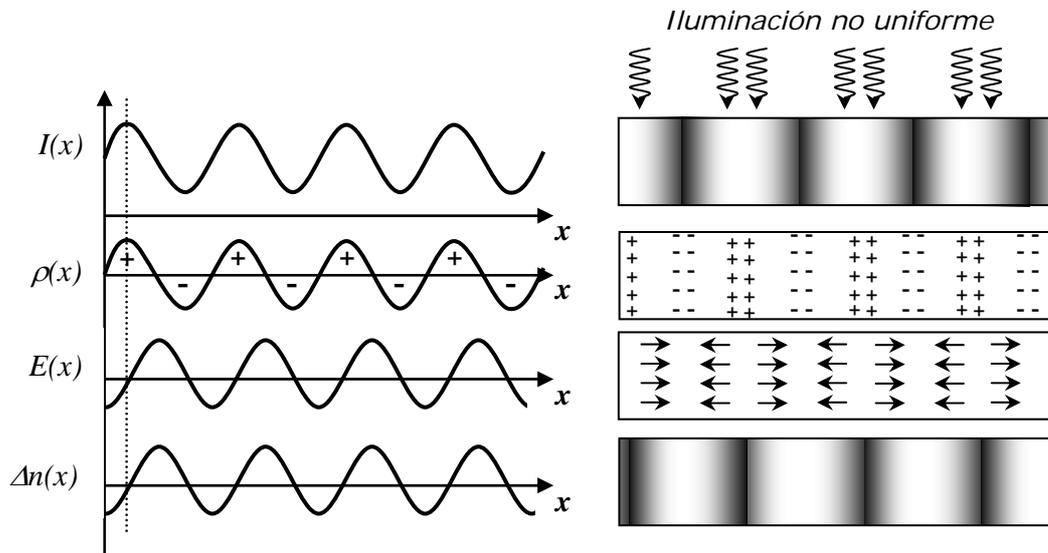


Figura 2.2. Intensidad de luz, densidad de carga, campo eléctrico y variación del índice de refracción del material debido a la presencia de un patrón no homogéneo de luz.

2.2.2 Modelo teórico de un solo centro

El formalismo teórico comúnmente aceptado para la descripción del EFR fue introducido por Kukhtarev y colaboradores en 1979 [Kukhtarev1979]. Se trata del modelo de transporte de bandas, que considera intercambio de portadores únicamente entre las impurezas presentes (usualmente $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, hierro en su estado donador o aceptor) y la banda de conducción. Las ecuaciones del modelo se describen a continuación.

La variación temporal de la densidad de portadores de carga $n(\mathbf{r},t)$ en la banda de conducción es

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = (sI(\vec{r},t) + S_t)N(\vec{r},t) - S_r n(z,t)N_A(\vec{r},t) - \frac{1}{e}\vec{\nabla}j(\vec{r},t) \quad (2.4)$$

y la evolución de la densidad de impurezas, donadoras y aceptoras, N y N_A :

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = -\frac{\partial N}{\partial t} = (sI(z,t) + S_t)N(z,t) - S_r n(z,t)N_A(z,t). \quad (2.5)$$

En las expresiones anteriores, s es la sección eficaz de fotoionización de la impureza, S_t el coeficiente de excitación térmica de los portadores, S_r el coeficiente de recombinación, I el patrón de interferencia luminoso ($\text{fot}\cdot\text{m}^2\text{s}^{-1}$), j la densidad de corriente, y N_A y N la concentración de impurezas aceptoras y donadoras, respectivamente.

La densidad de corriente puede escribirse como

$$j(\vec{r},t) = esL_{pv}I(\vec{r},t)N_A(\vec{r},t) + eD\vec{\nabla}n(\vec{r},t) + e\mu n(\vec{r},t)E(\vec{r},t) \quad (2.6)$$

donde e es la carga elemental, μ la movilidad de los portadores, D la constante de difusión y L_{pv} la longitud de transporte fotovoltaica.

Cada uno de los sumandos de la ecuación (2.6) indica precisamente los 3 tipos de transporte que utiliza el EFR, respectivamente: fotovoltaico, difusión y deriva. Describamos cada uno de ellos brevemente.

- *fotovoltaico*. Este término ya fue descrito en el apartado 2.1. El transporte por efecto fotovoltaico es el que da una mayor contribución al EFR en LiNbO₃. Cuando en una determinada configuración se prescinde del fotovoltaico, el fotorrefractivo es mucho menor, generándose redes menos profundas.
- *difusión*. Los portadores tienden a distribuirse uniformemente por todo el material. Por tanto, irán desde las zonas de mayor a las de menor densidad de portadores. Esta corriente será mayor o menor dependiendo de la constante de difusión del material.
- *deriva*. El transporte de carga debido al fotovoltaico y a la difusión hace que se genere un campo eléctrico interno E' en el material, que va creciendo y oponiéndose a la llegada de nuevos electrones. Este término es el que provoca, al fin y al cabo, que se llegue a una situación estacionaria en la mayor parte de los experimentos fotorrefractivos.

Finalmente, la última ecuación en el modelo es la ecuación de Poisson:

$$\vec{\nabla}E(\vec{r},t) = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \rho(\vec{r},t), \quad (2.7)$$

que permite obtener el campo eléctrico en función de la carga involucrada.

Existe una solución analítica para las anteriores ecuaciones (2.4) a (2.7), que merece la pena ahora exponer brevemente para ilustrar el modelo fotorrefractivo de un centro. No es el objetivo de esta sección comentar en detalle cada uno de los pasos ni de las aproximaciones necesarias para llegar a la solución, que además se tratarán detenidamente en los capítulos 4 y 6. Se trata de dar una descripción y unas nociones básicas que sitúen al lector en la modelización del EFR.

Considerando que el cristal fotorrefractivo es iluminado con un patrón sinusoidal de baja modulación o visibilidad m , resultado de la interferencia de dos ondas planas, las ecuaciones del material pueden linealizarse, despreciando los términos con productos de orden cuadrático en adelante. Al mismo tiempo, teniendo en cuenta que los portadores de carga alcanzan su valor promedio final con rapidez mucho mayor que la respuesta fotorrefractiva (aproximación adiabática), $\partial n/\partial t \cong 0$ en (2.4). También se desprecia la modulación de la densidad de portadores frente a la de trampas. Por último, se asume que el campo eléctrico medio en el cristal es nulo, situación muy frecuente en los experimentos.

Bajo estas hipótesis, la ecuación (2.7) del campo de carga espacial se puede resolver analíticamente. La solución tiene una forma relativamente sencilla, dada por:

$$E_K(t) = \frac{1}{2} m \frac{E_{FV} + iE_D}{1 + \xi} \left(1 - e^{-t/\tilde{\tau}}\right) \quad (2.8)$$

donde $\xi = (E_D + iE_{FV})/E_Q$, mientras que E_D , E_{FV} y E_Q se denominan campo de difusión, campo fotovoltaico y campo de saturación, respectivamente, y se definen por las siguiente expresiones:

$$E_D = \frac{k_B T}{e} K \quad (2.9a)$$

$$E_{FV} = \frac{L_{FV} \gamma N_A}{\mu} \quad (2.9b)$$

$$E_Q = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0 K} \left(\frac{N N_A}{N + N_A} \right) \quad (2.9c)$$

Estos parámetros con unidades de campo eléctrico permiten caracterizar el transporte de carga fotorrefractivo. La evolución temporal de la amplitud del campo (2.8) sigue una

exponencial caracterizada por la constante \tilde{T} , que para LiNbO₃ en las condiciones empleadas en este trabajo puede expresarse como T , tiempo de relajación dieléctrica:

$$T = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\mu en_0}, \quad (2.10)$$

Una vez conocido el campo de carga espacial, podemos calcular la modulación Δn del índice de refracción inducida por efecto Pockels (ecuación 1.8):

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 r_{eff} |E_K| \quad (2.11)$$

Considerando el caso de un grabado fotorrefractivo a temperatura ambiente en un material como el LiNbO₃ no dopado, cuyos valores de los parámetros se estudiarán en detalle en capítulos posteriores (consúltese, por ejemplo, la tabla 6.1), la evolución del cambio de índice frente al tiempo da lugar a una exponencial como la que se ilustra en la figura 2.3, con un tiempo de respuesta en torno a 20-30 s.

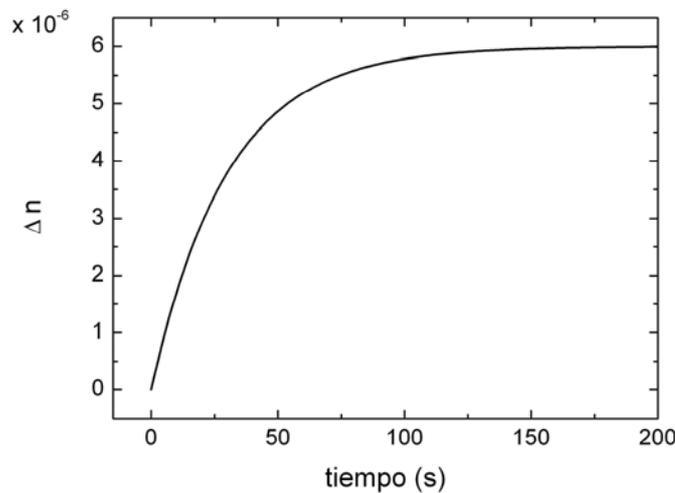


Fig. 2.3. Predicción del modelo de un centro fotorrefractivo sobre la evolución temporal del cambio de índice Δn frente al tiempo t para un grabado a temperatura ambiente. Los valores tomados para la simulación son los habituales en el LiNbO₃ (consultar tabla 6.1)

2.2.3 Un segundo centro fotorrefractivo, el antisitio

Ya en las etapas iniciales de la investigación del efecto fotorrefractivo se encontraron experimentalmente los primeros indicios de mayores cambios de índice conforme aumentaba la intensidad luminosa [Kim1978, Chen1979], que como veremos en el capítulo 6, son una huella del segundo centro.

Es a principios de los años 90 cuando se hace ya patente la necesidad de introducir un segundo centro para justificar los cambios de índice observados a altas potencias luminosas [Althoff1991, Jermann1992] en experimentos con iluminación pulsada. También se plantearon en ese momento las principales características de este segundo centro. Se llega a la conclusión de que es una trampa superficial [Jermann1992], y que además se encuentra en gran concentración, por lo que sólo puede corresponder a un defecto intrínseco del material [Jermann1993]. Precisamente, Jermann y Otten [Jermann1993] en 1993 realizan el primer modelo microscópico de dos centros para cristales de LiNbO_3 pero con muchas incógnitas sobre la naturaleza del segundo centro. Dos años más tarde, este segundo centro es identificado por Simon y col. [Simon1995] como el antisitio, Nb_{Li} .

Desde entonces, han surgido un buen número de publicaciones que recurren al antisitio como centro fotovoltaico y fotorrefractivo para explicar los diversos datos experimentales, tales como grabados “en dos pasos” con dos “colores” distintos [Bai1997, Shen2004], el aumento del cambio de índice obtenido a altas intensidades [Kostritskii1997, Shen2004, Zhang2005, Ouabbou2005] o la superlinealidad de las corrientes fotovoltaicas [Simon1997, Paliza2003]. Por otra parte, en los últimos 3 ó 4 años ha resurgido, si cabe, un mayor interés en la caracterización espectroscópica del antisitio, nacido de la realización de experimentos con pulsos cortos de alta potencia y que se ha traducido en abundantes publicaciones sobre el tema [Beyer2006, Berben2000, Herth2005, Herth2005b, Imlau2005, Merschjann2006, Kitaeva2002, Zhang2004, Qiu2005, Liu2005, Merschjann2007].

Sin embargo, los estudios teóricos que tratan de incluir este defecto en la dinámica de transporte del LiNbO_3 han sido escasos y parciales. Salvo [Jermann1993, Adibi2001], en la literatura sobre el antisitio como segundo centro no se han tratado las ecuaciones del EFR desde un punto de vista analítico. Además, el modelo que establecen estos dos trabajos es un tanto peculiar y difícil de justificar físicamente en lo que se refiere a los mecanismos de transporte e intercambio de carga entre centros. En el capítulo 4 de esta tesis se profundizará en el papel que le corresponde al antisitio Nb_{Li} en el transporte de carga cuando la intensidad luminosa ya no es baja, mediante un modelo de bandas y otro de *hopping*, ambos para dos centros fotorrefractivos.

2.2.4 Daño óptico fotorrefractivo

El efecto fotorrefractivo tiene su interés para un buen número de aplicaciones ya mencionadas, pero resulta perjudicial al trabajar con altas intensidades incluso en cristales no dopados, en aplicaciones no lineales tales como generación de segundo

armónico o mezcla de frecuencias. Llega un momento en que el material fotorrefractivo en cuestión no admite potencias luminosas mayores. Es el denominado *umbral de daño* [Pati2001], que dependerá del material, el tipo de dopaje, el estado de oxidación, la temperatura, etc. Bajo este punto de vista, el daño óptico fotorrefractivo puede resultar una limitación para determinadas aplicaciones fotónicas, y de ahí el interés de muchos investigadores por conocer su funcionamiento.

Como primera aproximación, el daño óptico es fácil de entender: la luz induce por efecto fotorrefractivo una disminución del índice de refracción en la zona iluminada por el haz, produciendo una distorsión en la propagación. Sin embargo, la explicación en detalle del fenómeno en cristales no dopados requiere describir una fenomenología compleja que se escapa a los modelos simples. No hay hasta el momento ninguna teoría o modelo matemático que describa satisfactoriamente el daño, ni expresiones adecuadas que puedan orientarnos sobre tiempos, umbrales de intensidad a partir de los cuales se produce, etc. [Holman1983, Ohmori1979]. Sin embargo, sí que encontramos en la literatura [Feinberg1982, Zozulya1994, Alcázar1999] dos posibles modelos que tratan de explicar la generación del daño óptico. Más bien, son dos maneras distintas de producirse el fenómeno, y que pueden aparecer simultáneamente. Se trata de la autodifracción y de la amplificación holográfica del ruido (*fanning*).

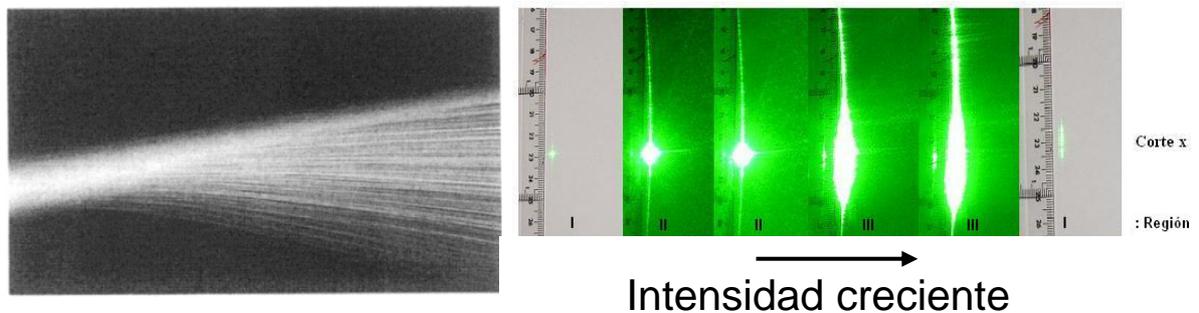


Fig. 2.4. Redireccionamiento de un haz de luz (izquierda) y ensanchamiento de otro haz (derecha), debido principalmente a la amplificación holográfica.

El efecto de la *autodifracción* es similar al que provocaría una lente divergente en un haz. La variación de índice generada en un material fotorrefractivo por un haz gaussiano hace que éste se abra o desfocalice ligeramente [Feinberg1982]. La amplificación holográfica del ruido es algo más delicado y complejo. Pequeños defectos del cristal (bordes de grano, dislocaciones, etc.) pueden generar dispersión de luz en otras direcciones que no son la de propagación, de manera que la luz dispersada

interfiere con la incidente generando un patrón inhomogéneo de luz, y dando lugar así a redes fotorrefractivas espúreas que por mezcla de dos ondas amplifican la luz dispersada. Este fenómeno de amplificación es el verdaderamente dañino en nuestras guías, pues los efectos de la autodifracción son mucho menores (especialmente en el caso de materiales no dopados). Experimentalmente, el haz se llega a expandir considerablemente con respecto al tamaño original, al mismo tiempo que se observan fluctuaciones, muchas veces de aspecto caótico (especialmente cuando aumentamos mucho la intensidad), lo cual parece indicar que desaparecen y se generan redes a gran velocidad [Alcázar1999, Zartov2001]. Estas fluctuaciones pueden llegar a estabilizarse con el tiempo.

Si consideramos un mismo material (en este trabajo interesa principalmente el LiNbO_3), los *factores que influyen en el daño* podrían clasificarse en extrínsecos e intrínsecos. Los **extrínsecos**, que dependen de parámetros regulables en el laboratorio y no de la muestra, son los que vamos a considerar en primer lugar: la intensidad luminosa, el tiempo, la temperatura, la longitud de interacción y la anchura del haz.

La *intensidad luminosa* juega un papel crucial en el daño, pues existe un umbral de intensidad por debajo del cual no se distorsiona el haz a corto y medio plazo.

Los *tiempos* en los que tenemos un material expuesto a radiación también son importantes [Yamada1994, Solanki2005], pues las redes fotorrefractivas pueden tardar mucho en formarse y se podría no observar daño hasta pasado un tiempo considerable [Wu2003]. En nuestro laboratorio hemos podido confirmar este hecho en guías fabricadas sobre sustratos dopados con Fe. A baja intensidad luminosa e inicialmente sin daño óptico aparente, al cabo de unos minutos el haz terminaba expandiéndose dramáticamente, hasta tal punto que resultaba imposible determinar la posición inicial del modo.

La *temperatura* influye directamente en el umbral del daño. Al aumentar ésta, disminuye el daño óptico [Rams2000], lo que se asocia comúnmente a un aumento de la conductividad de los portadores de carga y es más complicado que se generen redes estables que difracten el haz [Volk2005b]. Así se explican también las eficiencias menores obtenidas en experimentos fotorrefractivos a alta temperatura.

Asimismo, un aumento de la *anchura del haz* o de la *longitud de interacción* [Pati2001] también contribuye a bajar el umbral de daño a intensidades menores [Segev1990, Pati2001], y viceversa.

Los **factores intrínsecos** que influyen en el daño son los que dependen únicamente de la muestra. Podemos distinguir tres: la calidad del pulido de la superficie, el tipo de dopaje y la estequiometría (este último, aplicable en el caso concreto del LiNbO_3 o LiTaO_3). Especialmente en guías de onda planas o acanaladas, en las que la

luz es confinada muy cerca de la superficie, un mal pulido puede dar lugar a un gran número de centros de esparcimiento, bajando de esta manera el umbral de daño [Segev1990, Caballero-Calero2006].

En cuanto al *tipo de dopaje*, Mg, Zn, In, H ó Sc son utilizados para disminuir el daño [Jackel1983b, Bryan1984, Volk1994]. El Mn, Fe, Cu, Ti, Ni, Co..., por el contrario, incrementan considerablemente el EFR, disminuyendo los umbrales de daño, limitando claramente el rango de intensidades de trabajo con el LiNbO₃.

Por último, el EFR es menos intenso conforme nos acercamos a la *composición estequiométrica* en LiNbO₃ o LiTaO₃ [Nakamura2002, Fontana2001], y por tanto, el umbral de daño óptico sube en este tipo de cristales.

2.2.5 Fijado térmico

Muchas de las aplicaciones comerciales del EFR son de tipo holográfico, como las memorias o los componentes ópticos (filtros, deflectores, etc.), y en muchos casos es necesaria una alta duración de los hologramas. Por ello, uno de los objetivos comerciales con materiales fotorrefractivos es precisamente el aumento de la vida media de los hologramas grabados en ellos. En cristales de LiNbO₃ dopados con Fe, los grabados fotorrefractivos típicos realizados a temperatura ambiente pueden llegar a tener una vida media del orden de meses [Nee2000b]. Estos tiempos de vida media dependen en buena medida de la concentración total de Fe y su estado de oxidación [Nee2000b, Yang2001].

También puede suceder que la lectura del holograma induzca el borrado del mismo. Para obtener redes fotorrefractivas estables en el tiempo e inalterables a la lectura de las mismas, se han investigado abundantemente diversos métodos, entre los que destacan dos.

El primero hace referencia a redes fotorrefractivas grabadas con dos longitudes de onda diferentes. Se hacen necesarios también dos niveles de energía distintos, como pueden ser Fe y Mn [Buse1998, Adibi2001b], Fe y antisitio [Adibi2001, Shen2004], etc, en donde uno de ellos es más superficial que el otro. El grabado se realiza con dos longitudes de onda diferentes, habitualmente una en el UV-visible y otra en el rojo-IR. De esta manera se generan dos redes, una para cada tipo de impureza. La clave para que el proceso funcione está precisamente en que la longitud de onda más grande –la menos energética- no excite portadores desde la trampa más profunda a la banda de conducción. Una vez que las dos redes están grabadas y, por tanto, se ha generado un cambio en el índice de refracción, puede procederse a la lectura de la red con longitudes

de onda grandes (rojo-IR) sin miedo a perder la información contenida en la impureza menos superficial [Buse1998].

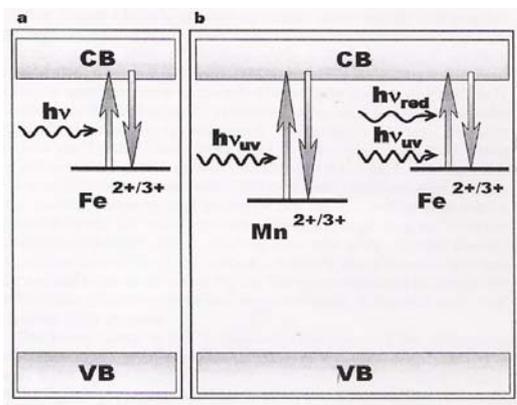


Figura 2.5. Diagrama de bandas de LiNbO₃ dopado con Fe (a) y con Fe y Mn (b). El grabado con dos longitudes de onda en el rojo y en el ultravioleta permite que la red del nivel más profundo permanezca cuando se lee sólo con el rojo. Figura tomada de [Buse1998].

Además del grabado con dos longitudes de onda, el fijado térmico es otra técnica bastante habitual para producir redes duraderas. El fijado térmico se emplea abundantemente para obtener hologramas imborrables durante su lectura, y que además permanecen “fijados” en volumen hasta el orden de decenas de años [Miguel-Sanz2002]. Fue descubierto en 1971 por Amodei y Staebler [Amodei1971], llegando ellos mismos a dar una explicación bastante satisfactoria del proceso:

- 1º) se genera un patrón de carga electrónico mediante iluminación inhomogénea a temperatura ambiente;
- 2º) se eleva la temperatura ($T > 100$ °C), y se produce la compensación de carga, debido a la puesta en escena de una nueva especie iónica, móvil a esa temperatura, que apantalla a la red electrónica generada durante el grabado fotorrefractivo;
- 3º) al bajar la temperatura, esa especie iónica queda “congelada” con su correspondiente modulación. Mediante iluminación homogénea se “revela” la red iónica fijada a alta T , recuperándose parcialmente la eficiencia de difracción, llegando en algunos casos a eficiencias cercanas al 100 % [Méndez1998].

La especie iónica responsable del fijado a alta T en LiNbO₃ son los protones (H^+) [Vormann1981, Buse1997]. Ahora bien, hay que tener en cuenta que una concentración demasiado alta de H^+ disminuye el tiempo de vida de la red fijada

[Yariv1996]. Asimismo, el tipo de impureza mayoritaria y su concentración han de elegirse de modo conveniente para optimizar ese tiempo [Nee1999, Volk2005]. Otros factores que influyen en el tiempo de vida del fijado son el periodo de la red fijada y el estado de oxidación de la impureza [Arizmendi1998, Miguel-Sanz2002]. Un buen modelo teórico que estudia en detalle todo el proceso de fijado, borrados en oscuridad, revelados ópticos, etc, es el desarrollado por nuestro grupo de Óptica no lineal de la UAM [Carrascosa1990, Sturman1998].

Las ecuaciones de Kukhtarev (2.4)-(2.6) de la sección anterior describían con precisión el caso electrónico. Ahora han de incorporarse también las siguientes expresiones similares para el caso de los protones:

$$\frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial j_h(\vec{r}, t)}{\partial z} \quad (2.12)$$

$$j_h(\vec{r}, t) = e\mu_h H(\vec{r}, t)E(\vec{r}, t) - eD_h \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial z} \quad (2.13)$$

donde los parámetros de estas dos expresiones tienen significados paralelos a los de las ecuaciones electrónicas, indicando el subíndice h que se trata de protones.

Los resultados de este modelo concuerdan muy bien con datos experimentales de revelado de redes fijadas y de su estabilidad temporal, publicados recientemente [Arizmendi1998, Miguel2000, Miguel-Sanz2002]. Las expresiones del modelo para el tiempo de permanencia de la red protónica bajo iluminación así como la magnitud del campo eléctrico involucrado, parámetros que nos interesarán a lo largo de este trabajo, son:

$$\frac{1}{\tau} = D_h K^2 \left(\frac{H_0}{N_t} + 1 \right) \quad (2.14)$$

$$\tilde{E}_T(t) = \left(\frac{E_{ph}^{\prime 2} + iE_{ph}^{\prime} E_q}{E_q^2 + E_{ph}^{\prime 2}} \right) E_h \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-i \frac{t}{\tau_0} \frac{E_{ph}^{\prime}}{E_q}\right) \right] \quad (2.15)$$

En estas expresiones $N_t = N_A N / (N_A + N)$ es la concentración de trampas efectiva, H_0 la concentración total de protones, E_h el campo de la red protónica fijada, $E_{ph}^{\prime} = L_{pv} S_r N_A^2 / (\mu_e N_{tot}) = E_{ph} N_A / N_{tot}$ el campo fotovoltaico efectivo, $E_q = eN_t / (\epsilon \epsilon_0 K)$ el campo de saturación, K la constante de red y N_{tot} la concentración total de Fe. Interesa destacar en la primera ecuación que un aumento de N_t (para cristales oxidados, N_t viene a ser igual a N) o la disminución de H_0 suponen un aumento de la vida media de los hologramas. Los fijados térmicos realizados en cristales dopados con Fe pueden generar hologramas cuyas vidas medias son superiores a los 10 años [Miguel-Sanz2002].

2.3 EFR en guías de onda de LiNbO_3

Hasta ahora se ha realizado una descripción general del fenómeno fotorrefractivo, válida tanto para volumen como para guías de onda. Desde un punto de vista tecnológico, como ya se comentó anteriormente, la necesidad de la miniaturización de dispositivos así como una buena capacidad de confinamiento son imprescindibles en el campo de la óptica integrada. Las guías de onda, precisamente por poseer estas características, se convierten en un objetivo claro de investigación dentro del marco del EFR.

Las guías de Ti en LiNbO_3 , conocidas desde comienzos de los años 70, han dado lugar a los primeros dispositivos comercializados en el campo de las comunicaciones ópticas. Las longitudes de onda de trabajo en este tipo de aplicaciones suelen estar en el infrarrojo cercano, en torno a $1.55 \mu\text{m}$. La caída en oscuridad de los hologramas es muy rápida ($\sim 30 \text{ min}$) [Glass1980], por lo que fueron necesarias técnicas de fijado. Se ha conseguido fijar en estas guías [Hukriede1998b, Hukriede1998], alcanzándose vidas medias de los hologramas fijados hasta de varios meses y, probablemente, años [Hukriede1998]. A estas longitudes de onda, las guías de Ti dan resultados satisfactorios, pero se vuelven casi inservibles si se quieren utilizar en el rango visible, ya que en esta parte del espectro presentan un daño óptico acusado [Glavas1989].

Las guías por implantación iónica tampoco han demostrado altas prestaciones fotorrefractivas, esencialmente por las altas pérdidas que provocan.

Sin embargo, las guías de onda por intercambio protónico, con menor daño óptico que el sustrato, se han convertido en una buena opción para aplicaciones fotónicas en la región visible del espectro. Dedicémosle una sección aparte al EFR en estas guías, puesto que se trata de un aspecto central desarrollado a lo largo de la tesis, especialmente en el capítulo 6.

2.3.1 EFR en guías de LiNbO_3 por intercambio protónico

El intercambio protónico inhibe, en general, el efecto fotorrefractivo. Inicialmente, esto se vio como una propiedad muy prometedora pues elevaba el umbral de daño óptico, lo que debía ser ventajoso en aplicaciones de alta potencia. Sin embargo, la inhibición del daño estaba en general acompañada por una reducción drástica de los coeficientes electroópticos y no lineales, limitando la aplicabilidad práctica del resultado.

El descubrimiento de las distintas fases cristalográficas [Korkishko1996] y, en particular, de la fase α , abrió nuevas perspectivas. Las guías en fase α son buenas guías electroópticas no lineales, y también tienen un efecto fotorrefractivo relevante, como se ha probado en dos trabajos recientes de nuestro grupo [Méndez2000, Paliza2005], pues han conservado en buena parte los coeficientes electroópticos del sustrato [Méndez2001]. Ángel Méndez y col. [Méndez2000] iniciaron medidas fotorrefractivas en guías α sobre sustratos sin dopar. A temperatura ambiente y baja intensidad luminosa se obtuvieron hologramas cuyas eficiencias de difracción estaban alrededor del 20% y sus tiempos de vida media alrededor de las 2 h. Por este motivo Gonzalo de la Paliza y col. [Paliza2005] recurrieron al fijado térmico como técnica para alargar esta vida media. Encontraron que el tiempo de vida media de los hologramas fijados a 90 °C a temperatura ambiente y bajo iluminación es de unas 30 horas, aproximadamente. Estos tiempos no resultan aún satisfactorios para dispositivos de larga duración.

Como vemos, al comienzo de la tesis se estaba lejos de una comprensión completa y de la optimización del efecto fotorrefractivo en estas guías. El objetivo de esta tesis ha sido abordar una caracterización más exhaustiva para una ulterior optimización del efecto fotorrefractivo en estas guías.

Capítulo 3

Fabricación y caracterización de guías de LiNbO_3 por intercambio protónico

En el primer capítulo de la tesis se realizó una descripción general de las guías de onda, tratando con más detenimiento las propiedades y características de las guías por intercambio protónico, pero sin descender a detalles concretos sobre su proceso de fabricación y caracterización.

Aquí se describen precisamente los detalles experimentales empleados en nuestro laboratorio a la hora de fabricar y caracterizar adecuadamente las guías, principalmente las que son por intercambio protónico. Sólo algunos aspectos de caracterización de las guías que son resultados originales de este trabajo se han abordado en el capítulo 6 de resultados.

3.1 Fabricación de guías por intercambio protónico

Las guías por intercambio protónico (PE) fabricadas para la tesis han sido obtenidas por intercambio protónico directo -sin necesidad de recocido (*annealing*)- en el rango de temperaturas 260 - 320 °C. El ácido utilizado en el proceso de fabricación ha sido el benzoico, mezclado en determinadas proporciones con benzoato de litio para obtener las distintas fases requeridas (recordar sección 1.10.1). Las muestras

monodominio orientadas de LiNbO_3 de 1 mm de espesor fueron suministradas por la empresa Photox (Oxford, Gran Bretaña) en obleas de 75 mm de diámetro, siendo después cortadas típicamente en tamaños de $25 \times 9 \times 1$ mm.

El intercambio se realiza en el interior de unos tubos o ampollas de vidrio *pyrex*, compuesto en su mayor parte de borosilicato. Éste es un tipo de vidrio con un bajo coeficiente de dilatación y buena resistencia a ataques químicos, que soporta temperaturas hasta 450 °C, y en consecuencia se hace idóneo para nuestro propósito. Las ampollas poseen unos diámetros exterior e interior de 16 y 11 mm, respectivamente. Están selladas por un extremo y tienen un estrechamiento en el centro. Una vez que se ha introducido la mezcla ácida (quedando por debajo del estrechamiento) y el sustrato (por encima de él), se procede a sellar el otro extremo. El sellado ha sido realizado en todos los casos por profesionales del vidrio, en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAINVEX) de la UAM. Dicho sellado es necesario por dos motivos: uno obvio, por la temperatura de ebullición del ácido benzoico, que es 249 °C, y por tanto los intercambios con temperatura superior no podrían tener lugar; el otro motivo es la diferente pérdida de los distintos elementos de la mezcla a alta temperatura [Jackel1984], aunque no se llegara a superar la de ebullición.

El proceso de intercambio se realiza en los *hornos* diseñados a tal fin. El horno posee en su interior un tubo de cerámica, que es calentada por una resistencia en forma de espiral a lo largo de dicho tubo, con más arrollamientos en los extremos que en el interior, precisamente con el objetivo de homogeneizar la temperatura en la muestra durante el tiempo de intercambio. Además, se sitúa dentro del tubo de cerámica otro de acero que facilita una adecuada distribución del calor, y en el que se introduce la ampolla sellada. Unido a esta pieza de acero se encuentra un *termopar* de chromel-alumel tipo K, cuyo voltaje llega a un controlador de temperatura Eurotherm (mod. 903-A) que, mediante un tiristor de 15 A, suministra la potencia adecuada a la resistencia del horno en función de la temperatura. Este sistema de control permite una precisión de ± 0.1 °C, con una buena estabilidad.

Una vez fundida la mezcla empieza el proceso de intercambio. Para ello se le da la vuelta al horno, habiendo tapado previamente la abertura del horno con un tapón aislante, como puede ser manta de alúmina. Puede no ser necesario dar la vuelta al horno, bastando con sacar la muestra manualmente e introduciéndola nuevamente en sentido inverso, de manera que puedan encontrarse sustrato y mezcla, como ilustra la figura 3.1.

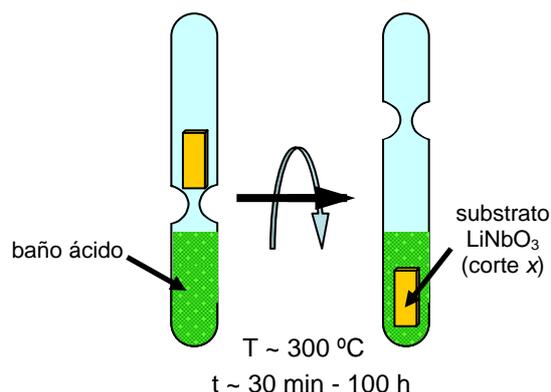


Fig. 3.1. Método de fabricación de guías por intercambio protónico. La muestra se coloca en una ampolla con estrechamiento, posteriormente cerrada, de manera que basta con girar dicha ampolla para sumergir el sustrato en el baño ácido.

Un pequeño inciso con respecto a la posible variación en la concentración de benzoato de litio (BL) y ácido benzoico (AB) durante el intercambio. Efectivamente, los H^+ del fundido pasan al material, ocurriéndole al Li^+ lo contrario. Por tanto, el fundido va perdiendo carácter ácido a medida que se sucede el proceso. ¿Afecta de manera significativa a las concentraciones de AB y BL? La respuesta es que no. Contabilizando la cantidad intercambiada y la del fundido, en el peor de los casos (intercambio agresivo y durante muchas horas) la variación de la concentración de H^+ en el fundido es del 0.15%. En la fabricación de guías α , donde la concentración de AB-BL es más crítica, esta variación no llega al 0.02%.

En cuanto al *tratamiento PE en sustratos de LiNbO_3 dopados con Fe*, realizado por primera vez con este trabajo de tesis, se ha preferido dar un análisis detallado y amplio en el capítulo 6 de este trabajo.

3.2 Métodos de caracterización

Caracterizar una guía de onda a una longitud de onda determinada implica conocer su perfil de índice de refracción, el número de modos que soporta la guía, los índices efectivos correspondientes a cada modo, el espesor de la guía, el perfil de intensidad luminosa de los modos, etc.

Describiremos brevemente la manera de acoplar luz en la guía usada en nuestro laboratorio. Pasaremos después a la técnica empleada para medir los índices efectivos

de los modos guiados, para terminar por último con el programa de reconstrucción de perfiles de índice de refracción y de intensidad luminosa en el interior de la guía.

3.2.1 Acoplo de luz

Las principales técnicas para insertar luz en la guía vienen ilustradas esquemáticamente en la figura 3.2.

La técnica de acoplo por el borde suele ser bastante eficiente. Una lente (suele utilizarse un objetivo de microscopio) se sitúa en el borde del sustrato y enfoca la luz de manera que comienza a propagarse en las pocas micras de la guía. También se necesita otra lente para desacoplar la luz del material. Un inconveniente de esta técnica es la posible excitación simultánea de dos o más modos, por lo que se suele emplear en guías monomodo. Se suelen utilizar posicionadores micrométricos para garantizar la precisión que la medida requiere.

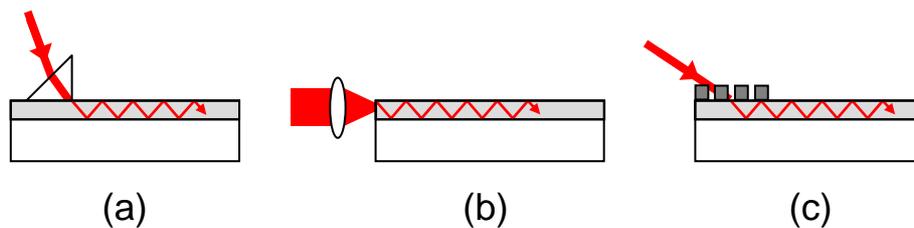


Fig. 3.2. Principales técnicas de acoplamiento de luz en guías de onda planas: acoplo por prisma (a), por el borde (b), y mediante una red de difracción (c).

El acoplo por red de difracción es poco habitual. La red, situada en el recubrimiento de la guía, difracta la luz de manera que alguno de los órdenes de difracción de la red pueda cumplir la condición modal de guiado.

Y por último, el acoplo por prisma, método muy habitual y el único utilizado en esta tesis. Un prisma con índice de refracción superior al de la guía realiza presión sobre ella hasta existir contacto óptico entre prisma y guía. La luz, al entrar en la guía desde el prisma, lo hace con un ángulo más rasante con respecto al que ya tenía. El ajuste de la condición modal dependerá de la geometría del prisma y de los índices de refracción de prisma y guía. Para LiNbO_3 , el prisma utilizado suele ser de rutilo, material con índice de refracción alrededor de 3 y dureza suficiente para aguantar la presión necesaria para lograr contacto óptico. Esta presión se realiza con torretas de aluminio diseñadas *ad hoc* para este fin, como puede observarse en la figura 3.3, hasta lograr contacto óptico entre

prisma y guía. Dicho contacto óptico es lineal, no puntual, a diferencia del tipo de acoplo utilizado en la técnica de caracterización de guías de onda por modos oscuros (ver sección 3.2.2).

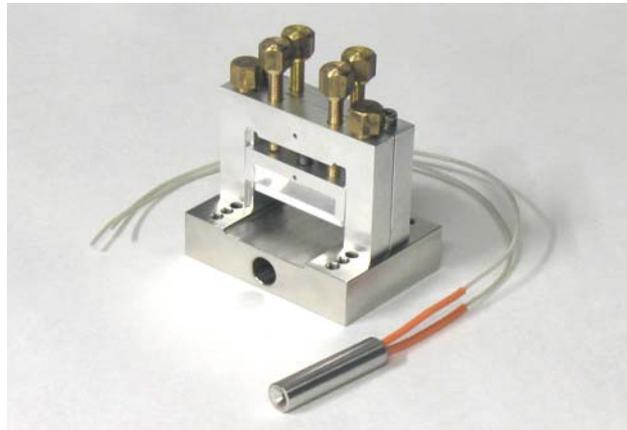


Fig 3.3. Torreta de aluminio empleada para lograr contacto óptico entre prisma y guía. Para las medidas a temperatura superior a ambiente, una resistencia enfundada calienta la torreta a la temperatura deseada.

3.2.2 Obtención de los índices efectivos

Dos técnicas son empleadas comúnmente para hallar los índices efectivos de la guía: modos brillantes y modos oscuros (*dark m-lines*) –ver figura 3.4-. Nos centraremos en la técnica de modos oscuros, pues es la empleada para caracterizar las guías que se han trabajado en la tesis.

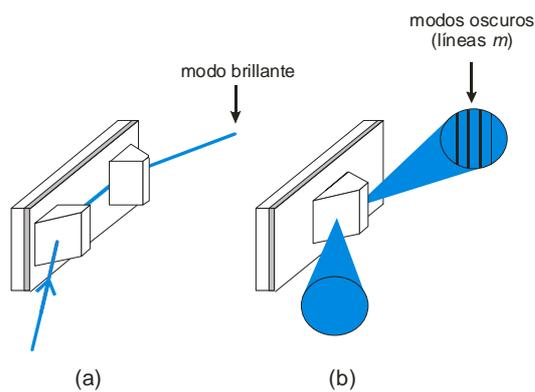


Fig. 3.4. Principales técnicas utilizadas para la obtención de los índices efectivos de guías de onda: *modos brillantes* (a) y *modos oscuros* (b).

La base de la técnica de modos oscuros está en hacer llegar luz a la guía con distintos ángulos, formando un “cono de luz”, que se refleja en su mayor parte debido a que sólo unos pocos rayos de luz del cono forman un ángulo que satisface la condición modal de guiado. Esos rayos “absorbidos” por la guía en contraste con el resto de luz reflejada dan lugar a unas líneas oscuras, que son las que dan el nombre a esta técnica. Se requiere un prisma con dos caras por las que pueda entrar y salir el cono de luz, como el que se ilustra en la figura 3.5. Debe lograrse además un contacto óptico puntual, que logramos con mayor facilidad introduciendo entre el portamuestras y el sustrato (ver figura 3.5) un pequeño papel que haga combar ligeramente el sustrato.

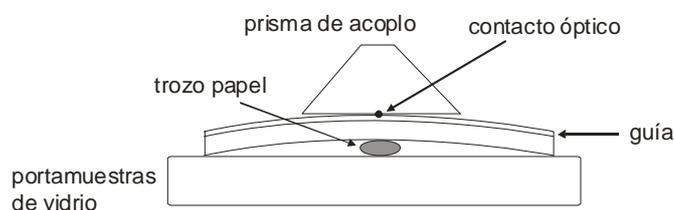


Fig. 3.5. Esquema en que se aprecia cómo se coloca un pequeño trozo de papel entre portamuestras y sustrato para facilitar un buen contacto óptico entre prisma.

El montaje experimental completo de la técnica de modos oscuros se ilustra esquemáticamente en la figura 3.6. Hemos podido utilizar longitudes de onda entre 457 y 632.8 nm, suministradas por un láser de Argon (Omnichrome, mod. 543-AP) y otro de He -Ne (Uniphase, mod. 1125). La luz es expandida mediante un objetivo de microscopio de 40 aumentos, colimada con la ayuda de una lente esférica de 60 mm de focal y enfocada –dando lugar al cono de luz– en el contacto óptico mediante otra lente esférica de 120 mm de focal. Entre las dos lentes se coloca una cruceta que, enfocada correctamente, permite situar con precisión cada modo. Los ángulos son medidos con un goniómetro, fabricado en los talleres de SEGAINVEX (Servicios Generales de Apoyo a la Investigación) de la UAM, cuyas medidas tienen una precisión de 0.001°. En realidad, la precisión máxima que puede obtenerse está en torno a 0.01°, pues la anchura del modo y de la cruceta no permiten aprovechar la precisión máxima del goniómetro.

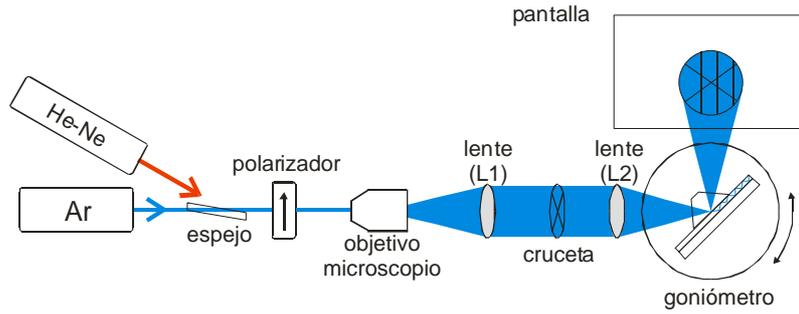


Fig. 3.6. Montaje empleado en la caracterización por modos oscuros.

Conocidos los ángulos del prisma α_1 y α_2 , así como medido experimentalmente φ_{exp} (ver figura 3.7), la obtención de los índices efectivos culmina con la resolución de un problema geométrico. Tras aplicar la Ley de Snell y algunas relaciones entre triángulos, se llega a que el índice efectivo del modo de orden m es

$$N_m = n_p \text{sen} \left[\alpha_i + \arcsen \left(\frac{\text{sen}(\varphi_i)}{n_p} \right) \right] \quad (3.1)$$

donde $i = 1, 2$ hace referencia a los ángulos del prisma. La definición de otros parámetros aparece en la fig. 3.7. Como el índice efectivo ha de ser el mismo independientemente del ángulo del prisma, llegamos al sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \alpha_1 - \alpha_2 = \arcsen \left(\frac{\text{sen}(\varphi_2)}{n_p} \right) - \arcsen \left(\frac{\text{sen}(\varphi_1)}{n_p} \right) \\ \varphi_{exp} = \alpha_1 + \alpha_2 + \varphi_1 + \varphi_2 \end{cases} \quad (3.2)$$

con el que hallamos los φ_i para después encontrar los índices efectivos de cada modo en la ecuación (3.1).

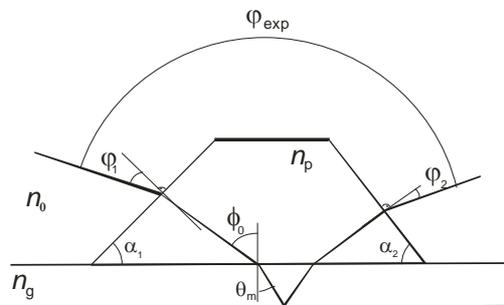


Fig.3.7. Prisma empleado en la caracterización por modos oscuros, donde se especifican los ángulos que aparecen en (3.1) y (3.2).

3.2.3 Método de las capas

Una vez conocidos los índices de refracción efectivos de la guía, el siguiente paso es la reconstrucción del perfil de índice de refracción así como la distribución del campo eléctrico en la propagación a través de la guía. Para ello existen diversos métodos como el WKB inverso (IWKB) [Chiang1985, Hertel1987] o el método de las capas [Offersgaard1996]. El IWKB requiere perfiles en los que la variación del índice de refracción sea pequeño en una longitud de onda, requisito no siempre cumplido por nuestras guías. En cambio, el método de las capas está basado en la división del perfil de índice en capas, de tal manera que el espesor de cada una sea pequeña comparada con la longitud de onda. Ciertamente permite llegar a una mayor precisión en perfiles abruptos, y por eso se ha sido utilizado a lo largo de este trabajo.

El tipo de perfil de índice de refracción usado para modelizar el de las guías sigue una función de Fermi, de manera que el índice de refracción toma la expresión

$$n(x) = n_s + \frac{\Delta n}{1 + \exp[m(x - hgf)]}, \quad (3.3)$$

donde n_s es el índice del LiNbO_3 , Δn el salto de índice, m la pendiente y hgf el espesor de Fermi, respectivamente. Este tipo de perfil de índice permite ajustar con gran exactitud tanto perfiles suaves (los gaussianos, por ejemplo) como perfiles abruptos tipo escalón.

Ahora se divide el perfil de índice de refracción propuesto en n capas, cada una de ellas de índice de refracción n_j y comprendida entre x_{j-1} y x_j , como muestra la figura 3.8.

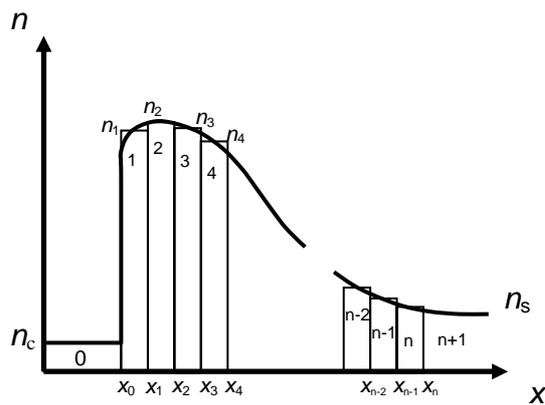


Fig. 3.8. División del perfil de índice de refracción en capas, cada una de ellas con un índice de refracción n_i constante.

Para poder reconstruir el perfil de índice de refracción de acuerdo con (3.3) y obtener los índices efectivos teóricos, necesitamos conocer el campo eléctrico de los modos guiados correspondientes a ese perfil. Como ya se demostró en el apartado 1.8, la solución general del campo eléctrico de una guía plana, particularizado ahora para cada capa j , tiene la expresión

$$E_j(x) = C_{1,j}\exp(ip_jx) + C_{2,j}\exp(-ip_jx), \quad (3.4)$$

con $p_j = k_0([n_j(x_j)]^2 - N_m^2)^{1/2}$, siendo N_m el índice efectivo del modo guiado, y donde cada n_j depende de la posición x_j de acuerdo con la expresión (3.3). El campo eléctrico ha de ser continuo y derivable en las fronteras de las capas. De esta manera se llega a la siguiente dependencia de $C_{1,j}$ y $C_{2,j}$ con p_j , p_{j-1} , $C_{1,j-1}$ y $C_{2,j-1}$:

$$\begin{aligned} C_{1,j} &= \frac{1}{2}e^{-ip_jx_{j-1}} \left[C_{1,j-1}e^{ip_{j-1}x_{j-1}} \left(1 + \frac{p_{j-1}}{p_j} \right) + C_{2,j-1}e^{-ip_{j-1}x_{j-1}} \left(1 - \frac{p_{j-1}}{p_j} \right) \right] \\ C_{2,j} &= \frac{1}{2}e^{ip_jx_{j-1}} \left[C_{1,j-1}e^{ip_{j-1}x_{j-1}} \left(1 - \frac{p_{j-1}}{p_j} \right) + C_{2,j-1}e^{-ip_{j-1}x_{j-1}} \left(1 + \frac{p_{j-1}}{p_j} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Las condiciones de contorno que han de cumplirse para los coeficientes del campo eléctrico de un modo guiado son $C_{1,0}=0$ y $C_{2,n+1}=0$ (el campo eléctrico ha de caer exponencialmente en las zonas del recubrimiento, $j = 0$, y del sustrato, $j = n+1$, respectivamente), y $C_{2,0}=1$ (que es una manera sencilla de darle una amplitud arbitraria al campo eléctrico). Sólo existirán modos guiados cuando puedan cumplirse estas condiciones de contorno y las dependencias de la expresión (3.5) para unos valores concretos de N_m ($m=0, 1, 2, \dots$), que llamaremos índices efectivos teóricos.

Los valores que toman entonces n_s , Δn , m y hgf , de la ecuación (3.3), son el resultado de la minimización de las diferencias entre los índices efectivos experimentales y los índices de refracción efectivos teóricos, correspondientes al perfil de índice reconstruido con estos valores. Una vez reconstruido el perfil de índice de refracción, podemos conocer la distribución espacial del campo eléctrico de cada modo utilizando las expresiones (3.4) y (3.5).

Además del IWKB y del método de las capas existen otros métodos de caracterización del perfil de índice como pueden ser las técnicas de **campo cercano** [Rams1999] y de **campo lejano** [Rams1997], que reconstruyen el perfil de índice a partir de la observación de la distribución luminosa en el interior de la guía. Estas técnicas son especialmente útiles cuando la guía de onda es monomodo y, en consecuencia, el perfil no puede ser reconstruido con los métodos anteriores. No ha sido necesario emplear estas técnicas ya que las guías fabricadas en este trabajo tenían, en todos los casos, al menos dos modos.

3.3 Guías por intercambio protónico e intercambio protónico inverso de este trabajo

La experiencia de nuestro laboratorio en fabricación de guías por intercambio protónico (PE) e intercambio protónico inverso (RPE) [Olivares1993, Rams1998, Paliza2004, Alcázar 2004] permite la elaboración de las diversas fases cristalográficas que presentan estas guías de una manera sencilla y bastante repetitiva. Con el montaje experimental descrito en el apartado 3.1, basta especificar una determinada concentración de benzoato de litio (BL) y tiempo y temperatura de intercambio para obtener la fase deseada de una manera directa. En la tabla 3.1 se especifican los parámetros de fabricación típicos para algunas de las fases cristalográficas obtenidas en el laboratorio, con sus principales características:

| | Tratamiento PE | | | Perfil de índice de refracción típico para $\lambda = 633$ nm | | | | |
|-----------------------------|---|-----------|---------|---|--------------|--------------|------------------------|----------|
| | composición | T (° C) | t (h) | tipo | Δn_e | Δn_o | espesor efectivo | n° modos |
| α | 3 % BL | 300 | 18-27 | gausiano | 0.005 | - | 5 μm | 1 - 2 |
| β_1 | 1 % BL | 300 | 0.5-100 | escalón | 0.10 - 0.11 | -0.035 | 1.1 - 14 μm | 3 - 30 |
| β_2 | vapor de AB | 300 | 24 | escalón | 0.100 | - | 2.3 μm | 5 |
| <i>paso 1</i> | 1 % BL | 300 | 46 | escalón | 0.11 | -0.035 | 9.5 μm | 21 |
| RPE <i>paso 2</i> | (1:1:1) mol de (Li:Na:K)NO ₃ | 315 | 46 | parabólico | - | 0.033 | 2.4 μm | 3 |

Tabla 3.1. Parámetros de fabricación típicos y características principales del perfil de índice de refracción a que dan lugar los diversos tratamientos PE realizados en el laboratorio.

En la Tabla 3.2 se detallan los parámetros de fabricación utilizados en la mayor parte de las guías PE del presente trabajo. En la caracterización de los perfiles se ha utilizado la técnica de modos oscuros y el programa de capas descritos en el apartado anterior. La anchura del modo fundamental para $\lambda = 532$ nm (longitud de onda con la que se han tomado los datos experimentales) se obtiene a partir de la interpolación lineal de dichas anchuras para $\lambda = 457$ y 632.8 nm, calculadas con el programa de capas, en donde se ha tomado la anchura a media altura (FWHM) del perfil de intensidad para ese modo. La relación entre Δn_e y Δn_o para un intercambio con un 1% de BL y $\lambda = 632.8$ nm viene dada por la expresión $\Delta n_o = 0.007 - 0.40 \Delta n_e$ [Olivares1992].

| guía | tratamiento | $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ | | | | $\lambda = 532 \text{ nm}$ |
|--------------|---|------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| | | n° modos | Δn_e | anchura MF (μm) | hgf (μm) | anchura MF (μm) |
| α -8 | 300 °C, 3%, 18 h | 2 | 0.0044 | 2.85 | 5.72 | 1.95 |
| α -10 | 300 °C, 3%, 95 h | 3 | 0.0076 | 3.04 | 7.56 | 2.31 |
| α -11 | 300 °C, 3%, 70 h | 3 | 0.0080 | 2.57 | 6.05 | 1.95 |
| α -12 | 300 °C, 3%, 45 h | 2 | 0.0080 | 2.22 | 4.67 | 1.69 |
| α -13 | 300 °C, 3%, 28 h | 2 | 0.0066 | 2.42 | 4.91 | 1.84 |
| α -14 | 300 °C, 3%, 18 h | 2 | 0.0051 | 2.81 | 5.87 | 2.14 |
| α z-2 | 300 °C, 3 %, 24 h | 2 | 0.0061 | 2.55 | 5.29 | 1.79 |
| β 1-A | 300 °C, 1%, 18h | 13 | 0.1098 | - | 6.49 | - |
| RPE-1 | 1°: 300 °C, 1%, 46 h | 21 | 0.1085 | - | 9.50 | - |
| | 2°: 315 °C, (1:1:1) (Li:Na:K)NO ₃ , 46 h | 3 | $\Delta n_o = 0.0335$ | 1.13 | 2.39 | 0.80 |

Tabla 3.2. Parámetros de fabricación y características principales de las guías PE utilizadas a lo largo de este trabajo.

Capítulo 4

El defecto de antisitio en la dinámica electrónica del LiNbO_3

La superlinealidad de las corrientes fotovoltaicas, medidas en volumen y en guía de onda [Simon1997, Paliza2003] en LiNbO_3 , así como otras medidas sobre espectroscopía de absorción óptica con iluminación pulsada publicadas a partir del año 1993 [Jermann1993, Berben2000] hicieron patentes las limitaciones del modelo de un solo centro fotorrefractivo cuando se trabaja a alta intensidad luminosa y obligaron a replantearse la teoría previa sobre el transporte de carga y los defectos o impurezas activos en LiNbO_3 . El modelo con un solo centro activo, las impurezas de hierro, que en sus estados de valencia Fe^{2+} y Fe^{3+} actuaban como donador y aceptor, respectivamente, era demasiado simple.

Por otra parte, un grupo de la Universidad de Osnabrück desarrolló un primer trabajo teórico basado en un modelo de dos centros fotorrefractivos para describir el efecto fotorrefractivo en LiNbO_3 con alto dopaje de hierro [Jermann1993]. Los cálculos se realizaron sin haber identificado este segundo centro, aunque conociendo algunas de sus propiedades: debía ser una trampa superficial -pues no estaba poblada de electrones a baja intensidad- y debía ser abundante, por lo que se esperaba que fuera un defecto intrínseco. La propuesta describía con mucho más éxito que el modelo anterior, de un solo centro, la respuesta fotorrefractiva en cristales fuertemente dopados bajo iluminación pulsada. Dos años más tarde, este segundo centro es identificado por Simon

y col. [Simon1995] como el niobio en sitio de litio, Nb_{Li} , que denominaremos frecuentemente por simplicidad antisitio.

Por nuestra parte, en este trabajo planteamos también una descripción teórica basada en los dos centros antes citados (Fe y Nb_{Li}) para modelizar el transporte de carga en $LiNbO_3$, válida tanto en volumen como en configuración guiada. Se trata de una profundización en la modelización con dos centros activos del transporte de carga en $LiNbO_3$, ya iniciada con el trabajo de Jermann *et al* [Jermann1993]. Sin embargo, en el trabajo actual contamos con información adicional que ha permitido progresar notablemente:

- i) El segundo centro está ya identificado como el niobio en sitio de litio, Nb_{Li} , en sus dos estados de valencia Nb_{Li}^{4+} (donador) y Nb_{Li}^{5+} (aceptor). También conocemos su concentración total: $1.89 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, teniendo en cuenta la densidad del $LiNbO_3$ (4.64 g/cm^3), su peso molecular (147.84 g/mol), y tomando el modelo de vacantes de Li (ver sección 1.3.1) para explicar su presencia en cristales de $LiNbO_3$ congruentes.
- ii) Se tienen datos experimentales sobre el comportamiento de la banda de absorción del Nb_{Li}^{4+} (polarón) bajo iluminación pulsada [Berben2000, Herth2005]. Esta conducta está relacionada con la redistribución de electrones entre los dos centros activos, Fe y Nb_{Li}^{4+} .
- iii) Se ha observado dependencia superlineal de la corriente fotovoltaica con la intensidad luminosa [Simon1997, Paliza2003]; comportamiento que no se explica con el modelo de un centro y que debe predecir el nuevo modelo.

En este trabajo, la investigación del modelo de dos centros se realizará utilizando dos formulaciones:

- a) Un modelo de bandas en la línea del de Jermann *et al* [Jermann1993] pero con modificaciones ya en algunas de las hipótesis iniciales.
- b) Un modelo de *hopping*, alternativa que sólo se había utilizado en un trabajo anterior para otros materiales fotorrefractivos y bajo el modelo de un centro [Feinberg1980]. Además, los cálculos se implementarán a través de un código MonteCarlo (MC), que sigue al electrón paso a paso por la red y que aportará una perspectiva más completa de los mecanismos físicos.

La descripción del modelo y sus resultados se subdividirán en dos capítulos. En este capítulo 4 se describe la redistribución de electrones entre los dos centros bajo iluminación y en oscuridad y sus dependencias con la temperatura. Los resultados se compararán con los datos de absorción del Nb_{Li}^{4+} [Berben2000, Herth2005]. En el capítulo 5 se describirán las corrientes fotovoltaicas en guía sobre sustratos de $LiNbO_3$

nominalmente puros bajo el modelo de dos centros, y se compararán con los datos experimentales.

Algunos de los resultados presentes en este capítulo se han publicado en las referencias [Carnicero2005] y [Carnicero2005b].

4.1 Modelo de bandas de dos centros

La hipótesis básica del modelo es la contribución de dos centros al transporte de carga: las impurezas de hierro en sus dos estados de valencia ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), y además el defecto intrínseco niobio en posición de litio ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}/\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$). El esquema seguido en nuestro modelo es el indicado en la figura 4.1, donde la transferencia de carga entre un centro y el otro es a través de la banda de conducción, que se alcanza por excitación óptica o térmica.

La excitación térmica del primer centro a temperatura ambiente es despreciable frente a la del segundo centro, dado el carácter más superficial del antisitio frente al Fe. Por tanto, en oscuridad o a bajas intensidades, el segundo centro se “despuebla” a favor del primero y no contribuye al efecto fotovoltaico ni fotorrefractivo. Si la intensidad luminosa crece, entonces el segundo centro se puebla cada vez más, contribuyendo junto con el primer centro a los mecanismos de transporte de carga mencionados.

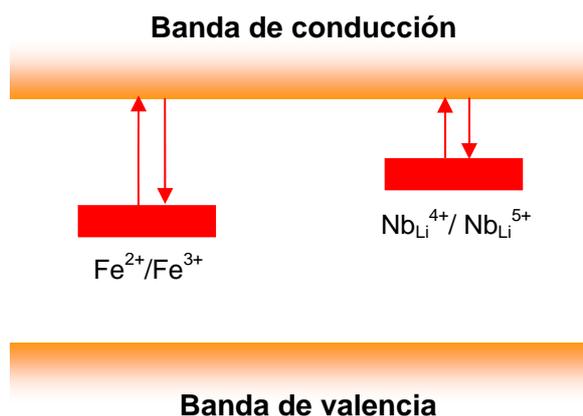


Fig. 4.1. Diagrama del modelo de bandas con dos centros fotorrefractivos, el hierro, $\text{Fe}^{2+/3+}$, y el antisitio, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$.

Una diferencia importante de este modelo con respecto al de [Jermann1993] es que no existe transferencia de carga directa entre los dos centros que Jermann y col. proponen. Sin embargo, no está claro cuál es el fundamento físico de esta transferencia, pues la función de onda del electrón en el Fe suele encontrar su primer estado excitado ya en la banda de conducción, y no en ningún nivel energético intermedio. También puede comprobarse, por la geometría del LiNbO_3 y las concentraciones de Fe y antisitios, que la distancia promedio entre ambos defectos está en torno a las 2 unidades de red, por lo que la excitación directa parece improbable.

Una segunda diferencia es que Jermann *et al* no permiten excitación térmica desde el niobio en sitio de litio a la banda de conducción, mecanismo que es clave para explicar dependencias con temperatura (ver apartado 5.5).

Los mecanismos de atrapamiento y despoblamiento de un centro pueden ser, en general, ópticos o térmicos. Los electrones atrapados en cualquiera de los dos centros pueden adquirir la energía suficiente como para “saltar” a la banda de conducción, bien capturando un fotón o bien por excitación térmica. Por otra parte, existe una probabilidad de reatrapamiento en las trampas aceptoras de cada centro, que depende de la concentración de éstas y de la densidad electrónica en la banda de conducción. En el marco de este modelo, las ecuaciones (4.1) describen la transferencia de carga entre los dos centros y la densidad de carga en la banda de conducción con el tiempo:

$$\frac{\partial N_{1A}(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_1(z,t)}{\partial t} = (s_1 I(z,t) + S_{t1}) N_1(z,t) - S_r n(z,t) N_{1A}(z,t) \quad (4.1a)$$

$$\frac{\partial N_{2A}(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_2(z,t)}{\partial t} = (s_2 I(z,t) + S_{t2}) N_2(z,t) - S_r n(z,t) N_{2A}(z,t) \quad (4.1b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = & (s_1 I(\vec{r},t) + S_{t1}) N_1(\vec{r},t) + (s_2 I(\vec{r},t) + S_{t2}) N_2(\vec{r},t) \\ & - S_r n(z,t) (N_{1A}(\vec{r},t) + N_{2A}(\vec{r},t)), \end{aligned} \quad (4.1c)$$

En las anteriores ecuaciones se han tomado las expresiones (2.4) a (2.6), que describían el modelo de bandas para un único centro fotorrefractivo, y se les han añadido los términos que corresponden al antisitio, análogos a los del Fe. Se ha tenido en cuenta que la iluminación es homogénea y unidimensional, por lo que pueden desprejarse los gradientes en la densidad de portadores y en la corriente fotovoltaica que aparecían en dichas ecuaciones. N_1 y N_2 representan las concentraciones de impurezas donadoras de cada centro; N_{A1} y N_{A2} las concentraciones de impurezas aceptoras; N_{D1} y N_{D2} son las concentraciones totales de cada uno de los centros; I es el flujo de intensidad luminosa; s_1 y s_2 , las secciones eficaces de fotoionización; S_r , el coeficiente de recombinación electrón-hueco, que supondremos el mismo para ambos

centros. S_{t1} y S_{t2} son los coeficientes de excitación térmica de cada centro, que siguen una ley Arrhenius del tipo

$$S_i(T) = S_{i0} e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (4.2)$$

Como se ha mencionado anteriormente, el término de excitación térmica del primer centro es varios órdenes de magnitud menor que el del antisitio dentro del rango de temperaturas en que nos movemos (cercanas a ambiente, por debajo de los 180 °C), por lo que el término correspondiente a la excitación térmica del primer centro, S_{t1} , puede despreciarse en las ecuaciones (4.1), es decir, $S_{t1} \cong 0$.

Como puede deducirse en las ecuaciones (4.1), el modelo de bandas permite conocer las concentraciones de cada centro donador en cada instante de tiempo, con unas condiciones iniciales de iluminación (pulsada y continua), intensidad luminosa y temperatura que pueden ser muy variadas. En lo sucesivo, al escribir las ecuaciones (4.1) no haremos explícitas las variables (z, t) para simplificar la notación.

4.1.1 Solución analítica

Una aproximación usual en las condiciones en que nos encontramos es la denominada *aproximación adiabática* o de quasi-equilibrio [Sturman1998, Buse1997], $\partial n / \partial t = 0$, ampliamente utilizada y basada en que la concentración de electrones en la banda de conducción se ajusta “instantáneamente” ($10^{-10} - 10^{-9}$ s) a las concentraciones transitorias de donadores y aceptores, cuyos valores evolucionan en una escala de tiempos mucho más lenta ($10^{-6} - 10^{-5}$ s). Con esta aproximación, se puede deducir de la ecuación (4.1c) la concentración de electrones:

$$n = \frac{s_1 I N_1 + (s_2 I + S_t) N_2}{S_r [(N_{D1} - N_1) + (N_{D2} - N_2)]} \quad (4.3)$$

Por otra parte, la condición $n \ll N_1, N_2, N_{D1}, N_{D2}$, se satisface en las condiciones experimentales en las que nos encontramos, ya que incluso para intensidades del orden de 1 MW/cm^2 , $n \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$, es decir, varios órdenes de magnitud por debajo de la concentración de Fe^{2+} inicial. Aplicando el principio de conservación de la carga, introducimos dos nuevas constantes, N y A , que son, respectivamente, las concentraciones totales de donadores y aceptores:

$$N = N_1 + N_2 \quad (4.4)$$

$$A = (N_{D1} - N_1) + (N_{D2} - N_2) \quad (4.5)$$

Sustituyendo ahora las expresiones (4.3), (4.4) y (4.5) en (4.1a), llegamos a una ecuación diferencial de segundo orden para N_1 :

$$\frac{dN_1}{dt} = aN_1^2 + bN_1 + c, \quad (4.6a)$$

donde

$$a = \frac{1}{A} [(s_2 - s_1)I + S_t] \quad (4.6b)$$

$$b = -s_1 I - \frac{N_{D1}}{A} [(s_2 - s_1)I + S_t] - \frac{N}{A} (s_2 I + S_t) \quad (4.6c)$$

$$c = \frac{N_{D1}N}{A} (s_2 I + S_t) \quad (4.6d)$$

Los portadores de carga se encuentran inicialmente, es decir, antes de la iluminación –y por tanto, en oscuridad- en las trampas de Fe, pues en oscuridad los electrones se atrapan en el primer centro debido al mecanismo de excitación térmica del antisitio. Entonces, $N_1(t=0) = N_1^0$, $N_2(t=0) \approx 0$ y la solución de la ecuación diferencial anterior puede escribirse como:

$$N_1(t) = H + \frac{1}{Ke^{-Ft} - a/F}, \quad (4.7a)$$

con

$$F = \sqrt{b^2 - 4ac}, \quad H = \frac{-b + F}{2a}, \quad K = \frac{a(H - N_1^0) - F}{(H - N_1^0)F} \quad (4.7b)$$

Nótese que si se quiere conocer $N_2(t)$, basta con ir a la expresión (4.4), de manera que:

$$N_2(t) = N - N_1(t) \quad (4.8)$$

Como tendremos ocasión de comprobar a continuación, los tiempos en los que se produce la distribución de carga son cortos, típicamente de microsegundos, interesándonos habitualmente el estado estacionario ($t \rightarrow \infty$), que se obtiene fácilmente de (4.6a) o de (4.7a):

$$N_1(\infty) = N_{1\infty} = -\frac{b}{2a} - \sqrt{\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{c}{a}} \quad (4.9)$$

Esta última expresión del estado estacionario de N_1 depende de la intensidad, puesto que los parámetros a , b y c dependen de ella, y será utilizada para modelizar resultados de corriente fotovoltaica en guía de onda, que veremos en el capítulo siguiente.

Las expresiones analíticas obtenidas serán realmente útiles, como comprobaremos a lo largo de este capítulo y en el siguiente, para poder modelizar, realizar aproximaciones, observar dependencias con la temperatura o la intensidad, derivar expresiones cerradas, etc., en experimentos con guías o cristales nominalmente no dopados.

4.1.2 Distribución de carga entre los dos centros

Para ilustrar los resultados del modelo pasamos a simular la transferencia de carga entre ambos centros cuando hay iluminación continua en el rango $1\text{-}10^6 \text{ W/cm}^2$. Para ello hemos de elegir primeramente los valores de los parámetros que utiliza el modelo.

La elección de estos valores es un tema delicado dada la gran dispersión existente en la literatura. No obstante, en las gráficas de este capítulo utilizaremos los siguientes, típicos para LiNbO_3 en volumen: $s_1 = s_2 = 5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$, $S_r = 1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$, valores utilizados típicamente en la literatura [Méndez2001, Paliza2003, Adibi2001c, Basun2002]; $N_{D1} = 1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ y $N_{D2} = 1.9 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ representan las concentraciones totales 0.1% y 1% molar de Fe y antisitios, respectivamente; $N = 9.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ es la concentración de donadores que corresponde a un cristal con un grado de oxidación $N/N_{D1}=0.05$ (aunque este valor puede modificarse en la sección que consideramos distintos grados de oxido-reducción en cristales de LiNbO_3); y por último, los valores $S_{i0} = 5.0 \times 10^{11}$, $\varepsilon = 0.32 \text{ eV}$, $S_i(295 \text{ K}) = 1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, que provienen de los ajustes realizados a datos experimentales de corriente fotovoltaica, que veremos en el capítulo siguiente.

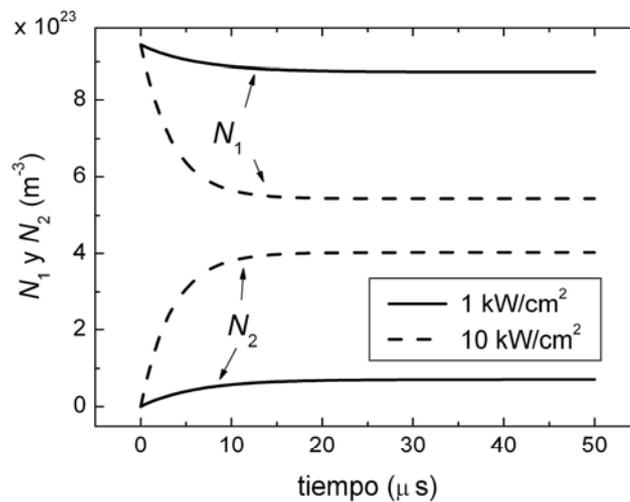


Fig 4.2. Evolución temporal de las concentraciones de donadores $N_1(t)$ y $N_2(t)$ para las intensidades luminosas de 1 y 10 kW/cm^2 .

En oscuridad, los portadores de carga (electrones) se encuentran en su gran mayoría en el primer centro, debido al elevado coeficiente de excitación térmica del segundo centro, $S_t(T)$. Al iluminar el material, los electrones se distribuyen entre los dos centros de acuerdo con las ecuaciones (4.7) y (4.8). Se ha representado en la fig. 4.2 la evolución temporal de $N_1(t)$ y $N_2(t)$ bajo iluminación homogénea de 1 y 10 kW/cm² a temperatura ambiente ($T = 295$ K). Como podemos observar, los dos centros intercambian electrones hasta llegar a una situación estacionaria, alcanzada en el orden de 10 – 20 microsegundos. Conviene adelantar que los experimentos de corriente fotovoltaica o efecto fotorrefractivo, en que la escala de tiempo es de segundos (ver capítulos 5 y 6), estarán determinados por los valores estacionarios $N_{1\infty}$ –ver ecuación (4.9)- y $N_{2\infty}$, que dependerán a su vez del valor de la potencia luminosa I . Esta dependencia de $N_{1\infty}$ y $N_{2\infty}$ con I se encuentra representada en la fig. 4.3, donde se observa un incremento de $N_{2\infty}$ a medida que aumenta I , con la consiguiente disminución de $N_{1\infty}$. A muy elevada intensidad ($> 4.5 \times 10^6$ W/cm²), dichos valores estacionarios dependen esencialmente de la concentración de cada centro y de su respectiva sección eficaz, de tal manera que en el límite de muy alta intensidad en que la excitación térmica puede despreciarse frente a la óptica ($S_t \sim 0$) y para el caso simple $s_1 = s_2$, la expresión general (4.9) toma la expresión

$$N_{1\infty}(s_1 = s_2, S_t \approx 0) = \frac{N_{D1}}{N_{D1} + N_{D2}} N \quad (4.10a)$$

$$N_{2\infty}(s_1 = s_2, S_t \approx 0) = \frac{N_{D2}}{N_{D1} + N_{D2}} N \quad (4.10b)$$

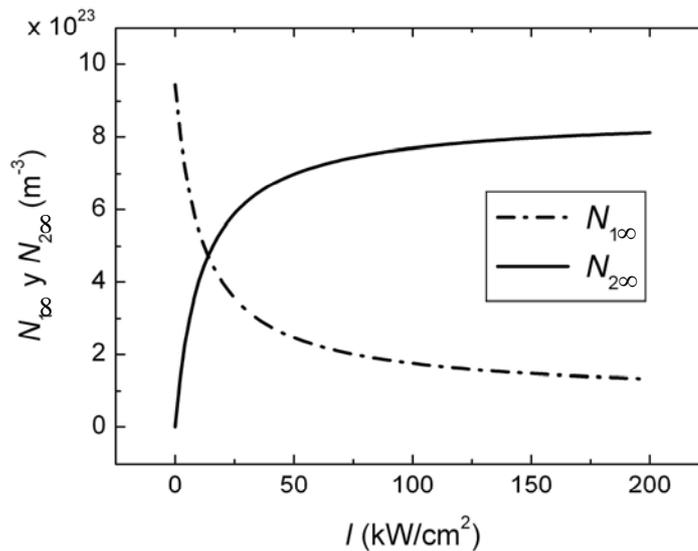


Fig 4.3. Valor estacionario de la concentración de donadores del primer y segundo centro, $N_{1\infty}$ y $N_{2\infty}$, en función de la intensidad luminosa, para iluminación continua.

Los resultados de la Fig. 4.3 para el comportamiento de la concentración de donadores del segundo centro, $N_{2\infty}$, puede compararse con los datos de absorción de la banda de los polarones, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [Berben2000] (es decir, de antisitios que han capturado un electrón), que es proporcional a $N_{2\infty}$. Ambas curvas coinciden cualitativamente, presentando una tendencia a la saturación en un rango de intensidades semejante.

El parámetro F (ver ecuación 4.7b) regula la velocidad del proceso de intercambio de centros. Depende fuertemente de la intensidad I y de la temperatura T , ambos modificables en el laboratorio. El valor del tiempo característico $\tau = 1/F$, obtenido de (4.7), resulta ser del orden de 2 - 10 microsegundos en las condiciones habituales de trabajo en cristales dopados, siendo del orden de milisegundos para el caso de los no dopados y pudiendo llegar a ser del orden de nanosegundos cuando se emplean muy altas potencias de luz. La dependencia con la temperatura se ilustra en la figura 4.4, donde se han representado los tiempos característicos en función de la intensidad para 3 temperaturas diferentes.

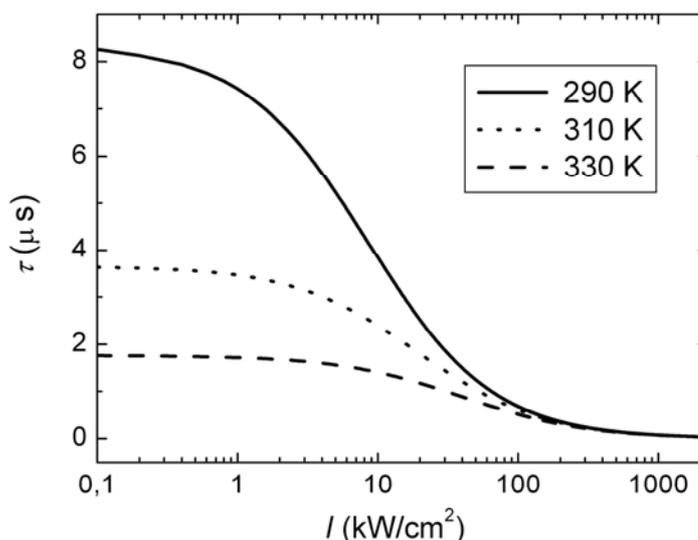


Fig 4.4. Tiempo característico τ en función de la potencia luminosa, para las temperaturas de 290, 310 y 330 K.

4.1.3 Evolución del segundo centro en oscuridad

Como en la literatura existen algunos datos experimentales sobre la evolución de la concentración de polarones ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) después de la iluminación del antisitio con pulsos de nanosegundos [Berben2000, Herth2005], vamos a simular dicha evolución en condiciones semejantes.

Se considera ahora la evolución en oscuridad, inmediatamente posterior a la iluminación, de las concentraciones de cada uno de los centros, y más concretamente, la del segundo centro. Durante la iluminación previa, la concentración de los dos centros llega a unos valores finales que son las concentraciones iniciales, N_1^0 y N_2^0 , de la evolución en oscuridad. De acuerdo con las ecuaciones (4.7) y (4.8), en las que ahora la intensidad se hace cero ($I = 0$), la evolución de la población electrónica del segundo centro puede escribirse

$$N_2(t) = \frac{N_{D1} - N}{\left(\frac{N_{D1} - N_1^0}{N - N_1^0} \right) e^{t/\tau} - 1} \quad (4.11a)$$

donde τ en la anterior expresión representa la constante de tiempo en oscuridad

$$\tau(I = 0) = \frac{1}{S_t} \frac{N_{D2} + N_{D1} - N}{N_{D1} - N} \quad (4.11b)$$

Nótese que $N_2(t)$ depende sobre todo de la temperatura a través de S_t y del estado de oxido-reducción ($N_{D1} - N$).

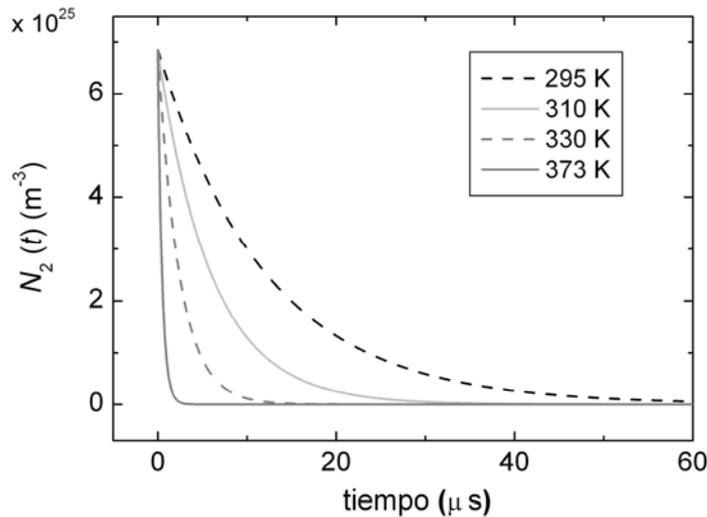


Fig. 4.5. Evolución temporal en oscuridad de la concentración de electrones en el segundo centro, $N_2(t)$, después de un pulso de 10 ns y 10 MW/cm^2 de intensidad, para temperaturas desde 295 K hasta 373 K.

En la figura 4.5 se han representado las caídas en oscuridad de la concentración de donadores del segundo centro después de un pulso corto de intensidad 10 MW/cm^2 para diferentes temperaturas en LiNbO_3 con un grado de oxidación $[Fe^{2+}]/[Fe^{tot}] = 0.05$,

y de acuerdo con los valores de los parámetros dados anteriormente. Como era de esperar, los tiempos de caída de la banda de absorción en oscuridad son muy sensibles a la temperatura y oscilan entre $\tau = 12.2 \mu\text{s}$ para $T = 295 \text{ K}$ y $\tau = 0.47 \mu\text{s}$ cuando $T = 373 \text{ K}$. Aunque la expresión (4.11) no representa estrictamente un decaimiento exponencial para los parámetros elegidos, las curvas de la fig. 4.5 sí son exponenciales.

Abordemos ahora las dependencias de los decaimientos en oscuridad con el estado de oxido-reducción del LiNbO_3 . La diferencia $N_{D1} - N$ que aparece en las expresiones (4.11) cambia al modificarse el grado de oxido-reducción del LiNbO_3 , influyendo notablemente en la forma y los tiempos de despoblamiento del segundo centro. En la Fig. 4.6 puede observarse la evolución en oscuridad de la población del segundo centro, justo después del pulso de luz. Se ha representado la curva, normalizada a N_2^0 , para diferentes estados de reducción del Fe:LiNbO_3 . Como puede observarse, el decaimiento es más lento a medida que aumenta el estado de reducción.

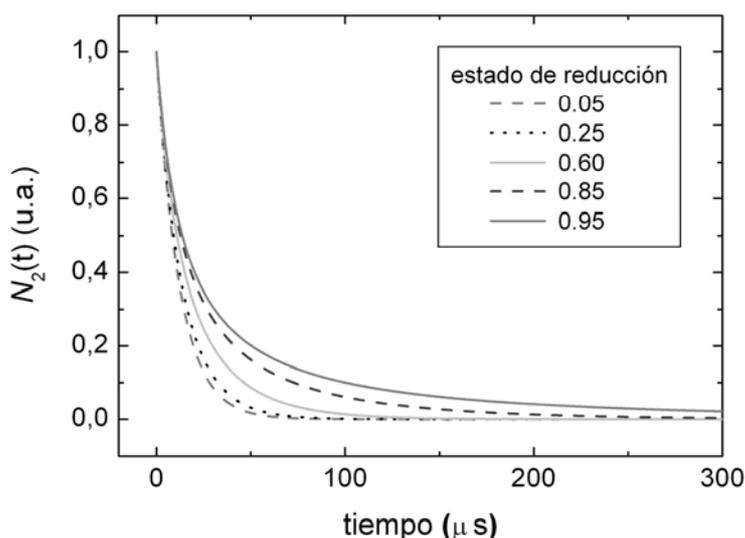


Fig.4.6. Evolución temporal de la concentración de donadores del segundo centro en oscuridad, normalizada a N_2^0 , para un pulso de 10 ns y 10 MW/cm², y diferentes estados de reducción, $N/N_{D1} = 0.05, 0.25, 0.60, 0.85$ y 0.95 .

Merece la pena investigar si estas curvas de decaimiento se pueden ajustar por exponenciales simples, pues es un tema analizado en detalle en los experimentos. En primer lugar, analicemos la expresión (4.11a). Considerando un cristal oxidado, en el que $N, N_1^0 \ll N_{D1}$, la expresión (4.11a) puede escribirse:

$$N_2(t) = \frac{N_{D1} - N}{\left(\frac{N_{D1} - N_1^0}{N - N_1^0}\right) e^{t/\tau} - 1} \simeq \frac{N_{D1}}{N - N_1^0} e^{-t/\tau} = N_2^0 e^{-t/\tau} \quad (4.12)$$

Sin embargo, esta aproximación de $N_2(t)$ es válida sólo para LiNbO_3 oxidado, y deja de ser para LiNbO_3 reducido, en que tenemos una evolución temporal más complicada. Es decir, la evolución en oscuridad de $N_2(t)$ no puede aproximarse a una exponencial simple como regla general.

Por tanto, el modelo de bandas lleva a que el decaimiento es exponencial en cristales oxidados, resultado que está en contradicción con los resultados experimentales de Berben [Berben2000] y Herth [Herth2005]. Estas discordancias han sido algunos de los elementos que han motivado un segundo modelo o aproximación al intercambio de carga entre ambos centros. Este segundo modelo debe aportar información adicional sobre el proceso de excitación y recombinación de los electrones, y explicar más a fondo la física del intercambio de carga entre centros.

4.2 Modelo de *hopping* de dos centros

En el apartado anterior 4.1 se han mencionado algunos resultados experimentales de Berben *et al* [Berben2000] en cristales oxidados y con iluminación pulsada de alta intensidad que no se describen bien con el modelo de bandas que acabamos de describir y que parecen estar relacionados con cierta “correlación espacial” entre los sitios de excitación del electrón y los de atrapamiento. Por ello, hacemos en este capítulo una segunda propuesta para modelizar la transferencia de carga entre los dos centros, mediante un modelo de *hopping*, que proporciona más información espacial, al concebir la transferencia de electrones entre los dos centros como un paseo aleatorio a “saltos” entre los puntos de la red cristalina. Además este tipo de modelo proporciona, como veremos, una imagen más rigurosa de los mecanismos de transporte, aunque plantea dificultades técnicas mayores para realizar los cálculos.

Existían sólo dos trabajos anteriores sobre modelización del efecto fotorrefractivo mediante *hopping* ambos en la aproximación de un solo centro. El primero de ellos se publicó en el año 1980 para BaTiO_3 [Feinberg1980], y el segundo es una propuesta posterior de aplicación al LiNbO_3 de Smyth *et al.* [Smyth1983]. Los resultados coincidían con los del modelo de bandas por lo que el uso de este último se generalizó en la modelización del efecto fotorrefractivo. Sin embargo, en el caso de dos

centros y para iluminación pulsada de alta intensidad de luz, veremos que hay variaciones en los resultados de ambos modelos (de bandas y de *hopping*).

En el modelo de *hopping* aquí desarrollado la trayectoria de cada electrón desde que se excita en un Fe^{2+} hasta que se atrapa, es seguida paso por paso por el material. Los resultados de este modelo se obtendrán usando una simulación MonteCarlo (MC), método estadístico que no se había utilizado en los trabajos antes citados [Feinberg1980, Smyth1983]. Como en el caso del modelo de bandas, la luz excita primeramente electrones de los Fe^{2+} , éstos viajan por la banda de conducción (formada por el conjunto de los niobios “regulares” de la red [Clark1973, Jösch1978]) y terminan su historia en un Fe^{3+} . Durante el viaje, las cargas se mueven “a saltos” (*hopping*) hacia posiciones vecinas, y pueden quedar temporalmente atrapados en algún antisitio (formando así un polarón, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$). Este proceso se ilustra gráficamente en la Fig. 4.7.

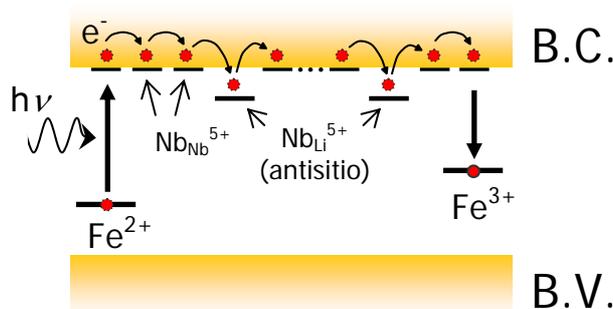


Fig. 4.7. Esquema del movimiento migratorio de los electrones en el LiNbO_3 , empleado para el modelo de *hopping* e implementado mediante el método estadístico de MonteCarlo.

Los electrones permanecen un tiempo del orden de 10 ps en los niobios “regulares” (formando así los denominados *polarones libres*, $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$), tiempo que se corresponde con el inverso de la frecuencia de salto entre primeros vecinos. Esta frecuencia de salto se puede estimar a partir de las medidas del coeficiente de difusión (o de movilidad electrónica) a temperatura ambiente de los *polarones libres*. Estos valores oscilan en la literatura entre $D \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [Jörgensen1969, Jösch1978, Kukhtarev1976], por lo que la frecuencia de salto se sitúa en torno a $10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [Herth2005]. Tomaremos 10^{11} s^{-1} (por lo que la vida media será 10 ps), aunque se ha comprobado que los resultados presentados aquí son independientes de este valor, en un rango de 2 órdenes de magnitud de diferencia por arriba y por debajo. De hecho, resultados recientes [Beyer2006] estiman en 400 fs (0.4 ps) el tiempo de formación de

polarones, valor que conduciría a un tiempo de vida media en los polarones libres inferior a esos 10 ps, pero dentro del rango indicado.

En resumen, el método de *hopping* sigue al electrón paso a paso por la red, proporcionando información espacial de gran interés que no puede aportar el modelo de bandas.

4.2.1 Estructura del LiNbO_3

Para desarrollar adecuadamente la simulación MonteCarlo, hay que tener en cuenta la estructura del LiNbO_3 , y especialmente la disposición de los Li y Nb. Las subredes de Li por un lado y de Nb por otro son idénticas excepto por un corrimiento de 0.301 nm (3.01 amstrong) a lo largo del eje c , como se observa en la fig. 4.8. Los tres vectores base que forman la celda unidad tienen un módulo de 0.376 nm y forman un ángulo $\alpha = 52.1^\circ$ con el eje c . Estas subredes tienen una estructura casi cúbica. Por tanto, cualquier Li o Nb de la red puede ser nombrado con las coordenadas genéricas $(m,n,p)_{\text{Li}}$ y $(m,n,p)_{\text{Nb}}$, respectivamente.

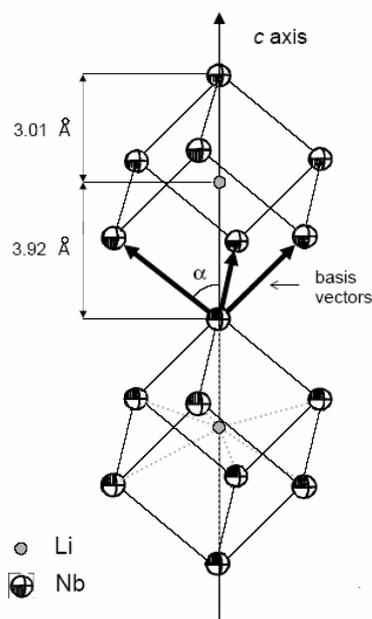


Fig. 4.8. Estructura de la subred de Nb en el LiNbO_3 . La subred de Li es idéntica a la de Nb excepto por un corrimiento de 0.301 nm según el eje c .

Cada átomo de Nb (o de Li) tiene 6 primeros vecinos Nb (o Li) a la distancia de 0.376 nm; otros Nb (o Li) están a distancias mayores. Por otra parte, cada átomo de Li

(o de Nb) se encuentra a 0.305 nm de 3 vecinos de Nb (o de Li), contenidos en un plano perpendicular al eje c , a 0.338 nm de otros 3 átomos de Nb (o de Li) que también se encuentran en un plano paralelo al anterior, teniendo también otros dos vecinos Nb (o Li) a lo largo del eje c , a las distancias de 0.301 y 0.392 nm (puede consultarse la Fig. 4.9, y también [Weis1985]). Las posiciones que ocupan los átomos de Li pueden estar ocupados por un Nb (dando lugar a un antisitio, Nb_{Li}) o por un átomo de Fe. Para simplificar el programa Monte Carlo (MC), consideraremos estos 8 Nb vecinos del Li idénticos desde el punto de vista de transferencia de carga desde un Nb a un Nb_{Li} o Fe.

4.2.2 Descripción del paseo aleatorio mediante el código MonteCarlo

Al comienzo de cada historia, el electrón es excitado desde un Fe^{2+} genérico, que suponemos que se encuentra en la posición $(0,0,0)_{\text{Li}}$. La probabilidad de que el Fe^{2+} capture un fotón viene dada por una ley exponencial con constante $\Gamma_{\text{Fe}}(I) = \gamma_{\text{Fe}}I$, donde $\gamma_{\text{Fe}} = \sigma_{\text{Fe}}/h\nu$, donde σ_{Fe} es la sección eficaz de fotoionización del Fe. Si el fotón es absorbido, entonces el electrón es excitado desde el Fe^{2+} al Nb^{5+} más cercano [Clark1973], esto es, a la posición $(0,0,0)_{\text{Nb}}$, que puede ser considerada como el comienzo del proceso migratorio. Para cada punto de la red de Nb, $(m,n,p)_{\text{Nb}}$, el electrón puede saltar con idéntica probabilidad a cualquiera de los seis primeros vecinos, $(m\pm 1,n,p)_{\text{Nb}}$, $(m,n\pm 1,p)_{\text{Nb}}$ o $(m,n,p\pm 1)_{\text{Nb}}$. En cada una de las visitas a los Nb_{Nb} regulares de la red, el código decide aleatoriamente –de acuerdo con la densidad de trampas- si ha “caído” en algún Fe o antisitio, situados en alguna posición de Li cercana. Las coordenadas de cada uno de los puntos visitados son guardadas convenientemente junto con el tipo de sitio en cuestión (niobio regular, niobio en sitio de litio o hierro), de manera que el código repasa en cada salto si ese punto de la red ha sido visitado previamente o no. El programa también identifica y contabiliza si el reatrapamiento es en el Fe de origen, con coordenadas $(0,0,0)_{\text{Li}}$; de hecho, una buena proporción de historias acaban en este Fe de origen.

Después del atrapamiento en cualquiera de los centros, el código se pregunta si todavía hay iluminación o no (si el pulso continúa o no). La vida media de los electrones en los antisitios (polarones), $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, ha de tener en cuenta las dos contribuciones de oscuridad y bajo iluminación: $\Gamma_A(I) = \Gamma_A(0) + \gamma_A I$, donde $\gamma_A = \sigma_A/h\nu$. Es decir, el electrón permanecerá en la trampa de antisitio un tiempo aleatorio dado por una ley exponencial con constante de tiempo $\Gamma_A^{-1}(I)$. Cuando el pulso todavía no se ha acabado y el electrón ha sido atrapado por un Fe, vuelve a tener probabilidades de ser fotoexcitado de acuerdo con la ley exponencial de constante $\Gamma_{\text{Fe}}(I)$, al igual que en el

caso de la excitación del Fe inicial. En cambio, si el electrón cae en un Fe^{3+} en oscuridad, se acabó la historia de ese electrón, al ser el Fe^{2+} estable en oscuridad.

Cada simulación incluye típicamente 10^5 historias individuales, por lo que el error estadístico puede considerarse pequeño, ya que en este tipo de simulaciones MonteCarlo el error sigue una tendencia $\sim 1/N^{1/2}$, siendo N el número de historias. El programa guarda memoria de la posición del primer antisitio en el que el electrón se atrapa al terminar el pulso (pues nos interesa la correlación espacial entre el Fe de origen y dichos antisitios), del tiempo total de la historia de cada electrón –y, por tanto, de la concentración de polarones en cualquier tiempo t -, del número de historias en que los electrones se han atrapado en el Fe de origen y de aquéllas en que no han encontrado ningún antisitio. Asimismo, permite introducir manualmente cada una de las variables que nos interesan: intensidad de luz, constante de tiempo del antisitio en oscuridad, concentraciones de Fe y antisitio, etc.

Para poder calcular la distancia entre el Fe de origen y el sitio donde el electrón se ha atrapado, hay que conocer la métrica de la estructura del LiNbO_3 . Operando un poco se llega a que la distancia R a la que se encuentra un punto de coordenadas $(m,n,p)_{\text{Li}}$ con respecto a $(0,0,0)_{\text{Li}}$ resulta:

$$R^2(m, n, p) = (b^2 - a^2) \left[(m + (n + p)\cos\psi)^2 + ((n - p)\sin\psi)^2 \right] + a^2(m + n + p)^2, \quad (4.13)$$

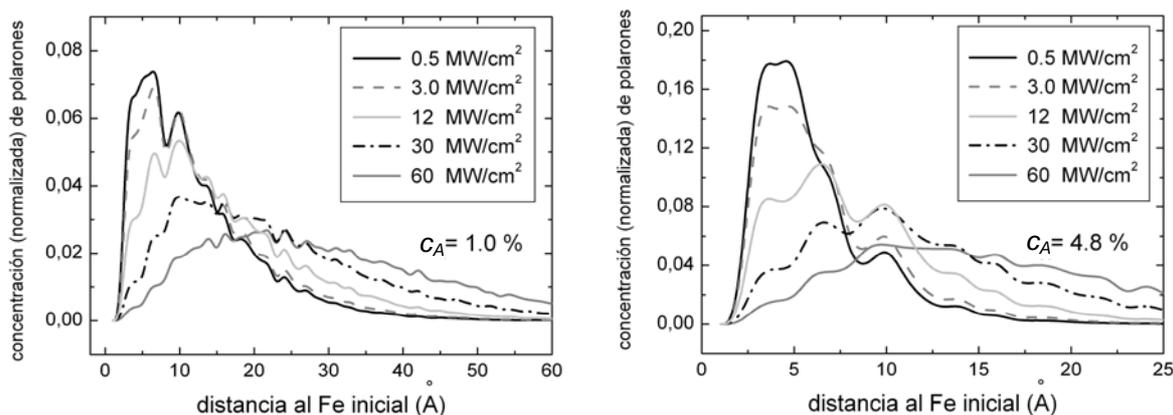
donde $a = 0.2309$ nm, $b = 0.3763$ nm y $\psi = 120^\circ$.

4.2.3 Correlación espacial entre el Fe de origen y los sitios de recombinación

El primer aspecto que hemos investigado es la distancia al Fe de origen del niobio en antisitio en que se atrapa el electrón después de acabar el pulso. Las concentraciones de antisitios que resultan al aplicar los modelos de vacantes de Li y Nb son, respectivamente, 1% y 4.8% del total de iones de Li (o también de Nb) que correspondería a una composición estequiométrica. Estos porcentajes corresponden, respectivamente, a una concentración total de defectos de antisitio $N_{D2} = 1.89 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ y $N_{D2} = 9.07 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. En las simulaciones siguientes, utilizaremos estas dos concentraciones de antisitios por tratarse de las correspondientes a los dos modelos más aceptados (cfr. sección 1.3.1).

En las figuras 4.9a y 4.9b se muestran los resultados de la concentración de polarones (electrones que han sido atrapados en un antisitio) en función de la distancia al hierro de origen nada más terminar el pulso de luz para $N_{D2} = 1.89 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (a) y $N_{D2} = 9.07 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (b). Para cada una de estas concentraciones hay dibujadas distintas

curvas según la intensidad de luz empleada en la simulación. En cuanto a la concentración de impurezas de Fe, se ha usado 0.1% molar, es decir, $N_{D1} = 1.89 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, valor típico en cristales de LiNbO_3 dopados con Fe. Podemos observar en las figuras una acusada **correlación espacial** entre el hierro de origen y el primer antisitio en el que se ha recombinado el electrón al acabar el pulso.



Figs. 4.9a y 4.9b. Distribución normalizada de la concentración de polarones ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) en función de la distancia al origen del primer antisitio visitado después del pulso de luz (*correlación espacial*). La correlación espacial aumenta conforme lo hace la concentración de antisitios y a medida que disminuye la intensidad luminosa.

De las figuras anteriores se deduce un aumento en la correlación espacial empleando intensidades de luz más pequeñas. Esto puede entenderse fácilmente considerando que un incremento en la intensidad luminosa causa mayor número de excitaciones en el electrón durante el pulso, de manera que lo aleja de la posición del Fe inicial, disminuyendo así los efectos de correlación. Asimismo, la correlación espacial aumenta conforme lo hace la concentración de antisitios. A mayor concentración de éstos, mayor es también la probabilidad de que el electrón encuentre un antisitio y se atrape en él a lo largo de su camino aleatorio. La figura 4.10 ilustra la distancia al Fe de origen y la altura que alcanza la concentración de polarones para varias concentraciones dadas de antisitios y dos intensidades de luz de 1 y 40 MW/cm^2 .

En conclusión, para las concentraciones habituales de hierro y antisitios, la mayor parte de los electrones se atrapan en la cercanía del Fe del que salieron, donde la presencia de otros hierros es poco probable. Los electrones quedan atrapados en trampas más cercanas conforme el pulso de luz es menos intenso, si bien las simulaciones predicen un número claramente menor de electrones excitados. Por tanto, hemos encontrado acusados efectos de correlación espacial entre sitios de excitación y

atrapamiento. Merece la pena recordar que el modelo de bandas asume que los polarones están distribuidos de manera uniforme en todo el cristal. La correlación espacial permitirá explicar, como veremos a continuación, las dependencias de la banda de absorción del polarón con la intensidad y la duración del pulso y su decaimiento en oscuridad, resultados que no pueden predecirse con el modelo de bandas.

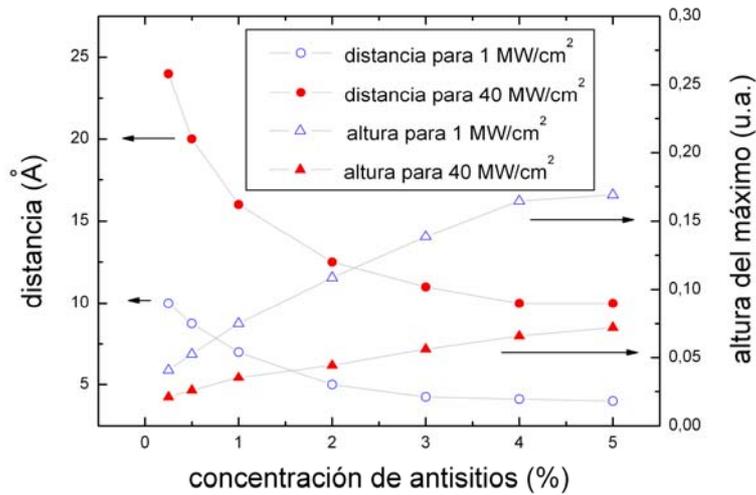


Fig 4.10. Distancia con respecto al origen y altura del valor máximo en la distribución radial de la concentración de polarones nada más terminar el pulso de luz, en función de la concentración de antisitios, para dos valores de intensidad, 1 y 40 MW/cm².

4.2.4 Aproximación analítica: pulso instantáneo de luz (tipo δ)

Existe un caso límite (pulso instantáneo de luz) en que se pueden obtener analíticamente los resultados sobre la distribución radial de polarones de la Fig. 4.9, aplicando la teoría del *random walk*, suponiendo una red cúbica (lo que es una buena aproximación para las subredes de Nb y Li) y que no existe atrapamiento en el Fe inicial.

En el contexto de esta teoría, veamos cuál es la distribución radial de probabilidad por unidad de volumen de encontrar al electrón a una distancia determinada R de la posición en la que comenzó su historia y después de un cierto número N de pasos.

Se debe asumir que la probabilidad $p(N)$ de ser atrapado en el paso $N + 1$, después de N pasos en los que no ha habido atrapamiento, es una cantidad a , independiente de N . Esto implica que la distribución de probabilidad para una variable aleatoria N sigue una ley aproximadamente exponencial $p(N) = ae^{-a(N-1)}$. El valor de la

constante a puede expresarse como $a = 5/6cf$, donde c es la concentración de antisitios, f asume la probabilidad de que otros primeros vecinos hayan sido visitados previamente y $5/6$ expresa simplemente el hecho de que uno de esos 6 primeros vecinos ya ha sido visitado en el paso anterior. El valor de la constante f puede deducirse por comparación directa con los resultados del MC, resultando $f \sim 0.912$.

Una vez conocido $p(N)$, se puede aplicar ahora el resultado de la teoría del “random walk” sobre la probabilidad por unidad de volumen de encontrar a una partícula después de un número de pasos N en una distribución con simetría radial. Esta probabilidad se expresa como $p(R/N) = f(R)dxdydz$, donde $f(R)$ sigue una distribución gaussiana con sigma $(N/N_d)^{1/2}$, expresando N_d la dimensionalidad del problema, en este caso, 3. Tenemos entonces

$$p(R/N) = \frac{e^{-R^2/(2N/3)}}{(2\pi N/3)^{3/2}} dxdydz = 4\pi R^2 \frac{e^{-R^2/(2N/3)}}{(2\pi N/3)^{3/2}} dR \quad (4.14)$$

Por último, para hallar la función de densidad de probabilidad $p(R)$ basta con integrar la variable N dentro de su rango de definición, esto es, $p(R) = \sum_{N=1}^{\infty} p(R/N)p(N)$ y obtenemos la expresión buscada:

$$p(R) = 4\pi R^2 \sum_{N=1}^{\infty} \frac{ae^{-a(N-1)} e^{-R^2/2N/3}}{(2\pi N/3)^{3/2}}, \quad (4.15)$$

La fig. 4.11 muestra la comparación de esta fórmula analítica con los resultados del Monte Carlo para un pulso instantáneo de luz, donde se puede observar un acuerdo razonable.

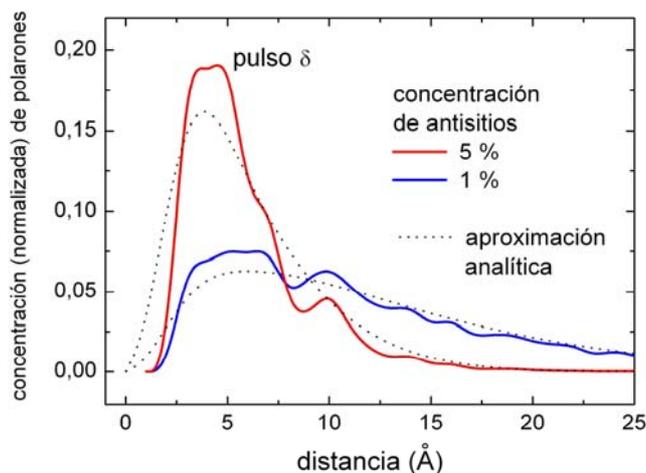


Fig 4.11. Distribución normalizada de polarones en función de la distancia al origen del primer antisitio visitado después del pulso de luz, para un pulso instantáneo tipo δ . Se ha representado para las

concentraciones de antisitios del 1% y del 5%, así como la aproximación analítica dada por la ecuación (4.15) para dichas concentraciones de antisitios.

La concentración de polarones, según se deduce de (4.15), crece inicialmente con $\sim R^2$, para caer después debido al término exponencial de la gaussiana. Esta expresión ha sido obtenida en para el caso de una red cúbica y en la que el atrapamiento en el Fe de origen no tendría lugar. La comparación de esta aproximación analítica con el resultado del MC es bastante satisfactoria, por lo que es válida para describir cualitativamente el comportamiento de las figuras mostradas en esta sección y en la anterior.

4.2.5 Concentración de polarones en función de la intensidad del pulso: efectos de saturación

El ritmo de excitación de los electrones desde las trampas de Fe y, por tanto, de generación de polarones, depende de la intensidad de luz incidente I . Se ha visto experimentalmente que esta dependencia no es lineal [Berben2000, Herth2005] sino que satura con I . Esta saturación también aparecía en los resultados del modelo de bandas – ver ecuación (4.10b)-, que se han representado en la Fig. 4.12 junto con los resultados del modelo de *hopping*, para dos concentraciones distintas de antisitios, 1% y 4.8%.

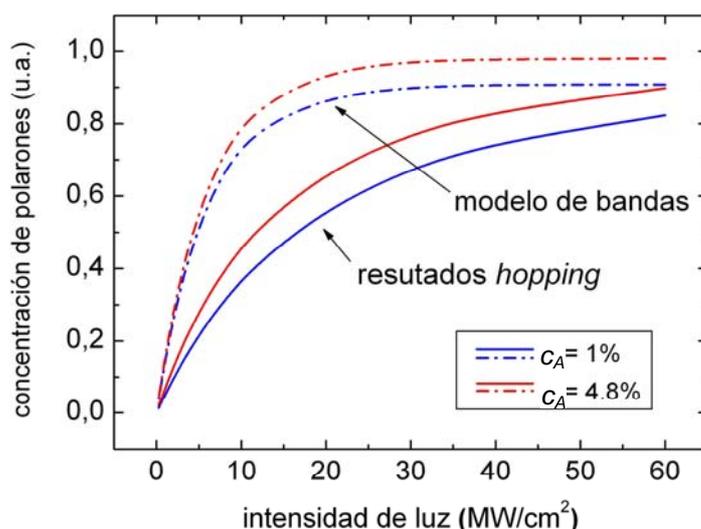


Fig. 4.12. Concentración de polarones alcanzada justo después del pulso luminoso en función de la intensidad del mismo. Los resultados del modelo de bandas (y que coinciden exactamente con los del *hopping* que no tienen en cuenta el Fe inicial) han sido también incluidos de cara a la comparación.

Los resultados del modelo de *hopping* se presentan en la figura 4.12 en línea continua. Como es obvio, a mayor concentración de antisitios, la curva crece más deprisa. Las curvas del modelo de bandas saturan antes que las correspondientes a la aproximación MonteCarlo (MC). La tendencia de los resultados experimentales [Berben2000, Herth2005] se acerca más a la curva descrita por el *hopping*. El origen de las diferencias entre ambos modelos radica en que el código MC “guarda memoria” de la posición del Fe^{2+} inicial, por lo que una parte no despreciable de los electrones vuelven a este Fe^{2+} sin dar ninguna señal de absorción de antisitio, esto es, vuelven al origen sin haber sido atrapados por ningún antisitio. Si estas historias no se consideran (es decir, si nos olvidamos del Fe^{2+} inicial), se ha comprobado que los resultados de ambos modelos son idénticos, utilizando los mismos parámetros para ambos.

4.2.6 Caída temporal de la banda de absorción de los polarones en oscuridad

El objetivo de esta sección es averiguar cómo los efectos de correlación espacial afectan a la cinética de los decaimientos de la banda absorción del polarón en oscuridad. Recordemos que es justamente esta cinética, o dicho en otras palabras el decaimiento de la banda de absorción del polarón, el dato experimental que peor reproduce el modelo de bandas (cfr. sección 4.1.3). Después del pulso de luz, los polarones decaen por excitación térmica, volviendo los electrones a los Fe^{3+} aceptores. La evolución temporal de esta caída está representada en la fig. 4.13 para pulsos de varias intensidades de luz y concentraciones de antisitios para un cristal oxidado de LiNbO_3 . La banda de absorción del polarón está dada en escala lineal, mientras que la del tiempo está en escala logarítmica para incluir un rango más amplio de tiempos. Se han representado también las caídas predichas por el modelo de bandas, que son exponenciales y se ha probado que coinciden –como debe ser– con las del *hopping* en las que hacemos que el electrón “pierda memoria” del Fe inicial.

Como se observa claramente en algunas de las curvas de la Fig. 4.13, las caídas predichas por el modelo *hopping* difieren de una exponencial, coincidiendo con las observaciones experimentales de Berben y Herth [Berben2000, Herth2005]. Más aún, los datos experimentales mostraban que la desviación de la exponencial simple es tanto mayor cuanto menor es la intensidad luminosa del pulso, como se observa también en las simulaciones. La razón es que a menor I los efectos de correlación espacial son mayores (ver Figs. 4.9). Al final del pulso de luz, una cantidad importante de electrones se ha atrapado en algún antisitio cercano al Fe inicial. En consecuencia, tienen una probabilidad relativamente alta de ser atrapados por este mismo Fe durante el proceso

migratorio en oscuridad, y en un tiempo menor que el resto de electrones, que acaban atrapándose en otros Fe^{3+} distribuidos aleatoriamente por el cristal.

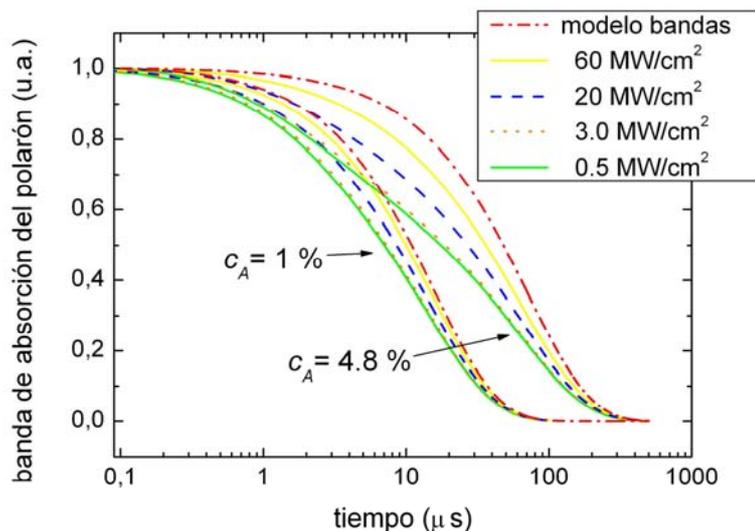


Fig. 4.13. Evolución temporal en oscuridad de la banda de los polarones normalizada a su valor justo después del pulso de luz. Se han tomado diferentes valores de intensidad del mismo y dos concentraciones de antisitios, 1% y 4.8%. Los resultados del modelo de bandas (que coinciden con los del hopping si no se tiene en cuenta el Fe inicial) también han sido incluidos.

El hecho de que las caídas sean más lentas para la concentración de 4.8 % de antisitios es explicable considerando que el electrón en oscuridad es retenido por un mayor número de antisitios –con su consiguiente tiempo de permanencia en oscuridad– antes de encontrar un Fe^{3+} .

Para ilustrar mejor la forma de estas curvas, éstas han sido ajustadas a una exponencial simple, una doble exponencial y una “exponencial estirada” (*stretched exponential*, en inglés), cuya expresión es $N_2(t) = N_2^0 e^{-(t/\tau_s)^\beta}$. Esta última expresión permite el ajuste de curvas cuya evolución en oscuridad es más suave que la exponencial simple, como de hecho sucede en los resultados de nuestra simulación (ver Fig. 4.13) y en la de los resultados experimentales [Berben2000, Herth2005]. En la Fig. 4.14 se han realizado estos ajustes para la curva correspondiente a una concentración de antisitios del 1% e intensidad del pulso de 0.5 MW/cm². Como muestra la figura, el ajuste parece razonable tanto para una doble exponencial como para una exponencial estirada.

En resumen, el modelo de *hopping* y, en concreto, los efectos de correlación espacial, han permitido predecir las caídas no exponenciales en oscuridad de la banda de absorción del polarón en cristales oxidados de LiNbO_3 .

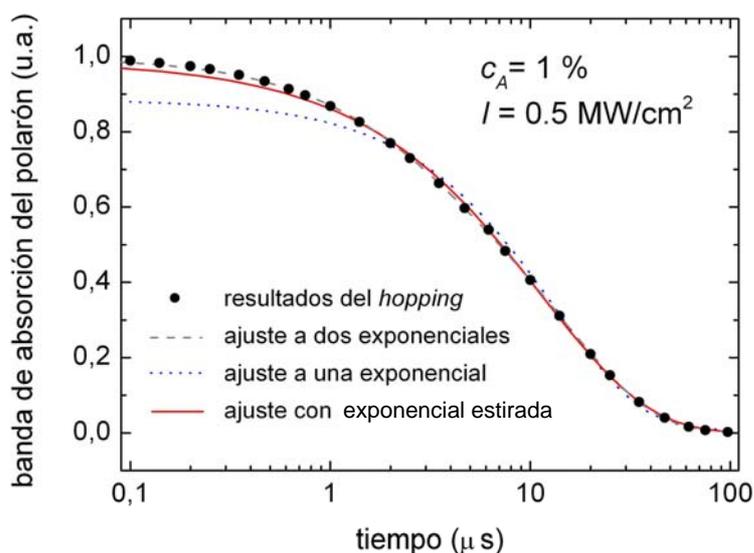


Fig. 4.14. Resultados del modelo de *hopping* para la evolución temporal de la banda de absorción del polarón para los valores de $c_A = 1\%$ e $I = 0.5 \text{ MW/cm}^2$, ajustados a diversas funciones. Las constantes de tiempo para estas funciones son: para la exponencial simple, $\tau = 13.3 \mu\text{s}$; para la doble exponencial, $\tau_1 = 2.38 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 15.6 \mu\text{s}$; para la exponencial estirada, $\tau_s = 11.5 \mu\text{s}$ y $\beta = 0.812$.

4.2.7 Hopping en LiNbO_3 reducido

El modelo de *hopping* considera a los electrones aislados, sin interactuar unos con otros en la red de LiNbO_3 . Esta es buena aproximación para LiNbO_3 oxidado, en el que son pocos los electrones “viajando” por la red cristalina. En los cristales reducidos, la interacción de unos electrones con otros es grande, por lo que el modelo de *hopping* descrito hasta el momento deja de ser válido.

Sin embargo, una vez estudiado este modelo, estamos en condiciones de profundizar un poco más en la física de los cristales reducidos, tratados en la sección 4.1.3 mediante el modelo de bandas. En la fig. 4.6 se observaba un incremento de los tiempos de caída en oscuridad de la banda del polarón, $N_2(t)$, al aumentar el grado de reducción. La justificación de este hecho es sencilla desde la perspectiva que da el *hopping*. En efecto, la concentración de trampas de Fe que ve un electrón en un tiempo dado depende de la evolución temporal del resto de electrones. Nada más terminar el pulso de luz, los electrones pueden encontrarse en la banda de conducción, en los Fe y,

sobre todo, en los antisitios. La concentración efectiva de trampas de Fe^{3+} disminuye conforme otros electrones han ido encontrando estas trampas, lo que incrementa el tiempo que los electrones están en la banda de conducción y en los antisitios. En cambio, los electrones en cristales oxidados ven aproximadamente la misma concentración de Fe^{3+} a lo largo de su caída en oscuridad.

Sería deseable una ampliación del código MonteCarlo para describir el transporte de carga en cristales reducidos mediante este modelo de *hopping*. No es tarea fácil, ya que el programa debería simular al mismo tiempo el movimiento de cientos o miles de electrones.

4.3 Discusión y conclusiones

Se ha abordado una descripción teórica de la dinámica electrónica del LiNbO_3 bajo iluminación basada en dos centros donadores de electrones, Fe^{2+} y $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, que permite explicar satisfactoriamente los datos de espectroscopía del polarón, así como las curvas de corriente fotovoltaica (como veremos en el capítulo siguiente), y los resultados fotorrefractivos en los que se emplean intensidades luminosas medias y altas (capítulo 6 de la tesis). Con este objetivo, se han desarrollado dos modelos de dos centros.

En primer lugar, se ha desarrollado un **modelo de transporte de bandas analítico de dos centros**, obteniendo expresiones sencillas y cerradas a las que se ha llegado utilizando las aproximaciones habituales. Así, ha podido estudiarse en profundidad la redistribución de carga entre los dos centros para diversas condiciones de iluminación y temperatura. Los decaimientos en oscuridad de la banda de absorción del antisitio en cristales reducidos de LiNbO_3 se vuelven más lentos a medida que incrementa el grado de reducción, y más rápidos conforme incrementamos la temperatura. Aunque el modelo explica un buen número de tendencias experimentales bajo iluminación pulsada, existen algunas desviaciones entre teoría y experimento cuando se utilizan pulsos cortos de luz. En particular, para cristales oxidados, los decaimientos son exponenciales a diferencia de los resultados experimentales. Estas diferencias motivan el modelo de *hopping*, que también se ha descrito en este capítulo.

Por otra parte, las predicciones del modelo explican muy bien los resultados para iluminación continua, como se verá en el capítulo 5 refiriéndonos a la corriente fotovoltaica en guías de onda de LiNbO_3 por intercambio protónico, y serán asumidas

en el capítulo 6 en un contexto más amplio para estudiar el efecto fotorrefractivo en estas guías a intensidades medias-altas.

En segundo lugar, y para interpretar datos con iluminación pulsada que quedaban fuera de las predicciones del modelo anterior, se ha desarrollado por primera vez un **modelo hopping de dos centros**, implementado mediante un código MonteCarlo, que predice *efectos de correlación espacial* entre las trampas de Fe y niobio en sitio de litio para pulsos del orden de nanosegundos en cristales oxidados de LiNbO_3 .

Este modelo, a diferencia del anterior, tiene en cuenta los efectos de correlación espacial, esto es, la cercanía entre el Fe del que salió el electrón fotoexcitado y el primer antisitio encontrado en oscuridad. Dichos efectos son la clave para predecir algunos resultados experimentales [Berben2000, Herth2005] bajo iluminación con pulsos cortos. Concretamente:

- Los *efectos de saturación* de la banda de absorción de los polarones con respecto a la intensidad del pulso de luz. Al aumentar la intensidad luminosa, el electrón tiene una mayor probabilidad de ser fotoexcitado desde un Fe^{2+} y alcanzar algún antisitio $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. Los resultados alcanzados con el modelo de bandas son idénticos, como era de esperar, cuando en el *hopping* nos olvidamos de la posición del Fe^{2+} del que salió el electrón.
- La no exponencialidad de las *caídas en oscuridad* (al finalizar el pulso de luz) de la banda de absorción del antisitio. Se ha encontrado que estas caídas son más rápidas y tienen una forma menos exponencial si se disminuye la intensidad luminosa del pulso, coincidiendo este resultado con los datos experimentales, cuyo origen son los efectos de correlación.

En resumen, el modelo de bandas de dos centros funciona bien cuando se describen situaciones en las que puede considerarse una distribución electrónica o de trampas uniforme en el material. Es el caso, por ejemplo, de iluminación continua, en la que no importa la localización espacial de trampas o la posición de las cargas, puesto que el tiempo que supone esta iluminación es enormemente grande comparado con el movimiento electrónico desde un punto a otro del cristal. Por este motivo, en los capítulos posteriores, en que se trabaja con iluminación continua, se empleará el modelo de bandas, que por otra parte es muy adecuado puesto que proporciona expresiones analíticas.

Sin embargo, a la hora de tratar con pulsos cortos de luz, cuyo tiempo es comparable al del electrón moviéndose de un punto al siguiente de la red, sí juega un papel importante la posición de cada trampa, especialmente el Fe en el que el electrón estaba en oscuridad antes del pulso. Por este motivo, el modelo de *hopping* ha permitido

explicar resultados como el de las caídas más rápidas en oscuridad cuando se emplean intensidades bajas de luz, o el de una saturación más lenta de la banda del polarón conforme se aumenta la intensidad del pulso, resultados que el modelo de bandas era incapaz de predecir.

Capítulo 5

Modelo de dos centros para corrientes fotovoltaicas en LiNbO_3

El efecto fotovoltaico descrito en el capítulo 2 es el principal mecanismo de transporte de carga del efecto fotorrefractivo (EFR) en LiNbO_3 [Krätzig1976, Orłowski1977]. La mayor sencillez tanto teórica como experimental del fenómeno fotovoltaico convierte su estudio en un buen primer paso para avanzar en la descripción del EFR. Como ya se estudió, la corriente fotovoltaica en cristales dopados con Fe crece linealmente con la intensidad. Este resultado también se desprende naturalmente del modelo de un solo centro fotorrefractivo. Sin embargo, en cristales no dopados se ha observado un comportamiento superlineal [Kim1978, Simon1997], no explicable con el modelo. Este comportamiento se ha encontrado también en guías por intercambio protónico [Paliza2003].

En este capítulo, el modelo de dos centros desarrollado en el capítulo anterior se aplica a describir el comportamiento de las corrientes fotovoltaicas en LiNbO_3 , explicando muy satisfactoriamente la superlinealidad que presentan con la intensidad luminosa. Los resultados del modelo permiten obtener aproximaciones analíticas para interpretar datos experimentales previos [Paliza2003], en particular, en guías fabricadas por intercambio protónico en fase α . Los ajustes del modelo a los datos experimentales han permitido determinar valores numéricos de los parámetros relevantes que intervienen, así como un mayor conocimiento de las contribuciones de cada centro a la corriente fotovoltaica y su dependencia con la temperatura o las concentraciones de centros, que en algún caso también han sido comprobadas experimentalmente.

Además se incluyen en este capítulo medidas de corriente fotovoltaica realizadas en esta tesis, que utilizan la misma técnica que en resultados anteriores [Paliza2003], pero prestando especial atención a las condiciones experimentales de medida (en particular, la intensidad en el interior de la guía) de cara a la determinación de parámetros. Por otro lado, se muestran datos preliminares de la medida de la corriente fotovoltaica a temperatura superior a la ambiente, que tienen como objetivo comprobar las predicciones del modelo.

Los resultados de este capítulo han sido recogidos principalmente en la referencia [Carnicero2004]. Los datos experimentales clave que han suscitado estos modelos teóricos para corrientes fotovoltaicas en guías α fueron obtenidos por Gonzalo de la Paliza y col. [Paliza2003].

5.1 Datos experimentales de corriente fotovoltaica

La puesta a punto de la técnica de medida de corrientes fotovoltaicas en guía a temperatura ambiente fue realizada por Gonzalo de la Paliza y Olga Caballero [Paliza2004]. Para esta tesis se han tomado nuevos datos de corriente fotovoltaica de cara a lograr una mayor precisión en la medida de la intensidad luminosa en el interior de la guía, según el método descrito en el apartado A.4 del apéndice, y poder así realizar un ajuste fiable de acuerdo con el modelo analítico. El montaje es similar al descrito en [Paliza2004], implementándose asimismo otro algo diferente para medidas de corriente fotovoltaica en guía a alta temperatura, motivadas por las predicciones del modelo.

El acoplo de luz a la guía se realizó mediante dos prismas, uno de acoplo y el otro de desacoplo, como se describe con más detalle en la sección 3.2.1. En cuanto a la potencia luminosa en el interior de la guía, puede encontrarse en el apéndice un estudio detallado sobre la mejor manera de determinarla, con su error correspondiente. Decir aquí que su precisión está en torno al 20 %, relativamente pequeña para el error que suele cometerse en este tipo de medidas.

Las corrientes que surgen por efecto fotovoltaico en LiNbO_3 no dopado en guías por intercambio protónico son del orden de pA. Para medirlas, se ha utilizado un picoamperímetro digital modelo Keithley 6485, con una precisión hasta 0.01 pA. Asimismo, se han tomado las precauciones necesarias para evitar posibles fugas de corriente: utilización de cables de bajo ruido, toma de tierra eficaz que evite corrientes parásitas, *caja de Faraday* para aislar eléctricamente la torreta, etc. A pesar de estas precauciones, las medidas a alta temperatura fueron bastante ruidosas, como se tendrá

ocasión de comprobar. Para las medidas a temperatura superior a ambiente, se empleó una resistencia enfundada, metida en un orificio que se le practicó a la torreta de aluminio. El control de temperatura se realiza de manera muy similar al de los hornos para fabricación de guías por intercambio protónico, descrito en el apartado 3.1, donde el control de temperatura lo realiza un controlador Eurotherm (mod. 903-A), con una precisión de ± 0.1 °C. El esquema del montaje empleado para las medidas de corriente fotovoltaica se ilustra en la figura 5.1.

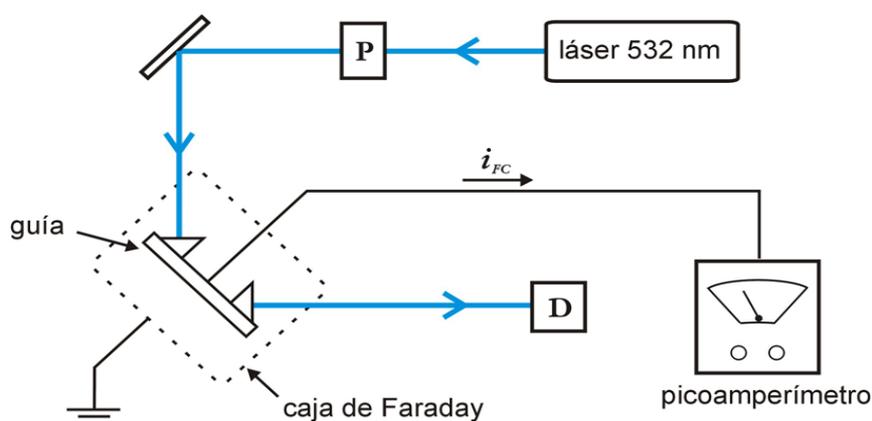


Fig 5.1. Esquema del montaje experimental empleado en la medida de corrientes fotovoltaicas de guías en LiNbO_3 .

Entre las guías por intercambio protónico (PE), son las guías en fase α las que presentan una mayor corriente fotovoltaica, ya que son también las que conservan coeficientes electroópticos y no lineales parecidos a los del sustrato [Paliza2003], por lo que va a ser la fase con la que se trabaje en este capítulo.

Las guías por intercambio protónico utilizadas fueron fabricadas en sustratos sin dopar –nominalmente puros-. Las medidas de corriente fotovoltaica utilizaron una configuración en *corte x* (eje x perpendicular al plano de la guía), y por tanto, la propagación luminosa se realizó según la dirección y (ver Fig. 5.2). Así pues, el coeficiente fotovoltaico implicado es el κ_{33} (ver apartado 2.1), ya que sólo puede haber modos TE según esta configuración en las guías PE. Con objeto de coleccionar la corriente, dos electrodos de aluminio fueron evaporados paralelamente al eje y . La separación entre ambos fue de 1 mm ó 2 mm, según el caso. Nótese que la medida de fotocorriente no depende de la separación entre electrodos, aunque sí haya de tenerse en cuenta a la hora de determinar la magnitud de la potencia luminosa en el interior de la guía. La densidad de corriente fotovoltaica sí depende, en cambio, de la longitud de estos

electrodos. La longitud de onda que se ha utilizado en las medidas de este trabajo ha sido de 532 nm, procedente de un láser de Nd:YAG doblado de 5 W (Coherent, mod. Verdi V-5).

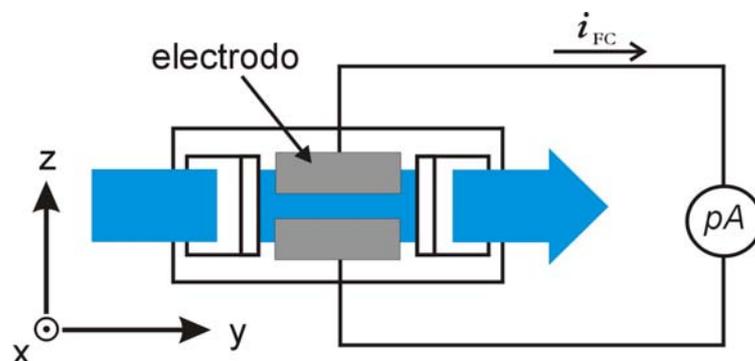


Fig 5.2. Geometría de la muestra y posición de los electrodos para la medida de corrientes fotovoltaicas.

En la figura 5.3 se representa la dependencia de la corriente fotovoltaica con la intensidad luminosa en una guía en fase α , fabricada durante 24 h a 300 °C y con una concentración de benzoato de litio del 3 %, de acuerdo con el método descrito en el apartado 3.1. Los datos han sido obtenidos con el montaje descrito en párrafos anteriores, para una temperatura de 290 K y una longitud de onda $\lambda = 532$ nm.

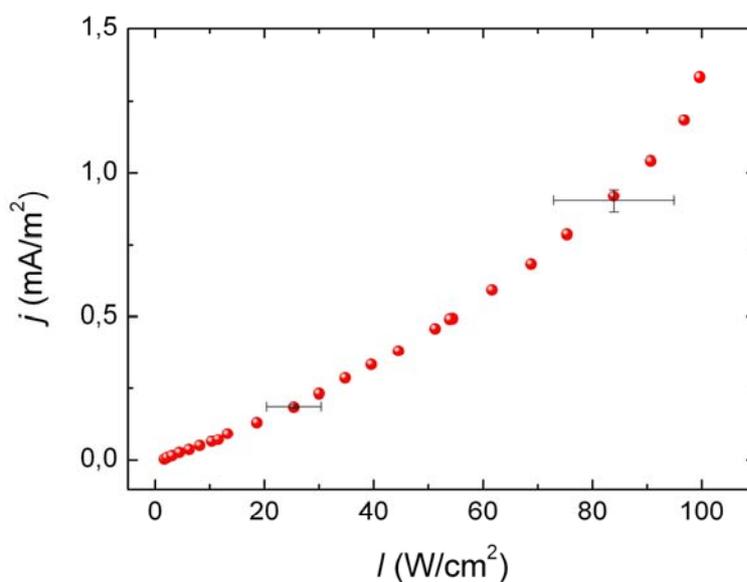


Fig 5.3. Datos experimentales de corriente fotovoltaica en función de la intensidad luminosa, para una guía α (24 h, 3% BL, 300°C).

Se observa claramente una primera zona lineal para $I \leq 20 \text{ W/cm}^2$, seguida de un crecimiento superlineal cada vez más acusado. Los datos experimentales llegan hasta los 100 W/cm^2 , aproximadamente, porque a intensidades mayores aparecen inestabilidades que se ha comprobado están relacionadas con el daño óptico, típico en LiNbO_3 (ver sección 2.2.4).

Las medidas para temperatura superior a ambiente se presentan en el apartado 5.5 junto con las predicciones del modelo.

5.2 Modelo de bandas de dos centros para corrientes fotovoltaicas

Los datos de corrientes superlineales con la intensidad para intensidades moderadas ($I \geq 10\text{-}20 \text{ W/cm}^2$), junto con la posibilidad de aplicar el modelo de bandas de dos centros para guías de LiNbO_3 en fase α , sugirieron un estudio exhaustivo de las corrientes fotovoltaicas bajo el modelo de dos centros, que no se había hecho anteriormente. Sólo había un intento preliminar en [Paliza2003].

En la sección 4.1.1 del capítulo anterior, se dio la solución analítica para la redistribución de carga entre los dos centros utilizando un modelo de bandas de dos centros para el LiNbO_3 en general. Mediante la resolución de una ecuación diferencial con algunas aproximaciones habituales tales como la adiabática, la de la conservación de la carga, etc., se llegaba a las expresiones de $N_1(t)$, $N_2(t)$, $N_1(t \rightarrow \infty)$, $N_2(t \rightarrow \infty)$ – ecuaciones (4.7) a (4.9)–. Éstas serán retomadas aquí y aplicadas al caso particular del cálculo de la corriente fotovoltaica en guías α sobre LiNbO_3 sin dopar. Aunque los resultados que obtengamos se hayan particularizado para las guías α , éstos son válidos también para LiNbO_3 en volumen, ya que dicha fase es muy similar al sustrato en cuanto a propiedades fotovoltaicas y fotorrefractivas.

Teniendo en cuenta la expresión (2.2) referida a la corriente fotovoltaica para el modelo de un centro, la expresión en el modelo de dos centros incluirá dos términos análogos, asociados uno a cada centro. Se tiene entonces:

$$j(I) = e(s_1 L_1 N_1 + s_2 L_2 N_2) I, \quad (5.1)$$

donde, recordemos, e representa la carga elemental, $s_{1,2}$ las secciones eficaces de fotoionización de cada centro, $L_{1,2}$ las respectivas longitudes fotovoltaicas, $N_{1,2}$ las concentraciones de donantes de cada centro (Fe^{2+} o $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$), e I la intensidad luminosa.

Nótese que, a diferencia de la corriente para un centro, aquí las concentraciones de los centros N_1 y N_2 dependen de la intensidad I precisamente por el proceso de distribución de carga tratado en el capítulo anterior –ver ecuaciones (4.8) y (4.9)–. A baja intensidad domina el primer término de la ecuación (5.1), correspondiente al primer centro, mientras que a alta I domina el segundo. Para encontrar una corriente superlineal debe ser el segundo centro más fotovoltaico que el primero. Sin embargo, hay muchos parámetros libres y $N_1(I)$ y $N_2(I)$ son expresiones complejas, por lo que merece la pena un intento inicial de simplificarlas y obtener expresiones analíticas más sencillas.

A diferencia del capítulo anterior en el que se trataba el proceso de distribución de carga para LiNbO_3 dopado con Fe, las guías α consideradas en este capítulo son nominalmente puras, por lo que la concentración de Fe disminuye en torno a un factor 100. Esta menor concentración de Fe prolonga los tiempos de respuesta en un factor similar (pasando de decenas de microsegundos a milisegundos, típicamente), y del mismo modo ocurre con las intensidades para la redistribución de centros, de forma que la carga se transfiere del primer al segundo centro a intensidades alrededor de un factor 100 más bajas, a partir de los 10 W/cm^2 , en este caso.

Si se quiere encontrar una expresión relativamente simple de la fotocorriente en función de la intensidad, $j(I)$ –ecuación (5.1)–, hemos de jugar un poco con las expresiones (4.6) y (4.9), que hacen referencia a $N_1(t \rightarrow \infty) = N_{1\infty}$. Dado el rango de intensidades ($< 500 \text{ W/cm}^2$) y de temperaturas ($< 340 \text{ K}$) habituales de trabajo en guías α nominalmente puras, podemos realizar la aproximación $s_1 I, s_2 I, (s_2 - s_1) I \ll S_t$. En estas condiciones, los parámetros $b/2a$ y c/a , que aparecen en la ecuación (4.9) se escriben:

$$-\frac{b}{2a} = \frac{N_{D1} + N}{2} + \frac{N_{D1} + N_{D2} - N}{2} \frac{s_1 I}{S_t} \quad (5.2a)$$

$$\frac{c}{a} = NN_{D1} \quad (5.2b)$$

Para **intensidades bajas y moderadas**, la expresión (4.9), que representa a $N_{1\infty}$, puede desarrollarse en serie hasta orden cuadrático en I , por lo que

$$N_{1\infty} = N \left[1 - \frac{N_{D1} + N_{D2} - N}{N_{D1} - N} \frac{s_1 I}{S_t} \left(1 - \frac{N_{D1} + N_{D2} - N}{N_{D1} - N} \frac{N_{D1}}{N_{D1} - N} \frac{s_1 I}{S_t} \right) \right] \quad (5.3)$$

Como ya se justificó en el capítulo anterior, podemos aplicar el principio de conservación de la carga, de forma que $N_{2\infty} = N - N_{1\infty}$, por lo que reescribimos (5.1) de la siguiente manera

$$j(I) = eI \left[s_2 L_2 N + (s_1 L_1 - s_2 L_2) N_{1\infty} \right] \quad (5.4)$$

Las expresiones más sencillas (5.2) - (5.4) se pueden escribir en función de sólo 4 parámetros independientes (además de la carga elemental e , N_{D1} y N_{D2} , que ya están bien definidos por el dopaje y la estequiometría del LiNbO_3), que denominaremos del siguiente modo:

$$\kappa_1 = s_1 L_1 \quad (5.5a)$$

$$\kappa_2 = s_2 L_2 \quad (5.5b)$$

$$f = s_1 / S_t \quad (5.5c)$$

$$N \quad (5.5d)$$

En particular, la corriente fotovoltaica (5.4) puede expresarse enteramente en función de e , N_{D1} y N_{D2} , y los 4 parámetros (5.5):

$$j(I) = eI \left[\kappa_2 N + (\kappa_1 - \kappa_2) \left(\frac{N_{D1} + N_{D2} - N}{2} fI + \frac{N + N_{D1}}{2} - \sqrt{\left(\frac{N_{D1} + N_{D2} - N}{2} fI + \frac{N + N_{D1}}{2} \right)^2 - NN_{D1}} \right) \right] \quad (5.7)$$

Más aún, en muchos casos experimentales –y nuestras guías son uno de ellos, pues trabajamos sobre sustratos no dopados y bastante oxidados- se da la situación $N \ll N_{D1} \ll N_{D2}$. Utilizando esta aproximación, teniendo en cuenta las anteriores y sustituyendo en (5.4), encontramos una expresión para $j(I)$, tal que

$$j(I) \approx pI + qI^2 + rI^3 \quad (5.8a)$$

donde p , q y r pueden escribirse también en función de κ_1 , κ_2 , f , y N :

$$p = e\kappa_1 N \quad (5.8b)$$

$$q = e(\kappa_2 - \kappa_1) \frac{N_{D2}}{N_{D1}} fN \quad (5.8c)$$

$$r = -e(\kappa_2 - \kappa_1) \left(\frac{N_{D2}}{N_{D1}} f \right)^2 N = -\frac{N_{D2}}{N_{D1}} fq \quad (5.8d)$$

Esta expresión de $j(I)$ describe la corriente fotovoltaica (fotocorriente) desde un régimen de baja intensidad, lineal, que pasa por una zona cuadrática, como habían observado en sus experimentos Kim *et al.* [Kim1978] y Simon *et al.* [Simon1997], e incluso llega a aproximar la curva de fotocorriente a un polinomio cúbico para

intensidades moderadas. Para el caso de intensidades bajas, la fotocorriente se escribe sólo con el término lineal, $j(I) \sim pI$, que coincide con la predicción del modelo de un centro, como cabía esperar. Respecto a los coeficientes cuadrático y cúbico, dependen del cociente entre las concentraciones de los centros N_{D2}/N_{D1} y de la relación s_1/S_t .

5.3 Ajuste de los datos experimentales: parámetros de las guías α

Una vez expuesto el modelo de dos centros aplicado a la descripción de la corriente fotovoltaica, pasemos ahora a ajustar los datos experimentales con el modelo (ver figura 5.3). Las expresiones más sencillas (5.2) - (5.8) que describen la curva de corriente fotovoltaica en función de la intensidad, permiten reproducir la curva con un número pequeño de *parámetros de ajuste*, concretamente los 4 de la expresión (5.5). Además, uno de ellos, κ_1 , se determina unívocamente por la pendiente inicial de la curva, por lo que en la práctica el número de parámetros de ajuste es 3.

Para poder determinar los valores de los parámetros κ_1 , κ_2 , f , y N con fiabilidad, aprovecharemos la expresión aproximada (5.8a) y realizaremos tres ajustes diferentes, cada uno dentro del rango de intensidades adecuado, con un polinomio lineal, otro cuadrático y uno cúbico (ver ecuación 5.8). Así obtenemos unos valores de p , q y r , que nos permiten obtener los parámetros (5.5) de la siguiente manera:

1. $\kappa_1 N$, directamente de p .
 2. f , de la división r/q , y conocida la relación N_{D2}/N_{D1} .
 3. $\kappa_2 N$, despejando en q .
- $$\left. \begin{array}{l} 1. \\ 2. \\ 3. \end{array} \right\} (5.9)$$

Dando un valor razonable a N , dispondremos de los valores preliminares de κ_1 , κ_2 y f por separado, que servirán de punto de partida para ajustar la curva entera de acuerdo con la expresión (5.7). Esto se lleva a cabo mediante un proceso de minimización de errores entre los datos experimentales de corriente fotovoltaica y dicha expresión teórica aproximada 5.8a.

Los puntos experimentales se ajustan muy bien a una recta por debajo de los 10 W/cm^2 , como podemos ver en la figura 5.4. El valor que se obtiene para $\kappa_1 N$ con el ajuste de este tramo a una recta es $\kappa_1 N = 1.29 \times 10^{-9}$. Para el ajuste de las partes cuadrática y cúbica, se han considerado los puntos experimentales hasta 30 W/cm^2 para la zona cuadrática, y hasta 80 W/cm^2 en la cúbica. Los valores obtenidos de q y r para

este rango de datos llevan (siguiendo los pasos expuestos en 5.9) a $f = 1.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2\text{s}$ y $\kappa_2 N = 5.5 \times 10^{-9}$. Asignando ahora $N = 1.23 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, valor correspondiente a un estado de oxidación $N/N_{D1} \sim 0.065$ y que justificaremos un poco más adelante, se obtienen los valores de κ_1 y κ_2 que aparecen en la segunda columna de la tabla 5.1.

Partiendo de estos valores preliminares y ahora ajustando la curva entera según la expresión (5.7), obtenemos los valores definitivos para los parámetros (ver tercera columna de la tabla 5.1). Los errores detallados en la tabla 5.1 proceden de comprobar hasta qué punto la minimización es razonablemente buena según se varía manualmente cada uno de los parámetros y observando al mismo tiempo los valores que toman los demás. El ajuste de la curva entera empeora notablemente cuando nos separamos de los valores más allá de los márgenes de error indicados en la tabla 5.1.

| | ajuste de p, q y r | ajuste curva entera | error |
|---------------------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| $\kappa_1 \text{ (m}^3\text{)}$ | 1.05×10^{-31} | 1.05×10^{-31} | $\pm 0.07 \times 10^{-31}$ |
| $\kappa_2 \text{ (m}^3\text{)}$ | 4.5×10^{-31} | 4.7×10^{-31} | $\pm 2.5 \times 10^{-31}$ |
| $f \text{ (m}^2\text{s)}$ | 1.8×10^{-28} | 1.5×10^{-28} | $\pm 0.7 \times 10^{-28}$ |
| $N \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | 1.23×10^{22} | 1.23×10^{22} | $\pm 1 \times 10^{22}$ |

Tabla 5.1. Valores de los parámetros obtenidos de p, q y r , y los obtenidos con el ajuste de la curva entera, de acuerdo con la expresión (5.7). Se detallan, asimismo, los errores correspondientes a ese último ajuste.

En la figura 5.4 se representan los ajustes de los datos experimentales de la fig. 5.3 realizados con un polinomio lineal, cuadrático y cúbico para distintos rangos de intensidades, así como el ajuste realizado para la curva entera de acuerdo con la expresión (5.7).

Como ya hemos visto en el proceso anterior, N no *participa* directamente en el ajuste por zonas. N no es un parámetro tan crítico como cualquiera de los otros, siempre que $\kappa_1 N$ y $\kappa_2 N$ se mantengan constantes aunque cambie N . Ahora bien, cuando $N/N_{D1} \geq 0.15 - 0.20$ –cuando crece el estado de reducción–, entonces la curva de fotocorriente deja de ajustarse bien dentro del rango razonable para el resto de parámetros. Así que hemos tomado un valor típico en el caso de cristales oxidados, como es $N/N_{D1} \sim 0.065$, que concuerda con el estado de oxidación de sustratos dopados con Fe, que trataremos en el capítulo 6.

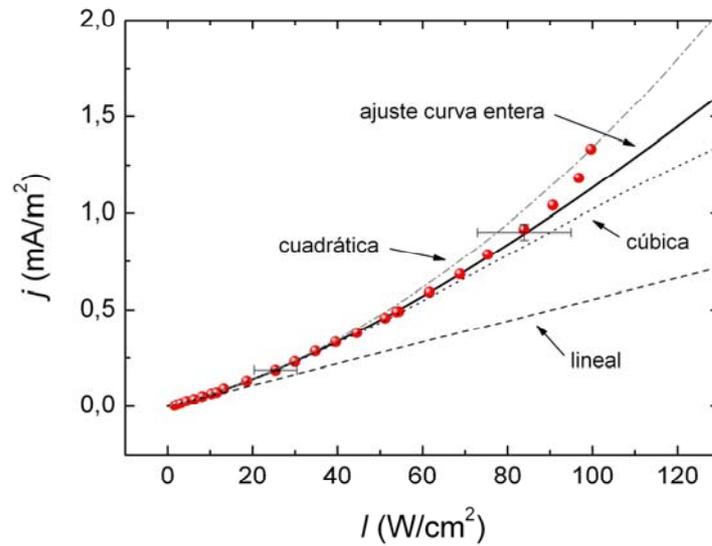


Fig. 5.4. Datos experimentales de corriente fotovoltaica en la guía α , con las distintas aproximaciones lineal, cuadrática y cúbica, así como el ajuste realizado a la curva entera.

Cabe destacar también la buena precisión obtenida en el parámetro $\kappa_1 N$, debido a que representa la pendiente de la curva a bajas intensidades, que no se ve casi afectada por los diferentes ajustes que puedan realizarse.

Los ajustes anteriores nos han permitido determinar de manera muy fiable determinados parámetros, combinación de varias constantes de las guías α , en particular del segundo centro. Sin embargo, sería deseable contar con valores de las constantes físicas básicas, como ε , S_{i0} , s_1 , s_2 , L_1 ó L_2 . Por otra parte es imprescindible conocer dichos valores para analizar dependencias como la concentración de centros en función del tiempo $N_1(t)$ y $N_2(t)$, o la dependencia de la fotocorriente y de la distribución de centros con la temperatura, para los que hay que asignar valores a estas constantes. El valor que se dé a estos parámetros ha de ser coherente con los 4 parámetros de la sección anterior, ser compatible con su significado físico y estar en razonable acuerdo con algunas estimaciones en la literatura.

La tabla 5.2 presenta los valores a los que se ha llegado, de acuerdo con los anteriores criterios y con las referencias donde se pueden contrastar.

| Parámetro | Valor | Referencias |
|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| $N_{D1} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | 1.9×10^{23} | [Althoff1991] |
| $N_{D2} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | 1.9×10^{26} | [Iyi1992, Zotov1994] |
| $N_1(t=0) \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | $0.065 \times N_{D1}$ | [Paliza2003, Okamura2000] |
| $N_2(t=0) \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | ~ 0 | |
| $S_{t0} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 5.0×10^{11} | este trabajo |
| $\varepsilon \text{ (eV)}$ | 0.32 | este trabajo |
| $S_t \text{ (290 K)}$ | $1.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ | [Paliza2003] |
| $s_1 \text{ (m}^2\text{)}$ | 2.1×10^{-22} | [Basun2002] |
| $s_2 \text{ (m}^2\text{)}$ | 2.1×10^{-22} | [Basun2002] |
| $L_1 \text{ (m)}$ | 5×10^{-10} | [Kratzig1977, Okamura2000, Glass1974] |
| $L_2 \text{ (m)}$ | 22.5×10^{-10} | [Kim1978, Adibi2001] |

Tabla 5.2. Valores de los parámetros involucrados en la corriente fotovoltaica para $\lambda = 532 \text{ nm}$ a lo largo de este capítulo, así como las referencias donde puede contrastarse la información.

Conviene justificar los valores de la tabla 5.2. Comenzando por la concentración total del primer centro, N_{D1} , hemos tomado un valor basándonos en que en cristales no dopados la contaminación de Fe durante el crecimiento no suele exceder las 10 ppm (partes por millón) [Althoff1991]; la concentración en m^{-3} equivalente a esa cifra es la indicada arriba. La concentración de antisitios, N_{D2} , es la que resulta de considerar un modelo de vacantes de Li (ver sección 1.3.1). El valor de la concentración inicial de portadores, $N_1(t=0)$, está en buen acuerdo con otros trabajos [Paliza2003, Okamura2000] en los que el material se encuentra bastante oxidado. En cuanto a la energía de activación ε del coeficiente $S_t(T)$ –ver ecuación 4.2-, podemos localizarla en varios lugares dentro de la literatura [Bai1997, Corradi2005, Herth2005], estando alrededor de 0.4 eV. La minimización del error en el ajuste de nuestros datos experimentales con temperatura –ver apartado posterior 5.5- resulta un valor cercano: 0.32 eV. Al haber tomado sólo dos medidas a temperatura superior a ambiente y además con cierto nivel de ruido, es lógico que puedan existir diferencias, por otro lado lógicas siempre que se estudian energías de activación. También S_t nos da una idea del tiempo de vida media del electrón en el antisitio; ese tiempo se estima en el orden del μs para T ambiente; $1.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ entra dentro del orden de magnitud del valor correspondiente a ese tiempo de vida media. El parámetro S_{t0} es resultado del ajuste, fundamentalmente. Y por último, tanto las secciones eficaces $s_{1,2}$ como las longitudes fotovoltaicas de transporte $L_{1,2}$ se adecúan bastante a los valores habituales de estos parámetros en la literatura (ver referencias en Tabla 5.2).

Conviene mencionar también que el cociente L_2/L_1 , que coincide con la relación entre constantes fotovoltaicas (ver apartado 2.1) resulta ser 4.5 ± 3 , valor también en

razonable acuerdo con datos de la literatura [Adibi2001], y es una muestra del mayor carácter fotovoltaico del segundo centro frente al primero.

5.4 Contribución de cada centro a la fotocorriente

En la figura 5.5 aparece representada la corriente fotovoltaica j frente a la intensidad I en W/cm^2 , una vez alcanzado el estado estacionario ($t \rightarrow \infty$). Se han incluido las contribuciones a la fotocorriente correspondientes al primer centro, $j_1(I)$, y al segundo centro, $j_2(I)$, así como la suma de ambas contribuciones $j(I) = j_1(I) + j_2(I)$, de acuerdo con la expresión (5.1) del modelo. Se han incluido también los datos experimentales de la figura 5.4. Para intensidades bajas ($< 10 \text{ W}/\text{cm}^2$), $j_2(I)$ puede despreciarse, de manera que sólo el primer centro contribuye a la fotocorriente:

$$j(I) \approx j_1(I) = es_1 L_1 I N_1(I), \quad (5.10)$$

donde $N_1(I) \sim N$. En estas condiciones nos encontraríamos dentro de un régimen lineal, representado por el modelo de un solo centro, como hemos podido comprobar en la sección 5.1.2. Nótese que a estas intensidades el segundo centro está muy poco poblado, como indicaban las ecuaciones (4.8) y (4.9). Las intensidades de luz utilizadas normalmente en experimentos fotorrefractivos están habitualmente por debajo de esos $10 \text{ W}/\text{cm}^2$, lo que justificaría en esos casos el uso de un modelo con un solo centro activo [Sturman1998, Méndez2000, Paliza2005].

Con potencias luminosas mayores encontramos que la corriente fotovoltaica ya no depende linealmente con la intensidad de luz I . Se entra en un régimen no lineal, en el que $j_2(I)$ ya no es despreciable, y en el que $j(I)$ puede ajustarse hasta un polinomio cúbico en I para intensidades moderadas.

A **intensidades altas**, en las que la contribución del segundo centro a la fotocorriente es dominante y todavía es válida la aproximación $s_1 I, s_2 I, (s_2 - s_1) I \ll S_t$, se entra en una “segunda zona lineal”. Intentando de nuevo encontrar una expresión sencilla de la fotocorriente para esta nueva zona lineal, observamos que $c/a \ll b/2a$ –ver (5.2a) y (5.2b)-, pudiéndose obtener

$$N_{1\infty}^{L2} = N \frac{N_{D1}}{N_{D2}} \frac{S_t}{s_1 I} \left(1 - \frac{N_{D1}}{N_{D2}} \frac{S_t}{s_1 I} \right) \quad (5.11)$$

Sustituyendo este valor en (5.4), obtenemos para $j(I)$:

$$j_{L2} = eN \left(- (s_2 L_2 - s_1 L_1) \frac{N_{D1}}{N_{D2}} \frac{S_t}{s_1} + s_2 L_2 I \right), \quad (5.12)$$

donde el primer término de j_{L2} es una constante y el segundo es un término lineal con la intensidad I .

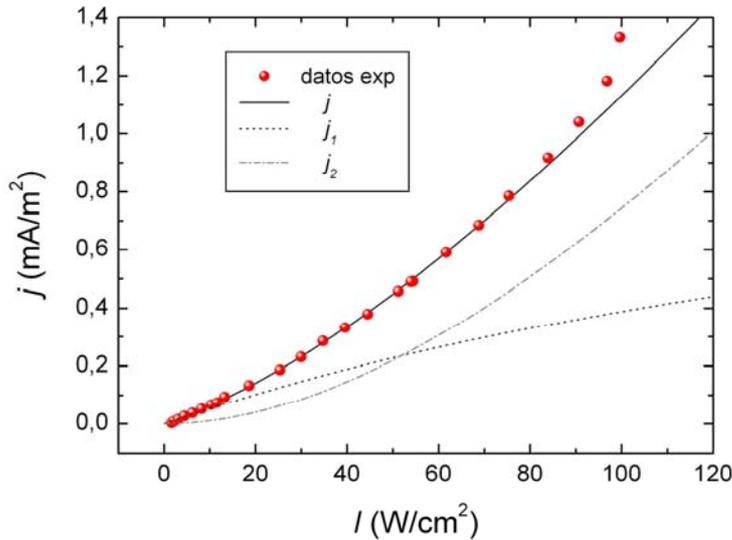


Fig.5.5. Dependencia con la intensidad en la guía de la contribución de cada centro a la corriente fotovoltaica, j_1 y j_2 , así como de la corriente total, que es la suma de ambas, $j = j_1 + j_2$.

Por tanto, existen dos zonas lineales: una zona de bajas intensidades, la “primera zona lineal”, y otra zona de intensidades moderadas-altas (a partir de unos $800 \text{ W}/\text{cm}^2$), la “segunda zona lineal”. En ambas zonas, apenas existe dependencia de N_1 y N_2 con la intensidad, y la j_1 domina claramente sobre la j_2 , o viceversa (Figs 5.5). Por tanto, nuestro modelo analítico de dos centros no sólo explica la dependencia cuadrática observada para la fotocorriente con la intensidad [Kim1978, Paliza2003], sino que predice para intensidades mayores una nueva zona lineal, que aún no se ha observado por exigir altas intensidades. En la zona de bajas intensidades, la pendiente viene caracterizada por el factor $s_1 L_1$ ($s_1 L_1 = \kappa_1$), mientras que la segunda pendiente está determinada por $s_2 L_2$ ($s_2 L_2 = \kappa_2$).

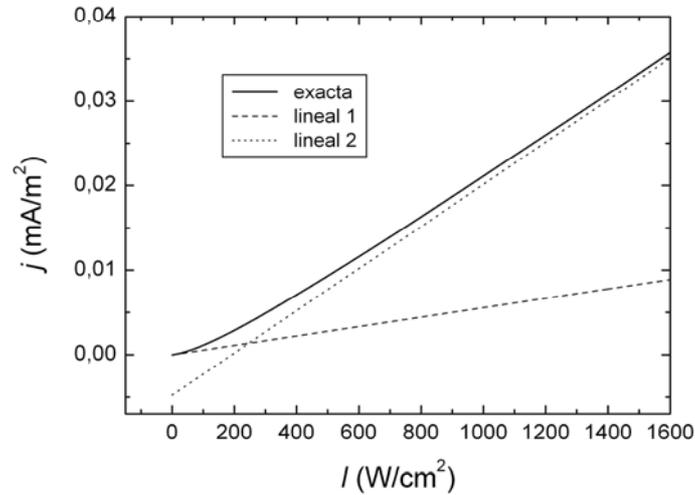


Fig 5.6. Corriente fotovoltaica con sus dos correspondientes tramos lineales, uno para baja intensidad y otro para intensidades moderadas-altas.

5.5 Efecto de la temperatura

En el capítulo anterior se vio el papel que juega la temperatura en la redistribución de carga entre centros, estudiamos aquí su influencia en la corriente fotovoltaica. En la figura 5.7 se ha representado el valor exacto de $j(I)$ en función de T junto con la contribución j_1 y j_2 de cada centro a una intensidad de 50 W/cm^2 . A medida que la temperatura aumenta, j_1 y j_2 decrece, de tal manera que a $T > 350 \text{ °C}$ la contribución de crece. Esta figura nos da idea de cómo es la contribución a la fotocorriente del primer y del segundo centro para cada temperatura y a una intensidad dada, 50 W/cm^2 . Si la temperatura aumenta, la contribución de j_1 sigue siendo dominante, de forma que la superlinealidad de j aparecería más tarde (pues esto ocurre cuando la contribución de j_2 empieza a ser apreciable). Como también puede observarse en el parámetro q –expresión (5.5c)-, la dependencia de éste con T es del tipo $e^{\varepsilon/kT}$, por lo que un aumento en la temperatura se traduce en la disminución de q , y en consecuencia, de $j(I)$.

Este resultado es una predicción importante que merece la pena contrastar con el modelo preliminar de Jermann *et al* [Jermann1993], que despreciaba la excitación térmica a la banda de conducción del segundo centro.

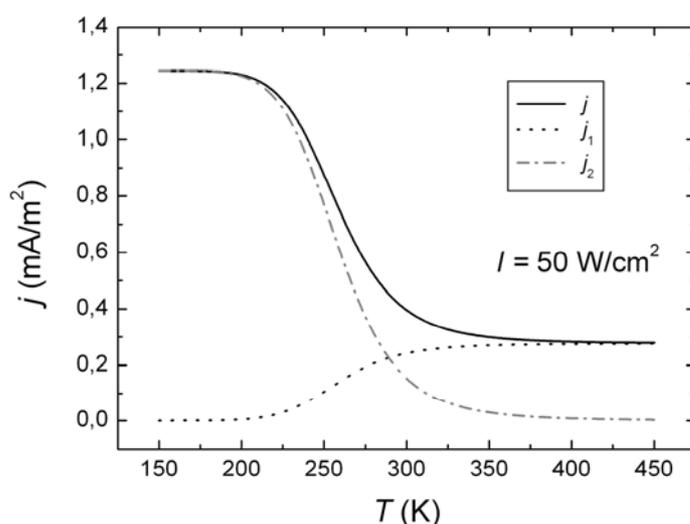


Fig 5.7. Valor exacto de la corriente fotovoltaica frente a la temperatura, así como la contribución de cada uno de los centros por separado, para una intensidad de 50 W/cm^2 .

Por ello, esta predicción del modelo ha sido explorada con el montaje descrito en la sección 5.1.1. Los resultados de la figura 5.8 muestran la corriente fotovoltaica de la misma guía α (fabricada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, con una concentración de benzoato de litio del 3%) para 3 temperaturas diferentes: 17, 40 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Para una mayor precisión en la medida de la intensidad, se recurrió al método que da una mayor exactitud en dicha medida, descrito en la sección A.3.1 del apéndice de la tesis. Asimismo, tres de los cuatro parámetros que se obtienen del ajuste de la curva –recordar sección 5.1.2– resultan ser los mismos para cada una de las temperaturas, excepto $f (= s_1 / S_T)$, que sí depende de T . Aunque el rango de temperaturas es pequeño, podemos hacer una estimación de acuerdo con un proceso de minimización de errores entre los datos experimentales y el modelo, que lleva a una energía de activación de 0.32 eV y un factor preexponencial $S_{T0} = 5.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Como se puede ver en la figura 5.8, existe un acuerdo cualitativo entre las medidas del laboratorio y los resultados del modelo, que predicen una disminución de la corriente fotovoltaica con la temperatura. Estas medidas a alta temperatura, a pesar de lo ruidosas que resultan y al no tan buen acuerdo teoría-experimento como las medidas a temperatura ambiente, sirven para dar consistencia al modelo y a las predicciones que de él se desprenden. También serían interesantes medidas de fotocorriente por debajo de temperatura ambiente, que actualmente se están preparando en nuestro laboratorio, y cuyos resultados se espera que reafirmen también la tendencia predicha por el modelo.

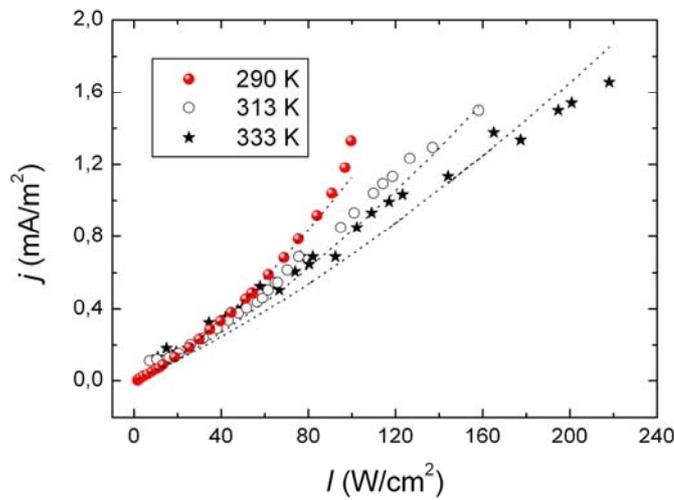


Fig 5.8. Medida experimental de la corriente fotovoltáica en guía α para $\lambda = 532$ nm y $T = 290, 313$ y 333 K. Se han incluido los resultados predichos por modelo analítico con los parámetros dados en la Tabla 5.2

5.6 Efecto de las concentraciones de los centros

Observando las ecuaciones (5.5), (5.10) y (5.12), correspondientes a las distintas aproximaciones de la corriente fotovoltáica, vemos que cada una de ellas depende linealmente con N , la concentración total de donadores. Que la fotocorriente dependa linealmente con la concentración inicial de Fe^{2+} (i.e., con la concentración total de electrones disponibles durante el proceso), parece un resultado esperable.

Otro factor que aparece en las expresiones (5.2) a (5.2) es N_{D2}/N_{D1} , y que su disminución tiene un efecto similar al del incremento de temperatura. Es decir, un incremento del dopaje del primer centro o una disminución de la concentración de antisitios se traduciría en una disminución de la superlinealidad, por lo que los efectos de la superlinealidad los veríamos a intensidades mayores [Breer1998].

Hasta ahora veníamos trabajando con guías nominalmente puras, cuya concentración de Fe era realmente pequeña. ¿Qué ocurriría en un sustrato de LiNbO_3 con una mayor concentración de Fe, que mantuviese el mismo grado de oxidación N/N_{D1} ? La contribución lineal a la fotocorriente, el término p , aumentaría considerablemente, mientras que el término cuadrático, q , seguiría siendo constante, por lo que tendríamos que ir a intensidades mayores en los que el producto qI^2 fuese apreciable frente a pI . Este resultado concuerda también con los datos de [Simon1997]

para cristales dopados, en los que la superlinealidad aparece a intensidades notablemente más altas.

5.7 Corriente fotovoltaica y daño óptico

Finalmente, merece la pena hacer un comentario sobre un aspecto de interés tecnológico muy relevante: el daño óptico.

Es bien conocido que una disminución de la concentración de antisitios viene acompañada de una reducción del daño. El mecanismo es aún un tema sometido a investigación, pero se suele hablar de un aumento de la fotoconductividad. En cambio, no se suele relacionar con la corriente fotovoltaica.

Sin embargo, nuestros datos parecen apuntar a una relación con la corriente fotovoltaica del segundo centro, pues los métodos de inhibición del daño coinciden con una disminución de la superlinealidad de la corriente fotovoltaica:

- a) Por disminución en sí del segundo centro mediante dopaje con Mg o uso de cristales estequiométricos.
- b) Por aumento de la temperatura.
- c) Además, en cristales dopados hay alto efecto fotovoltaico y fotorrefractivo, pero la distorsión de los haces durante su propagación no aparece a baja intensidad.

Mayor investigación en este sentido es necesaria y es una línea de investigación abierta en nuestro grupo como resultado de esta tesis.

5.8 Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo para la corriente fotovoltaica bajo la aproximación de dos centros activos. Las soluciones analíticas indican que la fotocorriente posee dos zonas lineales con una zona intermedia que puede ajustarse a una forma cuadrática, cúbica, etc., dependiendo siempre del rango de intensidades en el que uno se encuentre. Con el modelo se pueden explicar los resultados experimentales disponibles de corriente fotovoltaica a moderadas y altas intensidades.

A partir de los resultados experimentales de corriente fotovoltaica en guía α para $\lambda = 532$ nm encontrados en el laboratorio, y una vez conocida con la suficiente precisión la potencia luminosa en el interior de la guía (ver apéndice), se han determinado 4 constantes que permiten precisar con mucha más seguridad los valores de los

parámetros que intervienen en la corriente fotovoltaica, que además se encuentran en muy buen acuerdo con los existentes en la literatura.

En particular, este ajuste a 4 parámetros ha permitido determinar experimentalmente el cociente κ_2/κ_1 , que representa el cociente entre constantes fotovoltaicas de ambos centros, L_2/L_1 , y ha resultado ser 4.5.

Por primera vez en guías por intercambio protónico, se han medido corrientes fotovoltaicas a temperaturas superiores a la ambiente. La tendencia de la fotocorriente, predicha por el modelo, de disminuir con la temperatura, ha sido encontrada experimentalmente, dando soporte adicional al modelo.

Por último, resaltar que la contribución del segundo centro, caracterizada por la aparición de un tramo superlineal en la corriente fotovoltaica, aumenta notablemente el efecto fotovoltaico, lo que lleva aparejado una influencia inmediata en el efecto fotorrefractivo (y probablemente, es un mecanismo clave en el daño óptico). Este aspecto, que prácticamente no se cita en la literatura, puede ser crítico en el efecto fotorrefractivo a alta intensidad en LiNbO_3 .

Capítulo 6

Optimización del efecto fotorrefractivo en guías α

En nuestro laboratorio de Óptica No Lineal, Ángel Méndez y colaboradores iniciaron medidas holográficas a temperatura ambiente en guías por intercambio protónico (PE) en fase α sobre sustratos de LiNbO_3 sin dopar [Méndez2001]. Lograron eficiencias de difracción alrededor del 20% y tiempos de vida media de los hologramas en oscuridad cercanos a las tres horas. Posteriormente, Gonzalo de la Paliza y col. [Paliza2005] exploraron el fijado térmico en este mismo tipo de guías, obteniendo tiempos de vida media bajo iluminación de ~ 30 h, mejorando así el rendimiento de estas guías. Pero estos valores de la eficiencia de difracción y de la vida media de los hologramas son aún relativamente modestos y un esfuerzo de optimización es necesario hasta considerar estas guías competitivas para aplicaciones fotorrefractivas. En este sentido, la primera propuesta de optimización surgía naturalmente de los modelos propuestos en capítulos anteriores: si elevar la intensidad luminosa aumenta el efecto fotovoltaico, posiblemente aumentaría también el efecto fotorrefractivo (EFR). Por otro lado, una segunda vía aún no explorada era la preparación de guías α sobre otro tipo de sustratos más eficientes, como los sustratos dopados con Fe.

Estas son las principales vías de optimización que han sido abordadas a lo largo de este capítulo, con la nueva perspectiva que aporta el modelo de dos centros. Además, como ocurre frecuentemente en ciencia, surgió de manera inesperada otro parámetro de

control y optimización que hasta ahora no se había manejado en guías PE: el estado de reducción de las impurezas, que ha resultado ser muy relevante.

Algunos de los resultados aquí expuestos están publicados en las referencias [Carnicero2007a, Carnicero2007b].

6.1 Influencia de la intensidad luminosa

El primer paso fue investigar teóricamente el papel de la intensidad luminosa con el modelo de bandas de dos centros, pero ahora aplicado al efecto fotorrefractivo, es decir, al cálculo del cambio de índice de refracción bajo iluminación inhomogénea. Además, como pretendíamos estudiar el fijado de nuestros hologramas, debíamos incluir también en nuestra modelización la migración protónica para temperaturas por encima de la ambiente ($T > 60^\circ\text{C}$, ver sección 2.2.5).

6.1.1 Modelo fotorrefractivo de dos y tres centros

El modelo que se presenta a continuación es el mismo modelo de bandas de dos centros con el que venimos trabajando pero aplicado al estudio del EFR en configuración holográfica, es decir, para iluminación con un patrón sinusoidal de intensidad.

6.1.1.1 ECUACIONES DEL MODELO

Las ecuaciones fotorrefractivas (2.4) a (2.6) del capítulo 2 tienen ahora que extenderse para incluir en el transporte, además de los dos centros fotorrefractivos, Fe y Nb_{Li}, a los protones, muy abundantes en las guías PE. Las ecuaciones pueden ser escritas, sintéticamente, del siguiente modo:

$$\frac{\partial N_{a1}}{\partial t} = (s_1 I + S_{t1})(N_{D1} - N_{a1}) - S_r n N_{a1} \quad (6.1a)$$

$$\frac{\partial N_{a2}}{\partial t} = (s_2 I + S_{t2})(N_{D2} - N_{a2}) - S_r n N_{a2} \quad (6.1b)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial N_{a1}}{\partial t} + \frac{\partial N_{a2}}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{\partial j_e(z,t)}{\partial z} \quad (6.1c)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial j_h(z,t)}{\partial z} \quad (6.1d)$$

Por otra parte, bajo iluminación inhomogénea se forman campos eléctricos internos, por lo que las densidades de corriente para electrones y protones incluyen términos de difusión y deriva bajo campo:

$$j_e(z,t) = eI[s_1 L_1(N_{D1} - N_{a1}) + s_2 L_2(N_{D2} - N_{a2})] + e\mu_e nE + eD_e \frac{\partial n}{\partial t} \quad (6.2a)$$

$$j_h(z,t) = e\mu_h HE - eD_h \frac{\partial H}{\partial z} \quad (6.2b)$$

Asimismo, también hemos de considerar la ecuación de Poisson:

$$\vec{\nabla} E(\vec{r},t) = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \rho(\vec{r},t) \quad (6.2c)$$

En las anteriores expresiones, D_e y D_h son los coeficientes de difusión de electrones y protones, que siguen una ley exponencial tipo Arrhenius con la temperatura, con energías de activación ϵ_e y ϵ_h y factores preexponenciales D_{e0} y D_{h0} , respectivamente; N_{D1} y N_{D2} representan nuevamente las concentraciones totales de Fe y antisitio, respectivamente; y E y H , son los campos eléctricos originados por las redes electrónica y protónica. El significado del resto de parámetros ya fue explicado en el capítulo 2, sección 2.2.2. Nótese que, obviamente, los protones no presentan efecto fotovoltaico y, en consecuencia, no aparece el término correspondiente.

Estas ecuaciones han de ser resueltas bajo iluminación sinusoidal, $I = I_0(1 + me^{ikz})$, donde m es la modulación de la interferencia y k el vector de onda del patrón de luz. Para la solución de las ecuaciones se adopta un método perturbativo que sólo es estrictamente válido si $m \ll 1$, es decir, si el patrón inhomogéneo de luz tiene un fondo homogéneo grande. En estas condiciones, las densidades de portadores de carga y la expresión del campo eléctrico electrónico y protónico pueden considerarse sinusoidales, es decir:

$$N_{a1} = N_{a1}^0 + N_{1k} e^{ikz} \quad (6.3a)$$

$$N_{a2} = N_{a2}^0 + N_{2k} e^{ikz} \quad (6.3b)$$

$$n = n_0 + n_k e^{ikz} \quad (6.3c)$$

$$H = H_0 + H_k e^{ikz} \quad (6.3d)$$

$$E = E_k e^{ikz} \quad (6.3e)$$

Con los valores medios mucho mayores que las modulaciones, teniendo en cuenta que en presencia de protones $\rho = e(N_{1k} + N_{2k} + H_k)$, y sustituyendo (6.3e) en la ecuación de Poisson (6.2c), obtenemos

$$E_k = -\frac{ie}{\epsilon\epsilon_0 k} (N_{1k} + N_{2k} + H_k) \quad (6.4)$$

Incorporando las expresiones (6.3) y (6.4) en (6.2), a su vez (6.2) en las ecuaciones (6.1), y despreciando términos que involucren productos de modulaciones (*aproximación lineal*), llegamos a una situación en la que se pueden resolver separadamente las ecuaciones diferenciales correspondientes al orden cero y primer orden de cada una de las distintas magnitudes. Sin embargo, las ecuaciones de orden uno obtenidas en las que interviene la iluminación homogénea I_0 , describen la redistribución de electrones entre los dos centros fotorrefractivos y coinciden –como cabría esperar– con las ya estudiadas de modo analítico en los capítulos 4 y 5.

Se buscarán soluciones de las ecuaciones en dos situaciones distintas:

- a) Grabados y borrados a temperatura ambiente. Aquí los protones (H^+) no juegan ningún papel, debido a la movilidad despreciable que tienen a esta temperatura. Por tanto, el modelo sigue incluyendo los dos centros ya considerados anteriormente, Fe y antisitio.
- b) Fijados a alta temperatura (≤ 110 °C), con revelados y borrados a temperatura ambiente. Hemos de tener en cuenta a los H^+ , que ahora sí tienen un papel relevante, y que constituirán el tercer centro activo de nuestro modelo.

Comencemos por el *caso a*), para el que después de un poco de cálculo obtenemos:

$$\frac{\partial N_{1k}}{\partial t} = -(s_1 I_0 + S_{t1} + S_r n_0) N_{1k} - S_r N_{a1}^0 n_k + m s_1 I_0 (N_{t1} - N_{a1}^0) \quad (6.5a)$$

$$\frac{\partial N_{2k}}{\partial t} = -(s_2 I_0 + S_{t2} + S_r n_0) N_{2k} - S_r N_{a2}^0 n_k + m s_2 I_0 (N_{t2} - N_{a2}^0) \quad (6.5b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_k}{\partial t} = & - \left(s_1 I_0 + S_{t1} + S_r n_0 - \frac{e\mu_e n_0}{\epsilon\epsilon_0} + ikI_0 s_1 L_1 \right) N_{1k} - \\ & - \left(s_2 I_0 + S_{t2} + S_r n_0 - \frac{e\mu_e n_0}{\epsilon\epsilon_0} + ikI_0 s_2 L_2 \right) N_{2k} - [S_r (N_{a1}^0 + N_{a2}^0) + D_e k^2] n_k + \\ & + m I_0 [s_1 (N_{t1} - N_{a1}^0) + s_2 (N_{t2} - N_{a2}^0) + ik(s_1 L_1 (N_{t1} - N_{a1}^0) + s_2 L_2 (N_{t2} - N_{a2}^0))] \end{aligned} \quad (6.5c)$$

Para simplificar la notación, se pueden renombrar algunos términos de la siguiente forma:

$$A_1 = s_1 I_0 + S_{t1} + S_r n_0 \quad A_3 = S_r N_{a1}^0 \quad F_A = m s_1 I_0 (N_{t1} - N_{a1}^0) \quad (6.6a)$$

$$B_2 = s_2 I_0 + S_{t_2} + S_r n_0 \quad B_3 = S_r N_{a_2}^0 \quad F_B = m s_2 I_0 (N_{t_2} - N_{a_2}^0) \quad (6.6b)$$

$$C_1 = s_1 I_0 + S_{t_1} + S_r n_0 - \frac{e \mu_e n_0}{\epsilon \epsilon_0} + ik I_0 s_1 L_1$$

$$C_2 = s_2 I_0 + S_{t_2} + S_r n_0 - \frac{e \mu_e n_0}{\epsilon \epsilon_0} + ik I_0 s_2 L_2$$

$$C_3 = S_r (N_{a_1}^0 + N_{a_2}^0) + D_e k^2$$

$$F_C = m I_0 \left[s_1 (N_{t_1} - N_{a_1}^0) + s_2 (N_{t_2} - N_{a_2}^0) + ik (s_1 L_1 (N_{t_1} - N_{a_1}^0) + s_2 L_2 (N_{t_2} - N_{a_2}^0)) \right] \quad (6.6c)$$

Así, las ecuaciones (6.5) pueden escribirse en forma matricial:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \\ n_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -A_1 & 0 & -A_3 \\ 0 & -B_2 & -B_3 \\ -C_1 & -C_2 & -C_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \\ n_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \\ F_C \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Ahora bien, este sistema de dimensión 3 puede ser reducido todavía más, a uno de dimensión 2, resoluble analíticamente si tenemos en cuenta la aproximación adiabática $\partial n_k / \partial t \cong 0$ (ver sección 4.1.1). Así llegamos a

$$\frac{\partial N_{1k}}{\partial t} = \left(A_3 \frac{C_1}{C_3} - A_1 \right) N_{1k} + A_3 \frac{C_2}{C_3} N_{2k} - A_3 \frac{F_C}{C_3} + F_A \quad (6.8a)$$

$$\frac{\partial N_{2k}}{\partial t} = B_3 \frac{C_1}{C_3} N_{1k} + \left(B_3 \frac{C_2}{C_3} - B_2 \right) N_{2k} - B_3 \frac{F_C}{C_3} + F_B \quad (6.8b)$$

Designando como a_{ij} los coeficientes de las variables, y b_i los términos independientes, donde $i = 1, 2$ denota la ecuación primera o segunda, y $j = 1$ para N_{1k} y $j = 2$ para N_{2k} , las ecuaciones (6.8), escritas de esta manera, quedan

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

Para obtener la solución analítica de este sistema con condiciones iniciales nulas, es decir, amplitudes iniciales de las redes nulas ($N_{1k} = N_{2k} = 0$), hay que resolver el sistema homogéneo y recurrir posteriormente a variación de parámetros. Después de cálculos un tanto tediosos, y considerando las variables auxiliares

$$r = \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} \right)^2 - (a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21})} \quad (6.10a)$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm r \quad (6.10b)$$

se llega por fin a la solución analítica de las modulaciones de la concentración de aceptores de primer y segundo centro:

$$N_{1k} = \frac{a_{12}}{2} \left[\left(\frac{b_1}{a_{12}} \frac{r + \frac{a_{11} - a_{22}}{2}}{r} + \frac{b_2}{r} \right) \frac{e^{\lambda_+ t} - 1}{\lambda_+} + \left(\frac{b_1}{a_{12}} \frac{r - \frac{a_{11} - a_{22}}{2}}{r} - \frac{b_2}{r} \right) \frac{e^{\lambda_- t} - 1}{\lambda_-} \right] \quad (6.11a,b)$$

$$N_{2k} = \frac{1}{2} \left[\left(r - \frac{a_{11} - a_{22}}{2} \right) \left(\frac{b_1}{a_{12}} \frac{r + \frac{a_{11} - a_{22}}{2}}{r} + \frac{b_2}{r} \right) \frac{e^{\lambda_+ t} - 1}{\lambda_+} - \left(r + \frac{a_{11} - a_{22}}{2} \right) \left(\frac{b_1}{a_{12}} \frac{r - \frac{a_{11} - a_{22}}{2}}{r} - \frac{b_2}{r} \right) \frac{e^{\lambda_- t} - 1}{\lambda_-} \right]$$

Los resultados de estas expresiones analíticas han sido comparadas con los del sistema de ecuaciones (6.7) resuelto numéricamente para distintos valores de temperatura, intensidad, concentraciones de centros, etc., obteniendo resultados idénticos en ambos casos, lo cual da la seguridad de que tanto el procedimiento numérico como las expresiones analíticas son fiables.

Pasemos ahora a resolver las ecuaciones de primer orden para el *caso b*). En él los protones contribuyen como tercer centro, aparece el término protónico $\partial H_k / \partial t$ y se modifican algunos términos de la expresión (6.5c), permaneciendo idénticos los de las (6.5a) y (6.5b), por lo que:

$$\frac{\partial H_k}{\partial t} = -\frac{e\mu_h H_0}{\varepsilon\varepsilon_0} N_{1k} - \frac{e\mu_h H_0}{\varepsilon\varepsilon_0} N_{2k} - \left(\frac{e\mu_h H_0}{\varepsilon\varepsilon_0} + D_h k^2 \right) H_k \quad (6.12a)$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -C_1 N_{1k} - C_2 N_{2k} - C_3 n_k + \frac{e\mu_e n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} H_k \quad (6.12b)$$

Ahora va a ser necesario resolver –esta vez numéricamente– un sistema de ecuaciones de dimensión 4, en el que se asumen los significados de los términos de las expresiones (6.6) y (6.7):

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \\ n_k \\ H_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -A_1 & 0 & -A_3 & 0 \\ 0 & -B_2 & -B_3 & 0 \\ -C_1 & -C_2 & -C_3 & C_4 \\ -D_1 & -D_1 & 0 & -D_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{1k} \\ N_{2k} \\ n_k \\ H_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \\ F_C \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

donde ahora

$$C_4 = \frac{e\mu_e n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad D_1 = \frac{e\mu_h H_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad D_2 = \frac{e\mu_h H_0}{\varepsilon\varepsilon_0} + D_h k^2 \quad (6.14)$$

Este modelo será aplicado a continuación para explorar la influencia de la intensidad luminosa en el cambio de índice de saturación de redes fotorrefractivas grabadas y fijadas en guía de onda. Nótese que el modelo permitiría analizar otros muchos aspectos como evoluciones temporales o dependencias con otros parámetros, que por la limitación en el tiempo de este trabajo no se han abordado a lo largo del mismo.

| Parámetro | Valor | Parámetro | Valor |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| S_{r02} (s ⁻¹) | 9×10^{12} | D_{e0} (m ² /s) | 9.3×10^{-7} |
| ε_{r2} (eV) | 0.4 | ε_e (eV) | 0.11 |
| S_{r01} (290 K) | 4.08×10^{13} s ⁻¹ | D_{h0} (m ² /s) | 1.0×10^{-1} |
| ε_{r1} (eV) | 0.96 | ε_h (eV) | 1.37 |
| s_1 (m ²) | 2.1×10^{-22} | L_1 (m) | 5×10^{-10} |
| s_2 (m ²) | 2.1×10^{-22} | L_2 (m) | 22.5×10^{-10} |
| S_r (m ³ /s) | 1.0×10^{-15} | | |

Tabla 6.1. Valor de los parámetros teóricos empleados por el modelo.

6.1.1.2 Δn VERSUS I EN GRABADOS A TEMPERATURA AMBIENTE

Para ilustrar las predicciones del modelo para el cambio de índice de refracción de saturación en función de la intensidad luminosa promedio hemos tomado para los parámetros de las ecuaciones los valores dados en la Tabla 6.1, que son los habituales para guías α . Algunos de éstos ya han aparecido anteriormente con un valor casi idéntico en el capítulo 5 (cfr. Tabla 5.2). A los de la anterior tabla hay que añadir las concentraciones habituales de los centros en sustratos de LiNbO₃ oxidados sin dopar, $N_{D1} = 1.89 \times 10^{23}$ m⁻³, $N_{D2} = 1.89 \times 10^{26}$ m⁻³, $N = 0.065 \times N_{D1}$. En cuanto a H_0 , el valor típico en guías por intercambio protónico en fase α es $H_0 = 1.8 \times 10^{27}$ m⁻³, valor mucho mayor al del cristal.

En la Fig. 6.1 se ha representado la variación del índice de refracción estacionario con respecto a la intensidad bajo el modelo de bandas de dos centros, para modulaciones de la luz $m = 0.4$ y $m = 1$ en el rango de intensidades accesible a nuestros experimentos. La región de alta intensidad se muestra en el recuadro interior de la figura. Puede observarse un claro aumento del índice de refracción de saturación con la intensidad luminosa, marcando la utilidad de manejar intensidades lo más altas posible.

Por otra parte, la conducta no es explicable con el modelo habitual de un solo centro. Dicho modelo predice un cambio de índice de refracción de saturación constante

e independiente de la intensidad siempre que se desprece la conductividad de oscuridad, lo que es muy buena aproximación para las intensidades de trabajo en los experimentos en las guías ($I \geq 0.1 \text{ W/cm}^2$).

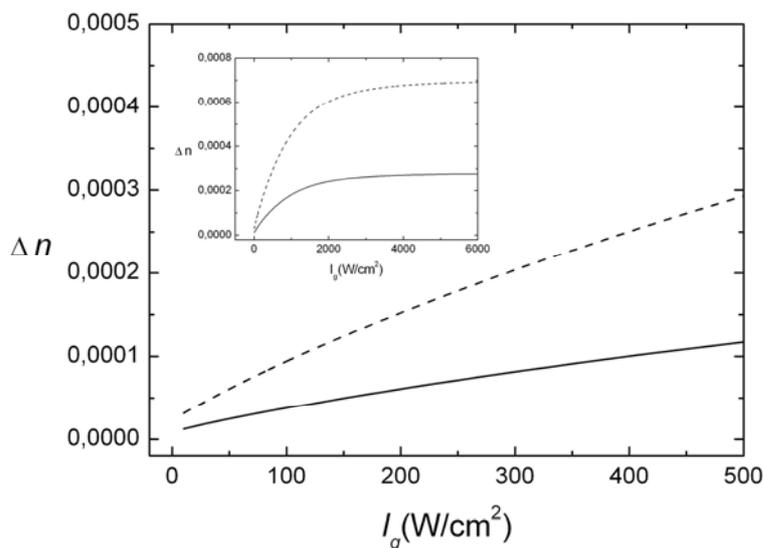


Fig. 6.1. Resultados del modelo para el cambio de índice de refracción Δn frente a intensidad luminosa en guía, I_g , en grabados holográficos a temperatura ambiente para $m = 0.4$ (línea sólida) y $m = 1$ (línea de puntos). El recuadro interior presenta las mismas curvas para intensidades mayores.

6.1.1.3 EFICIENCIA DE REVELADO VERSUS I

Veamos ahora cuál es la predicción teórica del efecto de aumentar la intensidad luminosa en la eficiencia de revelado a temperatura ambiente (295 K) de una red fijada. Para fijar se necesita grabar a temperatura superior a la ambiente para que los protones puedan generar una red, que luego se revela iluminando a temperatura ambiente (ver sección 2.2.5). Por ello, el modelo que se emplea ahora es el de tres centros, y no solamente dos como en el caso anterior.

La temperatura de fijado empleada en la simulación ha sido 90 °C, el factor de modulación $m \sim 0.9$, y el espaciado de franjas 4.7 μm , valores correspondientes también a algunos datos experimentales posteriores. La intensidad y el tiempo de fijado se han variado en la simulación, como puede observarse en la Fig. 6.2. Las intensidades y tiempos de la leyenda de la figura se refieren a los del fijado, mientras que la intensidad del eje de abscisas es la intensidad de revelado a temperatura ambiente, que es posterior al fijado.

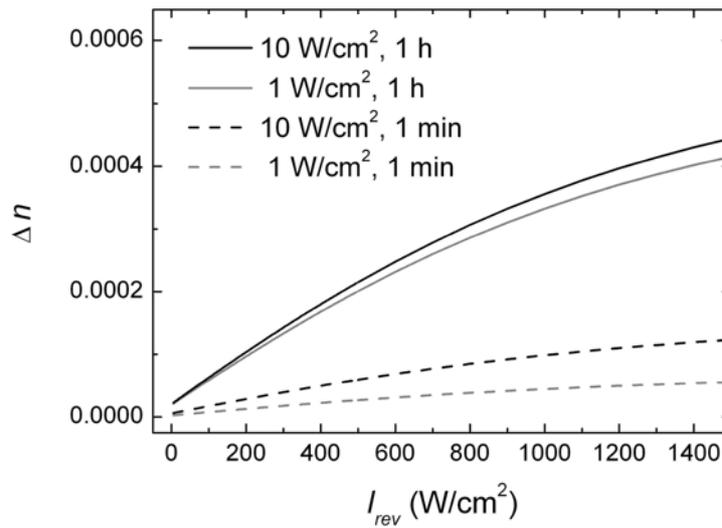


Fig. 6.2. Cambio de índice del revelado óptico a temperatura ambiente (295 K) en función de la intensidad con que se revela, para un fijado a 90 °C, con $m \sim 0.9$ y $\lambda = 4.7\mu\text{m}$. Las distintas curvas se refieren a diferentes intensidades y tiempos de fijado.

De la Fig. 6.2 puede inferirse que un aumento en la intensidad luminosa o en el tiempo de fijado da lugar a redes protónicas más profundas, que al revelarse provocan un mayor cambio de índice y, por tanto, una mayor eficiencia de difracción. Además, una mayor intensidad luminosa durante el fijado también da lugar a mayores cambios de índice de refracción en el revelado, sobre todo para fijados de 1 minuto. Los resultados, aunque no directamente aplicables a cristales dopados, van en la línea de los datos experimentales publicados y citados más arriba [Miguel2000, MiguelSanz2002]. En el apartado siguiente se realizarán experimentos en guías α sobre sustratos nominalmente puros para comprobar si, como predice el modelo, el aumento de la intensidad luminosa permite mejorar las eficiencias de los hologramas fotorrefractivos.

6.1.2 Resultados experimentales en guías sin dopar

Los resultados teóricos de la sección anterior indican que aumentar la intensidad luminosa eleva muy significativamente el cambio de índice fotorrefractivo. Por ello se realizarán experimentos de grabado de redes holográficas en guías α , aumentando la intensidad.

Veamos primeramente la técnica empleada en el laboratorio para las medidas fotorrefractivas, para pasar después a los resultados obtenidos.

6.1.2.1 TÉCNICA HOLOGRÁFICA

La técnica holográfica aquí empleada fue desarrollada inicialmente por Ángel Méndez [Méndez2001] y continuada por Gonzalo de la Paliza para medidas a alta temperatura [Paliza2005]. Sin embargo, se han introducido mejoras en cuanto a la medida precisa de los diámetros de los haces de luz láser (se han llegado a medir con un 10% de error como máximo), la correcta visualización de la interferencia de los haces dentro de la guía gracias a la perforación de la torreta de aluminio empleada, y en cuanto a la medida de la intensidad luminosa acoplada en guía (ver apéndice).

Para el grabado, borrado o revelado de redes fotorrefractivas, se ha utilizado un *láser de estado sólido* de Nd:YAG doblado de 5 W (Coherent, mod. Verdi V-5) a 532 nm. Por otro lado, para la lectura de las redes se ha usado un *láser de He-Ne* polarizado (Uniphase, mod. 1507) con emisión a 632.8 nm, ya que a esta longitud de onda el LiNbO₃ presenta una menor sensibilidad fotorrefractiva, y así la lectura de la red interfiere lo menos posible en el proceso fotorrefractivo. A pesar de esta menor sensibilidad y como se ha podido comprobar a lo largo de este trabajo de tesis con medidas en que la intensidad del rojo afectaba a los tiempos de borrado en oscuridad, incluso la intensidad de luz en el rojo, aunque suficiente como para una correcta visualización de los haces, ha de ser la mínima posible.

Al igual que en el caso de las corrientes fotovoltaicas (ver sección 3.2.1), la entrada y salida de luz en la guía se ha realizado mediante dos *prismas de acoplo*, respectivamente. La medida de la intensidad en el interior de la guía, magnitud esencial en estas medidas, se describe, como ya se ha mencionado, en el apéndice de este trabajo de tesis.

Las medidas realizadas a alta temperatura, al igual que lo descrito en el apartado 5.1, han sido posibles gracias a una resistencia enfundada colocada en el interior de un orificio practicado a la torreta (ver fig. 3.3). A su vez, estos experimentos se han llevado a cabo en el interior de una *cámara de vacío*, con el objeto de evitar las corrientes de convección que aparecen en el aire como consecuencia de la diferencia de temperatura entre la torreta y el ambiente. Dicha cámara está provista de cuatro ventanas de vidrio *pyrex*, situadas en las paredes y en la parte superior de la misma, que hacen posible el acoplo de haces de luz desde el exterior. En uno de los accesos de la cámara se ha montado un conector eléctrico con objeto de alimentar la resistencia de calentamiento y de recibir la señal del termopar del sistema de control de temperatura.

El *sistema* para hacer *vacío* está compuesto por una bomba peristáltica para vacío previo más una turbo-molecular de bajo régimen (Varian, mod. Turbo-Dry 65), conectados a la cámara por medio de un tubo de vacío flexible. La presión se mide con

un sensor tipo Pirani (MKS Instruments, mod. 945). El vacío dinámico alcanzado en el interior de la cámara resulta $\sim 10^{-3}$ mbar, suficiente para evitar corrientes de convección.

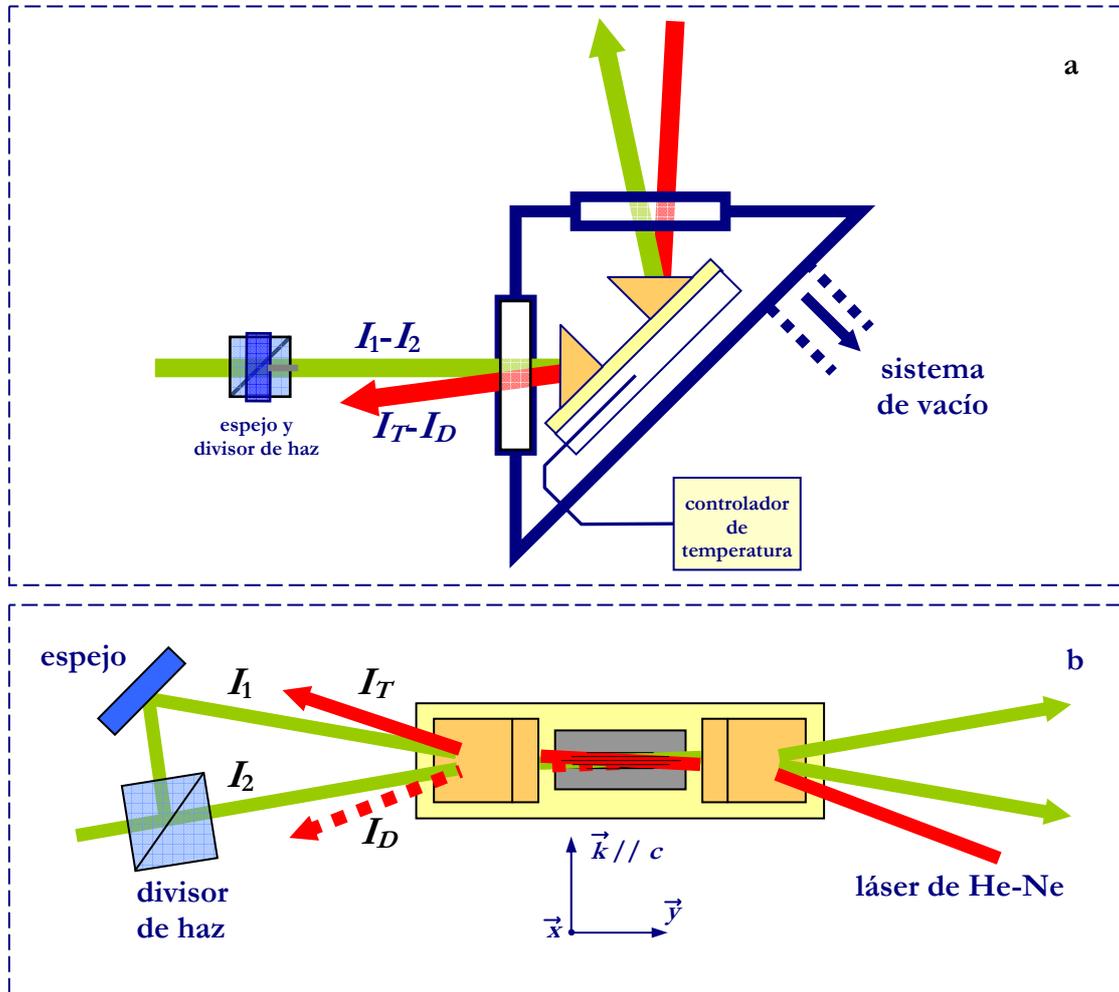


Fig 6.3a: Entrada y salida de los haces de grabado en la cámara de vacío. La Fig. 6.3b muestra la disposición de los haces, vistos desde otra perspectiva. Para las medidas a alta temperatura, es necesario hacer vacío dentro de la cámara para evitar corrientes de convección que distorsionen los haces.

En la figura 6.3b puede observarse con más detalle la *geometría de los haces* empleada durante los grabados de redes. Todas las medidas fotorrefractivas llevadas a cabo se han realizado en el modo fundamental de las guías. Para encontrar la condición modal correspondiente, se tiene en cuenta que el ángulo modal del rojo siempre es mayor que el verde. Algo similar ocurre en el caso de la condición de Bragg con el haz rojo difractado.

S2, los divisores de haz; L1 y L2 son lentes para colimar el haz de borrado; M1, M2..., M6, espejos; I₁ e I₂, los haces de grabado; I_D e I_T, los haces rojos difractado y transmitido, respectivamente.

Las *medidas fotorrefractivas* suelen ser especialmente *delicadas* en cuanto a las condiciones experimentales de grabado. Por eso se han de cuidar especialmente pequeños detalles como la adecuada disposición de los electrodos de plata, la maximización de las condiciones modal y de Bragg en cada uno de los haces, un correcto cruce de los haces de grabado en el interior de la guía, un tamaño de red idóneo, un buen contacto prisma-guía, etc., buscando también la máxima eficiencia posible para una óptima adecuación a los resultados predichos por el modelo.

6.1.2.2 GRABADOS A TEMPERATURA AMBIENTE

Con objeto de corroborar experimentalmente lo predicho por el modelo, se han realizado sucesivos grabados en una guía α sin dopar (α -8, fabricada con un 3% de benzoato de litio, durante 18 h a 300 °C, cfr. capítulo 3) para distintas intensidades a temperatura ambiente (ver Fig. 6.5). La modulación empleada en los distintos grabados varía ligeramente entre 0.3 y 0.4. La longitud de la red ha sido de 8.5 ± 0.3 mm, con un espaciado de franjas de 4.7 μ m.

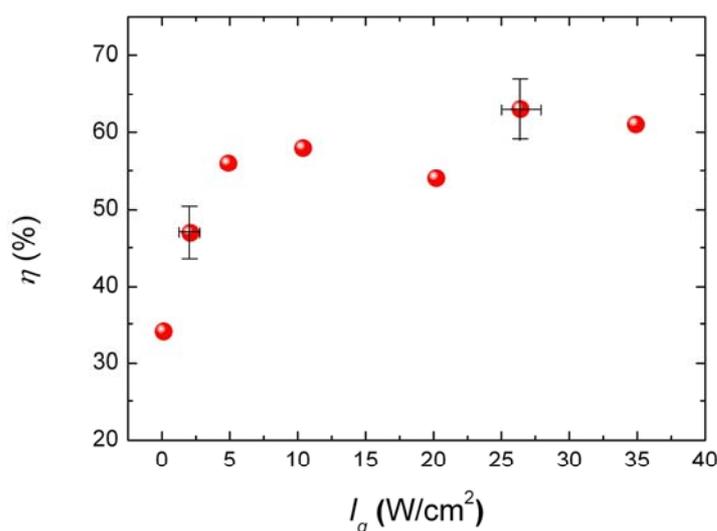


Fig. 6.5. Eficiencia de difracción estacionaria de la guía α -8 (18 h, 3% BL, 300 °C) en distintos grabados para diferentes intensidades de luz empleadas.

En la Fig. 6.5 se representan los cambios de índice de refracción de saturación obtenidos en función de la intensidad de grabado $I_0 = I_1 + I_2$. Existe un crecimiento claro con la intensidad luminosa entre 1 y 10 W/cm², como predice el modelo. A intensidades mayores, la eficiencia de difracción satura en un valor en torno al 65%, bastante mayor que el máximo alcanzado en trabajos anteriores (~ 20%), en los que se trabajaba con $I \sim 1$ W/cm². Sin embargo, no han podido obtenerse datos por encima de ~ 35 W/cm² por la aparición de fuertes inestabilidades. A partir de esas intensidades la señal se vuelve muy inestable y ya no se pueden hacer medidas fiables. Este fenómeno parece ser debido al daño fotorrefractivo, es decir, a distorsiones en los haces de grabado, que aparecen por encima de los ~10 W/cm². Recordemos que este fenómeno también limitaba las intensidades de trabajo en las medidas de corriente fotovoltaica. Finalmente, destacar que estas eficiencias cercanas al 70% son las más altas publicadas para guías nominalmente puras de LiNbO₃ y han significado una mejora clara en los valores de eficiencia en este tipo de guías que se habían logrado hasta la fecha.

Para cerciorarnos de que las diferencias en la eficiencia de difracción cuando se aumenta la intensidad (fig. 6.5) no son consecuencia de alguna variación de las condiciones experimentales de medida de los grabados, se ha recurrido a un grabado con baja intensidad en el que, repentinamente, la intensidad aumenta en más de dos órdenes de magnitud. Realizado el grabado de esta forma, puede claramente observarse en la Fig. 6.6 cómo de una eficiencia de un 32% a baja intensidad se pasa a otra alrededor del 55% cuando iluminamos fuertemente. Por otra parte, en esa figura se observan muy claramente las inestabilidades debidas al daño óptico antes citadas.

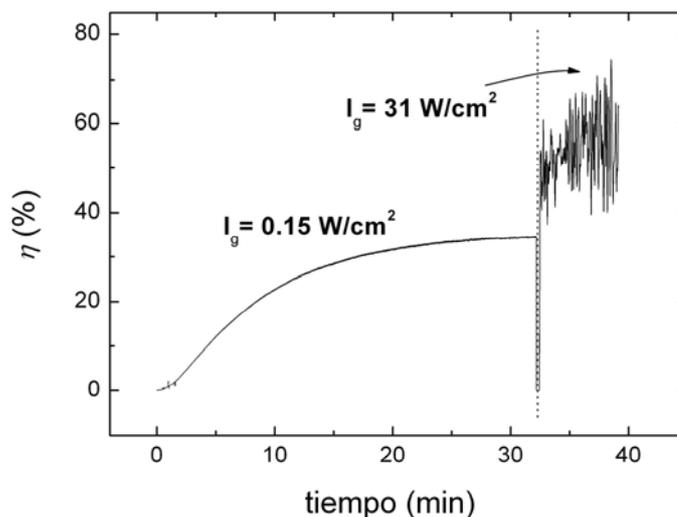


Fig. 6.6. Eficiencia de difracción η en función del tiempo. El grabado holográfico se llevó a cabo con una intensidad de 0.15 W/cm², que repentinamente se aumenta a 31 W/cm². El factor de modulación es $m \sim 0.35$.

En todos los datos de medidas fotorrefractivas, existe un error no pequeño tanto en la medida de las eficiencias como en el de la intensidad en la guía. Como veremos en el apéndice, el error relativo típico de este último aspecto se sitúa en torno al 20%. También podemos situar en torno a esta cantidad el error en la medida de la eficiencia, ya que las fuentes de error son múltiples: pequeños desajustes de la condición modal o de la condición de difracción de Bragg, luz de fondo a la hora de medir la eficiencia de difracción, ligeras desviaciones de los detectores, etc.

A la vista de estos resultados, podría concluirse que si se quiere obtener por efecto fotorrefractivo un mayor cambio de índice en guías α sin dopar (aunque el procedimiento podría extenderse también a las dopadas), puede recurrirse a intensidades de luz mayores, siempre y cuando el daño óptico no aparezca en las medidas. En concreto, para guías α con tiempos de fabricación habituales (18-30 h), el rango óptimo de intensidad luminosa podemos situarlo entre 10 y 30 W/cm^2 , intensidades a las que la eficiencia holográfica es alta y se encuentra libre de inestabilidades.

6.1.2.3 EFICIENCIA DE REVELADO

Guiados por las predicciones modelo, se ha intentado también la optimización de la eficiencia de revelado óptico incrementando la intensidad luminosa. Efectivamente, como se vio en la subsección 6.1.1.3, las predicciones teóricas sobre el fijado de redes con intensidades luminosas moderadas y altas ($\geq 5\text{-}10 \text{ W}/\text{cm}^2$) da lugar a redes más profundas, que pudieran tener una mayor vida media. Al mismo tiempo, como hemos visto en la fig. 6.2, el modelo predice un aumento de la eficiencia de revelado con la intensidad, algo que merece la pena comprobar experimentalmente.

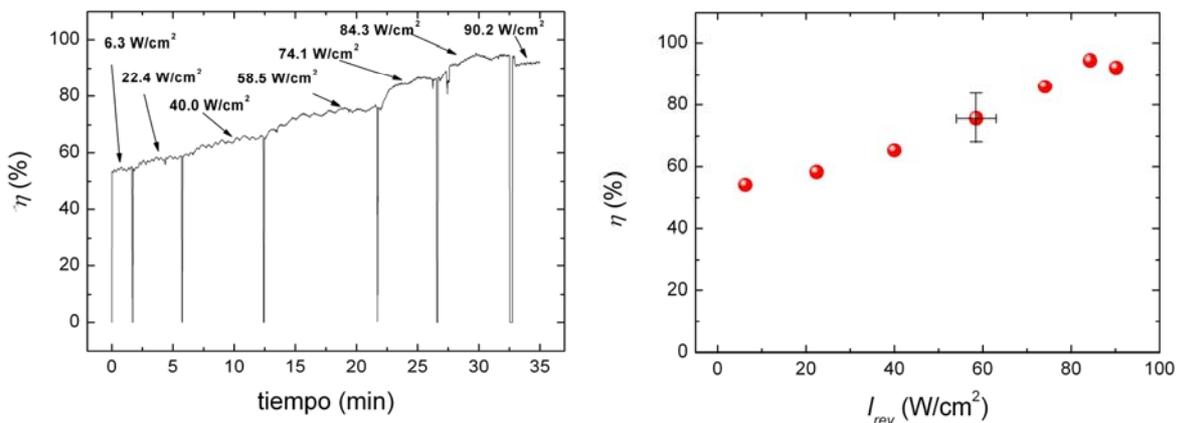


Fig. 6.7. Respuesta temporal de la eficiencia de difracción η en el revelado para intensidades crecientes de revelado (izqda). A la derecha, esos mismos datos de eficiencia en función de la intensidad luminosa.

En la fig. 6.7 se muestran datos de eficiencia de difracción de revelado óptico a temperatura ambiente ($T = 20^\circ\text{C}$). El proceso de fijado a 90°C se llevó a cabo en la guía α -8 (18 h, 300°C , 3% BL) durante 1 h, con una intensidad de grabado de 6.1 W/cm^2 , $m \sim 0.88$ y ángulo externo de los haces de $6.46^\circ \pm 0.08^\circ$. La longitud efectiva de la red fue de $9.0 \pm 0.3 \text{ mm}$. Tras el posterior enfriamiento en un tiempo de pocos minutos, se procedió a la medida de la eficiencia de revelado para intensidades crecientes de luz.

Se observa en la fig. 6.7, en primer lugar, que la eficiencia de revelado aumenta en general con la intensidad, como predicen los resultados del modelo para ese rango de intensidades. Se observa para las intensidades más altas una tendencia a la saturación, que puede explicarse fácilmente. La eficiencia de difracción no es lineal con el cambio de índice generado en la guía, sino que sigue la fórmula de Kogelnik [Kogelnik1969]:

$$\eta(t) = \text{sen}^2\left(\frac{\pi\Delta n(t)L}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (6.15)$$

Al aumentar el cambio de índice de refracción, la eficiencia puede hacerlo, hasta llegar a un máximo de la función seno cuadrado, que indicaría una eficiencia teórica del 100%. A partir de ahí, el cambio de índice puede seguir aumentando y, sin embargo, disminuir la eficiencia. Esto debe de haber sucedido en el caso de los datos de la Fig. 6.7. Una vez alcanzado el máximo en la eficiencia (para 84.3 W/cm^2), ésta comienza a disminuir para intensidades mayores (en nuestros datos, para 90.2 W/cm^2) –puesto que el incremento de intensidad provoca un aumento también en el índice de refracción–.

En resumen, se han alcanzado altas eficiencias de revelado, muy cercanas al 100%, cuando hasta la fecha sólo se había alcanzado un 15% [Paliza2005], utilizando intensidades luminosas adecuadas tanto para el grabado como para el revelado.

Otro aspecto de especial interés de un holograma fijado es su estabilidad temporal. Para investigar este aspecto hemos medido en primer lugar la eficiencia del holograma revelado para distintas intensidades de revelado durante 8 días, y luego para una intensidad fija durante un periodo largo de 5 meses. Los datos experimentales del primer conjunto de medidas los encontramos en la figura 6.8. Dentro de una misma serie de datos, encontramos de nuevo un aumento de cambio de índice de refracción con la intensidad, confirmando el resultado de la fig. 6.7 y, a la vez, las predicciones del modelo. Se observa también que como cabría esperar a intensidad fija el índice de refracción disminuye con el tiempo.

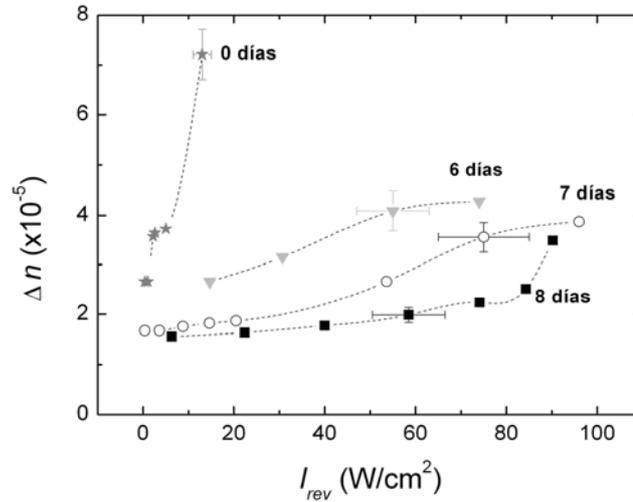


Fig. 6.8. Cambio de índice de refracción de revelado frente a intensidad tras sucesivos días después del fijado.

Sin embargo, como el decaimiento del holograma fijado es relativamente lento, para determinar la vida media del holograma se midió la eficiencia de revelado óptico a intervalos más largos, a lo largo de 5 meses, con $I_{rev} \sim 5 W/cm^2$. Los resultados pueden observarse en la Fig. 6.9. Con un ajuste exponencial, la vida media de este fijado está en 48 días, que encaja bastante bien el que resulta de la expresión (2.14), $\sim 1 \times 10^7$ s, habiendo tomado datos de la tabla 6.1 y teniendo en cuenta la concentración del segundo centro. También concuerda bien con los resultados de la simulación con el programa de tres centros, que predice una caída de la red fijada en oscuridad de 1.2×10^7 s. Por otra parte, esta vida media es alrededor de 40 veces mayor que la encontrada en los primeros experimentos de fijados en guías α publicados por de la Paliza *et al* [Paliza2005]. Conviene notar que este tiempo de vida, aunque aún discreto, ya empieza a ser significativo de cara a las aplicaciones.

Por último, los tiempos de vida de los hologramas de volumen en oscuridad son mayores que en guía de onda debido a la menor conductividad electrónica que presentan los cristales [Nee2000b], llegando a ser incluso de 10 años [Arizmendi1998]. Dicho tiempo de vida parece crecer con el dopaje con Fe –ver expresión (2.14)-. Por ello, en el apartado próximo se describe el trabajo realizado sobre fabricación de guías por intercambio protónico y efecto fotorrefractivo en este tipo de guías sobre sustratos dopados con Fe. Hasta este trabajo, no se habían fabricado nunca este tipo de guías sobre sustratos de esta clase.

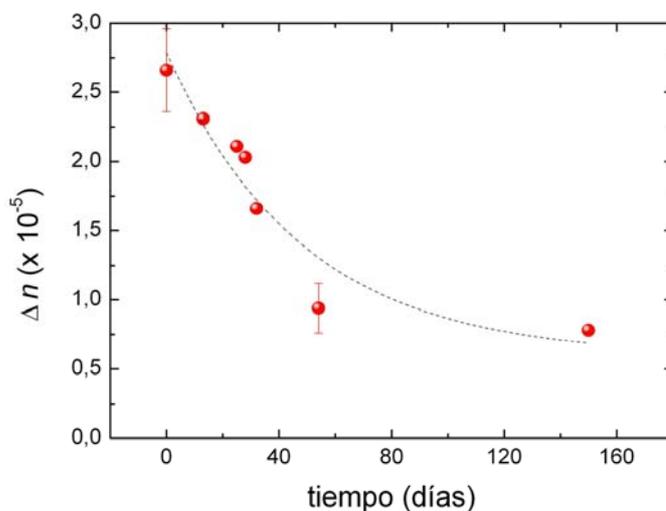


Fig. 6.9. Evolución en el tiempo del cambio de índice de la red fijada para distintos revelados ópticos de $\sim 5 \text{ W/cm}^2$. Entre medida y medida, la muestra ha permanecido en oscuridad.

6.2 Guías sobre sustratos dopados con Fe

Dos de los dopantes que aumentan la sensibilidad fotorrefractiva del LiNbO_3 son el Fe [Barkan1977], ampliamente estudiado desde los inicios del efecto fotorrefractivo en LiNbO_3 , y el Cu. Centrándonos en guías fabricadas por intercambio protónico con estos tipos de dopantes, se encuentra algún trabajo aislado para el caso del Cu, [Rickermann1995, Kostritskii1994], mientras que no se encuentra en la literatura –hasta lo que hemos podido leer– resultado alguno de efecto fotorrefractivo en guías PE en sustratos dopados con Fe. De hecho, existen bastantes trabajos sobre guías por difusión de Ti dopadas con Fe, pero nunca se había probado fabricar guías PE en fase α sobre este tipo de sustratos. Desde un principio y pese a algunos resultados preliminares con Cu, el Fe ha sido el dopante principal explorado en este trabajo.

6.2.1 Fabricación y caracterización de las guías sobre sustratos $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$

Los sustratos de $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ congruente fueron suministrados por Photox Optical Systems (Oxford, UK), en obleas corte x circulares de 3" de diámetro y 1 mm de espesor, con una concentración nominal 0.1% wt ($[\text{Fe}] = 4.25 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$). La

concentración de Fe^{2+} fue obtenida por la medida del coeficiente de absorción α , teniendo en cuenta que $\alpha = \sigma^{477\text{ nm}} [\text{Fe}^{2+}]$, siendo $\sigma^{477\text{ nm}} = 4.63 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ la sección eficaz de fotoionización para $\lambda = 477 \text{ nm}$ [Kurz1977, Hartwig2006, Falk2005]. Así, $[\text{Fe}^{2+}] = 2.55 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, y en consecuencia $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.064$, por lo que las obleas suministradas se encuentran relativamente oxidadas.

No obstante, y dado que la concentración total de Fe puede presentar errores en torno al 10 – 15 % [Simon1995], los sustratos se enviaron a los laboratorios del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la UAM con objeto de verificar el valor nominal de la concentración de Fe suministrado por el fabricante. Fueron analizadas con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por Reflexión Total (TXRF), de la casa comercial FEI, modelo TXRF 8030c. Esta técnica provoca la excitación de los niveles internos de las transiciones electrónicas de los átomos, que se desexcitan emitiendo radiación. La energía de dicha radiación está muy bien clasificada para cada elemento, y teniendo en cuenta la eficiencia cuántica de cada emisión, pueden ser determinadas las cantidades absolutas de cada elemento en masa. Los resultados dieron una concentración total de Fe de 885 ppm en masa (es decir, 0.0885% wt), que concuerda relativamente bien con los datos suministrados por Photox.

Aunque cabía esperar que el tratamiento de intercambio protónico habitual (3% BL, 300°C, 18-30 h) diera lugar a una guía fase α , era necesario caracterizar con cuidado las guías, pues era la primera vez que se fabricaba esta fase sobre sustratos dopados. En primer lugar, se comprobó que había guía y se caracterizaron los perfiles. Para ello, se midieron modos oscuros y se reconstruyó el perfil de índice y de intensidad en el interior de la guía de acuerdo con el método explicado en las secciones 3.2.2 y 3.2.3.

La estructura cristalina e índices de refracción, en el LiNbO_3 sin dopar están muy bien estudiados y caracterizados [Weis1985]. Sin embargo, no ocurre lo mismo para LiNbO_3 dopado con diversos metales, ni siquiera en el caso del Fe, que es uno de los más habituales en el LiNbO_3 . Las concentraciones de Fe aquí trabajadas son lo suficientemente pequeñas como para no esperar grandes cambios en las propiedades ópticas y estructurales del $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Efectivamente, puede verse en las referencias [Chen1992, Bodnar1983] que el índice de refracción extraordinario n_e para $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ en LiNbO_3 dopado con Fe no excede en más de 0.002 el valor de n_e del LiNbO_3 puro, resultando un índice aproximadamente de 2.2047, mientras que para el LiNbO_3 puro y para la misma longitud de onda, este valor estaba en 2.2028 [Weis1985]. A la hora de calcular el perfil de índice resultante del intercambio protónico, supondremos que el valor del índice del sustrato de $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ es el mismo que el LiNbO_3 sin dopar.

De entre todas las guías fabricadas en fase α , caracterizamos en detalle aquellas en que posteriormente se midió efecto fotorrefractivo. Estas guías son la α -Fe-18 (de 18 h) y la α -Fe-20 (de 24 h). Las características de los perfiles de índice a 632.8 nm, representados en la Fig. 6.10, así como otras referentes a su estado de reducción se muestran en la Tabla 6.2. Ambas presentaban 2 modos a esa longitud de onda.

| guía | Tiempo de intercambio | Δn_e | Profundidad efectiva (μm) | $[\text{Fe}^{2+}]$ (m^{-3}) | $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ |
|-----------------|-----------------------|--------------|--|--|-------------------------------------|
| α -Fe-17 | 18 h | 0.0050 | 6.39 | 1.3×10^{23} | 0.003 |
| α -Fe-20 | 24 h | 0.0076 | 5.80 | 2.1×10^{24} | 0.05 |
| sustrato | - | - | - | 2.5×10^{24} | 0.06 |

Tabla 6.2. Algunas características ópticas y estado de reducción de las guías en las que se ha medido efecto fotorrefractivo.

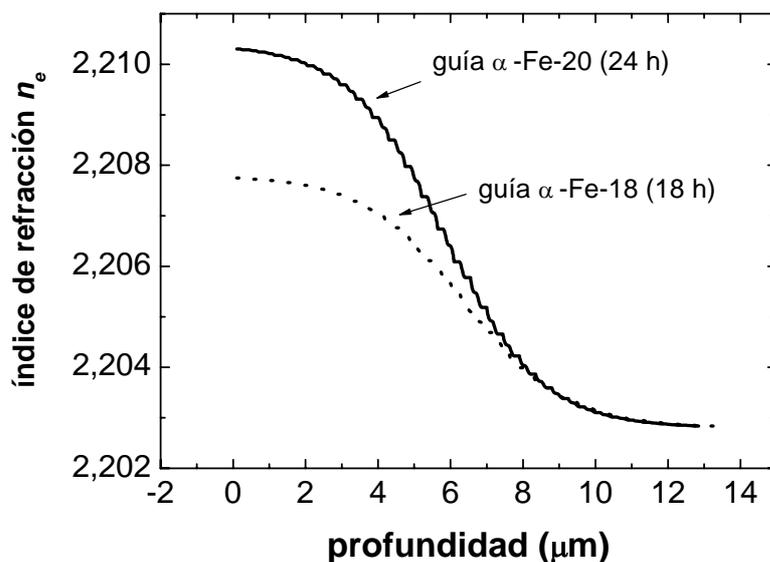


Fig. 6.10. Perfiles de índice de refracción extraordinario de las guías α -Fe-18 y α -Fe-20, calculados mediante el método de capas.

El número de modos y el salto de índice era el típico de las guías α , pero para comprobar de modo más riguroso que la fase formada en la guía era realmente fase α , recurrimos a otro método adicional: la banda de absorción OH en el infrarrojo. Como se

explicó en la sección 1.10.2, esta banda de absorción para intercambios poco agresivos (como es el caso de la fase α) se sitúa en el mismo lugar que para el caso del sustrato. Se puede comprobar en la Fig. 6.11 que, efectivamente, el máximo de la banda OH sigue exactamente en la misma longitud de onda, 2860 nm, tras el intercambio.

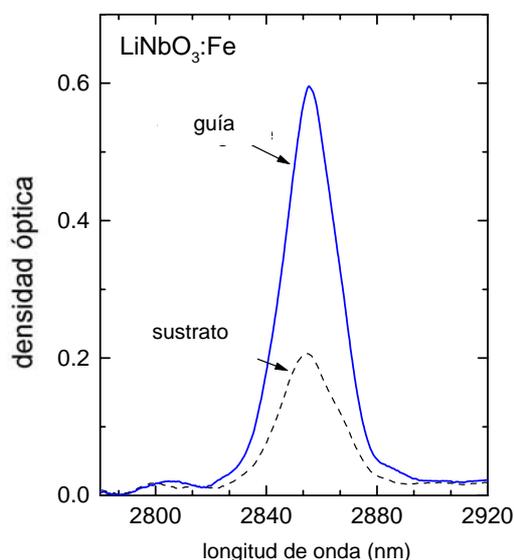


Fig.6.11. Espectro de absorción de la banda OH del sustrato de LiNbO_3 dopado con Fe y el de la guía α (18 h, 300 °C, 3% BL), fabricada sobre el mismo.

Podemos concluir, tanto por los perfiles de índice, que son muy similares a los de las guías sin dopar para estos mismos tratamientos, como por los resultados de la banda OH, que la fase encontrada con sustratos de LiNbO_3 dopados con Fe es la misma fase α que la habitual de los sustratos sin dopar.

6.2.2 Medidas de absorción en volumen y en guía

Sin embargo, durante la realización de los tratamientos para la fabricación de guías por intercambio protónico, nos encontramos con un resultado sorprendente: el aumento de la coloración de la muestra con el tiempo de tratamiento, como se puede observar en la Fig. 6.12a. Habitualmente, la oxidación o reducción del LiNbO_3 tiene lugar a temperaturas mucho mayores, a partir de 600 °C, por lo que parecía extraño que este fenómeno tuviera lugar en torno a los 300 °C. Por esta razón abordamos la caracterización de este proceso de reducción de una forma más sistemática, tanto en lo que podía afectar al sustrato entero como en lo que se refiere solamente a la guía.

Además, dada la importancia que tiene el estado de oxido-reducción en el efecto fotorrefractivo del LiNbO_3 (eficiencias, tiempos de borrado, umbrales de daño...), interesaba caracterizar en profundidad el papel del proceso de fabricación sobre el estado de oxido-reducción, especialmente en guía.

Las medidas de absorción óptica se llevaron a cabo por un espectrofotómetro de doble haz (Hitachi, mod. U-3501), en el rango entre 310 y 3500 nm. Este espectrofotómetro mide la absorción en forma de *densidad óptica*, cuya expresión es:

$$D.O. = \frac{1}{l} \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (6.16)$$

La relación entre la fórmula anterior y el coeficiente de absorción α es simple, ya que $I = I_0 e^{-\alpha l}$ y por tanto, $\alpha = \ln 10 D.O. = 2,302 D.O.$ En la figura 6.12b se representa la variación de la densidad óptica $\Delta(OD)$ para longitudes de onda comprendidas entre los 400 y los 800 nm. Se observa un aumento muy apreciable a medida que crece la duración del tiempo de intercambio protónico.

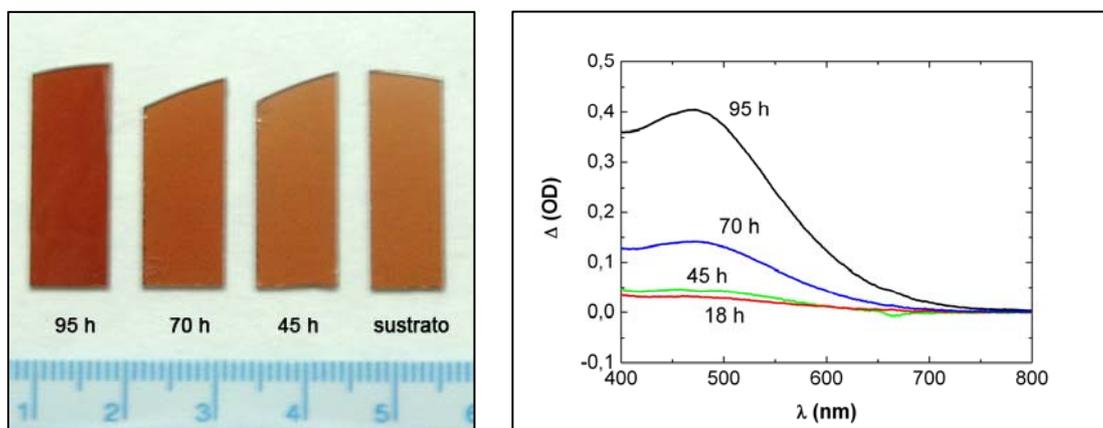


Fig. 6.12a (izquierda). Aumento en la coloración de los sustratos, observado a medida que se incrementan los tiempos de tratamiento para la fabricación de guías α (300 °C, 3% BL). Fig. 6.12b (derecha). Para los mismos sustratos, medida de la diferencia de la densidad óptica con respecto al sustrato original.

También se ha estudiado la reducción de los cristales para tratamientos con concentraciones inferiores al 3% de benzoato de litio. Según disminuye la concentración de benzoato de litio, el intercambio protónico es más agresivo y, como se puede observar en la fig. 6.13, también es más intensa la reducción de la muestra. Para todas

las concentraciones de benzoato de litio empleadas se observa también que la absorción aumenta de manera no lineal si también lo hace el tiempo de intercambio.

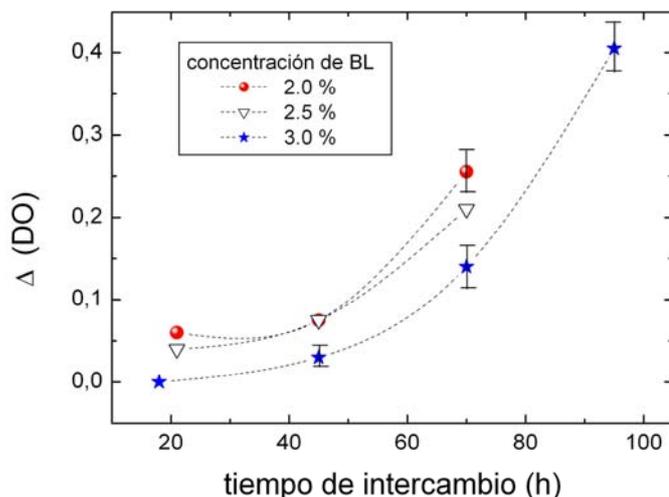


Fig. 6.13. Diferencias en la densidad óptica (DO) para $\lambda = 477$ nm con respecto a la del sustrato dopado inicial para distintos tiempos de fabricación y distintas concentraciones de benzoato de litio a 300 °C.

Las medidas de absorción presentadas en líneas anteriores se refieren a todo el volumen. Pero la medida relevante para nuestros datos en guía es determinar, precisamente, la absorción de un modo guiado. Medida delicada, pues al aumentar enormemente el Fe la sensibilidad fotorrefractiva resulta que el daño óptico aparece mucho antes, incluso para 633 nm.

En la técnica elegida medimos la intensidad de luz en la guía I_g en función de la longitud de propagación, usando prismas de acoplo y desacoplo. Si el primer prisma se mantiene fijo en la posición x_1 , y se va moviendo el segundo (posiciones x_i), se obtiene la medida de la intensidad desacoplada I_i en función de la longitud de propagación $x_i - x_1$ con un error bastante razonable. En forma matemática, $I_i = I_1 \exp[-\alpha(x_i - x_1)]$. En estas medidas es crucial determinar con el mínimo error posible la intensidad propagándose en el interior de la guía, lo que es precisamente el objetivo del apéndice de esta tesis. Ahí se estudia el error cometido en la medida de la intensidad de luz en el interior de una guía al utilizar prismas de rutilo. Resulta que si el acoplo del primer prisma no se modifica, aunque cambie el acoplo del segundo, la medida de la intensidad en la guía va a tener un error pequeño (en torno al 15 %).

En la figura 6.14 se muestran estas medidas para 3 guías fabricadas con tres tiempos de intercambio protónico, 18 h, 70 h y 95 h. Se representa $-\ln(I_i/I_1)$ frente a la

distancia de propagación $x_i - x_1$. La pendiente de las rectas es el coeficiente de absorción en cada guía. Los datos experimentales muestran un aumento de la absorción muy pronunciado a medida que aumenta el tiempo de intercambio protónico, alcanzando $\alpha = 6.62 \text{ cm}^{-1}$ para un tiempo de tratamiento (t_{trat}) de 95 h. Por otra parte, los datos para cada recta tienen poca dispersión, lo que es una ulterior confirmación de la bondad del método de medida de la intensidad luminosa en la guía.

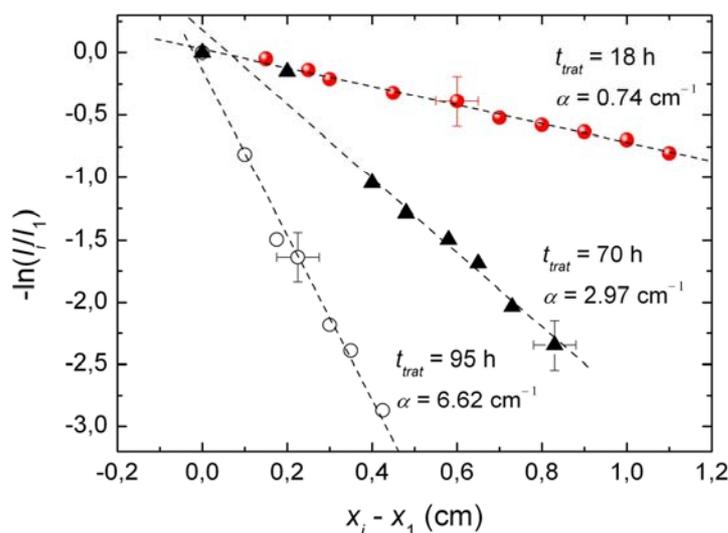


Fig. 6.14. Tres medidas de absorción en guía para $\lambda = 633 \text{ nm}$. Los tratamientos de las guías fueron realizados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, con un 3% de BL, durante los tiempos de 18, 70 y 95 h, dando lugar a unos coeficientes de absorción de 0.74, 2.97 y 6.62 cm^{-1} , respectivamente.

Otro aspecto importante para caracterizar era la estabilidad del estado de reducción después del tratamiento por intercambio protónico. Se realizaron varias medidas de absorción según el procedimiento anterior en distintos momentos para cada una de las guías estudiadas. En la Fig. 6.15 se ilustran los datos de absorción en diferentes momentos de la vida de cada guía.

Los errores estimados para la absorción en guía no superan el 15 %, excepto en el caso de la guía de 18 h, en la que el error relativo aumenta hasta casi un 100 %, puesto que el valor de su baja absorción está cerca del límite de la precisión del sistema experimental. Los datos de la fig. 6.15 muestran, teniendo en cuenta el error en la medida, que el estado de oxidación es esencialmente estable en el plazo de meses sin descontar alguna pequeña variación inicial justo después de la fabricación.

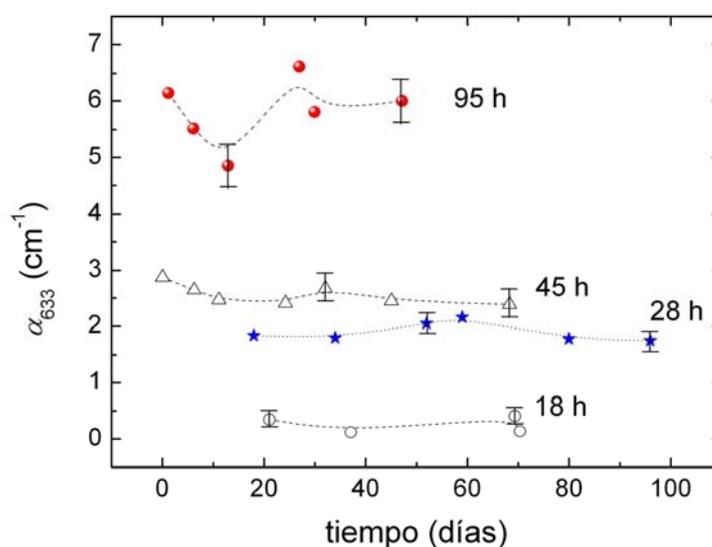


Fig. 6.15. Estabilidad temporal del coeficiente de absorción en guía para $\lambda = 633$ nm de las guías α -Fe-17 (18 h), α -Fe-12 (28 h), α -Fe-14 (45 h) y α -Fe-13 (95 h).

Finalmente, como resumen de los datos obtenidos, en la fig. 6.16 se compara el coeficiente de absorción ($\lambda = 633$ nm), tanto del volumen como de la guía, para las guías que han aparecido en las figs. 6.12 y 6.15, fundamentalmente. Los errores para los datos de la absorción en guía han sido determinados tomando la variación de la estabilidad del estado de reducción de la guía (fig. 6.15), y también teniendo en cuenta el error inherente al propio sistema experimental. Para las guías en que no se pudo realizar un estudio de estabilidad se ha asumido un error similar.

Merece la pena resaltar que las guías fabricadas con tiempos de tratamiento de intercambio protónico cortos experimentan oxidación, mientras que a tiempos largos se produce una reducción cada vez más fuerte. De hecho, el tratamiento de fabricación de la guía no puede prolongarse mucho tiempo más debido a la gran presión que se genera en el interior de la ampolla sellada, y quizá esta presión contribuya de alguna manera a acelerar el proceso de reducción.

Prácticamente no existen datos previos sobre el efecto del tratamiento de intercambio protónico sobre el estado de oxido-reducción de la guía fabricada. Sólo merece la pena mencionar el trabajo de Olivares y col. [Olivares1992], que encontraron oxidación en el tratamiento de intercambio protónico, pero se trataba de intercambios

muy fuertes y en ampolla abierta, lo que creemos que puede explicar el diferente comportamiento.

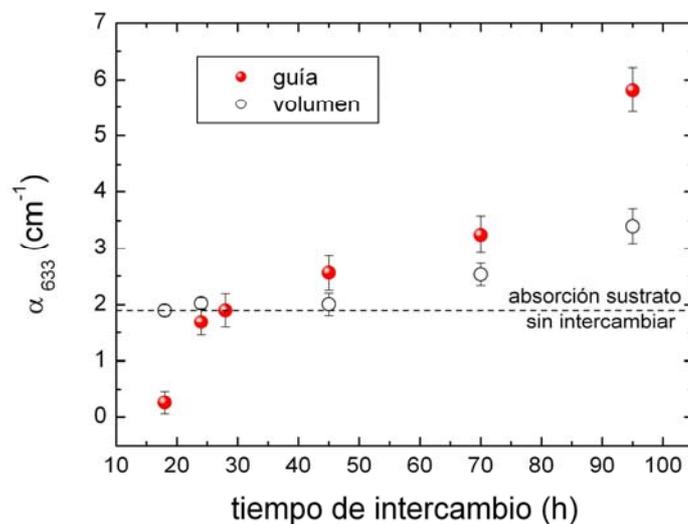


Fig. 6.16. Absorción en guía y en volumen para $\lambda = 633$ nm de guías α fabricadas con un 3% de benzoato de litio a 300°C , para distintos tiempos de tratamiento.

6.2.3 Efecto fotorrefractivo en guías $\alpha\text{-Fe:LiNbO}_3$

La medida del efecto FR en sustratos dopados con Fe presenta importantes dificultades experimentales, debido principalmente a la presencia de daño óptico. Incluso a intensidades bajas en el rojo (633 nm), el daño óptico se hace presente al cabo de unos minutos. A 532 nm, longitud de onda típica de grabado, el daño es claramente más acusado y aparece con mayor rapidez. Por eso, la mayor parte de los resultados obtenidos son inestables y ruidosos.

Una posible solución a este problema fue intentar grabar, como en volumen, expandiendo los haces de grabado y haciéndolos interferir en la muestra desde fuera con un ángulo aproximadamente igual al que tendríamos grabando con prismas de acoplo. Para la lectura con $\lambda = 632.8$ nm se procedería del modo habitual, acoplando y desacoplando luz con los prismas. Sin embargo, no se encontró señal de difracción, ni en el verde ni en el rojo, probablemente por ser la intensidad demasiado baja en condiciones en las que domina la conductividad en oscuridad, o bien por tratarse de sustratos demasiado finos en los que las múltiples reflexiones de la luz en ambas caras del sustrato pueden estropear la condición de interferencia necesaria para grabar redes.

En cualquier caso, los datos fotorrefractivos más claros, obtenidos del modo y con el sistema experimental habitual (ver subsección 6.1.2.1), corresponden a la guía α -Fe-17, de 18 h. En la guía α -Fe-20 (24 h), al poseer mayor absorción, los datos resultaron más ruidosos e inciertos. El grabado se realizó con una intensidad de 0.16 W/cm^2 y a una temperatura de $26 \text{ }^\circ\text{C}$, con una longitud de franjas $\Lambda = 4.7 \text{ }\mu\text{m}$ y longitud de red $L = 8.5 \text{ mm}$. El grabado y el posterior borrado térmico vienen representados en las fig. 6.17a y 6.17b, respectivamente.

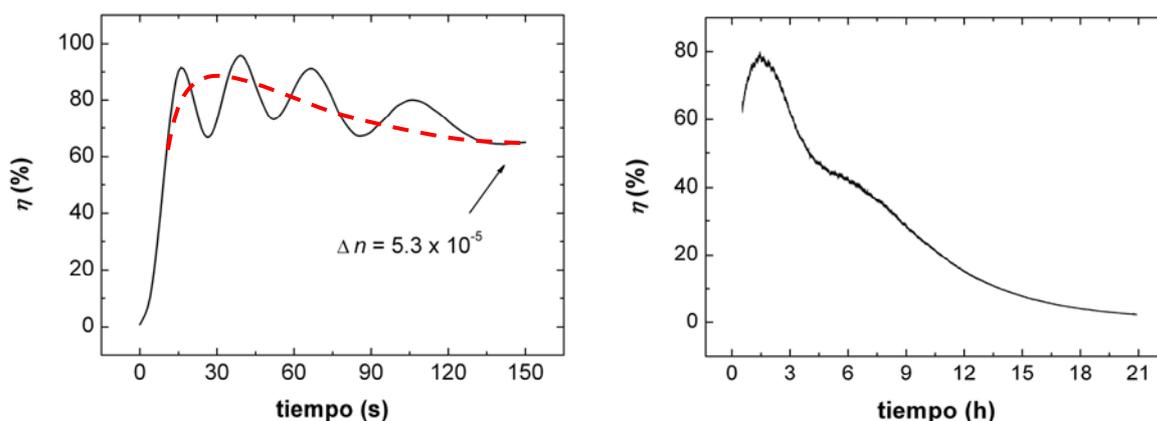


Fig 6.17. Cinética de la eficiencia de difracción de una red fotorrefractiva durante el grabado (izqda) y borrado en oscuridad (derecha), para la guía α -Fe-17.

Se pueden observar una serie de oscilaciones en la figura del grabado, habituales en sustratos con un grado de oxidación y de concentración de Fe similares a los nuestros [Jariego 1990]. Esas oscilaciones están moduladas por otra, representada en la fig. 6.17 (izquierda) con línea de puntos, que es consecuencia de haber alcanzado un máximo en la eficiencia de difracción, predicho por la fórmula de Kogelnik –ecuación -6.15-. Según esta expresión, pueden darse oscilaciones en la eficiencia cuando el índice crece suficientemente. Comprobamos que ha superado uno de esos máximos y sólo uno con el borrado en oscuridad, cuya subida inicial pone de manifiesto haber sobrepasado durante el grabado el 100% teórico de eficiencia (casi siempre algo menor debido a la absorción y a las inhomogeneidades en la red). A partir de la eficiencia hemos calculado el cambio de índice de refracción, que alcanza el valor $\Delta n = 5.3 \times 10^{-5}$, mayor en aproximadamente un factor 5 con respecto al valor máximo obtenido en nuestras guías sin dopar, $\Delta n \sim 2 \times 10^{-5}$, lo que confirma la esperada mayor eficiencia fotorrefractiva de las guías dopadas. En cuanto al tiempo de borrado en oscuridad (fig. 6.17b), su tiempo característico es del orden de algunas horas, comparable al de las guías no dopadas.

Por último, se ha explorado preliminarmente el fijado en estas guías dopadas. Se comprueba que existe una red fijada que cae térmicamente con mayor rapidez al aumentar la temperatura, pero no se ha conseguido revelar a temperatura ambiente. Sin embargo, hemos observado un revelado en oscuridad, conocido en grabados sin fijado [Méndez2001b]. Iluminando no se logra eficiencia de revelado óptico, pero al cortar el haz de revelado sí se puede observar un crecimiento en la eficiencia. La conducta observada tiene cierta similitud con los resultados de Hukriede y col. [Hukriede2001], que sugieren fenómenos de compensación de carga en oscuridad para el Cu. Sin embargo, habría que realizar una investigación mucho más detallada sobre estos fenómenos térmicos.

En cualquier caso, es la primera vez, hasta donde hemos podido investigar, que se mide efecto fotorrefractivo en guías PE-LiNbO₃ dopadas con Fe. Los resultados obtenidos sugieren que con una menor concentración de Fe de la usada en estas guías (0.1% w.t.) puedan obtenerse resultados óptimos, puesto que una concentración tan alta de Fe incrementa en exceso el daño y la absorción. Estos primeros resultados, aunque quizá menos prometedores de lo deseado, abren las puertas a continuar investigando y, en su caso, optimizando el efecto fotorrefractivo en guías α por esta vía.

6.3 Control del estado de óxido-reducción

El apartado anterior aporta un resultado sorprendente y novedoso: en sustratos dopados con Fe el estado de oxidación (o reducción) del volumen y de la guía puede cambiar drásticamente con el tratamiento por intercambio protónico. Inmediatamente surge la pregunta: ¿es éste un resultado general? ¿Sucede lo mismo en las guías habituales sobre sustratos sin dopar? Porque, si fuera así, se trata de un efecto no controlado hasta ahora de la fabricación de guías por intercambio protónico, que además tiene, como veremos, una importancia clave tanto en la eficiencia fotorrefractiva como en el daño óptico.

El oscurecimiento de los sustratos y el cambio de su absorción óptica son vías claras para advertir y caracterizar el grado de reducción del LiNbO₃ dopado con Fe. Sin embargo, cuando la concentración de Fe desciende a unas pocas partes por millón, como es el caso de las guías sin dopar, las medidas de absorción no son suficientemente sensibles, por lo que hemos de recurrir a otra serie de medidas indirectas, como son la medida de los tiempos de borrado óptico, que correlacionaremos con el estado de reducción de la impureza del Fe.

Vamos a ver, por todos los resultados que se exponen a continuación, que el tratamiento por intercambio protónico en guías sin dopar también modifica su estado de oxidación-reducción. Los datos que aparecen en las secciones siguientes se han realizado en sustratos sin dopar (*nominamente puros*), aunque en algunos casos también se comparan con los obtenidos en el apartado anterior.

6.3.1 Tiempos de borrado óptico

El tiempo de respuesta en el grabado y borrado de redes fotorrefractivas es un parámetro muy sensible al estado de reducción de las impurezas de Fe, y nos servirá para caracterizarlo. Es ya conocido [Carrascosa1986] que el decaimiento óptico de la red de índice de refracción bajo intensidades bajas o moderadas es exponencial y que existe una relación entre el inverso del tiempo característico de borrado óptico y el estado de reducción del material en LiNbO₃ sin dopar, siempre que la conductividad en oscuridad sea despreciable y el espaciado de red suficientemente grande ($\Lambda > 1 \mu\text{m}$):

$$\tau^{-1} = \frac{\mu e s}{\epsilon \epsilon_0 S_r} \frac{I}{h\nu} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}, \quad (6.17)$$

donde s es la sección eficaz de fotoionización, γ el coeficiente de recombinación y μ la movilidad electrónica. Como no parece factible que el intercambio protónico afecte a constantes como s , S_r ó μ , la medida de τ es también una medida de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. Como se puede deducir de la fórmula anterior los tiempos de borrado aumentan si disminuye el grado de reducción, y viceversa.

Se han fabricado mediante el método habitual (cfr. capítulo 3) cinco guías en fase α (3%, 300°C) con los siguientes tiempos de tratamiento: α -10 (95 h), α -11 (70 h), α -12 (45 h), α -13 (28 h) y α -14 (18 h). Las guías α -10 y α -11 presentaron tres modos a 633 nm, mientras que el resto sólo dos. Los índices efectivos así como los perfiles obtenidos por el método de las capas dan el perfil suave característico de este tipo de guías, en las que la profundidad aumenta progresivamente con el tiempo de tratamiento.

En cada una de las guías se grabó por el método habitual una red fotorrefractiva con $\lambda = 532 \text{ nm}$ durante 30 minutos, a la que justo después se sometió a un borrado óptico de $\sim 4 \text{ W/cm}^2$. Los borrados y sus tiempos característicos que resultan del ajuste a una exponencial se muestran en la Fig. 6.18. Se ha representado en esta figura la raíz cuadrada de la eficiencia, que es proporcional al cambio de índice -expresión (6.15)-. La longitud efectiva de la red es $L = 8.5 \pm 0.3 \text{ mm}$ y el espacio de red $\Lambda = 4.7 \mu\text{m}$.

Se observa una fuerte variación del tiempo de decaimiento al variar el tiempo de fabricación que, como hemos argumentado, se debe atribuir a un cambio del estado de reducción, es decir, del cociente $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ de la expresión 6.17. Por tanto, la influencia del tiempo de intercambio protónico en el estado de reducción no se restringe a la fabricación sobre sustratos fuertemente dopados con Fe, sino que es un resultado general que hasta ahora se desconocía.

De hecho, antes de conocer que el tratamiento por intercambio protónico podía afectar al estado de oxido-reducción del LiNbO_3 , nos extrañaba mucho el distinto comportamiento que tenían unas guías por intercambio protónico con respecto a otras. Ahora, esta difícil reproducibilidad de resultados puede estar asociado en buena parte a la crítica dependencia del estado de oxido-reducción durante el proceso de fabricación de las guías, siendo muy distinto fabricar una guía α de 18 h, 24 h ó 27 h, como se hacía en nuestro laboratorio y en otros muchos, esperando que las guías fabricadas sólo se diferenciaban en su profundidad y salto de índice.

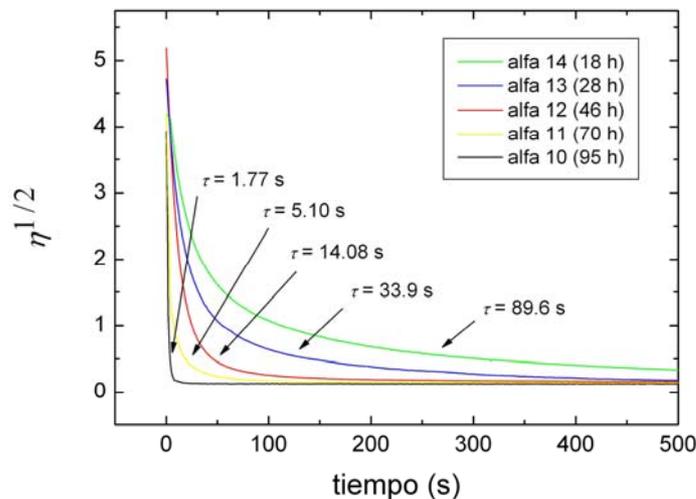


Fig. 6.18: Evolución temporal de $\eta^{1/2}$ durante el borrado óptico con $I \sim 4 \text{ W/cm}^2$ para las guías α sin dopar, α -10 a α -14, fabricadas con un 3% de benzoato de litio a 300°C durante distintos tiempos. El borrado óptico se aplicó a redes grabadas durante 30 minutos, en condiciones experimentales muy similares. En la figura se indican los tiempos característicos τ para cada guía.

En resumen, el hallazgo de la influencia del tiempo de intercambio protónico en el estado de oxido-reducción tiene dos consecuencias importantes: i) permite controlar el tiempo de respuesta fotorrefractivo, pudiendo obtener guías más rápidas de $\tau \sim 1 \text{ s}$ para intensidades moderadas de $\sim 1 \text{ W/cm}^2$; y ii) aumenta la reproducibilidad de los resultados.

6.3.2 Umbrales de daño

Si el tiempo de intercambio modifica el estado de reducción de la guía y, por tanto, su respuesta fotorrefractiva, también podría modificar los umbrales de daño óptico, aspecto de indudable interés práctico. Por ello se decidió investigar dichos umbrales.

Para las medidas de daño se ha empleado el mismo sistema que aparece descrito con todo detalle en la ref. [Caballero2006]. El montaje experimental se ilustra sucintamente en la fig. 6.19. Vuelven a utilizarse dos prismas para el acoplo y desacoplo de luz láser con $\lambda = 532$ nm. En cada una de las 5 guías medidas se ha determinado el umbral de daño óptico para un camino óptico de 9 mm. El umbral suele definirse como la intensidad entrante en la guía (I_{in}) a la cual la intensidad de salida por el segundo prisma (I_{out}) ya deja de ser proporcional a I_{in} , debido a la distorsión originada por el material. Un diafragma, colocado a la salida del segundo prisma, permite que llegue al detector sólo la parte no distorsionada del haz.

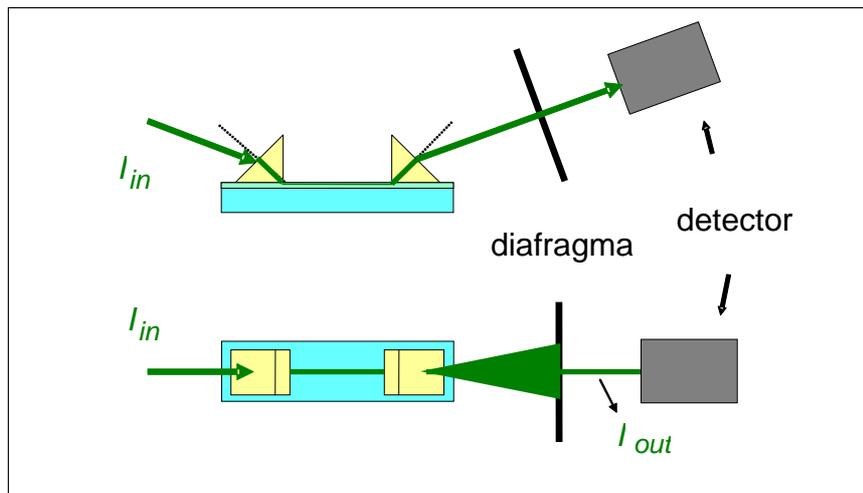


Fig. 6.19. Esquema del montaje experimental empleado en la determinación de los umbrales de daño óptico.

La medida de daño en cada una de las guías α puede observarse en la Fig. 6.20. Únicamente no aparece la medida para la guía α -11 (de 70 h), por claridad en los datos, puesto que su umbral se sitúa entre medias de los umbrales de la α -12 (45 h) y de la α -10 (95 h). La diferencia entre unos umbrales y otros es visible y notoria. Es más, el valor del umbral obtenido para la guía de 95 h es unas 500 veces mayor que el umbral

del sustrato, medido en las mismas condiciones [Caballero2006]. Éste es un resultado muy relevante pues el aumento del tiempo de fabricación se convierte en una técnica para la inhibición del daño y abre nuevas posibilidades de trabajo a altas intensidades con guías α .

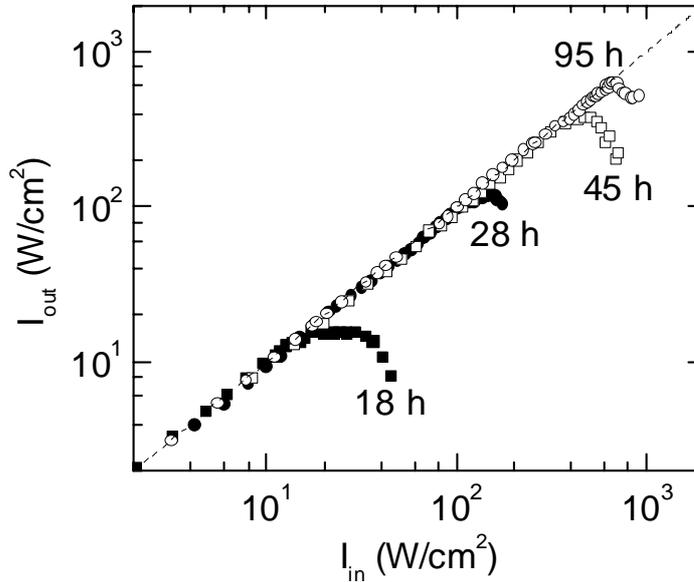


Fig. 6.20. Umbrales de daño óptico para las guías α -10 (95 h), α -12 (45 h), α -13 (28 h), α -14 (18 h). El umbral de daño óptico en nuestro sistema experimental es aquella intensidad a partir de la cual la intensidad que se desacopla de la guía (I_{out}) por el segundo prisma deja de ser proporcional a la que entra en la guía por el prisma de entrada (I_{in}).

Pero, ¿por qué el aumento de la relación $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ disminuye el daño? La respuesta está aún abierta y debería estudiarse en detalle con un modelo de dos centros. Pero podemos dar algunos argumentos simples. Como ya se ha mencionado, al igual que el estado de reducción del material afecta a las medidas fotorrefractivas, era esperable que también afectara a las de daño. El daño óptico depende del cambio de índice Δn y del factor de ganancia Γ [Kip2006, Alcázar1999]. Ambas magnitudes dependen a su vez del estado de reducción, por lo que los umbrales de daño óptico se ven necesariamente afectados por este factor [Peithmann1999, Burr1996, Sommerfeldt1989].

Para estudiar esta correlación hemos analizado conjuntamente estos umbrales de daño con los datos obtenidos en el apartado anterior sobre tiempos de respuesta, y por tanto, con el estado de oxido-reducción de las muestras. Usando la expresión (6.17), hemos calculado el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ a partir de los datos experimentales de τ e I .

Los valores para s , μ y S_r se han tomado de las referencias [Méndez2000, Paliza2005]. En la fig. 6.21 se muestran estos resultados junto con los umbrales de daño medidos en este apartado, y se observa cómo el umbral de daño aumenta a medida que crece la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. En cualquier caso, sería deseable un análisis teórico detallado que permitiera explicar el origen exacto de esta correlación.

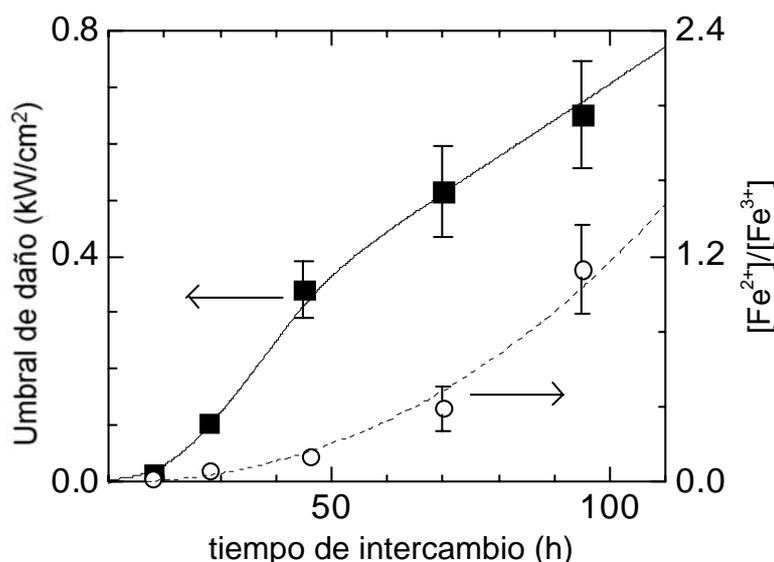


Fig. 6.21. Umbrales de daño y su correlación con el estado de reducción $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, tomado de los tiempos característicos de los borrados ópticos, en función del tiempo de intercambio.

6.4 Conclusiones

En el capítulo 4 se desarrolló un modelo analítico de transporte de bandas de dos centros, el Fe y el antisitio, para en el capítulo anterior aplicarlo al caso de las corrientes fotovoltaicas en guías α . En este capítulo, el modelo se ha desarrollado aún más para describir el efecto fotorrefractivo –incluso para el caso de alta temperatura, en el que la movilidad de los protones ya no es despreciable-, donde la iluminación no es homogénea y las ecuaciones del FR han de desarrollarse hasta orden uno –ecuaciones (6.4) a (6.12)-.

De acuerdo con las predicciones del modelo, se ha querido optimizar el efecto fotorrefractivo en guías por intercambio protónico en fase α (que son las que mejor conservan las propiedades FR del LiNbO_3) aumentando la intensidad luminosa en las medidas holográficas, dopando con Fe para obtener mayores eficiencias fotorrefractivas

y utilizando el estado de oxido-reducción de modo ventajoso para tiempos de borrado, eficiencias, umbrales de daño, etc.

En cuanto a las **medidas con media-alta intensidad**, veamos los principales resultados a los que se ha llegado:

1. Como aspecto más relevante, hemos determinado el rango óptimo de intensidad luminosa para el efecto fotorrefractivo en guía α , que se encuentra entre los 10 y 30 W/cm², para guías con tiempos de fabricación habituales (18-30 h). A estas intensidades, la eficiencia holográfica es lo suficientemente alta y libre de inestabilidades como para considerarla óptima en nuestras guías α .
2. Se han obtenido las ecuaciones analíticas del modelo de dos centros para el caso fotorrefractivo, esto es, cuando la iluminación es inhomogénea y las ecuaciones pueden aproximarse hasta primer orden.
3. Los datos experimentales muestran un aumento en la eficiencia holográfica si se incrementa la intensidad tanto en grabados como en revelados ópticos a temperatura ambiente. En guías α fabricadas sobre sustratos no dopados, la eficiencia de los grabados llega a alcanzar el 60% y en los revelados ópticos casi un 100%.
4. Asimismo, se incrementa la vida media en oscuridad de las redes fijadas empleando intensidades luminosas mayores, alcanzando los casi 50 días de vida media.

Por otra parte están los resultados del proceso de **dopaje con Fe**, y también los referentes al **estado de oxido-reducción** de la guía de LiNbO₃:

1. Se ha descubierto la influencia que tiene el tratamiento por intercambio protónico sobre el estado de oxido-reducción en Fe:LiNbO₃. El tratamiento provoca, en general, un aumento de la reducción del sustrato-guía. Los cambios provocados en el estado de oxido-reducción son estables en el tiempo. Es destacable el hecho de que esto se produzca a 300 °C en vez de a temperaturas mayores de 600 °C, como es habitual en los tratamientos de oxido-reducción. Se ha comprobado que este hecho afecta también a los sustratos sin dopar, estableciéndose por tanto que se trata de un efecto general del tratamiento por intercambio protónico que aún era desconocido.
2. Hemos determinado, por tanto, un parámetro –el tiempo de fabricación de la guía- que controla tanto el tiempo de respuesta fotorrefractivo como los umbrales de daño. Aumentando el estado de reducción de la guía se ha logrado incrementar el umbral de daño en sustratos sin dopar hasta un factor 40, en guías con distintos tiempos de tratamiento. Los tiempos de caída por borrado óptico también se han visto profundamente modificados por el cambio en el estado de

reducción de las guías. Se ha encontrado, por tanto, una nueva vía para la inhibición de daño óptico, que deja abierta la posibilidad de diseñar guías con las características ópticas deseadas en cada caso.

3. Se han fabricado por primera vez guías en fase α en sustratos dopados con Fe que tienen las mismas características ópticas que las resultantes en las mismas condiciones de fabricación sobre sustratos sin dopar.
4. La eficiencia de los grabados fotorrefractivos en sustratos dopados con Fe llega prácticamente al 100%, alcanzándose cambios de índice varias veces superiores a los habituales. No obstante, el daño óptico tan acusado que presentan estas guías tan dopadas hace de su estudio fotorrefractivo algo difícil y poco práctico. Una menor concentración de Fe de la empleada en este trabajo (0.1% wt.) sería más adecuada para obtener resultados óptimos.

Capítulo 7

Conclusiones

Los resultados del estudio realizado en este trabajo sobre el papel del niobio en sitio de litio en los modelos fotorrefractivos y de transporte electrónico, así como sobre la optimización del efecto fotorrefractivo en guía, pueden resumirse en las siguientes conclusiones.

En primer lugar, y a nivel global, las dos principales aportaciones de este trabajo son:

- El desarrollo de una formulación teórica de dos centros (Fe y Nb_{Li}) para describir el comportamiento fotorrefractivo y fotorrefractivo en guías de onda de LiNbO₃, necesario para describir su comportamiento a intensidades moderadas y altas ($I > 1 \text{ W/cm}^2$). Las predicciones de esta formulación teórica se han obtenido mediante dos perspectivas (modelo de bandas y modelo de “hopping”), que en su conjunto permiten describir la mayor parte de las situaciones experimentales de interés y determinar parámetros físicos clave de transporte en las guías. Además, esta teoría trasciende los límites de las guías por intercambio protónico y se convierte en un avance en la descripción del transporte de carga en niobato de litio.
- Se han identificado e investigado dos parámetros físicos que permiten controlar y optimizar la respuesta fotorrefractiva en guías por intercambio protónico: la intensidad de trabajo y el tiempo de intercambio protónico durante la fabricación. Respecto a la intensidad luminosa, conviene elevarla hasta entrar en

la zona de influencia del segundo centro, pues aumenta el cambio de índice de refracción, pero manteniéndola por debajo del umbral de daño óptico. Respecto al tiempo de fabricación, controla el estado de oxidación-reducción de la impureza de Fe, es decir $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}]$, y a través de él, el tiempo de respuesta fotorrefractivo.

Entrando en mayor detalle se destacan los siguientes resultados:

- Se han conseguido resolver analíticamente, de acuerdo con algunas aproximaciones, las ecuaciones del modelo de bandas de dos centros, Fe y niobio en sitio de litio, Nb_{Li} . Las expresiones analíticas han sido utilizadas con éxito para simular el decaimiento en oscuridad de la banda de absorción del niobio en sitio de litio y la curva superlineal de corriente fotovoltaica dependiente de la intensidad. Para este último caso, se han obtenido expresiones y fórmulas sintéticas que identifican los distintos tramos de la curva, y permiten su ajuste con sólo 4 parámetros libres.
- Dentro de estos parámetros, ha sido relevante la determinación de la relación entre constantes fotovoltaicas de los dos centros, resultando ser $L_2/L_1 = 4.5 \pm 3$.
- Es la primera vez que se mide experimentalmente corriente fotovoltaica en guías por intercambio protónico para media-alta temperatura ($\leq 60^\circ\text{C}$). Como también predice teóricamente el modelo de bandas de dos centros, la corriente fotovoltaica disminuye con la temperatura.
- Se han obtenido también soluciones analíticas del modelo de bandas de 2 centros para describir el grabado de redes fotorrefractivas a temperatura ambiente así como a temperaturas más altas (25-150 °C). Para las medidas con alta temperatura, se han resuelto las ecuaciones para un tercer centro, los protones, esta vez de modo numérico.
- Orientados por los resultados del apartado anterior se han grabado hologramas fotorrefractivos con intensidades optimizadas obteniendo eficiencias de difracción (en algunos casos, cercanas al 100%) tanto en grabados holográficos a temperatura ambiente como en los revelados ópticos después del fijado. Se han conseguido hologramas fijados con tiempos de vida media de 50 días, más de un factor 30 superior a los publicados antes de este trabajo.
- Como posible vía de optimización de las prestaciones holográficas, se han fabricado guías α sobre sustratos dopados con Fe, siendo la primera vez que se realizan grabados holográficos en este tipo de guías. Las eficiencias obtenidas alcanzan el 100%, correspondientes a un cambio de índice $\Delta n \sim 5 \times 10^{-5}$, y superando las eficiencias obtenidas en guías sin dopaje alguno. Sin embargo, se

han encontrado mayores inestabilidades y bajos umbrales de daño óptico, de tal modo que en las condiciones actuales son preferibles las guías no dopadas.

- Por último, aunque no menos importante, se han propuesto dos métodos para medir de forma fiable la intensidad luminosa que se propaga por la guía de onda cuando se utilizan prismas de acoplo y desacoplo de luz. Los errores de ambos métodos se sitúan en torno al 15% y 25%, respectivamente, lo que supone un significativo avance en la precisión de los métodos de medida de la intensidad en el interior de la guía.

Apéndice

Medida de la intensidad luminosa en guías PE:LiNbO₃

La mayor parte de las medidas realizadas en este trabajo se han llevado a cabo gracias al empleo de prismas de rutilo en el acoplo y desacoplo de luz en las guías de onda. En muchos casos ha sido necesario conocer el valor de la intensidad de la luz que se propaga en el interior de la guía, algo de capital importancia en la obtención de parámetros, la comparación con otras medidas, la determinación de umbrales de daño óptico, etc.

La medida exacta de la intensidad en el interior de la guía mediante el uso de prismas de rutilo no es trivial, y los métodos que se utilizaban al comenzar este trabajo no tenían la suficiente precisión. En este breve apéndice se describen diversos métodos que pueden emplearse para dicha medida. Los dos primeros, anteriores a este trabajo, son demasiado imprecisos. Sin embargo, se proponen dos nuevos métodos (apartado A.3) que, como veremos, mejorarán sustancialmente la precisión y reproducibilidad de las medidas: el primero de ellos, con un error en torno al 10%, combina la medida de la luz que sale por el borde de la guía con la que sale por el prisma de desacoplo. El segundo consiste en una calibración previa del montaje experimental realizada con el método anterior, de manera que pueda obtenerse la intensidad en la guía con la simple medida de la potencia luminosa que sale por el prisma de desacoplo; el error cometido con este método se encuentra alrededor del 20%. Los experimentos se han llevado a cabo principalmente en guías por intercambio protónico (PE). Al mismo tiempo, para

ilustrar los resultados obtenidos con ambos métodos y comprobar en casos concretos su fiabilidad, se han medido corrientes fotovoltaicas y umbrales de daño óptico en guías α .

La labor experimental para fijar estos nuevos métodos se desarrolló en colaboración con Olga Caballero Calero. Los resultados de este apéndice están publicados en la referencia [Caballero2007].

A.1 Uso de prismas de acoplo

Diversos sistemas experimentales necesitan un adecuado conocimiento de la intensidad que se propaga en la guía, como algunas medidas de caracterización (p.ej., pérdidas), generación de segundo armónico, daño óptico, experimentos fotorrefractivos, etc. Además, en el caso de guías planas es muy común la utilización de dos prismas de rutilo, uno para acoplar la luz en la guía y otro para su desacoplo. Todo lo expuesto en este apéndice se refiere precisamente a las medidas de intensidad cuando se usa acoplo con prismas.

Los primeros estudios teóricos junto con resultados experimentales sobre las eficiencias de acoplo y desacoplo empezaron a publicarse ya a finales de los 60 [Tien1969, Chung1974, Tamir1979, Nishihara1989]. Las predicciones teóricas daban un 80% y hasta un 100% de eficiencia de acoplo en algunos casos, dependiendo del tipo de contacto (lineal, puntual), el tamaño o el perfil de intensidad del haz incidente, etc. En la práctica, el contacto óptico logrado entre prisma y guía es clave para alcanzar altas eficiencias, y muchas veces no es sencillo lograr la reproducibilidad de dichos contactos [Glass1980, Savatinova2001]. Debido a esta dificultad, la intensidad en la guía se da a veces en unidades arbitrarias, o sencillamente midiendo la potencia de entrada o de salida exterior a la guía en cada uno de los prismas [Savatinova2001, Kondo1995b].

Para determinar la intensidad en el interior de la guía (en W/cm^2 , típicamente) necesitamos por un lado conocer la potencia luminosa acoplada (W), y por otro, la sección del haz que se propaga. Analizaremos ambos aspectos en los siguientes apartados, comenzando por los métodos previos a este trabajo, empleados anteriormente de modo rutinario para la medida de la potencia luminosa en el interior de la guía.

A.2 Métodos previos empleados para la determinación de la potencia

A.2.1 Medida de la potencia reflejada en el prisma de entrada

Un primer método aproximado para determinar la potencia luminosa acoplada a través del primer prisma (o prisma de entrada) es precisamente medir la potencia que no ha entrado, es decir, la de los múltiples haces reflejados en las distintas caras de este prisma (P_R). Así, la potencia en la guía sería $P_g \sim P_i - P_R$, donde P_i es la potencia del haz incidente sobre el primer prisma. Este método se ha utilizado en algunos casos, por ejemplo en [Glavas1989].

Como puede imaginarse, la dificultad para medir todos estos reflejos hace que el valor estimado de P_g sea mayor que el real (aproximadamente en un factor 3), como ha sido confirmado por todos los resultados experimentales de la sección A.3.2.

A.2.2 Igualdad de la eficiencia de acoplo para ambos prismas

Otra posible aproximación para obtener el valor de las eficiencias de acoplo está en suponer que ambas eficiencias (la del prisma de entrada, δ_i , y la de salida, δ_o) son iguales, es decir, $\delta_i = \delta_o = \delta$. De esta manera, se satisfacen las siguientes relaciones:

$$P_g = T_{ap} \delta P_i \quad (\text{A.1})$$

$$P_o = T_{ap} \delta P_g \quad (\text{A.2})$$

donde P_o es la potencia de luz que sale por el segundo prisma y T_{ap} es la transmitancia en la interfase aire-prisma, igual para ambos prismas (siendo $T_{ap} = 0.75$ para prismas de rutilo). La figura A.1 muestra un esquema con el significado de las magnitudes de las ecuaciones (A.1) y (A.2). Para obtener la eficiencia de acoplo δ y la potencia en la guía P_g bastaría con medir únicamente la potencia del haz de entrada, P_i , y el de salida, P_o , ya que de (A.1) y (A.2) puede obtenerse

$$\delta = \frac{1}{T_{ap}} \sqrt{P_o / P_i}; \quad P_g = \sqrt{P_i P_o} \quad (\text{A.3})$$

Sin embargo, la hipótesis en la que se basa este método, es decir, la igualdad de las eficiencias de acoplo y desacoplo en los prismas, es muy restrictiva. Sólo sería válida si el perfil de intensidad del haz incidente es muy similar a la función de onda en el interior de la guía, los dos contactos muy parecidos, el haz incidente está contenido

íntegramente en la zona del contacto óptico, etc. Dado que estas condiciones no se satisfacen plenamente, la suposición $\delta_i = \delta_o = \delta$ no pasa de ser simplemente una aproximación al valor real de las eficiencias de acoplo, que implica un error muy dependiente del montaje y puede dar lugar a valores de la potencia hasta 10 veces mayores que los reales.

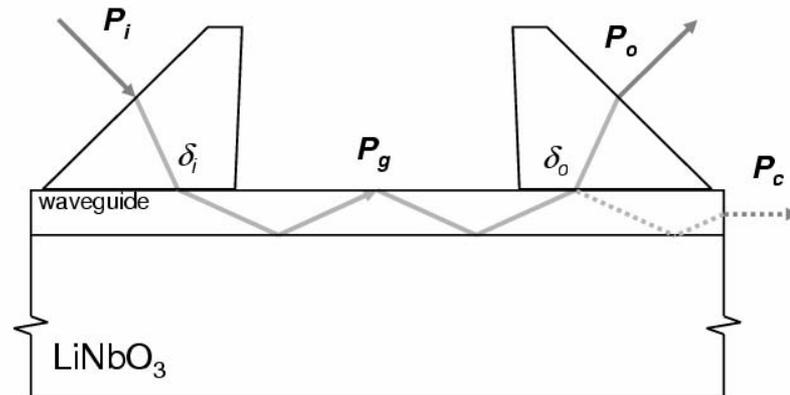


Fig. A.1. Esquema del montaje empleado con los prismas de acoplo y desacoplo de luz en guía de onda plana. El haz incidente, de potencia P_i , entra en el prisma de entrada (o primer prisma); del primer prisma se acopla a la guía con una eficiencia δ_i . Parte de la potencia en la guía, P_g , se desacopla en el segundo prisma con eficiencia δ_o . Esa potencia desacoplada, P_o , sale por el prisma de salida, mientras que el resto escapa después por el canto (P_c).

A.3 Métodos propuestos en este trabajo para la medida de la potencia

A.3.1 Medida precisa de la eficiencia del acoplo de salida δ_o

De la luz acoplada y que se propaga por la guía, parte se desacopla en el segundo prisma y parte continúa hasta el final de la guía, donde sale por el canto. Precisamente la clave de este método está en obtener δ_o midiendo la potencia luminosa que sale por el canto cuando hay segundo prisma (P_c) y también cuando este segundo prisma se retira, manteniendo intacto el prisma de entrada. Para que esto pueda llevarse a cabo, el canto ha de estar pulido lo más perfectamente posible. La potencia que sale por el canto cuando el segundo prisma se ha retirado la denominaremos P_u .

La potencia que sale por el canto con el segundo prisma colocado puede escribirse

$$P_c = T_{ga}(P_g - \delta_o P_g) = T_{ga}P_g(1 - \delta_o) \quad (\text{A.4})$$

siendo T_{ga} la transmitancia en la interfase guía-aire. Cuando quitamos el segundo prisma sin modificar para nada el primero, la potencia que sale por el canto es

$$P_u = T_{ga}P_g \quad (\text{A.5})$$

Dividiendo ahora (A.4) entre (A.5), esto es, P_c entre P_u , obtenemos precisamente el valor de la eficiencia de acoplo del segundo prisma

$$\delta_o = 1 - \frac{P_c}{P_u} \quad (\text{A.6})$$

El montaje experimental necesita una lente que recoja la luz saliente de la guía por el canto. Para ello se ha empleado un objetivo de microscopio de 100 aumentos, y en algunos casos una lente cilíndrica de focal muy pequeña en vez del anterior objetivo. Conviene resaltar que no es necesario recoger toda la luz que sale por el borde procedente de la guía, pues basta determinar el cociente de intensidades relativas P_c/P_u , como indica (A.6), y no las potencias absolutas P_c y P_u . Esta es una importante ventaja de este método: no es necesario recoger toda la intensidad que sale por el borde, lo cual puede ser complicado si hay luz esparcida por pequeños defectos del mismo.

Una vez medida la eficiencia de acoplo δ_o y la potencia de salida P_o , podemos determinar la intensidad propagándose en la guía, P_g :

$$P_g = \frac{P_o}{\delta_o T_{ap}} \quad (\text{A.7})$$

La importancia de conocer con precisión el factor de acoplo del segundo prisma δ_o es grande, puesto que una vez conocido, basta con medir la potencia de salida P_o para hallar inmediatamente la potencia en la guía, P_g . También podemos deducir de las expresiones anteriores el factor de acoplo del prisma de entrada, δ_i :

$$\delta_i = \frac{P_g}{P_i} = \frac{P_o}{P_i T_{ap}^2 \delta_o}, \quad (\text{A.8})$$

De esta forma queda completamente caracterizado el sistema experimental.

Para medir el grado de precisión de P_g con este método, se han realizado distintas medidas a 532 nm en la misma guía α en corte x , en las que, sin variar el prisma de entrada –y por tanto, para δ_i fijo–, se ha modificado en sucesivas ocasiones el prisma de salida. El error en la medida de la potencia P_g en cada uno de los casos no ha superado el 5%, pese a que los valores de la eficiencia δ_o han estado en un margen muy amplio, desde 0.20 hasta 0.95, pues intencionadamente en algún caso se han realizado malos acoplos. Sin embargo, si queremos determinar la intensidad y no sólo la potencia, también hay que tener en cuenta el error que se comete en la medida de la sección del

haz, lo que puede hacer aumentar este error a valores en torno al 10%. También se han llevado a cabo medidas similares en otro tipo de guías por intercambio protónico, como las α en corte z , las RPE o β_1 , en las que el error cometido en la medida de la potencia se sitúa también en el 5%, siendo de un 10% para el caso de la intensidad.

Por otra parte, los valores de la eficiencia del acoplo de entrada, δ_i , que resultan de utilizar la expresión (A.8) para el caso de las guías α en corte x , son sustancialmente más bajos ($\delta_i \sim 0.20$) que los encontrados para δ_o (~ 0.70). En el prisma de entrada se pierde mucha potencia debido fundamentalmente a que no todo el haz incide en el contacto óptico, mientras que una vez que la luz se ha acoplado en la guía se desacopla por el prisma de salida en una buena proporción.

El último método es una extensión de éste, en el que después de muchas medidas en diferentes condiciones experimentales se llega a una evaluación en el valor promedio de δ_o para cada uno de los tipos de guía, lo que simplifica enormemente la determinación de la intensidad en el interior de la guía

Aunque todas las medidas presentadas en este apéndice se han realizado en guías de LiNbO_3 por intercambio protónico, que son las empleadas habitualmente en el laboratorio de Óptica No Lineal, este método es extensible a cualquier guía plana en la que se utilicen prismas para acoplar y desacoplar luz.

A.3.2 Calibración del sistema con el método anterior

Se han realizado múltiples y variadas medidas de la intensidad en las guía, P_g , así como de las eficiencias de acoplo δ_i y δ_o mediante el método anterior en muy variadas condiciones. Se han variado los tipos de guía PE (α en corte x , α en corte z , RPE y en fase β_1) usado guías diferentes dentro de cada tipo, modificado el tamaño de los prismas de rutilo empleados, la forma del haz incidente (colocando en algunos casos una lente cilíndrica y también esférica), el modo de recoger la luz guiada a su salida por el borde (bien con objetivo de microscopio, bien con lente cilíndrica) y también las personas que han montado la guía y han medido P_g , δ_i y δ_o , con el fin de tener en cuenta distintas presiones en el acoplo de los prismas.

En la fig. A.2 se recoge el conjunto de todos los factores de acoplo de entrada y de salida, δ_i y δ_o , respectivamente, que resultan de las diferentes medidas. Para cada uno de los tipos de guías se muestra el δ_o promedio. Como vemos, éste supera el 50% de eficiencia en todas las guías PE medidas, y además presenta un margen de error relativamente pequeño en cada tipo de guía, a pesar de que, como se ha mencionado, los datos han sido tomados en una gran variedad de condiciones experimentales. Dentro de

un mismo tipo de guía, no se ha podido observar ninguna tendencia clara en δ_o al aplicar diferente presión a los prismas, recoger la luz de un modo u otro, o con la utilización de distintos prismas o haces incidentes.

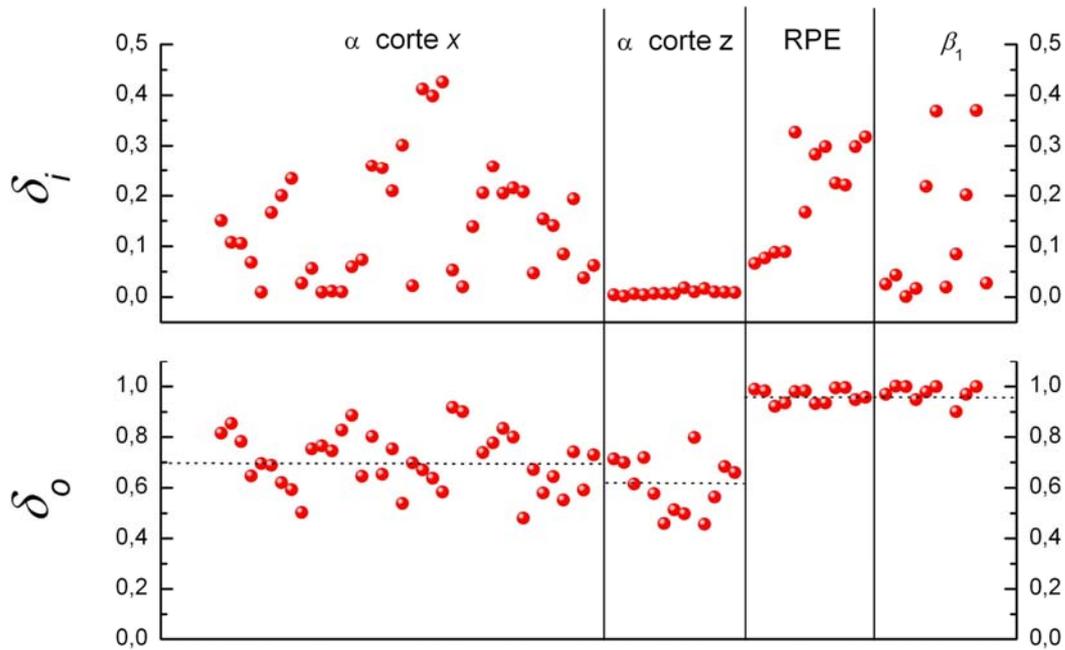


Fig. A.2. Eficiencias de acoplo (δ_i) y desacoplo (δ_o) para distintos tipos de guía PE. Las medidas han sido tomadas dentro de una gran variedad de condiciones experimentales.

También puede observarse en la fig. A.2 que δ_i tiene una mayor dispersión, ya que la eficiencia de acoplo en este primer prisma sí se ve muy condicionada por el método experimental empleado, especialmente cuando el haz incidente está focalizado con lente cilíndrica o esférica.

Los valores “calibrados” de δ_o para cada tipo de guía son: $\delta_o = 0.70 \pm 0.12$ para guías corte x en fase α , $\delta_o = 0.61 \pm 0.11$ para guías en fase α corte z , y $\delta_o = 0.97 \pm 0.03$ para las RPE y β_1 . Los errores anteriores se han calculado tomando la desviación estándar de todas las medidas realizadas para cada tipo de guía con respecto a su promedio.

El empleo de los valores δ_o anteriores es muy útil para determinar la intensidad en la guía PE sin necesidad de medir los factores de acoplo δ_o cada vez que se realiza una medida, aunque hay que pagar el precio de aumentar algo el error. De esta manera, podemos obtener inmediatamente el valor de P_g a partir de P_o (ver expresión A.7).

También se han realizado medidas similares en guías de LiNbO_3 fabricadas por difusión de Ti y Zn, encontrando que los factores de acoplo del prisma de salida, δ_o , son más pequeños que en las guías PE fabricadas en nuestro laboratorio. Probablemente sea consecuencia de una peor calidad de las superficies debido a la difusión, lo que empeoraría los acoplos.

A.4 La intensidad en la guía

Hasta ahora se ha descrito el modo de medir la potencia luminosa en el interior de la guía, P_g . Sin embargo, el dato relevante en muchos casos es la potencia por unidad de superficie, o lo que es lo mismo, la intensidad $I_g = P_g/S_b$, donde S_b es la sección del haz. Esta sección viene dada por la anchura del haz que se propaga, w_b , así como por la anchura efectiva del modo guiado, h_m , que se ha tomado como la anchura a media altura (FWHM) del perfil de intensidad de dicho modo. Así $S_b = w_b h_m$. Tanto w_b como h_m pueden tener errores no despreciables si no son medidos adecuadamente. Son factores de error en h_m los asociados a la determinación de los índices efectivos con el método de modos oscuros (ver sección 3.2.2), o los que se derivan del cálculo del perfil de intensidad de luz dentro de la guía, hallado con el método de las capas (sección 3.2.3). También w_b puede contener errores que muy difícilmente están por debajo del 5%, dada la dificultad de medir con precisión la anchura del haz con los diafragmas empleados comúnmente en los laboratorios de óptica.

Por todo lo dicho, queda clara la dificultad de medir con exactitud la intensidad que se propaga en el interior de la guía. Determinar el error implica tener en cuenta muchos factores. Si se utiliza el método de calibración para determinar la potencia luminosa en guías PE, con error del 10%, podemos estimar un error total de un 20% ó 25% en la medida de la intensidad.

En el apartado siguiente mostramos el aumento de precisión en las medidas de intensidad con los nuevos métodos mediante dos ejemplos.

A.5 Corrientes fotovoltaicas y daño óptico

Para ilustrar la fiabilidad de los métodos propuestos, se han medido corrientes fotovoltaicas y daño óptico en la misma guía α , corte x , fabricada durante 24 h, de

acuerdo con el método que figura en el apéndice. En la fig. A.3 se muestran dos medidas diferentes de corriente fotovoltaica, realizadas de modo similar al descrito en el apartado 5.1.1. En un primer caso, fig. A.3(a), la intensidad se ha determinado suponiendo en ambas medidas la misma eficiencia en el acoplo de salida (igual al valor promedio $\delta_o = 0.70$). En cambio, en la fig. A.3(b) se muestran las curvas cuando se realiza una medición precisa del acoplo de salida para cada una de las series de datos ($\delta_o = 0.71$ y 0.88), de acuerdo con el primer método propuesto (sección A.3.1). Se puede observar una menor dispersión en este último caso, aunque la reproducibilidad de las curvas encontradas con el primer método es bastante razonable.

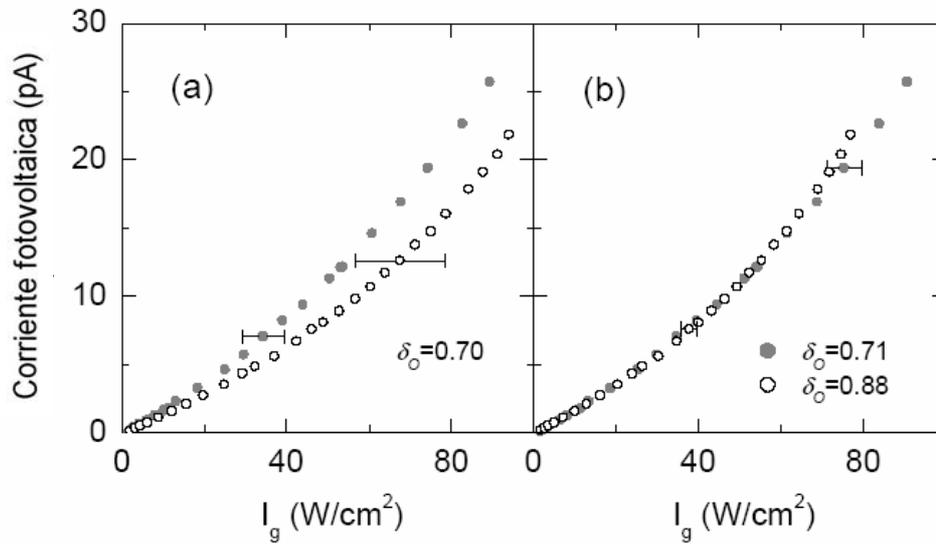


Fig. A.3. Corriente fotovoltaica frente a intensidad en la guía, I_g , para dos medidas distintas en la misma guía α (24 h, 3%, 300 °C), (a) utilizando el método de calibración, y (b) el valor preciso de δ_o para cada serie de datos.

De modo análogo al anterior se ha procedido en dos medidas del umbral de daño óptico para esa misma guía α . La técnica desarrollada para la medida de los umbrales de daño óptico es la misma que la detallada en [Alcázar2004, Caballero2006]. La fig. A.4(a) ilustra el resultado usando el método de calibración (que supone el mismo δ_o para ambas medidas), mientras que en la fig. A.4(b) se ha medido la eficiencia de salida δ_o para cada serie de datos. Este último método presenta, de nuevo, menor error que el cometido con el de calibración.

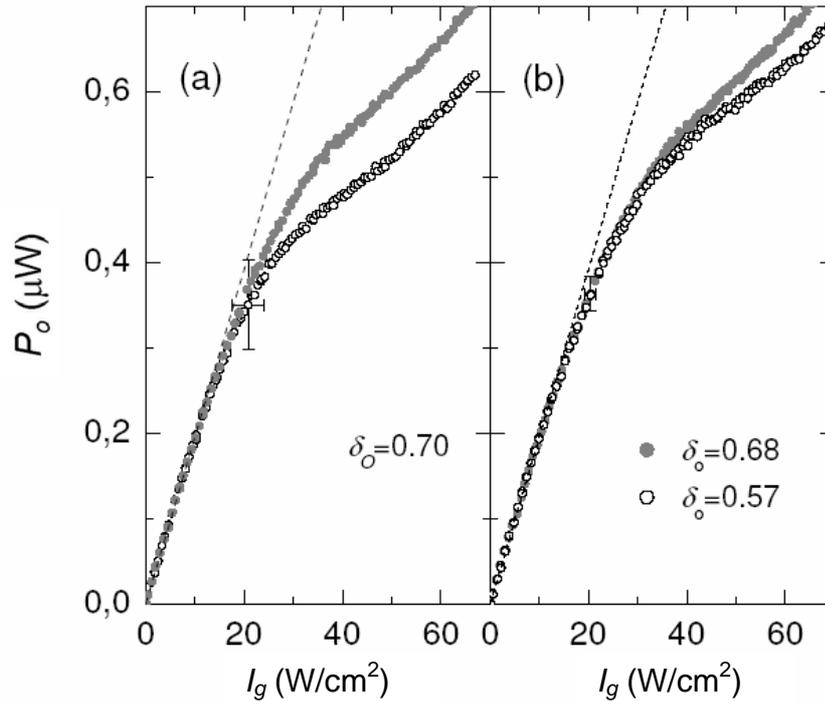


Fig. A.4. Potencia de salida (P_o) frente a intensidad en el interior de la guía después de ser acoplada en el primer prisma, empleando los dos métodos propuestos para medir I_g : en (a) utilizando el método de calibración, y en (b), el valor preciso del acoplo de salida, δ_o , en cada caso.

A.6 Conclusiones

El conocimiento de la intensidad de luz que se propaga por el interior de una guía de onda cuando se utilizan prismas de acoplo es de capital importancia para la correcta interpretación y comparación de los datos experimentales obtenidos. Sin embargo, no es tan sencillo determinar con exactitud el valor de la intensidad (potencia por unidad de superficie). Esta precisión requiere un adecuado conocimiento del valor de las eficiencias de acoplo prisma-guía en ambos prismas, además de la anchura del haz que se propaga y de su perfil de intensidad en el interior de la guía.

Se han descrito 4 métodos diferentes para determinar la potencia luminosa en el interior de la guía, los dos primeros habituales antes de este trabajo y los dos últimos propuestos en este trabajo. Con el primer método propuesto puede obtenerse la magnitud de la intensidad en el interior de la guía con un error total aproximadamente del 10%, mediante la medida precisa del valor en el acoplo de salida, δ_o . En el segundo método propuesto se realiza una “calibración” o promedio en el valor del acoplo de salida, δ_o , para cada uno de los tipos de guías por intercambio protónico que se trabajan

en nuestro laboratorio. Esta calibración lleva a un error algo mayor, en torno al 20%, que consideramos razonable y que supone un gran paso adelante en la medida de la intensidad luminosa del interior de las guías. Como muestra de la eficacia de estos métodos, se han medido corrientes fotovoltaicas y umbrales de daño óptico en una guía α . Los métodos propuestos en este trabajo son válidos y extensibles a otros tipos de guías planas.

Publicaciones

Este trabajo de tesis ha dado lugar a una serie de publicaciones relacionadas con ella, que pasamos a enumerar:

1. J. Carnicero, O. Caballero, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, “Superlinear photovoltaic currents in LiNbO₃: analyses under the two-center model”, *Appl. Phys. B* **79**, 351-358 (2004).
2. J. Carnicero, G. García, M. Carrascosa y F. Agulló-López, “Site-correlation effects in the dynamics of iron impurities Fe²⁺/Fe³⁺ and antisite defects Nb_{Li}⁴⁺/Nb_{Li}⁵⁺ after a short-pulse excitation in LiNbO₃”, *Physical Review B* **72**, 245108 (2005).
3. J. Carnicero, M. Carrascosa, G. García y F. Agulló-López, “Short-pulse light excitation of LiNbO₃: Hopping versus coherent band transport analysis”, *OSA TOPS* vol. **99**, 457-462 (2005).
4. J. Carnicero, M. Carrascosa, A. Méndez, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Optical damage control via Fe²⁺/Fe³⁺ ratio in proton exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Opt. Lett.* **32**, 2294-2296 (2007)
5. J. Carnicero, A. Méndez, M. Carrascosa y A. García-Cabañes, “Photorefractive α -phase proton-exchanged LiNbO₃ waveguides prepared on iron-doped substrates”, *Ferroelectrics* **352**, 334-341 (2007).
6. O. Caballero, J. Carnicero, A. Alcázar, G. de la Paliza, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, “Light intensity measurements in optical waveguides using prism couplers”, *J. Appl. Phys.* **102**, 074509 (2007).

Aunque no abordan directamente aspectos relacionados con este trabajo, los siguientes artículos han surgido como fruto de estos años de investigación en colaboración con otras personas:

7. G. de la Paliza, J. Carnicero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Photorefractive fixing phenomena in α -phase proton-exchanged LiNbO_3 waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B* **22** (10), 2229-2236 (2005).
8. M. Carrascosa, J. Villarroel, J. Carnicero, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, "Understanding Light intensity thresholds for catastrophic optical damage in LiNbO_3 ", *Optics Express* **16** (1), 115-120 (2008).
9. T. Ruiz, A. Méndez, M. Carrascosa, J. Carnicero, A. García-Cabañes, J. Olivares, F. Agulló-López, A. García-Navarro y G. García, "Tailoring of refractive index profiles in LiNbO_3 optical waveguides by low-fluence swift-ion irradiation", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (15) 4454-4459 (2007).
10. J. Villarroel, M. Carrascosa, J. Carnicero et al., "Light intensity effects in photorefractive alpha-phase PE- LiNbO_3 waveguides", 6th Iberoamerican Meeting on Optics/9th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (RIO/OPTILAS) vol **992**, 344-349 (2008).
11. O. Caballero, A. García-Cabañes, J. Carnicero, M. Carrascosa, F. Agulló-López, J. Olivares, A. García-Navarro y G. García, "Non-linear and photorefractive characterisation of highly confined LiNbO_3 waveguides prepared by high-energy, low-fluence ion irradiation", *OSA TOPS* vol. **99**, 179-184 (2005).
12. O. Caballero, A. Alcázar, J. Herrero, J. Carnicero *et al.*, "Comparative study of optical damage and photovoltaic currents in planar LiNbO_3 waveguides", *Photonic Materials, Devices and Applications, pts 1 and 2* **5840**, 695-702 (2005).

Bibliografía

- [Abdi1998] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M.D. Fontana y K. Polgar, "Electro-optic properties in pure LiNbO₃ crystals from the congruent to the stoichiometric composition", *J. Appl. Phys.* **84**, 2251-2254 (1998).
- [Abdi1999] F. Abdi *et al.*, "Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals", *Appl. Phys. B* **68**, 795-799 (1999).
- [Abrahams1986] S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect structure dependence on composition in lithium niobate", *Acta Crystallogr. B* **42**, 61-68 (1986).
- [Adibi2001] A. Adibi, K. Buse y D. Psaltis, "Theoretical analysis of two-step holographic recording with high-intensity pulses", *Phys. Rev. A* **63**, 023813 (2001).
- [Adibi2001b] A. Adibi, K. Buse y D. Psaltis, "Two-center holographic recording", *J. Opt. Soc. Am. B* **18** (5), 584-601 (2001).
- [Adibi2001c] A. Adibi, K. Buse y D. Psaltis, "The role of carrier mobility in holographic recording in LiNbO₃ crystals", *Appl. Phys. B* **72**, 653-9 (2001).
- [Agulló2005] F. Agulló-López, G. García y J. Olivares, "Lattice preamorphization by ion irradiation: Fluence dependence of the electronic stopping power threshold for amorphization", *J. Appl. Phys.* **97**, 093514 (2005).
- [Aillerie2000] M. Aillerie, N. Théofanous y M.D. Fontana, "Measurement of the electro-optic coefficients: description and comparison of the experimental techniques", *Appl. Phys. B* **70**, 317-334 (2000).
- [Alcázar1999] A. Alcázar de V., J. Rams, J.M. Cabrera, F. Agulló-López, "Light-induced damage mechanisms in α -phase proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", *Appl. Phys. B* **68**, 989-993 (1999).
- [Alcázar2003] A. Alcázar de V., O. Caballero, G. Paliza, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Optical damage and photovoltaic current in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", Ninth Conference on Photorefractive Effects, Materials and Devices (Trends in Optics and Photonics) **87**, 376-380 (2003).
- [Alcázar2004] A. Alcázar de V., "Daño óptico en guías de onda PE:LiNbO₃", tesis doctoral UAM, septiembre de 2004.

- [Althoff1991] O. Althoff, A. Erdmann, L. Wiskott y P. Hertel, "The photorefractive effect in LiNbO_3 at high light intensities", *Phys. Stat. Sol (a)* **128**, K41 (1991).
- [Amodei1971] J.J. Amodei y D.L. Staebler, "Holographic pattern fixing in electro-optic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **18** (12), 540-2 (1971).
- [Arizmendi1998] L. Arizmendi, E.M. de Miguel-Sanz y M. Carrascosa, "Lifetimes of thermally fixed holograms in $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ crystals", *Opt. Lett.* **23** (12), 960-2 (1998).
- [Arizmendi2004] L. Arizmendi, "Photonic applications of lithium niobate crystals", *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2), 253-283 (2004).
- [Armenise1988] M.N. Armenise, "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides", *IEEE Proceedings* **135** (2), 85-91 (1988).
- [Ashkin1966] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein and K. Nassau, "Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72 (1966).
- [Bai1997] Y.S. Bai y R. Kachru, "Nonvolatile holographic storage with two-step recording in lithium niobate using cw lasers", *Phys. Rev. Lett.* **78** (15), 2944-2947 (1997).
- [Balestrino2001] G. Balestrino, S. Martellucci, P.G. Medaglia, A. Paoletti *et al.*, "Epitaxial LiNbO_3 thin films grown by pulsed laser deposition for optical waveguides", *Appl. Phys. Lett* **78** (9), 1204-6 (2001).
- [Ballato2002] A. Ballato, chapter 7.1. of "Properties of lithium niobate", edited by K.K. Wong, EMIS Datareview Series n^o 28, INSPEC (2002).
- [Ballman1965] A.A. Ballman, "Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique", *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).
- [Barkan1977] I.B. Barkan, M.V. Entin y S.I. Marennikov, "Conductivity of Fe-doped LiNbO_3 crystals", *Phys. Stat. Sol (a)* **44**, K91 (1977).
- [Baron1995] C. Baron, H. Cheng y M.C. Gupta, "Domain inversion in LiTaO_3 and LiNbO_3 by electric field application on chemically patterned crystals", *Appl. Phys. Lett.* **68** (4), 481-3 (1995).
- [Bartholomäus1994] T. Bartholomäus, K. Buse, C. Deuper y E. Krätzig, "Pyroelectric coefficients of LiNbO_3 crystals of different compositions", *Phys. Stat. sol (a)* **142**, K55 (1994).
- [Basun2002] S.A. Basun, D.R. Evans, T.J. Bunning, S. Guha *et al.*, "Optical absorption spectroscopy of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in LiNbO_3 ", *J. Appl. Phys.* **92** (12), 7051-5 (2002).
- [Baumann1993] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krabe y R. Schalge, "Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO_3 crystals", *J. Cryst. Growth* **128**, 903-908 (1993).
- [Bentini2004] G.G. Bentini, M. Bianconi, L. Corraera, M. Chianini *et al.*, "Damage effects produced in the near-surface region of x-cut LiNbO_3 by low dose, high energy implantation of nitrogen, oxygen and fluorine ions", *J. Appl. Phys.* **96** (1), 242-247 (2004).
- [Berben2000] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth *et al.*, "Lifetime of small polarons in iron-doped lithium-niobate crystals", *J. Appl. Phys.* **87** (3), 1034-1041 (2000).
- [Bergman1968] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. V. Levinstein and R. G. Smith, "Curie temperature, birefringence and phase-matching temperature variations in LiNbO_3 as a function of melt stoichiometry", *Appl. Phys. Lett.* **12**, 92-94 (1968).
- [Bermúdez1998] V. Bermúdez, F. Caccavale, C. Sada, F. Segato, E. Diéguez, "Etching effect on periodic domain structures of lithium niobate crystals", *Journal of crystal growth* **191**, 589-593 (1998).
- [Beyer2006] O. Beyer, D. Maxein, The Woike y K. Buse, "Generation of small bound polarons in lithium niobate crystals on the subpicosecond time scale", *Appl. Phys. B* **83**, 527-530 (2006).
- [Birnie1991] D. P. Birnie, "Model for the Ferroelectric Transition in nonstoichiometric LiNbO_3 and LiTaO_3 ", *J. Amer. Ceram. Soc.* **74**, 988-993, (1991).

-
- [Blümel1994] J. Blümel, E. Born y Th. Metzger, "Solid State NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate", *J. Phys. Chem. Solids* **55** (7), 589-593 (1994).
- [Bodnar1983] I.T. Bodnar y V.P. Yarunichev, "Dependence of refractive indexes dispersion for LiNbO₃ on impurity", *Crystal Res. & Technol.* **18**, 1161-4 (1983).
- [Bollmann1977] W. Bollmann y H. J. Stöhr, "Incorporation and mobility of OH⁻ ions in LiNbO₃ crystals", *Phys. Stat. Sol. (a)* **39**, 477 (1977).
- [Bollmann1987] W. Bollmann, "Diffusion of hydrogen (OH⁻ ions) in LN crystals", *Phys. Stat. Sol. (a)* **104**, 643 (1987).
- [Bordui1992] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt and M.M. Fejer, "Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals", *J. Appl. Phys.* **71**, 875-879 (1992).
- [Bortz1991] M.L. Bortz y M.M. Fejer, "Annealed proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", *Opt. Lett.* **16** (23), 1844-1846 (1991).
- [Bortz1993] M.L. Bortz, L.A. Eyres y M.M. Fejer, "Depth profiling of the d_{33} nonlinear coefficient in annealed proton exchanged LiNbO₃ waveguides", *Appl. Phys. Lett.* **62** (17), 2012-2014 (1993).
- [Bryan1984] D.A. Bryan, R. Gerson y H.E. Tomaschke, "Increased optical damage resistance in lithium niobate", *Appl. Phys. Lett.* **44** (9), 847-849 (1984).
- [Burr1996] G.W. Burr y D. Psaltis, "Effecto of the oxidation state of LiNbO₃:Fe on the diffraction efficiency of multiple holograms", *Opt. Lett.* **21** (12), 893-895 (1996).
- [Buse1993] K. Buse, F. Jermann y E. Krätzig, "Two-step photorefractive hologram recording in LiNbO₃:Fe", *Ferroelectrics* **14**, 197-205 (1993).
- [Buse1995] K. Buse, E. Krätzig, "Three-valence charge-transport model for explanation of the photorefractive effect", *Appl. Phys. B* **61**, 27-32 (1995).
- [Buse1997] K. Buse, S. Breer, K. Peithmann, S. Kapphan, M. Gao y E. Krätzig, "Origin of thermal fixing in photorefractive lithium niobate crystals", *Phys. Rev. B* **56** (3), 1225-1235 (1997).
- [Buse1998] K. Buse, A. Adibi y D. Psaltis, "Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals", *Nature* **393**, 665-8 (1998).
- [Caballero2006] O. Caballero-Calero, A. García-Cabañes, J.M. Cabrera, M. Carrascosa y A. Alcázar, "Optical damage in x -cut proton exchanged LiNbO₃ planar waveguides", *J. Appl. Phys.* **100**, 093103 (2006).
- [Caballero2007] O. Caballero, J. Carnicero, A. Alcázar, G. de la Paliza, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Light intensity measurements in optical waveguides using prism couplers", *J. Appl. Phys.* **102**, 074509 (2007).
- [Cabrera1996] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa *et al.*, "Hydrogen in lithium niobate", *Advances in Physics* **45** (5), 349-392 (1996).
- [Cabrera2000] J.M. Cabrera, F. Agulló-López y F.J. López, "Óptica electromagnética. Volumen I: fundamentos", Madrid, Addison-Wesley: Universidad Autónoma de Madrid (2000).
- [Caccavale2000] F. Caccavale, C. Sada, F. Segato, L.D. Bogomolova *et al.*, "Copper-lithium ion exchange in LiNbO₃", *J. Mater. Res.* **15** (5), 1120-1124 (2000).
- [Cantelar2003] E. Cantelar, G.A. Torchia, J.A. Sanz-García, P.L. Pernas, G. Lifante y F. Cussó, "Red, green and blue simultaneous generation in aperiodically poled Zn-diffused LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nonlinear channel waveguides", *Appl. Phys. Lett.* **83** (15), 2991-2993 (2003).
- [Cargo1990] J.T. Cargo, A.J. Filo, M.C. Hughes, V.C. Kannan, F.A. Stevie, J.A. Taylor y R.J. Holmes, "Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate", *J. Appl. Phys.* **67** (2), 627-632 (1990).
- [Carnicero2004] J. Carnicero, O. Caballero, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Superlinear photovoltaic currents in LiNbO₃: analyses under the two-center model", *Appl. Phys. B* **79**, 351-358 (2004).
-

- [Carnicero2005] J. Carnicero, M. Carrascosa, G. García y F. Agulló-López, “Site correlation effects in the dynamics of iron impurities $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and antisite defects $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}/\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ after a short-pulse excitation in LiNbO_3 ”, *Phys. Rev. B* **72**, 245108 (2005).
- [Carnicero2005b] J. Carnicero, M. Carrascosa, G. García y F. Agulló-López, “Short-pulse light excitation of LiNbO_3 : Hopping versus coherent band transport analysis”, *OSA TOPS* vol. **99**, 457-462 (2005).
- [Carnicero2007a] J. Carnicero, A. Méndez, M. Carrascosa y A. García-Cabañes, “Photorefractive α -phase proton-exchanged LiNbO_3 waveguides prepared on iron doped substrates”, *Ferroelectrics* **352**, 334-341 (2007).
- [Carnicero2007b] J. Carnicero, M. Carrascosa, A. Méndez, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Optical damage control via the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in proton exchanged LiNbO_3 waveguides”, *Optics Letters* **32** (16), 2294-2296 (2007).
- [Carrascosa1986] M. Carrascosa y F. Agulló-López, “Kinetics for optical erasure of sinusoidal holographic gratings in photorefractive materials”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **22** (8), 1369-1375 (1986).
- [Carrascosa1988] M. Carrascosa y F. Agulló-López, “Erasure of holographic gratings in photorefractive materials with two active species”, *Appl. Opt.* **27** (14), 2851-2857 (1988).
- [Carrascosa1990] M. Carrascosa y F. Agulló-López, “Theoretical modeling of the fixing and developing of holographic gratings in LiNbO_3 ”, *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (12), 2317-2322 (1990).
- [Carrascosa2007] M. Carrascosa, J. Villarroel, J. Carnicero, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Understanding light intensity thresholds for catastrophic optical damage in LiNbO_3 ”, *Optics Express* **16**, 115-120 (2007).
- [Carruthers1971] J.R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, “Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate”, *J. Appl. Phys.* **42** (5), 1846-1851 (1971).
- [Chah1998] K. Chah, M.D. fontana, M. Aillerie, P. Bourson, G. Malovichko, “Electro-optic properties in undoped and Cr-doped LiNbO_3 crystals”, *Appl. Phys. B* **67**, 65-71 (1998).
- [Chandler1992] P.J. Chandler, L. Zhang y P.D. Townsend, “Optical waveguides formed by ion implantation”, *Diffusion and Defect Data – Solid State Data, part B (Solid State Phenomena)* **27**, 129-162 (1992).
- [Chen1968] F.S. Chen, J.T. LaMacchia y D.B. Fraser, “Holographic storage in lithium niobate”, *Appl. Phys. Lett.* **13** (7), 223-225 (1968).
- [Chen1969] F.S. Chen, “Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 ”, *J. Appl. Phys.* **40** (8), 3389-3396 (1969).
- [Chen1979] C-T. Chen, D.M. Kim y D. von der Linde, “Efficient hologram recording in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ using optical pulses”, *Appl. Phys. Lett.* **34** (5), 321-3 (1979).
- [Chen1992] B.X. Chen, H. Hamanaka y K. Iwamura, “Recovery of refractive-index profiles of planar graded-index waveguides from measured indices: an iteration method”, *J. Opt. Soc. Am. A* **9** (8), 1301-5 (1992).
- [Chen2003] Y. Chen *et al.*, “Determination of the Li/Nb ratio in LiNbO_3 crystals prepared by vapor transport equilibration method”, *Optical Materials* **23**, 295-298 (2003).
- [Chiang1985] K.S. Chiang, “Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes”, *Journal of Lightwave Technology* vol. **LT-3** (2), 385-391 (1985).
- [Chung1974] P.S. Chung, “A graphical determination of the coupling efficiency by prism-film couplers in planar optical waveguides”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 2490- 2500 (1974).
- [Clark1973] M.G. Clark, F.J. DiSalvo, A.M. Glass y G.E. Peterson, “Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate”, *J. Chem. Phys.* **59** (12), 6209-19 (1973).

-
- [Cohen1977] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu y F. Laloë, “Quantum Mechanics”, volumen I, Wiley Interscience, Paris, 1977.
- [Corradi2005] G. Corradi, M. Meyer y K. Polgar, “Spectroscopy of shallow levels in LiNbO₃ systems and their role in material properties”, *Proceedings of Lithium Niobate from material to device, from device to system*, 117-8 (2005).
- [Cregan1999] R.F. Cregan, B.J. Mangan, J.C. Knight, T.A. Birks et al., “Size-mode photonic band gap guidance of light in air”, *Science* **285**, 1537-9 (1999).
- [Das2001] B.K. Das, H. Suche y W. Sohler, “Single-frequency Ti:Er:LiNbO₃ distributed Bragg reflector waveguide laser with thermally fixed photorefractive cavity”, *Appl. Phys. B* **73** (5-6), 439-442 (2001).
- [diDomenico1969] M. diDomenico Jr. y S.H. Wemple, “Oxygen octaetra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical an nonlinear optical effects”, *J. Appl. Phys* **40** (2), 720-734 (1969).
- [Dischler1975] B. Dischler y A. Räuber, “Oxygen vacancy model for chemochromic effects in LiNbO₃ doped with Mn, Fe or Cu”, *Solid State Communications* **17**, 953-956 (1975).
- [Domenech2002] “Blue light by SHG in diode pumped LiNbO₃ waveguides”, M. Domenech, R.E. di Pailo, G. Lifante y F. Cussó, *Phys. Stat. Sol. (a)* **192** (1), 135-138 (2002).
- [Donnerberg1989] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. Catlow, O. F. Schirmer, “Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃ crystals”, *Phys. Rev. B* **40** (17), 11909-16 (1989).
- [Donnerberg1991] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. Catlow, O.F. Schirmer, “Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO₃ crystals”, *Phys. Rev. B* **44** (10), 4877-4483 (1991).
- [Erdmann1992] A. Erdmann, “The influence of shallow traps on the properties of LiNbO₃ waveguides”, *Opt. Commun.* **93**, 44-48 (1992).
- [Feinberg1980] J. Feinberg, D. Heiman, A.R. Tanguay Jr. and R.W. Hellwarth, “Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate”, *J. Appl. Phys.* **51** (3), 1297-1305 (1980).
- [Feinberg1982] J. Feinberg, “Asymmetric self-defocusing of an optical beam from the photorefractive effect”, *J. Opt. Soc. Am.* **72** (1), 46-51 (1982).
- [Feng1991] X. Feng, T. Shao y J. Zhang, “An infrared absorption band caused by H⁺ implantation in LiNbO₃ crystals”, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 4145-4150 (1991).
- [Fernández-Ruiz2004] R. Fernández-Ruiz y V. Bermúdez, “Determination of Li and Nb concentration in congruent lithium niobate by ICP-MS”, *Chemistry of materials* **16** (19), 3593-3596 (1994).
- [Fontana2001] M. Fontana, K. Chah, M. Aillerie, R. Mouras y P. Bourson, “Optical damage resistance in undoped LiNbO₃ crystals”, *Opt. Mat.* **16**, 111-117 (2001).
- [Fries1991] S. Fries y S. Bauschulte, “Wavelength dependence of the electrooptic coefficients in LiNbO₃:Fe”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **125**, 369-374 (1991).
- [Fujiwara1989] T. Fujiwara, S. Sato y H. Mori, “Wavelength dependence of photorefractive effect in Ti-indiffused LiNbO₃ waveguides”, *Appl. Phys. Lett.* **54** (11), 975-977 (1989).
- [Fujiwara1992] T. Fujiwara, X. Cao, R. Srivastava y R.V. Ramaswamy, “Photorefractive effect in annealed proton-exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Appl. Phys. Lett.* **61** (7), 743-5 (1992).
- [Fujiwara1993] T. Fujiwara, R. Srivastava, X. Cao y R.V. Ramaswamy, “Comparison of photorefractive index change in proton-exchanged and Ti-diffused LiNbO₃ waveguides”, *Optics Letters* **18** (5), 346-348 (1993).
- [Gallagher1985] P. K. Gallagher and H. M. O'Bryan, “Characterization of LiNbO₃ by Dilatometry and DTA”, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (3), 147-150 (1985).
-

- [Ganshin1988] V.A. Ganshin, Yu. N. Korkishko y V.Z. Petrova, "Reverse ion exchange in H:LiNbO₃ optical waveguides", *Sov. Phys. Tech. Phys.* **33** (6), 686-687 (1988).
- [Ganshin1991] V.A. Ganshin y Yu.N. Korkishko, "H:LiNbO₃ waveguides: effects of annealing", *Optics Communications* **86**, 523-530 (1991).
- [Ganshin1992] V.A. Ganshin and Yu. N. Korkishko, "Kinetic model of proton-exchange in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals: the role of cation vacancies", *Solid State Ionics* **58**, 23-32 (1992).
- [García-Cabañes1993] A.García-Cabañes y J.M. Cabrera, "Spectral dependence of photovoltaic currents in non-congruent LiNbO₃", *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2267-2276 (1993).
- [Glass1968] A. M. Glass, "Dielectric, thermal and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO₃", *Phys Rev.* **172**, 564 (1968).
- [Glass1974] A.M. Glass, D. von der Linde and T. Negran, "High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.* **25** (4), 233-5 (1974).
- [Glass1976] A.M. Glass y M.E. Lines, "Low-temperature behavior of spontaneous polarization in LiNbO₃ and LiTaO₃", *Phys. Rev. B* **13** (1), 180 (1976).
- [Glass1978] A.M. Glass, "The photorefractive effect", *Optical Engineering* **17** (5), 470-479 (1978).
- [Glass1980] A.M. Glass, I.P. Kaminow, A.A. Ballman y D.H. Olson, "Absorption loss and photorefractive-index changes in Ti:LiNbO₃ crystals and waveguides", *Appl. Optics* **19** (2), 276-281 (1980).
- [Glavas1989] E. Glavas, J.M. Cabrera y P.D. Townsend, "A comparison of optical damage in different types of LiNbO₃ waveguides", *J. Phys. D (Appl. Phys.)* **22** (5), 611-616 (1989).
- [Grobncic2005] D. Grobncic, S.J. Mihailov, C.W. Smelser, F. Génèreux, G. Baldenberger y R. Vallée, "Bragg gratings made in reverse proton exchange lithium niobate waveguides with a femtosecond IR laser and a phase mask", *IEEE Phot. Tech. Lett.* **17** (7), 1453-1455 (2005).
- [Hartwig2006] U. Hartwig, K. Peithmann, Th. Woike y K. Buse, "Determination of the absorption cross section of dopants in lithium niobate crystals", *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, L447-L450 (2006).
- [Hatano1999] H. Hatano, T. Yamaji, S. Tanaka, Y. Furukawa y K. Kitamura, "Investigation of the oxidation state of Fe in stoichiometric Fe:LiNbO₃ for digital holographic recording", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1820-1825 (1999).
- [Herrington1973] J.R. Herrington, B. Dischler, A. Rauber y J. Schneider, "An optical study of the stretching absorption band near 3 microns from OH⁻ defects in LiNbO₃", *Solid State Communications* **12** (5), 351-354 (1973).
- [Hertel1987] P. Hertel y H.P. Menzler, "Improved inverse WKB method procedure to reconstruct refractive index profiles of dielectric planar waveguides", *Appl. Phys. B* **44**, 75-80 (1987).
- [Herth2005] P. Herth, D. Schaniel, Th. Woike, T. Granzow, M. Imalu y E. Krätzig, "Polarons generated by laser pulses in LiNbO₃", *Phys. Rev. B* **71**, 125128 (2005).
- [Herth2005b] P. Herth, T. Granzow, D. Schaniel, Th. Woike, M. Imlau y E. Krätzig, "Evidence for light-induced hole polarons in LiNbO₃", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067404 (2005).
- [Holman1983] R.L. Holman, J. Busch, M. Parmenter, P.J. Cressman, "Lithium niobate waveguides and their susceptibility to optical damage", *Ferroelectrics* **50**, 497-503 (1983).
- [Houé1995] M. Houé y P.D. Townsend, "An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1747-1763 (1995).

-
- [Howerton1991] M.M. Howerton, W.K. Burns, P.R. Skeath y A.S. Greenblatt, "Dependence of refractive index on hydrogen concentration in proton exchanged LiNbO_3 ", *IEEE J. Quant. Electr.* **27** (3), 593-601 (1991).
- [Hsu1992] W.Y. Hsu, G. Braunstein V.Gopalan, C.S. Willand y M.C. Gupta, "Correlation between structural and optical properties in proton-exchanged LiNbO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* **61** (26), 3083-3085 (1992).
- [Hukriede1998] J. Hukriede, I. Nee, D. Kip y E. Krätzig, "Thermally fixed reflection gratings for infrared light in $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}:\text{Fe}$ channel waveguides", *Optics Letters* **23** (17), 1405-1407 (1998).
- [Hukriede1998b] J. Hukriede, D. Kip y E. Krätzig, "Thermal fixing of holographic gratings in planar $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}:\text{Fe}$ waveguides", *Appl. Phys. B* **66**, 333-338 (1998).
- [Hukriede1999] J. Hukriede, B. Gather, D. Kip y E. Krätzig, "Copper diffusion into lithium niobate", *Phys. Stat. Sol. (a)* **172**, R3 (1999).
- [Hukriede2001] J. Hukriede, D. Kip y E. Krätzig, "Permanent narrow-band reflection holograms for infrared light recorded in $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}:\text{Cu}$ channel waveguides", *Appl. Phys. B* **72**, 749-753 (2001).
- [Hukriede2003] J. Hukriede, D. Runde y D. Kip, "Fabrication an application of holographic Bragg gratings in lithium niobate channel waveguides", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R1-R16 (2003).
- [Imlau2005] M. Imlau, C. Merschjann, D. Berben y M. Wöhlecke, "Lifetime of small polarons in nominally pure, reduced LiNbO_3 ", *OSA TOPS* vol. **99**, 68-73 (2005).
- [Imlau2007] M. Imlau, "Defects and photorefraction: a relation with mutual benefit", *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** (3), 642-652 (2007)
- [Ito1992] K. Ito y K. Kawamoto, "Dependence of lattice constant deviation and refractive index on proton concentration in proton-exchanged optical waveguides on a single crystal of LiNbO_3 ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3882-3887 (1992).
- [Iyi1992] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, K. Yamamoto, T. Hayasi, H. Asano, S. Kimura, "Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions", *J. Solid State Chem.* **101**, 340-352 (1992).
- [Jackel1980] J.L. Jackel, "High Δn optical waveguides in LiNbO_3 : Thallium-lithium ion exchange", *Appl. Phys. Lett.* **37** (8), 739-741 (1980).
- [Jackel1981] J.L. Jackel, V. Ramaswamy y S.P. Lyman, "Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* **38** (7), 509-11 (1981).
- [Jackel1982] J.L. Jackel, C.E. Rice y J.J. Veselka, "Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* **41** (7), 607-608 (1982).
- [Jackel1983] J. L. Jackel, C. E. Rice and J. J. Veselka, "Proton exchange in LiNbO_3 ", *Ferroelectrics* **50**, 165-170 (1983).
- [Jackel1983b] J. Jackel, A.M. Glass, G.E. Peterson, C.E. rice, D.H. Olson y J.J. Veselka, "Damage-resistant LiNbO_3 waveguides", *J. Appl. Phys.* **55** (1), 269-270 (1983).
- [Jackel1984] J.L. Jackel y C.E. Rice, "Short- and long-term stability in proton-exchanged lithium niobate waveguides", *SPIE Processing of guided wave optoelectronics* **460**, 43-48 (1984).
- [Jackel1991] J.L. Jackel, "Proton exchange: past, present and future", *SPIE Integrated Optical Circuits* **1583**, 54-63 (1991).
- [Jariego1990] F. Jariego y F. Agulló-López, "Monotonic versus oscillatory behaviour during holographic writing in photorefractive photovoltaic materials", *Opt. Commun.* **76** (2), 169-172 (1990).
- [Jariego1991] F. Jariego y F. Agulló-López, "Holographic writing and erasure in unipolar photorefractive materials with multiple active centres: theoretical analysis", *Appl. Opt.* **30** (32), 4615-4621 (1991).
- [Jazbinsek2002] M. Jazbinsek y M. Zgonik, "Material tensor parameters of LiNbO_3 relevant for electro- and elasto-optics", *Appl. Phys. B* **74**, 407-414 (2002).
-

- [Jeong2001] Y. Jeong y B. Lee, "Characteristics of second-harmonic generation including third-order nonlinear interactions", *IEEE J. Quant. Electr.* **37** (10), 1292-1300 (2001).
- [Jermann1992] F. Jermann y E. Krätzig, "Charge transport processes in LiNbO₃:Fe at high intensity laser pulses", *Appl. Phys. A* **55**, 114-8 (1992).
- [Jermann1993] F. Jermann y J. Otten, "Light-induced charge transport in LiNbO₃:Fe at high light intensities", *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (11), 2085-2092 (1993).
- [Jermann1995] F. Jermann, M. Simon y E. Krätzig, "Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities", *J. Opt. Soc. Am. B* **12** (11), 2066-2070 (1995).
- [Jösch1978] W. Jösch, R. Munser, W. Ruppel y P. Würfel, "The photovoltaic effect and the charge transport in LiNbO₃", *Ferroelectricity* **21**, 623-625 (1978).
- [Kamber2000] N.Y. Kamber, J. Xu, S.M. Mikha, G. Zhang *et al.*, "Threshold effect for photorefractive light-induced scattering and signal beam amplification in doped LiNbO₃", *J. Appl. Phys.* **87** (6), 2684-2690 (2000).
- [Kaminow1973] I.P. Kaminow y J.R. Carruthers, "Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃", *Appl. Phys. Lett.* **22** (7), 326-328 (1973).
- [Kaminow1980] I.P. Kaminow, E.H. Turner, R.L. Barns y J.L. Bernstein, "Crystallographic and electro-optic properties of cleaved LiNbO₃", *J. Appl. Phys.* **51**, 4379-4384 (1980).
- [Kapoor1993] A. Kapoor, V. Prem Pyari and K. N. Tripathi, "Change in the extraordinary refractive index in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", *Phys. Stat. Sol. (a)* **136**, 561 (1993).
- [Kim1978] D.M. Kim, J.G. Gallagher Jr., T.A. Rabason y F. K. Tittel, "Intensity enhanced bulk photovoltaic effects in LiNbO₃:Fe", *Appl. Phys.* **17**, 413-416 (1978).
- [Kip1993] D. Kip, B. Gather, H. Bendig and E. Krätzig, "Concentration and refractive index profiles of titanium- and iron-diffused planar LiNbO₃ waveguides", *Phys. Stat. Sol. (a)* **139**, 241-248 (1993).
- [Kip1998] D. Kip, J. Hukriede and E. Krätzig, "Holographic measurement of dark conductivity in LiNbO₃:Ti:Fe planar optical waveguides", *Phys. Stat. Sol. (a)* **168**, R3 (1998).
- [Kip1998b] D. Kip, "Photorefractive waveguides in oxide crystals: fabrication, properties and applications", *Appl. Phys. B* **67**, 131-150 (1998).
- [Kip2006] D. Kip and M. Wesner, in *Photorefractive Materials and their applications*, P. Günter and J. P. Huignard, Eds., chap. 10, p. 289. Springer, 2006.
- [Kitaeva2002] G.K. Kitaeva, K.A. Kuznetsov, A.N. Penin y A.V. Shepelev, "Influence of small polarons on the optical properties of Mg:LiNbO₃ crystals", *Phys. Rev. B* **65**, 054304 (2002).
- [Kogelnik1969] H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell Syst. Technical Journal* **48**, 2909-2949 (1969).
- [Kondo1995] Y. Kondo y Y. Fujii, "Photorefractive effect in proton-exchanged waveguiding layers formed on lithium niobate and lithium tantalate crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L309-L311 (1995).
- [Kondo1995b] Y. Kondo y Y. Fujii, "Temperature dependence of the photorefractive effect in proton-exchanged optical waveguides formed on lithium tantalate crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (3B), L365-L367 (1995).
- [Kong2000] Y. Kong, J. Xu, W. Zhang y G. Zhang, "The site occupation of protons in lithium niobate crystals", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1331-1335 (2000).
- [Kong2004] Y. Kong, W. Zhang, J. Xu *et al.*, "The OH⁻ absorption spectra of low doped lithium niobate crystals", *Infrared physics & Technology* **45**, 281-289 (2004).
- [Koppitz1987]
- [Korkishko1995] Yu.N. Korkishko y V.A. Fedorov, "Reverse exchange in annealed H:LiNbO₃ waveguides", *Tech. Phys. Lett.* **21** (6), 424-425 (1995).

- [Korkishko1996] Yu.N. Korkishko y V.A. Fedorov, "Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties", *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* **2** (2), 187-196 (1996).
- [Korkishko1997] Yu.N. Korkishko y V.A. Fedorov, "Relationship between refractive indices and hydrogen concentration in proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", *J. Appl. Phys.* **82** (3), 1010-1017 (1997).
- [Korkishko2000] "The SHG response of different phases in proton exchanged lithium niobate waveguides", Y.N. Korkishko, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* **6** (1), 132-142 (2000).
- [Kostritskii1994] S. M. Kostritskii and O.M. Kolesnikov, "Photoinduced light scattering in copper-doped $Li_{1-x}H_xNbO_3$ photorefractive waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 9, 1674-1680 (1994).
- [Kostritskii1997] S.M. Kostritskii y O.G. Sevostyanov, "Influence of intrinsic defects on light-induced changes in the refractive index of lithium niobate crystals", *Appl. Phys. B* **65**, 527-533 (1997).
- [Kostritskii1998] S.M. Kostritskii y D. Kip, "Holographic recording in planar $Cu:H:LiTaO_3$ waveguides", *Phys. Stat. Sol. (a)* **169**, 171 (1998).
- [Kostritskii2001] S.M. Kostritskii, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov y A.N. Alkaev, "Phase dependence of holographic sensitivity of photorefractive $Cu:H:LiNbO_3$ waveguides", *Proc. SPIE, v.4358 "Optics of crystals"*, 88-97 (2001).
- [Kostritskii2005] S.M. Kostritskii, "Photorefractive, photovoltaic and photoconductivity damage effects in $LiNbO_3$ -based integrated optical devices at telecom wavelengths", *Proceedings of Lithium Niobate from material to device, from device to system*, Metz (France) 23-25 May 2005, 59-64.
- [Kovács1997] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi and M. Wöhlecke, "Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2801-2803 (1997).
- [Kovács1991] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanovic, K. Polgár y S. Kapphan, "Infrared absorption study of the OH vibrational band in $LiNbO_3$ crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **52** (6), 797-803 (1991).
- [Krätzig1976] E. Krätzig y H. Kurz, "Photo-induced currents and voltages in $LiNbO_3$ ", *Ferroelectrics* **13**, 295-296 (1976).
- [Krätzig1977] E. Krätzig y H. Kurz, "Photorefractive and photovoltaic effects in doped $LiNbO_3$ ", *Optica Acta* **24** (4), 475-482 (1977).
- [Krätzig1980] E. Krätzig y R. Orłowski, "Light induced charge transport in doped $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ ", *Ferroelectrics* **27**, 241-244 (1980).
- [Kukhtarev1976] N.V. Kukhtarev, "Kinetics of hologram recording and erasure in electrooptic crystals", *Sov. Tech. Phys. Lett.* **2**, 438-440 (1976).
- [Kukhtarev1979] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin y V.L. Vinetskii, "Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady State", *Ferroelectrics* **22**, 949-960 (1979).
- [Kurz1977] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Eenelmann, U. Gonser, B. Dischler y A. Räuber, "Photorefractive centers in $LiNbO_3$ studied by optical-, Mössbauer- and EPR-methods", *Appl. Phys.* **12**, 355-368 (1977).
- [Kushibiki1991] J. Kushibiki, H. Takahashi, T. Kobayashi y N. Chubachi, "Characterization of $LiNbO_3$ crystals by line-focus-beam acoustic microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **58** (23), 2622-2624 (1991).
- [Langrock2005] C. Langrock, E. Diamanti, R.V. Roussev, Y. Yamamoto, M.M. Fejer y H. Takesue, "Highly efficient single-photon detection at communication wavelengths by use of upconversion in reverse-proton-exchanged periodically poled $LiNbO_3$ waveguides", *Opt. Lett.* **30** (13), 1725-1727 (2005).
- [Lerner1968] P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, "Stoichiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium", *Journal of Crystal Growth* **3** (4), 231-235 (1968).

- [Lehtonen2004] S. Lehtonen, V.P. Plessky, N. Béreux y M.M. Salomaa, "Phases of the SAW reflection and transmission coefficients for short reflectors on 128° LiNbO₃", *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control* **51** (12), 1671-1682 (2004).
- [Liao2004] W. J. Liao, X. Chen, F. Chen *et al.*, "Proton-exchanged waveguides fabricated by glutaric acid", *Optics & Laser Technology* **36**, 603-606 (2004).
- [Lifante2003] G. Lifante, M. Doménech *et al.*, "Fabrication of photorefractive damage-resistant active waveguides based on Zn-indiffused LiNbO₃", Proceedings of SPIE – vol. 4944, Integrated Optical Devices: Fabrication and Testing (Giancarlo C. Righini, Editor), April 2003, 117-125.
- [Lifante2003b] G. Lifante, "Integrated Photonics; fundamentals", capítulo 3, Wiley Interscience (London, 2003).
- [Liu2005] Y. Liu, K. Kitamura, S. Takekawa, G. Ravi *et al.*, "Light-induced absorption and its relaxation under illumination of continuous wave ultraviolet light in Mn-doped near-stoichiometric LiNbO₃", *J. Appl. Phys.* **97**, 073515 (2005).
- [Loni1992] A. Loni y R.M. de la Rue, "Proton-exchanged LiNbO₃ waveguides: relevant of atmospheric environment during annealing", *Appl. Opt.* **31** (24), 5096-5098 (1992).
- [Lorenzo1995] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon and J. García-Solé, *Appl. Phys. Lett.* **67** (25), 3735 (1995).
- [Lu2004] F. Lu, T. Zhang, X. Wang, S. Li *et al.*, "Formation of waveguides by implantation of 3.0 MeV Ni²⁺", *J. Appl. Phys.* **96** (6), 3463- 3466 (2004).
- [Maciak1990] T. Maciak, "Stearic acid as a protonic source for fabrication of LiNbO₃ waveguides by proton exchange", *Optica Applicata* **20** (3), 209-217 (1990).
- [Maiman1960] T. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby", *Nature* **187**, 493-4 (1960).
- [Malovichko1993] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, M. Wöhlecke, "Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O", *Appl. Phys. A* **56**, 103-108 (1993).
- [Malovichko1994] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, O. F. Schirmer, "The effect of iron ions on the defect structure of lithium niobate crystals grown from K₂O containing melts", *Sol State Commun.* **89** (3), 195-198 (1994).
- [Mamedov1984] A. M. Mamedov, "Optical properties (VUV region) of LiNbO₃", *Opt. Spectrosc. (USSR)* **56** (6), 645-649 (1984).
- [Marcuse1974] D. Marcuse, capítulo 1 del libro "Theory of dielectric optical waveguides" (Academic Press, 1974).
- [Martin2004] G. Martín, G. Rojo and F. Agulló-López, "Relaxational diffusion in guest-host polyphosphazene thin films: temperature dependence", *J. Appl. Phys.* **95** (7), 3477-81 (2004).
- [Matthias1949] B. T. Matthias and J.P. Remeika, "Ferroelectricity in the ilmenite structure", *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1949).
- [Méndez1998] A. Méndez y L. Arizmendi, "Maximum diffraction efficiency of fixed holograms in lithium niobate", *Opt. Mater.* **10**, 55-59 (1998).
- [Méndez2000] A. Méndez, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Photorefractive charge compensation in α -phase proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B* **17** (8), 1412-1419 (2000).
- [Méndez2001] A. Méndez, G. de la Paliza, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, "Comparison of the electro-optic coefficient r_{33} in well-defined phases of proton exchanged LiNbO₃ waveguides", *Appl. Phys. B* **73**, 485-488 (2001).
- [Méndez2001b] A. Méndez, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, "Dark developing of photorefractive proton-exchanged LiNbO₃ waveguides", *Optical Materials* **18**, 111-114 (2001).

-
- [Merschjann2006] C. Merschjann, D. Berben, M. Imlau y M. Wöhlecke, "Evidence for two-path recombination of photoinduced small polarons in reduced LiNbO_3 ", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186404 (2006).
- [Merschjann2007] C. Merschjann, B. Schoke y M. Imlau, "Influence of chemical reduction on the particular number densities of light-induced small electron and hole polarons in nominally pure LiNbO_3 ", *Phys. Rev B* **76**, 085114 (2007).
- [Miguel2000] E.M. de Miguel, J. Limeres, M. Carrascosa y L. Arizmendi, "Study of developing thermal fixed holograms in lithium niobate", *J. Opt. Soc. Am. B* **17** (7), 1140-1146 (2000).
- [Miguel-Sanz2002] E.M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa y L. Arizmendi, "Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ", *Phys. Rev. B* **65**, 165101 (2002).
- [Minakata1986] M. Minakata, K. Kumagai y S. Kawakami, "Lattice constant changes and electro-optic effects in proton-exchanged LiNbO_3 optical waveguides", *Appl. Phys. Lett.* **49** (16), 992-995 (1986).
- [Müller2003] M. Müller, I. Nee, J. Hukriede, M. Falk, E. Soergel y K. Buse, "Investigations of the impact of H^+ on the optical damage resistance of lithium niobate crystals", *OSA Trends in Optics and Photonics, Photorefractive effects, materials and devices* **87**, 96-97 (2003).
- [Myers1996] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer and R.L. Byer, "Multigrating quasi-phase-matched optical parametric oscillator in periodically poled LiNbO_3 ", *Optics Letters* **21** (8), 591-3 (1996).
- [Nakamura2002] M. Nakamura, S. Higuchi, S. Takekawa, K. Terabe, Y. Furukawa y K. Kitamura, "Optical damage resistance and refractive indices in near-stoichiometric MgO-doped LiNbO_3 ", *Jap. J. Appl. Phys.* **41**, L49-L51 (2002).
- [Narayan1997] R. Narayan, "Electrooptic coefficient variation in proton exchanged and annealed lithium niobate samples", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 796-807 (1997).
- [Nassau1966] K. Nassau, H.J. Levinstein y G. M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 989-996 (1966).
- [Nassau1966b] K. Nassau, H.J. Levinstein y G.M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth domain structure, dislocations and etching", *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 983-988 (1966).
- [Nassau1991] K. Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono, "Ferroelectric Lithium Niobate. 2. Preparation of single domain crystals", *Journ. Crystal Growth* **113**, 61-68 (1991).
- [Nee2000] I. Nee, M. Müller y K. Buse, "Development of thermally fixed photorefractive holograms without light", *Appl. Phys. B* **72**, 195-200 (2000).
- [Nee2000b] I. Nee, M. Müller, K. Buse y E. Krätzig, "Role of iron in lithium niobate crystals for the dark-storage time of holograms", *J. Appl. Phys.* **88** (7), 4282-6 (2000).
- [Nekvindová2003] P. Nekvindová *et al.*, "Features of APE waveguides in different $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ and $(\text{Er}+\text{Yb}):\text{LiNbO}_3$ cuts: electrooptical coefficient r_{33} ", *Optical Materials* **24**, 527-535 (2003).
- [Nevado2001] R. Nevado y G. Lifante, "Low-loss, damage-resistant optical waveguides in Zn-diffused LiNbO_3 by a two-step procedure", *Appl. Phys. A* **72** (6), 725-728 (2001).
- [Nevado2001b] R. Nevado, C. Sada, F. Segato, F. Caccavale et al, "Compositional characterisation of Zn-diffused lithium niobate waveguides", *Appl. Phys. B* **73** (5-6), 555-558 (2001).
- [Nishihara1989] H. Nishihara, M. Haruna and T. Suhara, *Optical Integrated Circuits*, McGraw Hill (Ed.), New York, 1989.
- [Nisius1985] J.P. Nisius y E. Krätzig, "Stabilization of Fe^{2+} centers in $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ waveguides", *Solid State Communications* **53** (9), 743-746 (1985).
-

- [Noda1980] J. Noda, M. Fukuma e Y. Ito, “Phase matching temperature variation of second-harmonic generation in Li out-diffused LiNbO₃ layers”, *J. Appl. Phys.* **51** (3), 1379-1384 (1980).
- [Offersgaard1996] J.F. Offersgaard, T. Veng y R. Skettrup, “Accurate method for determining the refractive-index profiles of planar waveguides in uniaxial media with the optical axis normal to the surface”, *Appl. Optics* **35** (15), 2602-2609 (1996).
- [Ohira1991] M. Ohira, Z. Chen, T. Kasamatsu y T. Shiosaki, “Crystal growth of LiNbO₃:Fe and its photorefractive properties”, *Jap. J. Appl. Phys.* **30** (9B), 2326-9 (1991).
- [Ohmori1974] Y. Ohmori, Y. Yasojima y Y. Inuishi, “Photoconduction, thermally stimulated luminescence and optical damage in single crystal of LiNbO₃”, *Jap. J. Appl. Phys.* **14** (9), 1291-1300 (1974).
- [Ohmori1979] Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino, Y. Inuishi, “Optical damage in Fe-doped LiNbO₃”, *Jap. J. Appl. Phys.* **18** (1), 79-84 (1979).
- [Okamura2000] H. Okamura, “Theory of photorefractive grating formation in the presence of the bulk photovoltaic effect”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, part. I n° 39A, 5105-5110 (2000).
- [Olivares1992] J. Olivares, M.A. Díaz-García y J.M. Cabrera, “Direct measurement of ordinary refractive index of proton exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Opt. Commun.* **92**, 40-44 (1992).
- [Olivares1992b] J. Olivares, E. Diéguez, J. López y J.M. Cabrera, “Fe ions in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 624 (1992).
- [Olivares1993] J. Olivares y J.M. Cabrera, “Guided modes with ordinary refractive index in proton exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Appl. Phys. Lett.* **62** (20), 2468-2470 (1993).
- [Olivares1993b] J. Olivares, “Guías de onda planares en LiNbO₃ por intercambio protónico”, tesis doctoral UAM, junio de 1994.
- [Olivares2005] J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero y A. García-Cabañes, “Generation of high-confinement step-like optical waveguides in LiNbO₃ by swift heavy ion-beam irradiation”, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 183501 (2005).
- [Orlowski1977] R. Orłowski, E. Krätzig y H. Kurz, “Photorefractive effects in LiNbO₃:Fe under external electric fields”, *Opt. Comm.* **20** (1), 171-174 (1977).
- [Orlowski1978] R. Orłowski y E. Krätzig, “Holographic method for the determination of photo-induced electron and hole transport in electro-optic crystals”, *Solid State Communications*, **27**, 1351-1354 (1978).
- [Ouabbou2005] M.A. Ouabbou y D. Khatib, “Theoretical study of photoconductivity and refractive index change in LiNbO₃:Fe”, *J. Phys. IV France* **123**, 365-369 (2005).
- [Paliza2002] G. de la Paliza, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Electro-optic Behaviour of reverse proton exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Phys. Stat. Sol (a)* **193**, R7-R9 (2002).
- [Paliza2003] G. de la Paliza, O. Caballero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, “Superlinear photovoltaic currents in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides”, *Appl. Phys. B* **76**, 555-559 (2003).
- [Paliza2004] G. de la Paliza, “Guías de onda PE:LiNbO₃ para aplicaciones fotorrefractivas”, tesis doctoral UAM, febrero de 2004.
- [Paliza2005] G. de la Paliza, J. Carnicero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa y J.M. Cabrera, “Photorefractive fixing phenomena in α -phase proton-exchanged LiNbO₃ waveguides”, *J. Opt. Soc. Am. B* **22** (10), 2229-2236 (2005).
- [Panotopoulos2002] G. Panotopoulos, M. Luennemann, K. Buse y D. Psaltis, “Temperature dependence of absorption in photorefractive iron-doped lithium niobate crystals”, *J. Appl. Phys.* **92** (2), 793-796 (2002).
- [Pati2001] G.S. Pati, R. Tripathi y K. Singh, “Intensity-dependent beam-fanning in high-gain photorefractive barium titanate crystal”, *Journal of Modern Optics* **48** (12), 1791-1801 (2001).
- [Peithmann1999] K. Peithmann, A. Wiebrock y K. Buse, “Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared”, *Appl. Phys. B* **68**, 777-784 (1999).

- [Peithmann2002] K. Peithmann, K. Buse y E. Krätzig, “Dark conductivity in copper-doped lithium niobate crystals”, *Appl Phys. B* **74**, 549-552 (2002).
- [Peterson1972] G.E. Peterson y A. Carnevale, “ ^{93}Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate”, *Journ. of Chem. Phys.* **56** (10), 4848-51 (1972).
- [Phillips1974] W. Phillips y D.L. Staebler, “Control of Fe^{2+} concentration in iron-doped lithium-niobate”, *J. Electr. Mater.* **3** (2), 601-617 (1974).
- [Pogossian1992] S.P. Pogossian, “A new method to determine the refractive index of planar optical waveguides”, *Optics Communications* **91**, 334-336 (1992).
- [Pracka1999] I. Pracka, A.L. Bajor, S. M. Daczmarek *et al.*, “Growth and characterization of LiNbO_3 crystals doped with Cu and Fe ions”, *Cryst. Res. Technol* **34**, 5-6, 627-634 (1999).
- [Pun1992] E.Y.B. Pun, K.K. Loi, C.F. Mak y P.S. Chung, “High-index proton-exchanged $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ optical waveguides using adipic acid”, *J. Appl. Phys.* **73** (6), 3114-3116 (1992).
- [Qiu2005] Y. Qiu, K.B. Ucer y R.T. Williams, “Formation time of a small electron polaron in LiNbO_3 : measurements and interpretation”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2** (1), 232-5 (2005).
- [Ramponi2001] R. Ramponi, M. Marangoni y R. Osellame, “Dispersion of the ordinary refractive-index change in a proton-exchanged LiNbO_3 waveguide”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (15), 2098-2100 (2001).
- [Rams1997] J. Rams y J.M. Cabrera, “A far-field method for characterizing thin planar optical waveguides”, *Opt. Commun.* **139**, 205-208 (1997).
- [Rams1997b] J. Rams, J. Olivares y J.M. Cabrera, “High-index proton-exchanged waveguides in Z-cut LiNbO_3 with undegraded nonlinear optical coefficients”, *Appl. Phys. Lett.* **70** (16), 2076-2078 (1997).
- [Rams1997c] J. Rams, J. Olivares y J.M. Cabrera, “SHG capabilities of reverse PE- LiNbO_3 waveguides”, *Electronic Letters* **33** (4), 322-333 (1997).
- [Rams1997d] J. Rams, F. Agulló-Rueda y J.M. Cabrera, “Structure of high index proton exchange LiNbO_3 waveguides with undegraded nonlinear optical coefficients”, *Appl. Phys. Lett.* **71** (23), 3356-8 (1997).
- [Rams1998] J. Rams, “Caracterización y fabricación de guías de onda por intercambio protónico en LiNbO_3 ”, tesis Doctoral UAM, enero de 1998.
- [Rams1999] J. Rams y J.M. Cabrera, “Near-field characterization method of thin planar optical waveguides”, *J. Mod. Opt.* **46**, 1137-1147 (1999).
- [Rams1999b] J. Rams y J.M. Cabrera, “Nonlinear optical efficient LiNbO_3 waveguides proton exchanged in benzoic acid vapour: effect of vapor pressure”, *J. Appl. Phys.* **85** (3), 1322-1328 (1999).
- [Rams2000] J. Rams, A. Alcázar de V., M. Carrascosa, J.M. Cabrera y F. Agulló-López, “Optical damage inhibition and thresholding effects in lithium niobate above room temperature”, *Optics Communications* **178**, 211-216 (2000).
- [Rams2000b] J. Rams, J. Olivares, P.J. Chandler y P.D. Townsend, “Mode gaps in the refractive index properties of low-dose ion-implanted LiNbO_3 waveguides”, *J. Appl. Phys.* **87** (7), 3199-3202 (2000).
- [Rams2005] J. Rams y J.M. Cabrera, “Characterization of LiNbO_3 waveguides fabricated by proton exchange in water”, *Appl. Phys. A* **81**, 205-208 (2005).
- [Rebouta1997] L. Rebouta, M.F. da Silva, J.C. Soares *et al.*, “Nonaxial sites for Er in LiNbO_3 ”, *Appl. Phys. Lett.* **70** (9), 1070-1072 (1997).
- [Redfield1974] D. Redfield y W.J. Burke, “Optical absorption edge of LiNbO_3 ”, *J. Appl. Phys.* **45** (10), 4566-4571 (1974).
- [Rickermann1995] F. Rickermann, D. Kip, B. Gather y E. Krätzig, “Characterization of photorefractive LiNbO_3 waveguides fabricated by combined proton and copper exchange”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **150**, 763-772 (1995).
- [Rottschalk1988] M. Rottschalk, A. Rasch y W. Karthe, “Electrooptic behaviour of proton exchanged LiNbO_3 optical waveguides”, *J. Opt. Commun.* **9**, 19-23 (1988).

- [Safaryan1999] F.P. Safaryan, R. S. Feigelson y A. M. Petrosyan, “An approach to the defect structure analysis of lithium niobate single crystals”, *J. Appl. Phys.* **85** (12), 8079-82 (1999).
- [Saleh1991] B.E.A. Saleh y M.C. Teich, “Fundamentals of photonics”, ed. John Wiley & Sons, New York (1991).
- [Sambasiva Rao2003] K. Sambasiva Rao y K.H. Yoon, “Review of electrooptic and ferroelectric properties of barium sodium niobate single crystals”, *Journal of Materials Science* **38**, 391-400 (2003).
- [Savatinova1990] I.T. Savatinova, M. Kuneva, B. Jordanov y D. Kolev, “IR absorbance in proton-exchanged LiNbO₃ optical waveguides”, *Journal of Molecular Structure* **219**, 165-170 (1990).
- [Savatinova2001] Savatinova, S. Tonchev and P. Kircheva, “Photorefractive optical damage in protonated LiNbO₃ waveguides”, *Ferroelectrics* **249**, 257-268 (2001)
- [Schlarb1993a] U. Schlarb y K. Betzler, “Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength and composition: A generalized fit”, *Physical Review B* **48** (21), 15613-20 (1993).
- [Schlarb1993b] U. Schlarb, s. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler y M. Wöhlecke, “Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and raman measurements”, *Appl. Phys. A* **56**, 311-315 (1993).
- [Segev1990] M. Segev, Y. Ophir, B. Fischer, “Nonlinear multi two-wave mixing, the fanning process and its bleaching in photorefractive media”, *Opt. Commun.* **77** (2-3), 265-274 (1990).
- [Senthil2005] J. Senthil Selvan, M. Fujimura y T. Suhara, “Fabrication of Zn-indiffused LiNbO₃ optical waveguides using ZnS as diffusion source”, *Jap. J. Appl. Phys.* **44** (5A), 3075-3076 (2005).
- [Serrano2000] M. D. Serrano, V. Bermúdez, L. Arizmendi and E. Diéguez, “Determination of the Li/Nb ratio in LiNbO₃ crystals grown by the Czochralski method with K₂O added to the melt”, *Journ. Crystal Growth* **210**, 670-676 (2000).
- [Shah1975] M.L. Shah, “Optical waveguides in LiNbO₃ by ion exchange technique”, *Appl. Phys. Lett.* **26** (11), 652-653 (1975).
- [Shandarov1986] V.M. Shandarov y S.M. Shandarov, “Recording holograms in LiNbO₃:Fe planar optical waveguides”, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **12** (1), 20-21 (1986).
- [Shen2003] Y.R. Shen, “The principles of nonlinear optics”, cap. 27, Wiley-Interscience (2003).
- [Shen2004] Y. Shen, G. Zhang, B. Fu, Q. Xu y J. Xu, “Nonvolatile two-step, two-color holography with continuous-wave lights for both congruent and near-stoichiometric LiNbO₃:Fe”, *J. Appl. Phys.* **96** (10), 5405-5414 (2004).
- [Simon1995] M. Simon, F. Jermann y E. Krätzig, “Intrinsic photorefractive centers in LiNbO₃:Fe”, *Appl. Phys. B* **61**, 89-93 (1995).
- [Simon1997] M. Simon, St. Wevering, K. Buse y E. Krätzig, “The bulk photovoltaic effect of photorefractive LiNbO₃:Fe crystals at high light intensities”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 144-149 (1997).
- [Smith1968] R.G. Smith, D.B. Fraser, R.T. Denton y T.C. Rich, “Correlation of reduction in optically induced refractive-index inhomogeneity with OH content in LiTaO₃ and LiNbO₃”, *J. Appl. Phys.* **39** (10), 4600-4602 (1968).
- [Smith2003] C.M. Smith, N. Venkataraman, M.T. Gallagher, D. Muller et al., “Low-loss hollow-core silica/air photonic bandgap fibre”, *Nature* **424**, 657-9 (2003).
- [Smyth1983] D.M. Smyth, “Defects and transport in LiNbO₃”, *Ferroelectrics* **50**, 419-428 (1983).
- [Snyder1983] A.W. Snyder, “Optical waveguide theory”, chapter 12, Science Paperbacks (Bristol –Gran Bretaña-, 1983).
- [Solanki2005] S.Solanki, X. Xu y T-C. Chang, “Deterministic beam fanning in Fe-doped stoichiometric lithium niobate crystals”, *Appl. Opt.* **44** (23), 4922-9 (2005).

-
- [Solymar1996] “The physics and applications of photorefractive materials”, L. Solymar, D.J. Webb and A. Grunnet-Jepsen, Oxford Series in optical and imaging sciences, 1996.
- [Sommerfeldt1989] R. Sommerfeldt y E. Krätzig, “Influence of protons on the photorefractive properties of LiNbO_3 ”, *SPIE vol.1126 Electro-Optic and Magneto-Optic Materials and Applications*, 25 (1989).
- [Stone1963] J.M. Stone, “Radiation and Optics”, McGraw-Hill, New York (1963).
- [Sturman1998] B.I. Sturman, M. Carrascosa, F. Agulló-López y J. Limeres, “Theory of high-temperature photorefractive phenomena in LiNbO_3 crystals”, *Phys. Rev. B* **57** (20), 12792-12805 (1998).
- [Sturman2003] B. Sturman, E. Podivilov, M. Gorkunov, “Origin of stretched exponential relaxation for hopping-transport models”, *Phys. Rev. Lett.* **91** (17), 176602 (2003).
- [Sweeney1983] K.L. Sweeney y L.E. Halliburton, “Oxygen vacancies in lithium niobate”, *Appl. Phys. Lett.* **43** (4), 336-338 (1983).
- [Tamir1979] T. Tamir, “Beam and Waveguide Couplers”, Chap. 3 of *Integrated Optics*, Springer-Verlag (Ed), New York, 1979
- [Tien1969] K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, “Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films”, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 291 (1969)
- [Toro1998] J.A. de toro, M.D. Serrano, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Accurate interferometric measurement of electro-optic coefficients: application to quasi-stoichiometric LiNbO_3 ”, *Opt. Commun.* **154**, 23-27 (1998).
- [Tsou2002] D.H. Tsou, M.H. Chou, P. Santhanaraghavan, Y.H. Chen y Y.C. Huang, “Structural and optical characterization for vapor-phase proton exchanged lithium niobate waveguides”, *Materials Chemistry and Physics* **78**, 474-479 (2002).
- [Veenhuis2000] H. Veenhuis, T. Börger, K. Buse, C. Kuper, H. Hesse y E. Krätzig, “Light-induced charge-transport properties of photorefractive barium-calcium-titanate crystals doped with iron”, *J. Appl. Phys.* **88** (2), 1042-1049 (2000).
- [Villarroel2007] J. Villarroel, M. Carrascosa, J. Carnicero, O. Caballero, A. García-Cabañes y J.M. Cabrera, “Photorefractive response and optical damage control in proton exchanged LiNbO_3 waveguides via proton exchange time”, Conference Paper Photorefractive Effects, Photosensitivity, Fiber Gratings, Photonic Materials and More (2007).
- [Volk1994] T. Volk, N. Rubinina y M. Wöhlecke, “Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate”, *J. Opt. Soc. Am. B* **11** (9), 1681-1687 (1994).
- [Volk1996] T.R. Volk, N.V. Razumovski, A.V. Mamaev y N.M. Rubinina, “Hologram recording in Zn-doped LiNbO_3 crystals”, *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (7), 1457-1460 (1996).
- [Volk2005] T. Volk y M. Wöhlecke, “Thermal fixation of the photorefractive holograms recorded in lithium niobate and related crystals”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **30**, 125-151 (2005).
- [Volk2005b] T. Volk, M. Wöhlecke y N. Rubinina, chapter 6165-203 del libro “Photorefractive Materials and their applications”, vol. 2, eds. P. Günter y J-P Huignard, 2005.
- [VonderLinde1974] D. von der Linde, A.M. Glass y K.F. Rodgers “Multiphonon photorefractive processes for optical storage in LiNbO_3 ”, *Appl. Phys. Lett.* **25** (3), 155-7 (1974).
- [VonderLinde1975] D. von der Linde y A.M. Glass, “Photorefractive effects for reversible holographic storage of information”, *Appl. Phys.* **8**, 85-100 (1975).
- [VonderLinde1976] D. von der Linde, A.M. Glass y K.F. Rodgers, “Optical storage using refractive index changes induced by two-step excitation”, *J. Appl. Phys.* **47** (1), 217-220 (1976).
- [Vormann1981] H. Vormann, G. Weber, S. Kapphann y E. Krätzig, “Hydrogen as origin of thermal fixing in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ”, *Solid State Communications* **40**, 543-545 (1981).
- [Vormann1984] H. Vormann y E. Krätzig, “Two step excitation in $\text{LiTaO}_3:\text{Fe}$ for optical data storage”, *Solid State Communications* **49** (9), 843-7 (1984).
-

- [Wang2005] X. Wang, K Wang, F. Chen, G. Fu et al, "Optical properties of stoichiometric LiNbO₃ waveguides formed by low-dose oxygen ion implantation", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041103 (2005).
- [Weis1985] R.S. Weis y T.K. Gaylord, "Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure", *Appl. Phys. A* **37**, 191-203 (1985).
- [Weisendanger1974] E. Wiesendanger y G. Güntherodt, "Optical anisotropy of LiNbO₃ and KNbO₃ in the interband transition region", *Solid State Communications* **14** (4), 303-306 (1974).
- [Wernberg1993] A. A. Wernberg, H. J. Gysling, A. J. Filo and T. Blanton, "Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 946-950 (1993).
- [Wilkinson1993] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, R. H. Jarman, "The defect structure of congruently melting lithium niobate", *J. Appl. Phys.* **74** (5), 3080-3083 (1993).
- [Wöhlecke1996] M. Wöhlecke, G. Corradi and K. Betzler, "Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals", *Appl. Phys. B* **63**, 323-330 (1996).
- [Wong2002a] K.K. Wong (ed.), "Properties of Lithium Niobate", EMIS Datareview Series n^o 28, INSPEC (2002), pag. 8.
- [Wong2002b] K.K. Wong (ed.), "Properties of Lithium Niobate", EMIS Datareview Series n^o 28, INSPEC (2002), pag. 13.
- [Wong2002c] K.K. Wong (ed.), "Properties of Lithium Niobate", EMIS Datareview Series n^o 28, INSPEC (2002), pag. 129.
- [Wu2003] Q. Wu, J. Xu, G. Zhang *et al.*, "Fanning scattering in LiNbO₃ at 750-850 nm induced by femtosecond laser pulses", *Optical Materials* **23**, 277-280 (2003).
- [Xia2004] H. Xia, X. Zeng, J. Wang J. Zhang, J. Xu, Y. Zhang y Q. Nie, "Optical absorption spectra of LiNbO₃, Fe:LiNbO₃, and Zn: Fe:LiNbO₃ single crystals grown by Bridgman method", *Crys. Res. Technol.* **39** (4), 337-342 (2004).
- [Xue1997] D. Xue y S. Zhang "The effect of stoichiometry on nonlinear optical properties of LiNbO₃", *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7515-7522 (1997).
- [Yamada1992] A. Yamada, H. Tamada and M. Saitoh, "LiNbO₃ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy using Li₂O-B₂O₃ flux", *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2848-2851 (1992).
- [Yamada1994] A. Yamada, H. Tamada y M. Saitoh, "Photorefractive damage in LiNbO₃ thin-film optical waveguides grown by liquid phase epitaxy", *J. Appl. Phys.* **76** (3), 1776-1783 (1994).
- [Yamamoto1991] K. Yamamoto y T. Taniuchi, "Characteristics of pyrophosphoric acid proton-exchanged waveguides in LiNbO₃", *J. Appl. Phys.* **70** (11), 6663-6668 (1991).
- [Yang2001] Y. Yang, I. Nee, K. Buse y D. Psaltis, "Ionic and electronic dark decay of holograms in LiNbO₃:Fe crystals", *Appl. Phys. Lett.* **78** (26), 4076-8 (2001).
- [Yariv1984] A. Yariv, P. Yeh, "Optical waves in crystals", ed. John Wiley & Sons, California, 1984.
- [Yariv1996] A. Yariv, S.S. Orlov, G.A. Rakuljic, "Holographic storage dynamics in lithium niobate: theory and experiment", *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (11), 2513-2523 (1996).
- [Yin1999] S. Yin, "Lithium niobate fibers and waveguides: fabrication and applications", *Proceedings IEEE* **87** (11), 1962-1974 (1999).
- [Zachariasen1928] W.H. Zachariasen, Skr. Norske Vid. Ada., *Oslo Mat. Naturv.* **4** (1928).
- [Zartov2001] G. Zartov, T. Tenev, K. Panajotov, E. Popov *et al.*, "Photorefractive beam-fanning effect and self-pulsations in coated LiNbO₃ slabs", *J. Opt. Soc. Am. A* **18** (7) 1741-7 (2001).
- [Zhang2001] Y. Zhang, Y.H. Xu, M.H. Li, Y.Q. Zhao, "Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal", *J. Crys. Growth* **233**, 537-540 (2001).

-
- [Zhang2004] D-L. Zhang, E.Y.B. Pun, “Modification of stretched-exponentially dependent depopulation dynamics of small polaron in Fe:LiNbO₃ crystals”, *J. Appl. Phys.* **95** (7), 3437-3442 (2004).
- [Zhang2005] T. Zhang, B. Wang, S. Fang y D. Ma, “Growth and photorefractive properties of an Fe-doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystal”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2013-6 (2005).
- [Zhu1996] S. Zhu *et al.*, “Field-induced periodic poled bulk LiNbO₃ using Al electrodes”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 76-79 (1996).
- [Zook1967] J.D. Zook, D. Chen, G.N. Otto, “Temperature dependence and model of the electro-optic effect in LiNbO₃”, *Appl. Phys. Lett.* **11** (5), 159-161 (1967).
- [Zotov1994] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born, “Cation substitution models of congruent LiNbO₃, investigated by X-ray and neutron powder diffraction”, *J. Phys. Chem. Solids* **22**, 989 (1994).
- [Zozulya1994] A.A. Zozulya, M. Saffman y D.Z. Anderson, “Propagation of light beams in photorefractive media: fanning, self-binding and formation of self-pumped four-wave-mixing phase conjugation geometries”, *Phys. Rev. Lett.* **73** (6), 818-821 (1994).
- [Zylbersztein1976] A. Zylbersztein, “Thermally activated trapping in Fe-doped LiNbO₃”, *Appl. Phys. Lett.* **29** (12), 778-9 (1976).