

10
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"DETERMINACION DE PARAMETROS
OPTICOS EN $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ "

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
JAIME CASTILLO TORRES



FACULTAD DE CIENCIAS
OCTUBRE DE 1997

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Determinación de Parámetros
Ópticos en KNbO₃:Cr"

realizado por Jaime Castillo Torres

con número de cuenta 8717028-7 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

Propietario

DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

Propietario

M. EN C. ENRIQUE LOPEZ MORENO

Suplente

DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCIA

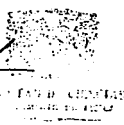
Suplente

DR. JOSE RUFINO DIAZ URIBE

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORCA

Manuel Hernandez Alcantara
Mayo Villagran Muniz
Enrique Lopez Moreno
Enrique Camarillo Garcia
Jose Rufino Diaz Uribe
Roberto Alejandro Ruelas Mayorca



Dedicatorias

Esta Tesis la dedico muy cariñosamente:

A mi hijo Brian en especial, quien es el principal impulsor y motor de mi ser, y de todos los esfuerzos y sacrificios que se han y se seguirán haciendo.

A mi esposa Silvia, que en todo momento me ha apoyado con amor hasta en los detalles más pequeños de nuestras vidas.

A mis Padres y a mis Suegros por la educación y el gran afecto desinteresado que de ellos hemos recibido, y por los momentos más difíciles.

A mis hermanos, cuñados, tíos, sobrinos, primos (si los mencionara realizaría otra tesis), que de una u otra forma me han apoyado y nos han alentado a no renunciar.

A todos ellos : *vielen Dank !*

Agradecimientos

Quiero agradecer muy sinceramente al Dr. José Manuel Hernández por la dirección de esta Tesis, por su paciencia y dedicación incondicional para la realización de este Trabajo, pero sobre todo por su gran amistad y compañerismo que siempre ha mostrado.

También quiero expresar mi gratitud al Dr. Héctor Murrieta por haberme iniciado, aceptado y apoyado dentro de este gran grupo, y por sus expertos consejos en y fuera del ambiente académico.

Al Dr. Mayo Villagrán por sus atinadas sugerencias y apreciables comentarios sin las cuales muy difícilmente, sino es que imposible, hubiera podido resolver. Y también por su generosa y humana comprensión.

Al Dr. José Rufino Díaz por sus enseñanzas tan profundas y llenas de aprendizaje y de entusiasmo que tuve con él.

Al Dr. Enrique López por las observaciones tan necesarias e indispensables que me justificó para un mejor entendimiento y razonamiento de este Trabajo. Y también al Dr. Enrique Camarillo por la revisión final de la Tesis.

Un agradecimiento especial a la Dra. Carolina Medrano y al Instituto de Electrónica Cuántica de Zúrich, Suiza, por las valiosas muestras que muy amablemente nos proporcionaron.

A la Fis. Alicia Arizmendi por sus consejos en el pulimento de los cristales y por compartir su equipo con nosotros.

A la Fundación UNAM por el apoyo económico recibido a través del otorgamiento de una Beca para Proyectos de Investigación.

Y finalmente quiero agradecer en particular las facilidades que obtuve por parte del grupo de Propiedades Ópticas y Dieléctricas del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física, y en general a la Universidad Nacional Autónoma de México.

INDICE

INTRODUCCION	1	
CAPITULO I		
<u>DESARROLLO CONCEPTUAL</u>		
1.1	Introducción	3
1.2	Estructura de sólidos	4
1.3	Interacción de la radiación con la materia	6
1.4	Materiales ferroeléctricos y birrefringentes	18
1.5	Efecto electro-óptico y fotorefractivo	20
CAPITULO II		
<u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>		
2.1	Introducción	27
2.2	KNbO ₃ — Un material electro-óptico no lineal	28
2.3	Espectroscopia de absorción óptica	31
2.4	Interferometría	34
2.5	Técnica de Z-scan	38
2.5.1	Indices de refracción no-lineales	38
2.5.2	Coefficientes de absorción no-lineales	47
CAPITULO III		
<u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>		
3.1	Gráficas espectroscópicas de absorción	51
3.2	Curvas interferométricas	54
3.3	Transmitancias relativas (con y sin apertura)	57
CAPITULO IV		
<u>CONCLUSIONES</u>		
4.1	Discusión	67
4.2	Conclusiones	72
4.3	Referencias	73

INTRODUCCION

Este trabajo se inició como parte de un proyecto de investigación relacionado con el estudio de las propiedades ópticas luminiscentes de impurezas y defectos en materiales que tienen propiedades optoelectrónicas en uso. El grupo de propiedades ópticas del departamento de Estado Sólido del Instituto de Física ha realizado por más de quince años investigación acerca de luminiscencia de defectos en sólidos iónicos y en especial de halogenuros alcalinos. Esta experiencia está siendo aplicada para incursionar en el campo de los materiales optoelectrónicos ¹¹

El estudio espectroscópico de estos materiales optoelectrónicos incluye en su caracterización tanto lineal como no-lineal, técnicas que muchas veces son de difícil realización y que además requieren de sistemas costosos.

En nuestro caso particular se inició en la caracterización lineal sobre índices de refracción y se implantó la técnica del Z-scan en el laboratorio con el fin de calcular parámetros no lineales tales como los índices de refracción de segundo orden, los coeficientes de absorción y las susceptibilidades eléctricas a tercer orden.

La descripción de estos procesos y la determinación de dichos parámetros para el cristal $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ (niobato de potasio impurificado con cromo) son los objetivos de este trabajo, el cual se divide en cuatro partes.

En el capítulo I se incluyen, como base teórica del presente trabajo, los puntos más importantes de los siguientes tópicos de la Física: estructura de los sólidos, interacción de la radiación con la materia, materiales ferroeléctricos y birrefringentes así como los efectos electro-óptico y fotorefractivo. En el capítulo II

se hace una presentación general del material en estudio y también una descripción detallada para cada una de las técnicas utilizadas ; los experimentos consistieron en: espectroscopia de densidad óptica, un montaje interferométrico para medir índices de refracción lineales y la técnica del Z-scan. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos así como algunos otros reportados en la literatura para este mismo material pero no-impurificado, con el fin de comparar y analizar las posibles influencias que causan las impurezas de cromo intencionalmente agregadas. Finalmente en el capítulo IV se discuten los resultados y las conclusiones que de ellos se derivan.

Este Trabajo de Tesis es sólo una parte de dicho proyecto cuyos objetivos son mucho más amplios, por lo que está contemplado darle continuidad a esta investigación através de trabajos posteriores usando espectroscopías ópticas e implantando en el laboratorio técnicas que nos permitan un conocimiento adecuado de la relación que existe entre la presencia de defectos de impurezas y las propiedades ópticas tanto lineales como no lineales de las matrices cristalinas

CAPITULO I

DESARROLLO CONCEPTUAL

1.1 INTRODUCCIÓN

La palabra Óptica se refiere generalmente al uso de radiación electromagnética de longitudes de onda que van desde 100nm hasta 1mm y cuyas frecuencias son de 3×10^{15} y 3×10^{11} Hz respectivamente; es decir, desde las miliondas hasta los rayos ultravioleta. Las formas de cómo interactúa esta radiación con la materia se conocen como absorción, refracción, reflexión, transmisión, emisión, dispersión y fluorescencia. Su importancia radica en la información que proporcionan acerca de la estructura atómica y electrónica de los materiales en estudio. En el caso de un cristal se puede encontrar información respecto de los estados electrónicos así como de las imperfecciones de la red, entre otras cosas.

Por lo anterior, en este capítulo se incluye un breve resumen de los tipos de estructuras de los cristales, de cómo interactúa la radiación con la materia, de los materiales ferroeléctricos y birrefringentes, del efecto electro-óptico y finalmente del efecto fotorefractivo para entender algunas de las características y propiedades ópticas que presenta el cristal de niobato de potasio impurificado con cromo ($\text{KNbO}_3:\text{Cr}$).

1.2 ESTRUCTURA DE SÓLIDOS

La disposición regular de los átomos o moléculas en un material es el rasgo primordial para dividir en dos grandes grupos a los sólidos: en cristales y amorfos. Los sólidos cristalinos tienen un arreglo periódico espacial de sus átomos, mientras que en los amorfos ésta disposición no existe a distancias mayores que la separación de los propios átomos.

La estructura de todos los cristales se puede describir en términos de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la red. Este grupo es llamado la base, porque cuando se repite en el espacio forma toda la estructura del cristal. Arbitrariamente se pueden elegir arreglos muy pequeños llamados celdas, que pueden ser celdas primitivas (celdas de volumen mínimo) y celdas no primitivas (celdas unitarias). En general es posible agrupar todo tipo de estructura cristalina en siete grandes sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal (llamado también romboedro), cúbico y hexagonal, cada uno especificado por la forma y la simetría de la celda unitaria, *Tabla 1*. En cada caso la celda es un paralelepípedo cuyos lados son las bases a, b, c , *Fig 1*.

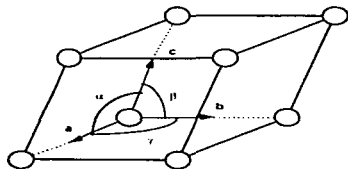


Fig 1. Celda unitaria

SISTEMA	ESTRUCTURA	CELDA UNITARIA
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	Simple Centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómico	Simple Centrada en la base Centrada en el cuerpo Centrada en las caras	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Simple Centrada en el cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	Simple Centrada en el cuerpo Centrada en las caras	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Trigonal (Rombodral)	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos

La orientación de un plano cristalino se determina mediante tres puntos no colineales, sin embargo es más útil especificar esta orientación por un sistema de índices determinado por lo siguiente:

- i) Encontrar la intersección de los ejes en términos de las constantes de red a_1, a_2, a_3 . Estos ejes pueden ser o no de una celda primitiva.
- ii) Tomar los recíprocos de estos números y reducirlos a tres enteros a la misma razón en donde usualmente se eligen los más pequeños. El resultado, que

además se encierra en paréntesis (hkl), se llama índice de Miller y denota un plano ó un conjunto de planos paralelos ¹²¹.

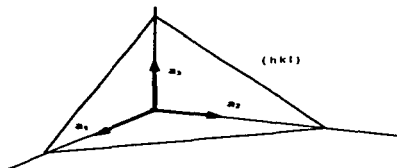


Fig. 2. Indices de Miller

1.3 INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA

En el esquema de bandas de energía, con que designamos a los posibles estados en que se encuentran los electrones en un sólido, existen bandas permitidas (bandas continuas de niveles de energía electrónicos) y bandas prohibidas (valores no permitidos de energía). Cuando se aplica un campo eléctrico externo a algún material sus electrones pueden adquirir energía extra únicamente si se tienen niveles disponibles en las bandas permitidas de energía. Si no se tienen niveles disponibles entonces el electrón no podrá obtener energía, y el material se comportará en particular como un aislante (también denominado dieléctrico). Lo

que determina qué tan llenas o vacías se encuentran estas bandas es la valencia de los átomos componentes del sólido y la geometría de la red. A la banda casi completamente llena se le llama banda de valencia, a la banda casi vacía banda de conducción y a la diferencia entre las energías del punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia se le denomina brecha de energía.

Una onda plana monocromática se puede representar por las ecuaciones de sus campos eléctrico y magnético:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{y} \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$$

donde "k" es el vector de propagación y "ω" es la frecuencia angular. La longitud de onda está dada por $\lambda = 2\pi/k$. Estas relaciones son una solución de las ecuaciones de Maxwell para un campo electromagnético en un medio isotrópico con una permeabilidad $\mu = 1$. La velocidad de propagación dentro del medio de la onda plana monocromática (velocidad con la que se mueven los planos de fase constante y que en el espacio libre es $v_p = \omega/k = c$, donde "c" es la velocidad de la luz en el vacío) se transforma en:

$$v_p = 1 / [\epsilon\mu]^{1/2}$$

La razón entre las velocidades de una onda electromagnética en el vacío y en la materia se conoce como el índice de refracción del material, y está dada por:

$$n = c/v = [\epsilon\mu / \epsilon_0\mu_0]^{1/2}$$

Al diferenciar una función de la forma $\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ con respecto a "t" se observa que el operador $\partial/\partial t$ está dado por $\partial/\partial t = -i\omega$ para una función de esta forma particular, y al derivar con respecto a "r" se encuentra que $\nabla = i\mathbf{k}$. Por tanto, para

ondas planas las ecuaciones de Maxwell se transforman en

$$\begin{array}{ll}
 \nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t & \rightarrow \quad \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B} \\
 \nabla \times \mathbf{H} = \partial \mathbf{D} / \partial t & \rightarrow \quad \mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\omega \mathbf{D} \\
 \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 & \rightarrow \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0 \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & \rightarrow \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \dots (1)
 \end{array}$$

con las relaciones:

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} & ; \quad \epsilon = k_e \epsilon_0 \\
 \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} & ; \quad \mu = k_m \mu_0
 \end{array}$$

donde \mathbf{P} y \mathbf{M} son las polarizaciones eléctrica y magnética respectivamente, " k_m " es la permeabilidad magnética relativa y " k_e " es la permitividad eléctrica relativa (constante dieléctrica). Esto significa que las polarizaciones siempre son paralelas a los campos aplicados y se relacionan únicamente mediante escalares (ϵ , μ) que son independientes de la dirección a lo largo de las cuales los campos se aplican. La irradiancia se define dentro de un dieléctrico isotrópico, homogéneo y lineal como $I = \langle E^2 \rangle \epsilon c / n$; siendo $\langle E^2 \rangle$ el promedio en el tiempo. Además se pueden medir las intensidades de la radiación absorbida, transmitida y reflejada para materiales dieléctricos y transparentes, utilizando la ecuación de Lambert para las atenuaciones

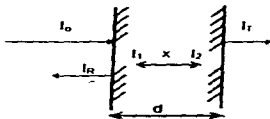
$$dI / dx = -\alpha I$$

que resolviéndola queda

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

en donde " I_0 " es la intensidad incidente, " I " es la intensidad resultante, y " α " es el llamado coeficiente de absorción lineal del material. En la figura se muestran las

irradiancias resultantes y los procesos que ocurren cuando un haz " I_0 " incide perpendicularmente:



en donde se definen:

$$A = \text{absorbancia} = I_2 / I_1 = e^{-\mu x}$$

$$R = \text{reflectancia} = I_R / I_0$$

$$T = \text{transmitancia} = I_T / I_0$$

Sin embargo, si la onda plana monocromática se propaga desde el vacío hacia un medio de índice de refracción " n ", ocurre que para cualquier ángulo de incidencia los coeficientes de reflexión y de transmisión para las amplitudes de las componentes normal (\perp) y paralela (\parallel) del campo eléctrico de la radiación están descritas por las llamadas ecuaciones de Fresnel:

$$r_{\perp} = [\cos \theta_o - n \cos \theta_T] / [\cos \theta_o + n \cos \theta_T]$$

$$r_{\parallel} = [n \cos \theta_o - \cos \theta_T] / [n \cos \theta_T + \cos \theta_o]$$

$$t_{\perp} = [2 \cos \theta_o] / [\cos \theta_o + n \cos \theta_T]$$

$$t_{\parallel} = [2 \cos \theta_o] / [n \cos \theta_T + \cos \theta_o]$$

donde " r_{\perp}, r_{\parallel} " son las amplitudes del coeficiente de reflexión, " t_{\perp}, t_{\parallel} " son las amplitudes del coeficiente de transmisión y (θ_o, θ_T) son los ángulos a partir de la dirección normal de los haces de incidencia y de transmisión respectivamente. En el caso de incidencia normal se tiene que

$$R = [(n - 1)^2 + k_o^2] / [(n + 1)^2 + k_o^2]$$

donde " k_0 " es el coeficiente de atenuación ($k_0 = c\alpha/2\omega$). Nuevamente si se tiene una placa dieléctrica, delgada, transparente, isotrópica y lineal, con un espesor " d " y si suponemos que $k_0 \ll n$, se pueden obtener las constantes ópticas midiendo las intensidades de los haces reflejado y transmitido, y así:

$$T = [I_T / I_0] = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad , \quad \text{con } R = (n-1)^2 / (n+1)^2$$

En un modelo semiclásico del proceso de absorción de radiación electromagnética por un material, los electrones ligados se comportan como osciladores armónicos forzados, y si el campo de la radiación electromagnética oscila con una frecuencia cercana a la frecuencia natural actúan como si estuvieran ligeramente amortiguados y la transformación de energía radiante en otras formas de energía (por ejemplo calor) ocurre por estas fuerzas de amortiguamiento ¹³¹. El resultado para medios anisotrópicos es que el vector de polarización (**P**) del material no es paralelo al vector de campo eléctrico (**E**) aplicado, a excepción quizás para ciertas direcciones (el campo magnético es mucho menor que el eléctrico por lo que generalmente no se considera), y en lugar de una relación simple escalar, la polarización y el campo eléctrico están dadas por:

$$\begin{aligned} P_x &= \epsilon_0 (\chi_{11}E_x + \chi_{12}E_y + \chi_{13}E_z) \\ P_y &= \epsilon_0 (\chi_{21}E_x + \chi_{22}E_y + \chi_{23}E_z) \\ P_z &= \epsilon_0 (\chi_{31}E_x + \chi_{32}E_y + \chi_{33}E_z) \end{aligned} \quad \dots (2)$$

El arreglo de 3x3 de los coeficientes " χ_{ij} " es el tensor de la susceptibilidad eléctrica que describe cómo los electrones del material siguen a las diferentes componentes del campo aplicado. Las magnitudes de " χ_{ij} " dependen de la elección de los ejes dentro del cristal, pero es conveniente elegir los ejes de tal manera que los elementos que estén fuera de la diagonal se anulen, por lo que

$$P_x = \epsilon_0 \chi_{11} E_x$$

$$P_y = \epsilon_0 \chi_{22} E_y$$

$$P_z = \epsilon_0 \chi_{33} E_z$$

Estas direcciones se denominan los ejes principales dieléctricos del cristal. Además la ecuación (2) también se puede escribir mediante el tensor de permitividad dieléctrica " ϵ_{ij} ":

$$D_x = \epsilon_{11} E_x + \epsilon_{12} E_y + \epsilon_{13} E_z$$

$$D_y = \epsilon_{21} E_x + \epsilon_{22} E_y + \epsilon_{23} E_z$$

$$D_z = \epsilon_{31} E_x + \epsilon_{32} E_y + \epsilon_{33} E_z \quad \dots (3)$$

y como $D = \epsilon E + P$ entonces $\epsilon_{ij} = \epsilon_0 (1 + \chi_{ij})$. Estas nueve cantidades " ϵ_{ij} " son las constantes del medio y constituyen el tensor dieléctrico. Así, la ecuación (3) se puede escribir como

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad \dots (4)$$

Dentro del material anisotrópico la velocidad de fase de la luz incidente depende de su polarización y de su dirección de propagación. El estado de polarización de la onda plana puede variar cuando se propaga en el medio. Dada una dirección de propagación existen en general dos ondas con velocidad de fase y dirección bien definidas. Estas polarizaciones, como sus correspondientes velocidades de fase (índices de refracción), pueden obtenerse de las ecuaciones de Maxwell y del tensor dieléctrico. Para esto supongamos que la onda plana monocromática que se propaga en el material anisotrópico tiene sus campos:

$$E = e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{y} \quad B = e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

donde $\mathbf{k} = (\omega/c) n \mathbf{s}$ y " \mathbf{s} " un vector unitario en la dirección de propagación. Usando las dos primeras ecuaciones (1) de Maxwell, tenemos que:

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \omega^2 \mu \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad \dots\dots (5)$$

En el sistema principal de coordenadas el tensor dieléctrico "ε" está dado por

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}$$

y sustituyendo en la ecuación (5):

$$\begin{pmatrix} \omega^2 \mu \epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2 \mu \epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2 \mu \epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad \dots\dots (6)$$

Y para que existan soluciones no triviales, el determinante de la matriz debe anularse:

$$\det \begin{vmatrix} \omega^2 \mu \epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2 \mu \epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2 \mu \epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots (7)$$

Esta última representa una superficie tridimensional en el espacio "k" (las componentes del vector propagación se representan en el espacio de cantidad de movimiento) que es conocida como la *superficie normal*, (Fig 3), y consiste de dos capas elipsoidales que poseen cuatro puntos en común.

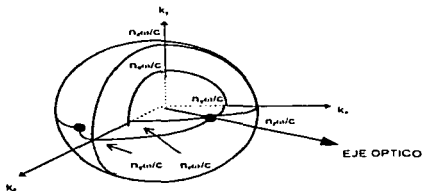


Fig 3. La superficie normal

Las dos líneas que parten desde el origen a los puntos en común se conocen como los ejes ópticos, la Fig 3 muestra sólo a uno de ellos. Dada una dirección de propagación existen dos valores de "k", que son las intersecciones de la dirección de propagación y la superficie normal. Estos valores de "k" corresponden a dos velocidades diferentes (ω/k) de las ondas que se propagan a lo largo de la dirección elegida. Las direcciones del campo eléctrico asociadas a estas propagaciones pueden obtenerse de la ecuación (7), que son:

$$\begin{aligned} k_x / [k^2 - \omega^2 \mu \epsilon_x] \\ k_y / [k^2 - \omega^2 \mu \epsilon_y] \\ k_z / [k^2 - \omega^2 \mu \epsilon_z] \end{aligned} \quad \dots (8)$$

Se puede analizar que dos velocidades de fase siempre corresponden a dos estados de polarización mutuamente ortogonales para el vector de desplazamiento **D**. Para la propagación en la dirección del eje óptico hay un sólo valor de "k" y una única velocidad de fase, sin embargo existen dos estados de polarización independientes. Las ecuaciones (7) y (8) frecuentemente se escriben en términos de cosenos de dirección del vector de onda, y utilizando la relación $k=(\omega/c)n_s$ para la onda plana se llega a que.

$$\{s_x^2 / [n^2 - (\epsilon_x/\epsilon_0)]\} + \{s_y^2 / [n^2 - (\epsilon_y/\epsilon_0)]\} + \{s_z^2 / [n^2 - (\epsilon_z/\epsilon_0)]\} = 1/n^2 \quad \dots (9)$$

y también

$$\begin{aligned} s_x / [n^2 - (\epsilon_x/\epsilon_0)] \\ s_y / [n^2 - (\epsilon_y/\epsilon_0)] \\ s_z / [n^2 - (\epsilon_z/\epsilon_0)] \end{aligned} \quad \dots (10)$$

La ecuación (9) es la ecuación de Fresnel para ondas normales y la ecuación (10) proporciona la dirección de polarización. En la práctica, los índices de refracción y las direcciones de **D**, **H**, y **E** se obtienen utilizando el método del

elipsoide de índices que es el siguiente: la densidad de energía del campo eléctrico almacenado en un medio anisotrópico, usando la ecuación (4), es $U_e = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = E_i \epsilon_{ij} E_j$ entonces las superficies de la densidad de energía constante en el espacio \mathbf{D} se pueden escribir como

$$(D_x^2 / \epsilon_x) + (D_y^2 / \epsilon_y) + (D_z^2 / \epsilon_z) = 2U_e \quad \dots\dots (11)$$

Reemplazando $D/(2U_e)^{1/2}$ por "r" (para interpretar en coordenadas cartesianas) y definiendo los índices principales de refracción n_x, n_y, n_z como $n_i^2 = \epsilon_i / \epsilon_0$ ($i = x, y, z$), la ecuación (11) queda finalmente:

$$(x^2 / n_x^2) + (y^2 / n_y^2) + (z^2 / n_z^2) = 1 \quad \dots\dots (12)$$

Esta ecuación es llamada el elipsoide de índices o indicatriz óptica. Es la ecuación de un elipsoide con ejes paralelos a las direcciones x, y, z cuyas longitudes son $2n_x, 2n_y, 2n_z$ respectivamente, y para poder obtener estos índices de refracción se tiene que encontrar la intersección elíptica entre un plano que pase por el origen (normal a la dirección de propagación "s") y el elipsoide de índices. Fig 4, entonces los ejes de la intersección elíptica son iguales en longitud a $2n_x, 2n_y, 2n_z$.

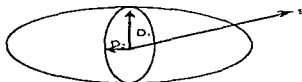


Fig 4. Elipsoide de índices

La superficie normal contiene información concerniente a la propagación de la onda en el medio anisotrópico. Esta superficie está determinada únicamente por los índices principales de refracción n_x, n_y, n_z . Cuando en los materiales ópticos dos de sus índices principales de refracción son iguales, la ecuación (7) para la superficie normal puede factorizarse, lo cual da:

$$\{ [(k_x^2 + k_y^2) / n_o^2] + (k_z^2 / n_e^2) - (\omega^2 / c^2) \} \cdot \{ [k^2 / n_o^2] - [\omega^2 / c^2] \} = 0$$

donde $n_o^2 = \epsilon_x / \epsilon_o = \epsilon_y / \epsilon_o$ y $n_e^2 = \epsilon_z / \epsilon_o$ se conocen como los índices de refracción ordinario y extraordinario, respectivamente. La superficie normal en este caso consiste de una esfera y un elipsoide de revolución; estas dos capas de la superficie normal se tocan en dos puntos sobre el eje "Z". El eje "Z" es por tanto el eje óptico y entonces se dice que el cristal es uniaxial, y si los tres índices son iguales las dos capas de la superficie normal se degeneran en una esfera simple y el cristal es ópticamente isotrópico. Por otro lado, cuando los tres índices principales n_x, n_y, n_z son diferentes habrá dos ejes ópticos y el cristal se dice que es biaxial. Por conveniencia los ejes coordenados principales se eligen de tal manera que los índices cumplen con $n_x < n_y < n_z$ y entonces los ejes ópticos yacen sobre el plano "XZ", Fig 5.

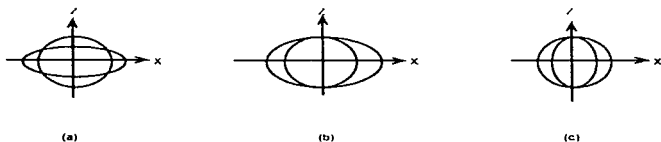


Fig 5. Intersección de la superficie normal con el plano XZ para (a) cristales biaxiales, (b) cristales uniaxiales positivos, (c) cristales uniaxiales negativos

Si en los cristales uniaxiales se tiene que $n_o < n_e$, el cristal se dice que es positivo, mientras que si $n_o > n_e$ se dice que es negativo. El eje óptico corresponde al eje principal, la cual tiene sólo un índice de refracción. La simetría óptica de los cristales está estrechamente relacionada al grupo puntual de los cristales. La *Tabla 2*, muestra la simetría óptica de los cristales y los tensores dieléctricos correspondientes ^[4].

Simetría Óptica	Sistema Cristalino	Grupos Puntuales	Tensor Dieléctrico
Isotrópico	Cúbico	43m, 432 m3, 23 m3m	$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ii} \begin{pmatrix} n^2 & 0 & 0 \\ 0 & n^2 & 0 \\ 0 & 0 & n^2 \end{pmatrix}$
Uniaxial	Tetragonal	4, 4, 4/m 422, 4mm, 42m 4/mmm	$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ii} \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_e^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix}$
	Hexagonal	6, 6, 6/m 622, 6mm, 6/m2 6/mmm	
	Trigonal	3, 3, 32 3m, 3m	
Biaxial	Triclinico	1, 1	$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ii} \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix}$
	Monoclinico	2, m, 2/m	
	Ortorrómbico	222, 2mm, mmm	

Tabla 2. Tensores dieléctricos y grupos puntuales convencionales de los sistemas cristalinos.

Cuando la radiación electromagnética se propaga en un cristal biaxial típico la superficie normal $[\omega(\mathbf{k})=\text{constante}]$ es como se muestra en la Fig 5. Esta superficie también se puede visualizar si consideramos sus intersecciones con los planos coordenados, Fig 6.

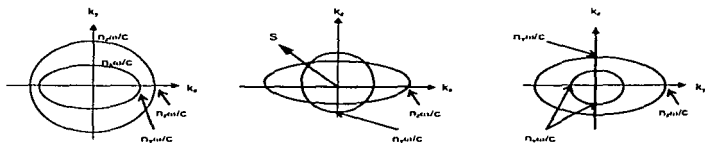


Fig 6. Superficies normales de un cristal biaxial

Ahora haciendo $k_y=0$ en la ecuación (7), se tendrán dos factores

$$[(k_x^2 + k_z^2) / n_y^2] = (\omega/c)^2 \quad . \quad (k_x/n_x)^2 + (k_z/n_z)^2 = (\omega/c)^2$$

La intersección de la superficie normal con el plano $k_y=0$ consiste de un círculo con un radio de $n_y\omega/c$ y de una elipse con semiejes $n_x\omega/c$ y $n_z\omega/c$, análogamente para los otros planos $k_x=0$ y $k_z=0$. Por otra parte, el círculo y la elipse se interceptan mutuamente en el plano $k_y=0$ como consecuencia de la elección de los ejes coordenados $n_x < n_y < n_z$. Estos cuatro puntos de intersección definen los ejes ópticos del cristal, Fig 6. Por ejemplo si se considera una dirección cualesquiera de propagación en el plano coordenado $k_y=0$ y tomando una línea "OS" a lo largo de la misma propagación existirán en general dos puntos de intersección, las distancias entre el origen "O" y los puntos de intersección determinarán la longitud de los vectores de onda. Los modos asociados con el

círculo estarán polarizados y serán perpendiculares al plano coordenado $k_y=0$, mientras que los modos asociados con la elipse también estarán polarizados pero en el plano de la elipse. El mismo análisis se hace para los otros planos coordenados, excepto por la propagación a lo largo de los ejes ópticos. La propagación en la dirección de estos ejes ópticos tienen una única velocidad de fase sin considerar el estado de polarización. La velocidad de grupo que representa el flujo de energía electromagnética $V_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})$ estará definida en esta dirección, porque las dos capas de la superficie normal se degenerarán en un punto. De esta forma, la refracción de la luz asociada en esta dirección estará relacionada precisamente con la singularidad de estos puntos ^{[4][5]}

1.4 MATERIALES FERROELECTRICOS Y BIRREFRINGENTES

Los materiales cuya estructura interna presentan un desplazamiento espontáneo de cargas (en el caso más sencillo se trataría de dipolos) se conocen como piroeléctricos y la dirección de esta polarización se denomina eje polar. Por lo general hay regiones dentro del material que presentan una sola dirección del eje polar que se les conoce como dominios. También existen materiales en los que además de presentar esta polarización espontánea manifiestan un efecto de histéresis ; a este tipo de substancias se les denomina ferroeléctricos.

El rasgo esencial de un ferroeléctrico no es el hecho de que tiene una polarización espontánea intrínseca, sino más bien de que esta polarización espontánea puede invertirse mediante un campo eléctrico externo, además de que la relación entre P y E se puede representar por una curva de histéresis. La máxima temperatura a la cual este proceso puede ocurrir se le conoce como temperatura de Curie. Entonces un material ferroeléctrico es un material piroeléctrico con una polarización reversible. En la *Tabla 3* se muestran las temperaturas de Curie de algunos cristales ferroeléctricos ^[6].

Nombre	Fórmula	Temperatura de Curie (K)
Titanato de Bario	BaTiO ₃	393
Niobato de Potasio	KNbO ₃	708
Sal de Rochelle	NaKC ₄ H ₄ O ₆	297

Tabla 3. Temperaturas de Curie

Por otro lado, a las sustancias cuyas propiedades ópticas no son las mismas en alguna dirección arbitraria dentro de una muestra dada se les llama birrefringentes. Los cristales dicroicos, que absorben selectivamente una de las dos componentes ortogonales en el estado de polarización lineal de la luz incidente, son un subgrupo especial de los birrefringentes.

Los cristales que pertenecen a los sistemas hexagonal, tetragonal y trigonal tienen sus átomos arreglados de tal manera que la luz que se propaga en cualquier dirección encuentra una estructura asimétrica, excepto para el eje óptico que corresponde a una única dirección en la cual los átomos están colocados simétricamente, por lo que el material no tendrá un único índice de refracción. Estos cristales con un solo eje óptico son los ya mencionados cristales uniaxiales que tienen dos índices de refracción principales: n_o (índice ordinario), n_e (índice extraordinario) y la diferencia $\Delta n = (n_e - n_o)$ es una forma de medir su birrefringencia. Los sistemas cristalográficos restantes que son el ortorrómbico, monoclinico y triclinico, tienen dos ejes ópticos y son los cristales biaxiales que presentan tres índices de refracción principales. Su birrefringencia se mide como la diferencia numérica entre el mayor y el menor de estos índices de refracción ^[3].

1.5 EFECTO ELECTRO-OPTICO y FOTOREFRACTIVO

La propagación de radiación electromagnética en un cristal puede describirse en términos del tensor de impermeabilidad:

$$\eta_{ij} = \epsilon_0 [\epsilon]^{-1}_{ij} \quad (13)$$

y para materiales isotrópicos $\eta = \epsilon_0 \epsilon^{-1}$. De acuerdo a la teoría cuántica de sólidos, el tensor de impermeabilidad dieléctrica óptica depende de la distribución de las cargas en el cristal. La aplicación de un campo eléctrico adicional resultará en una redistribución de las cargas enlazadas y la posibilidad de una deformación de la red iónica. El resultado neto es un cambio en el tensor de impermeabilidad óptica, a esto se le conoce como efecto electro-óptico. Los coeficientes electro-ópticos se definen como:

$$\eta_{ij}(\mathbf{E}) - \eta_{ij}(\mathbf{0}) = \Delta \eta_{ij}$$

$$\Delta \eta_{ij} = r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l = f_{ijk} P_k + g_{ijkl} P_k P_l = \Delta(1/n^2)_{ij} \quad (14)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado y \mathbf{P} es el vector de polarización. Las constantes " r_{ijk}, f_{ijk} " son los coeficientes electro-ópticos lineales (efecto Pockels) y " s_{ijkl}, g_{ijkl} " son los coeficientes electro-ópticos cuadráticos (efecto Kerr). Existen aún términos de mayor orden, pero se desprecian debido a que son demasiado pequeños para la mayoría de las aplicaciones. Los coeficientes anteriores se relacionan mediante:

$$f_{ijk} = r_{ijk} / [\epsilon_k - \epsilon_0] \quad , \quad g_{ijkl} = s_{ijkl} / [(\epsilon_k - \epsilon_0)(\epsilon_l - \epsilon_0)]$$

donde " ϵ_k, ϵ_l " son las constantes dieléctricas ópticas principales. El elipsoide de índices del cristal en la presencia de un campo eléctrico aplicado es

$$\eta_{ij}(\mathbf{E}) \times_i \times_j = 1 \quad \dots (15)$$

observándose que cuando $\mathbf{E}=0$ la ecuación se reduce a la ecuación (12). Debido a que " ϵ_{ij} " es un tensor simétrico, de la ecuación (13) se deduce que " η_{ij} " también es simétrico y entonces los subíndices " i, j " se pueden permutar en la ecuación (14). Así,

$$r_{ijk} = r_{jik} \quad S_{ijk} = S_{jik} \quad S_{ijk} = S_{jik}$$

por lo que es conveniente introducir una nueva notación abreviada definida como:

$$\begin{array}{ll} 1 = (11) & 4 = (23) = (32) \\ 2 = (22) & 5 = (13) = (31) \\ 3 = (33) & 6 = (12) = (21) \end{array}$$

de esta forma se obtiene:

$$\begin{array}{ll} r_{1k} = r_{11k} & r_{4k} = r_{23k} = r_{32k} \\ r_{2k} = r_{22k} & r_{5k} = r_{13k} = r_{31k} \\ r_{3k} = r_{33k} & r_{6k} = r_{12k} = r_{21k} \end{array} \quad \dots (16)$$

donde $k=1,2,3$. Estos elementos de matrices (6x3) no tienen transformación tensorial ó propiedades de multiplicación. La simetría de permutación reduce el número de elementos independientes de 27 a 18 para " r_{jk} ", y de 81 a 36 para " S_{ijk} ", porque para un tensor cualquiera de rango " m " en un espacio de dimensión " n " se tienen n^m componentes.

En la mayoría de las aplicaciones prácticas del efecto electro-óptico el campo eléctrico aplicado es pequeño comparado con el campo eléctrico dentro de los átomos del material que es de aproximadamente de 10^8 V/cm. Así que el efecto cuadrático será despreciable comparado con el efecto lineal. Sin embargo, para cristales con grupos puntuales centrosimétricos el efecto electro-óptico lineal se anulará mientras que el efecto cuadrático predominará. Esto se puede

comprender considerando una inversión espacial haciendo una transformación de "r" a "-r" con respecto a un centro de inversión.

De los grupos puntuales de la *Tabla 2* existen once sistemas cristalinos en los que la operación de inversión "I" es una operación de simetría. A estos cristales se les denomina centrosimétricos. Si hacemos una transformación del tensor electro-óptico lineal " r_{ijk} " bajo la operación de inversión, tenemos que:

$$I r_{ijk} = r'_{ijk} = -r_{ijk}$$

pero debido a la simetría de inversión (de que cualquier propiedad tensorial debe ser invariante bajo esta operación) entonces:

$$r'_{ijk} = r_{ijk}$$

las últimas dos relaciones implican que $r_{ijk}=0$, por lo que el efecto electro-óptico lineal se anula en cristales centrosimétricos. Ahora usando la notación de (16), la ecuación (12) que es la del elipsoide de índices puede escribirse como:

$$[(1/n_x^2)+r_{11k}E_k] x^2 + [(1/n_y^2)+r_{22k}E_k] y^2 + [(1/n_z^2)+r_{33k}E_k] z^2 + 2yzr_{4k}E_k + 2zxr_{5k}E_k + 2xyr_{6k}E_k = 0 \quad \dots (17)$$

donde "E_k" es una componente del campo eléctrico aplicado y (1,2,3) corresponden a los ejes dieléctricos principales (x,y,z). Estos ejes del elipsoide, ecuación (17), en general no coinciden con los ejes no perturbados (x,y,z). La forma del tensor " r_{ijk} " puede obtenerse de consideraciones simétricas, pero no su magnitud. En la *Tabla 4* se muestran la forma de los tensores electro-ópticos (que generalmente dependen de la longitud de onda incidente, de la frecuencia y de la temperatura) para todas las clases de cristales no centrosimétricos ¹⁴.

Centrosimétrico 1. 2/m, mm, 4/m, 4/mmm 3. 3m 6/m, 6/mmm, m3, m3m	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$					
Triclinico	$\begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ f_{11} & f_{12} & f_{13} & & & \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & & & \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} & & & \\ f_{41} & f_{42} & f_{43} & & & \\ f_{51} & f_{52} & f_{53} & & & \\ f_{61} & f_{62} & f_{63} & & & \end{pmatrix}$					
Monoclinico	$2 (2 // K_2)$ $\begin{pmatrix} 0 & f_{12} & 0 \\ 0 & f_{22} & 0 \\ 0 & f_{32} & 0 \\ f_{41} & 0 & f_{42} \\ 0 & f_{52} & 0 \\ f_{61} & 0 & f_{62} \end{pmatrix}$	$2 (2 // K_1)$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{23} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ f_{41} & f_{42} & 0 \\ 0 & 0 & f_{53} \\ 0 & 0 & f_{63} \end{pmatrix}$	$m (m \perp K_2)$ $\begin{pmatrix} f_{11} & 0 & f_{13} \\ 0 & f_{22} & 0 \\ f_{31} & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{42} & 0 \\ f_{51} & 0 & f_{53} \\ 0 & f_{62} & 0 \end{pmatrix}$	$m (m \perp K_1)$ $\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & 0 \\ f_{21} & f_{22} & 0 \\ f_{31} & f_{32} & 0 \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & 0 & f_{53} \\ f_{61} & f_{62} & 0 \end{pmatrix}$		
Ortorombico	222 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & f_{52} & 0 \\ 0 & 0 & f_{63} \end{pmatrix}$			$2mm$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{23} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{42} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{63} \end{pmatrix}$		
Tetragonal	4 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ f_{41} & f_{41} & 0 \\ f_{51} & -f_{51} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	4 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & -f_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & -f_{41} & 0 \\ f_{51} & f_{51} & 0 \\ 0 & 0 & f_{63} \end{pmatrix}$	422 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -f_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$4mm$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & f_{41} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$42m (2 // K_1)$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & f_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	
Trigonal	3 $\begin{pmatrix} f_{11} & -f_{22} & f_{13} \\ -f_{11} & f_{22} & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ f_{41} & f_{41} & 0 \\ f_{51} & -f_{51} & 0 \\ -f_{32} & -f_{11} & 0 \end{pmatrix}$	32 $\begin{pmatrix} f_{11} & 0 & 0 \\ -f_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -f_{41} & 0 \\ 0 & -f_{11} & 0 \end{pmatrix}$	$3m (m \perp K_1)$ $\begin{pmatrix} f_{11} & -f_{22} & f_{13} \\ 0 & f_{22} & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{41} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ -f_{32} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$3m (m \perp K_2)$ $\begin{pmatrix} f_{11} & 0 & f_{13} \\ -f_{11} & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{41} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & -f_{11} & 0 \end{pmatrix}$		
Hexagonal	6 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ f_{41} & f_{41} & 0 \\ f_{51} & -f_{51} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$6mm$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & f_{41} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	622 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -f_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	6 $\begin{pmatrix} f_{11} & -f_{22} & 0 \\ 0 & f_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -f_{32} & f_{11} & 0 \end{pmatrix}$	$6m2 (m \perp K_1)$ $\begin{pmatrix} 0 & -f_{32} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -f_{32} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$6m2 (m \perp K_2)$ $\begin{pmatrix} f_{11} & 0 & 0 \\ -f_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -f_{11} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Cúbico	$-43m, 23$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ f_{41} & 0 & 0 \\ 0 & f_{41} & 0 \\ 0 & 0 & f_{41} \end{pmatrix}$			-432 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$		

Tabla 4. Coeficientes electro-ópticos.

Por otro lado, el llamado efecto fotorefractivo consiste en un cambio local de los índices de refracción, producido por un haz intenso de radiación, tanto coherente como incoherente. Este cambio de índices fue observado por Ashkin y col. ^[7] en 1966. Ellos se percataron de un "daño óptico" inducido por luz láser en sus cristales electro-ópticos. Dicho daño óptico era una distorsión aparente del haz cuando atravesaba el cristal. La Fig 7 muestra el esquema de su experimento.

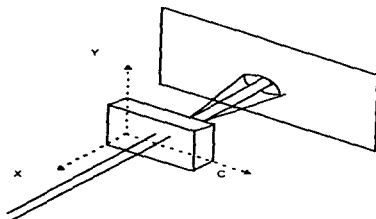


Fig 7. Experimento de Ashkin: el láser incide por la izquierda y en la placa se observa una distorsión del haz siendo mayor en el eje-c del material.

Este efecto fue atribuido a cambios inducidos en el índice de refracción por la luz. Aparentemente el índice de refracción extraordinario (n_e) decrecía en la zona iluminada haciendo que la luz en esa dirección se desviara hacia zonas con mayor n_e . Los cambios en el índice ordinario (n_o) fueron mucho menores por lo que la luz en esa otra dirección no presentaba distorsión. Además el cambio " Δn_e " en el índice extraordinario se produjo principalmente a lo largo del eje "c" del cristal ya que la máxima desviación se observó a lo largo de este eje.

El efecto fotorefractivo puede explicarse por la creación de campos eléctricos internos y locales dentro del medio, esto trae como resultado un cambio de índices a través del efecto electro-óptico a primer orden y puede perdurar aún después de haberse quitado la fuente de luz, incluso puede durar meses a temperatura ambiente. A mayor temperatura el efecto tiene menor duración, sin embargo el efecto fotorefractivo puede ser anulado con una intensa iluminación homogénea sobre el cristal, a este último se le llama borrado óptico. El efecto fotorefractivo es un efecto no-lineal y, a diferencia de otros efectos no-lineales que también producen alteraciones en el índice de refracción, no puede ser descrito por una susceptibilidad " $\chi^{(n)}$ " para ningún subíndice "n", a menos que se introduzca una dependencia espacial (respuesta no local) para definir a " $\chi^{(3)}$ ".

Se ha observado que los materiales que presentan el efecto fotorefractivo deben poseer las siguientes características las cuales proporcionan una primera noción sobre el mecanismo de operación intrínseco.

- 1) deben ser medios electro-ópticos (generalmente a primer orden).
- 2) deben poseer tanto donadores fotoexcitables (electrones y huecos) como aceptores (trampas de carga), por lo que deben tener la característica de que cuando se les ilumina debe disminuir su resistividad eléctrica.

En resumen, para que ocurra el efecto fotorefractivo se necesita la existencia de impurezas o defectos (donadores o aceptores de portadores de carga) situados en niveles intermedios dentro de la brecha de energía. Así, cuando se ilumina el material, los centros donadores se fotoionizan y aportan electrones a la banda de conducción (o en su caso, huecos a la de valencia) y una vez fotoexcitada la carga ésta se desplazará mediante alguno de los siguientes mecanismos de transporte:

- a) Por difusión, ya que pueden aparecer gradientes de concentración de portadores de carga causado por la disminución de la resistividad eléctrica al ser iluminado.
- b) Por deriva, ya que el desplazamiento de la distribución de electrones puede lograrse aplicando un campo eléctrico.
- c) Por el efecto fotovoltaico de volumen que presentan algunos materiales ferroeléctricos con simetría no cúbica. Este efecto consiste en la aparición de una fotocorriente sin la necesidad de aplicar un campo eléctrico externo, donde los fotoelectrones son excitados dentro de la banda de transferencia de carga en una dirección preferencial a lo largo del eje polar.

De esta manera los portadores terminan por ser atrapados por los centros aceptores, y si la distribución de la intensidad luminosa sobre el cristal no es uniforme tampoco lo será la distribución final de cargas. En aquellos lugares donde la iluminación sea muy baja la concentración de portadores dentro de la banda será también baja, y un portador atrapado no podrá volver a ser fotoexcitado creando así un campo de carga espacial. A través del efecto electro-óptico lineal (efecto Pockels) el campo modifica localmente el índice de refracción expresándose en función del coeficiente electro-óptico:

$$\Delta[1/n_i^2] = \sum_k r_{ik} E_k^{ec}(r)$$

donde "n_i" es el índice de refracción implicado, "r_{ik}" es el coeficiente electro-óptico y "E_k^{ec}" es el campo de carga espacial que se ha generado. Por lo tanto la información queda registrada dentro del cristal como variaciones espaciales de sus índices de refracción ^[9].

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCION

En este trabajo se obtuvieron y se calcularon algunos parámetros ópticos de dos matrices cristalinas de niobato de potasio impurificadas con iones de cromo (KNbO_3Cr), a lo largo de dos direcciones cristalográficas diferentes. Los parámetros que se midieron fueron los índices de refracción y los coeficientes de absorción tanto lineal como no-lineal, así como también la susceptibilidad eléctrica a tercer orden, para lo cual se utilizaron: el método de espectroscopia de absorción óptica, un interferómetro tipo Mach-Zehnder y la recientemente técnica denominada "Z-scan". Adicionalmente se ajustaron tres términos de la ecuación de Sellmeier y se propusieron algunas recomendaciones para el procedimiento de pulido de las caras de los cristales, ya que fué indispensable que tuvieran de antemano excelentes condiciones ópticas.

Estos cristales fueron crecidos, cortados y orientados en el Instituto de Electrónica Cuántica del Instituto Federal Suizo de Tecnología en Zürich (Suiza), y fueron proporcionados amablemente por la Dra. Carolina Medrano. Dichos cristales son ópticamente transparentes dentro del espectro visible. Las características físicas de estos monocristales, teniendo una pureza de cromo de 4000 ppm nominal en el fundido previo, son las siguientes:

MUESTRA	PLACA	DIMENSIONES (mm)		
		a	b	c
173	c	7.42	5.62	$1.124 \pm 1\mu\text{m}$
174	b	6.21	1.139	7.66

Cabe hacer la aclaración de que no se midieron los parámetros anteriores con cristal puro porque no se contaba con este tipo de material. Sin embargo, si se consultaron algunos de los valores que ya se habían reportado anteriormente en la literatura para KNbO_3 no-dopado. Más adelante se citan las referencias.

2.2 KNbO_3 — UN MATERIAL ELECTRO-OPTICO NO-LINEAL

El niobato de potasio (KNbO_3) es uno de los cristales ferroeléctricos de óxido tipo perovskita, disponible en muestras de dominio simple relativamente grandes. Mediante el método de crecimiento a partir de una semilla es posible obtener monocristales de este material de hasta $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ de tamaño. La *Tabla 5* muestra las diferentes fases y las temperaturas de transición correspondientes de este material. Todas estas transiciones son de primer orden y los efectos de histéresis son fáciles de observar ^[9].

<i>Simetría</i>	<i>Transición por incremento de temp</i>	<i>Transición por disminución de temp</i>
Romboedral (3m)	→ - 29 °C	← → - 50 °C
Ortrorrómbico (mm2)	→ 218 °C	← → 203 °C
Tetragonal (4mm)	→ 436 °C	← → 426 °C
Cúbico (m3m)		

Tabla 5. Temperaturas de transición de KNbO_3

La celda unitaria no primitiva ortorrómbica de este monocristal contiene el doble de átomos como contiene la celda primitiva de la fase cúbica. El eje cristalográfico ortorrómbico está orientado a lo largo de la dirección (101)

derivada del cubo de la estructura perovskita ideal, el eje-b está a lo largo de (010) y el eje-c sobre $(\bar{1}01)$. El eje-c (positivo) es por definición paralelo a la polarización espontánea (P_s). Los parámetros de red correspondientes son $a_a=0.5689\text{nm}$, $b_a=0.3969\text{nm}$ y $c_a=0.5726\text{nm}$. Con esta elección de ejes cristalográficos, el grupo espacial es denominado $Bmm2$ porque la cara-b de la celda unitaria ortorrómbica está centrada. Debe recalcarce que los índices de refracción lineales en el rango del espectro visible cumplen con $n_b > n_a > n_c$ y que, aunque esto es la convención más usada en la literatura con respecto a KNbO_3 , otra convención ha sido propuesta¹¹⁹¹ y algunas veces utilizada en donde los ejes a y b se intercambian con respecto a la definición anterior y entonces su grupo espacial es $Amm2$. Sin embargo nosotros seguiremos la primera definición.

Tomando como referencia a los oxígenos éstos forman un arreglo octaédrico rígido y el desplazamiento de la estructura cúbica de perovskita se realiza predominantemente paralelo al eje polar en cada transición de fase. En la Fig 8 se muestra la estructura del KNbO_3 y la dirección del eje polar de la fase a temperatura ambiente¹¹⁹¹.

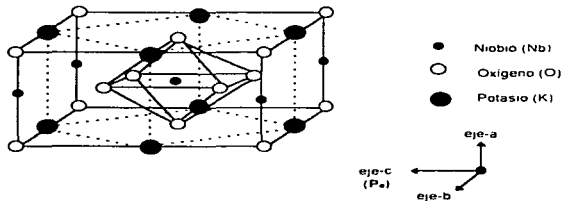


Fig 8. Estructura ortorrómbica del KNbO_3 (a temperatura ambiente).

A frecuencias ópticas las propiedades dieléctricas están caracterizadas por los índices de refracción lineales, los cuales están bien descritos por la relación de dispersión de Sellmeier del modelo clásico del oscilador doble ¹¹¹

$$n^2(\lambda) = 1 + [S_1 \lambda_1^2 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_1^2)] + [S_2 \lambda_2^2 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_2^2)] - D \lambda^2 \quad \dots (18)$$

en donde " λ_1, λ_2 " son las longitudes de onda de la radiación cuando se presenta la absorción, " S_1, S_2 " son parámetros particulares de cada material (fuerzas características de los osciladores) y "D" es el coeficiente de corrección en el infrarrojo. Esta ecuación puede ajustarse para describir el índice de refracción lineal como función de la longitud de onda incidente. En la *Tabla 6* se muestran los parámetros anteriores y en la *Tabla 7* se dan los elementos del tensor electro-óptico para el KNbO_3 no-dopado ¹¹².

	S_1 (m^{-2})	λ_1 (m)	S_2 (m^{-2})	λ_2 (m)	D (m^{-2})
n_a	2.00×10^{13}	258.2×10^9	1.49×10^{14}	129.1×10^9	2.51×10^{10}
n_b	1.93×10^{13}	272.8×10^9	1.35×10^{14}	137.0×10^9	2.84×10^{10}
n_c	1.60×10^{13}	255.3×10^9	1.65×10^{14}	119.7×10^9	1.94×10^{10}

Tabla 6. Parámetros de Sellmeier para KNbO_3 (temperatura 22 °C)

Tensores electro-ópticos (10^{-12} m/V)		
$r_{13} = 28$	$r_{23} = 1.3$	$r_{33} = 64$
$r_{42} = 380$	$r_{51} = 105$	
(para $\lambda = 633 \text{ nm}$)		

Tabla 7. Elementos electro-ópticos de KNbO_3 (temperatura ambiente)

Una de las principales ventajas del KNbO_3 es la posibilidad de obtener muestras "moldeables" para aplicaciones fotorefractivas específicas, y una forma de mejorar la sensibilidad fotorefractiva de estos cristales es dopándolos con impurezas metálicas de iones de transición. En este caso, la sal de partida para el crecimiento de los monocristales contenía óxido de cromo. La obtención de los espectros ópticos no indican la presencia de cromo trivalente por lo que desconocemos aún la valencia principal de este ion dentro del material

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA

Experimentalmente un espectrofotómetro mide lo que se llama densidad óptica (D.O.) definida como el logaritmo en base 10 de la razón entre las intensidades del haz incidente sobre la muestra y el haz transmitido

$$D.O. = \log_{10} [I_o / I_t]$$

y usando la transmitancia

$$T = [I_t / I_o] = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad , \quad \text{con } R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$$

se tiene que:

$$\begin{aligned} DO &= \log_{10} [(1-R)^2 \exp\{\alpha(\lambda) \cdot d\}] \\ &= \log_{10} [(1-R)^2] + \log_{10} [\exp\{\alpha(\lambda) \cdot d\}] \\ &= DO_S + DO_B \end{aligned} \quad (19)$$

donde "d" es el ancho de la muestra, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción, "R" es la fracción reflejada en la primera superficie y además la densidad óptica total se

dividió en una porción causada por la reflexión superficial (DO_s) y en otra porción correspondiente a la absorción dentro de la matriz cristalina ó de bullo (DO_B).

Ahora si suponemos que las pérdidas de intensidad transmitida se deben principalmente a reflexiones superficiales; es decir si hacemos que $DO_B=0$, entonces de la ecuación (19):

$$\begin{aligned} DO &= \log_{10}(1-R)^2 \\ &= -2 \log_{10}(1-R) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \quad 10^{\beta} = (1-R) \quad ; \quad \text{en donde } \beta = [- DO/2]$$

pero $R = [(n - 1) / (n + 1)]^2$

$$\Rightarrow \quad (n - 1) / (n + 1) = (1 - 10^{\beta})^{1/2}$$

$$\therefore \quad n = [1 + (1 - 10^{\beta})^{1/2}] / [1 - (1 - 10^{\beta})^{1/2}] \quad \dots (20)$$

Arreglo experimental

En nuestro caso se obtuvieron los espectros de densidad óptica para dos orientaciones diferentes en relación al vector de campo eléctrico de polarización de los dos monocristales 173-c y 174-b dentro del intervalo de radiación visible e infrarroja (360-2580 nm), utilizando un espectrofotómetro "Perkin-Elmer" modelo 330 en el que se le adaptaron polarizadores "Glan-Thompson" a la salida de la fuente con el fin de asegurar solamente una componente del campo eléctrico y en donde la dirección de polarización estuvo en el plano horizontal respecto al plano de incidencia para todas las mediciones. El esquema general del espectrofotómetro se muestra en la *Fig 9*

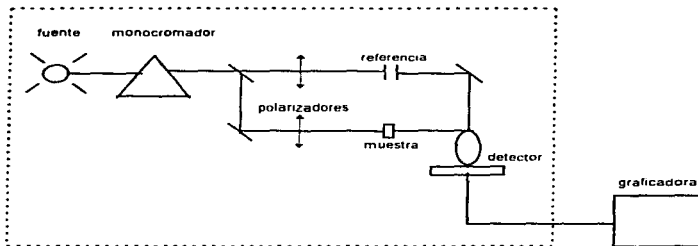


Fig 9 Espectrofotómetro Perkin-Elmer 330.

El equipo usa una lámpara de Deuterio para longitudes de onda menores de 350 nm y una lámpara de Tungsteno para el intervalo entre 350 y 2580 nm. Los detectores fueron: un fotomultiplicador para longitudes de onda entre 185 y 878nm y una celda de PbS para el intervalo entre 878 y 2600 nm. Además, el espectrofotómetro garantizaba un error porcentual de 0.4% en los valores de las densidades ópticas

Los espectros de densidad óptica nos proporcionó el coeficiente de absorción lineal como función de la longitud de onda, posteriormente a éstas se les digitalizó y a los datos obtenidos se les aplicó la relación (20). de esta manera se obtuvieron gráficas de los índices de refracción nuevamente como función de la longitud de onda incidente. Con los resultados anteriores se realizó un proceso de ajuste con la ecuación (18) para calcular los tres primeros términos de la ecuación de Sellmeier para estos cristales impurificados con cromo y para cada orientación ya mencionada.

2.4 INTERFEROMETRIA

Una alternativa para medir los índices de refracción absolutos es mediante la técnica de interferometría. Este método tiene la ventaja de que las incertidumbres en las mediciones son pequeñas, sin embargo es necesario que las muestras en estudio tengan necesariamente una geometría plana y, por supuesto, no deben ser opacos a la radiación incidente, además debe existir un buen sistema medidor para el conteo del número de franjas desplazadas. Generalmente se utilizan dispositivos interferométricos de división de amplitud del tipo Michelson y del tipo Mach-Zehnder en donde el índice de refracción del material se determina midiendo el desplazamiento del patrón de interferencia a medida que se rota la muestra ^{13,14}.

Con el cristal interponiéndose en uno de los "brazos" del interferómetro el desplazamiento de la longitud del camino óptico resultante através del material es difícil de observar, pero se puede medir directamente el incremento de orden de la interferencia cuando se gire el material, es decir cuando se cambie el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra.

Arreglo experimental

En este experimento se utilizó un dispositivo interferométrico tipo Mach-Zehnder, *Fig 10*, usando como fuente de luz un láser continuo de Helio-Neón de la marca Spectra-Physics modelo 127 con una longitud de onda de 632.8 nm y con una potencia de salida de 30 mW. También se colocó un polarizador Glan-Thompson para asegurar otra vez una sola componente del campo eléctrico de radiación. Los divisores de haz empleados fueron de tipo placa de la marca Oriel y se utilizó un goniómetro plano también Oriel cuya resolución era de 0.02 ± 0.01 grados de rotación.

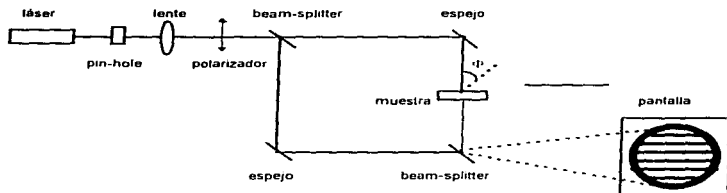


Fig 10. Interferómetro tipo Mach-Zehnder

Para calcular el índice de refracción lineal de la muestra es necesario encontrar la relación del desplazamiento del patrón de interferencia como función del ángulo de rotación. Para esto supongamos que las franjas de interferencia sean perpendiculares al eje de rotación del material, Fig 11:

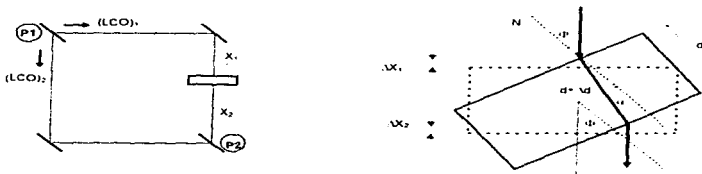


Fig 11. Caminos ópticos de los haces del interferómetro

en donde " Φ " es el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra medido a partir de la normal "N", " α " es el ángulo de refracción formado por el haz dentro de la muestra a partir de la misma normal y "d" el espesor de la muestra. Además se tendrá interferencia constructiva solamente cuando la diferencia entre los caminos ópticos de los haces desdoblados $(LCO)_1 - (LCO)_2 = \Delta L$, partiendo desde el punto P1 hasta llegar al punto P2, sea igual a un múltiplo entero de la longitud de onda incidente. De esta manera, según la Fig 11 :

$$\Delta L = -\Delta x_1 + n\Delta d + \Delta x_2 = m\lambda \quad \dots\dots (21)$$

El signo negativo del término Δx_1 , es necesario debido a que mientras la distancia x_1 , disminuye, la otra distancia x_2 aumenta y viceversa. Además de la geometría formada por los haces dentro y fuera del cristal se tiene que:

$$\Delta x_2 = [d/2\cos\Phi] - d/2$$

$$\Delta d = [d/\cos\alpha] - d$$

$$\Delta x_1 = d \operatorname{sen}^2 \Phi [1 - (1/n\cos\alpha)] - \Delta x_2 \cos 2\Phi$$

Después de sustituir en la ecuación (21) y de simplificar las operaciones, utilizando la Ley de Snell $[\operatorname{sen}\Phi = n \operatorname{sen}\alpha]$ y algunas relaciones trigonométricas, finalmente se llega a que :

$$m\lambda = -d\operatorname{sen}^2\Phi[1 - (1/n\cos\alpha)] + \Delta x_2\cos 2\Phi + n[d/\cos\alpha] - nd + [d/2\cos\Phi] - d/2$$

$$\Leftrightarrow n = 1 + \left\{ \left[m^2\lambda^2 + 2m\lambda d \cos\Phi \right] / \left[2d^2(1 - \cos\Phi) - 2m\lambda d \right] \right\}$$

pero este múltiplo entero "m" es función del ángulo de rotación de la muestra, por lo que en realidad representa el número de franjas desplazadas del patrón de interferencia.

$$\therefore m(\Phi) = [d (n^2 - \sin^2\Phi)^{1/2} - d \cos\Phi - n d + d] / \lambda \quad \dots (22)$$

La ecuación anterior se derivó suponiendo que la muestra era ópticamente isotrópica, en donde la estructura interna y la simetría del material no se tomó en consideración. Sin embargo si los cristales no son ópticamente isotrópicos, tal como el niobato de potasio, deben prepararse de tal forma que al menos alguno de sus ejes ópticos sea paralelo a una de las caras geométricas del cristal, y si ocurre que este eje óptico yace paralelo a la dirección de polarización de la fuente de luz se estará midiendo el índice de refracción extraordinario (n_e) mientras que si es perpendicular se obtendrá el índice ordinario (n_o), entonces se tendrá que reemplazar " n_e " ó " n_o " en la ecuación (22). Dicho de otra forma, si el cristal se prepara de tal modo que los ejes cristalográficos estén paralelos a las caras de corte de las muestras, entonces se estará midiendo los índices de refracción en la direcciones de propagación del haz ^[15].

Finalmente para calcular el índice de refracción se puede realizar un proceso de un ajuste teniendo a "n" como el único parámetro variable y las mediciones que se obtengan, en principio, tendrán asociadas un error cuya incertidumbre es menor que 10^{-4} , siempre que los índices de refracción sean de valores razonablemente bajos ^[15].

2.5 Z-SCAN

2.5.1 Índices de refracción no-lineales

Existen varias técnicas que miden índices de refracción no-lineal, entre ellas están la interferometría no-lineal, mezcla de cuatro ondas degeneradas, mezcla de tres ondas aproximadamente degeneradas, rotación elipsoidal y mediciones de distorsión de haz. Los primeros tres métodos son técnicas muy sensibles pero requieren de montajes experimentales relativamente complejas, mientras que en las otras técnicas se necesita de un análisis detallado de la onda de propagación.

Sin embargo, existe una técnica ¹⁶¹ que se basa principalmente en la distorsión espacial del haz y que además ofrece tanto sencillez en el montaje como gran sensibilidad. Esta técnica es llamada "Z-scan" en la cual se usa un haz de láser tipo Gaussiano y en donde lo que se mide es la transmitancia en un medio no-lineal através de una apertura finita en la región de campo lejano como función de la posición "z" respecto al plano "F" focal de la lente "L". La *Fig 12* muestra dicho arreglo experimental.

En nuestro caso particular se utilizó nuevamente el láser de Helio-Neón del Spectra-Physics modelo 127 de longitud de onda de 632.8 nm, así como también una lente convergente de distancia focal de 13 cm, un diafragma como apertura, un medidor de potencia de la marca Newport modelo 835 el cual tenía un fotodetector ultravioleta de silicio modelo 818-UV cuyo rango de detección era de 250-1100 nm de la misma marca Newport, un polarizador Gian-Thompson y un desplazador de la marca Oriel para realizar el "barrido" de las muestras cuya resolución era de 0.01 ± 0.005 mm. Además, como la precisión que se garantizaba

en las lecturas del medidor de potencia (en el rango de mW) era de 0.1 ± 0.05 entonces el error cometido al normalizar las transmitancias viene dada por 1 ± 0.003 ; es decir tenemos un error porcentual de 0.3% en las transmitancias normalizadas.

Cabe señalar que en este tipo de experimentos generalmente se prefiere láseres tipo pulsados más que los de tipo continuo. Esto se hace con el fin de evitar lo más posible alguna influencia térmica que pudiera presentarse en el material en estudio. Sin embargo, aquí se utiliza un láser tipo continuo (Helio-Neón) ya que las transiciones de fase para el niobato de potasio indican que no habrá posibles influencias térmicas importantes.

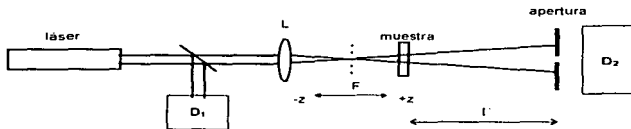


Fig 12. Montaje experimental del Z-scan.

No se utilizó un segundo potenciómetro ó detector, como en la *Fig 12*, porque una alternativa para medir la transmitancia relativa (D_2/D_1) es registrar primero la irradiancia (ó potencia) inicial que llega al detector D_2 sin muestra y después hacer el "barrido" con el mismo detector pero ahora con muestra, para posteriormente graficar el cociente de ambas mediciones sobre el eje de las ordenadas en función de la distancia " $\pm z$ " que recorre el cristal durante este "barrido". Afortunadamente, el potenciómetro que usamos pudo normalizar directamente las irradiancias.

Cualitativamente se puede averiguar cómo se relaciona lo anterior con el índice de refracción no-lineal. Primero, supongamos que la muestra tenga un índice refractivo no-lineal positivo y que su espesor sea menor que la longitud de difracción del haz enfocado de tal forma que este material se pueda considerar como una lente positiva delgada de longitud focal variable ¹⁷¹. Empezando el "barrido" (scan) desde una distancia a la izquierda del foco de la lente, "z" negativo, ocurre que la irradiancia del haz es "tan baja" que la refracción no-lineal se puede despreciar y la transmitancia relativa ($T_o = D_2/D_1$) permanecerá aproximadamente constante, pero cuando la muestra se aproxime hacia el punto focal de la lente obviamente la densidad de potencia sobre la muestra empezará a aumentar lo que provocará que la no-linealidad refractiva del material empiece a dominar y aparezca el fenómeno de auto-enfoque (self-focusing) pues se supuso un índice no-lineal positivo, entonces el punto focal de la lente comenzará a desplazarse hacia la izquierda de su posición original que causará un ensanchamiento del haz en la apertura, o lo que es lo mismo que disminuya el número de fotones (irradiancia medida en el detector) que cruza el área constante de la apertura, de esta forma habrá un decremento en la transmitancia.

Mientras se continúa este "barrido", y cerca de una pequeña distancia¹ antes del punto focal "F", la disminución en la transmitancia llegará a un valor mínimo e inmediatamente empezará a aumentar de valor² ya que ahora el auto-enfoque tenderá a colimar el haz por lo que habrá un estrechamiento sobre el plano de apertura de área constante (aumento de fotones que cruzan el área) Además, sucede que cuando el cristal se encuentre en el punto focal se medirá una transmitancia igual a la que originalmente se tenía (T_o), algo muy análogo

¹Como veremos, esta distancia se trata de la longitud de difracción del haz

² Esto es ocurre porque, en la longitud total de difracción, el haz sufre una deformación cilíndrica cuyo centro posee un diámetro mínimo (waist).

como cuando se coloca una lente delgada en ó cerca del foco, resultando en un cambio mínimo del patrón de campo lejano del haz.

Posteriormente desde el foco hacia otra pequeña distancia a la derecha del mismo, el auto-enfoque seguirá colimando todavía más el haz por lo que la transmitancia aumentará más hasta llegar a un valor máximo y a partir de ahí la transmitancia empezará a disminuir, porque que el cristal se comporta como una lente positiva y el auto-enfoque tenderá a ensanchar el haz. Finalmente el "barrido" se completa cuando la muestra se traslade una distancia hacia la derecha del foco casi igual como con la que se empezó, y debido a que la irradiancia será otra vez muy baja (por la configuración del montaje) la no-linealidad empezará a desaparecer y como consecuencia se tendrá nuevamente una transmitancia (T_a) casi constante

Por su parte, si la muestra tiene un índice de refracción no-lineal negativo ocurrirá exactamente lo contrario, es decir habrá primero una estrechamiento del haz en la apertura, debido a la aparición del fenómeno de auto-desenfocoque (self-defocusing) que provocará que el punto focal se desplace hacia la derecha, y entonces se registrará un aumento en la transmitancia relativa. Conforme se vaya realizando el "barrido" y justo antes del punto focal habrá un máximo en la transmitancia y posteriormente el auto-desenfocoque del material provocará inmediatamente un ensanchamiento del haz en la apertura, habiendo un decremento en la transmitancia hasta llegar a un valor mínimo, además también ocurrirá que $D_1=D_2$ en el foco. Finalmente la irradiancia sobre la muestra disminuirá y el efecto de la no-linealidad desaparecerá por lo que entonces se llegará nuevamente a una transmitancia constante

En resumen, una transmitancia mínima pre-focal (valle) seguida de una transmitancia máxima post-focal (pico) indicará un índice de refracción no-lineal positivo, mientras que una transmitancia máxima pre-focal (pico) seguida de una transmitancia mínima post-focal (valle) manifestará una refracción no-lineal negativa. Esta es una característica extremadamente útil de la técnica Z-scan, ya que directamente de los datos obtenidos se puede obtener inmediatamente el signo del índice refractivo no-lineal, aunque naturalmente será necesario conocer también la magnitud la cual se logra haciendo un análisis para un medio de espesor delgado.

En general la no-linealidad puede ser desarrollada a cualquier orden, pero por simplicidad se considerará únicamente la no-linealidad cúbica. Entonces el índice de refracción absoluto estará dada por:

$$n = n_0 + (n_2 |E|^2 / 2) = n_0 + \gamma I \quad \dots (23)$$

en donde "n₀" es el índice de refracción lineal, "E" es el campo eléctrico (en unidades electrostáticas -esu-), "I" es la irradiancia del haz dentro de la muestra (en unidades MKS) y "n₂" (esu) es el índice de refracción no-lineal de segundo orden que está relacionado con "γ" (MKS) mediante n₂ = cn₀γ/40π, siendo "c" (MKS) la velocidad de la luz en el vacío.

Ahora supongamos que un haz continuo Gaussiano TEM₀₀, cuyo radio de su cintura (waist) es "ω₀", está viajando en la dirección "+z". La ecuación que la describe es ¹⁵¹:

$$E(z,r) = E_0[\omega_0/\omega(z)] \exp\{ - [r^2/\omega^2(z)] - [ikr^2/2R(z)] \} e^{-ikz} \quad (24)$$

donde $\omega^2(z) = \omega_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ es el radio del haz, $R(z) = z(1 + z_0^2/z^2)$ es el radio de curvatura del frente de onda, $z_0 = k\omega_0^2/2$ es la distancia a la cual ocurre la difracción del haz (longitud de difracción), $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda y "E_o" es el campo eléctrico de la radiación en la cintura del haz.

El término e^{ikr} contiene todas las variaciones de fase radialmente uniformes, y como estamos únicamente interesados en las variaciones de fase radiales " $\Delta\phi(r)$ " entonces podemos utilizar la aproximación de variación de amplitud lenta y entonces todos los otros cambios de fase que son uniformes en "r" se desprecian. Si los cambios en el diámetro del haz dentro del material provocados por la difracción ó por la refracción no-lineal son tan pequeños que se puedan ignorar entonces se considera que el material es delgado. Para difracción lineal esto significa que $d \ll z_0$ mientras que para refracción no-lineal ocurre que $d \ll z_0/\Delta\phi(0)$, donde "d" es el espesor de la muestra. En la mayoría de los experimentos usando el Z-scan, se encuentra que el segundo criterio automáticamente se cumple ya que " $\Delta\phi$ " es muy pequeña, mientras que el primer caso es más restrictivo de lo que puede ser por lo que es suficiente reemplazarlo con $d \ll z_0$.

Por otra parte, la amplitud \sqrt{I} y la fase " ϕ " del campo eléctrico como función de "z," (profundidad del haz dentro de la muestra) se obtienen de las diferenciaciones.

$$d(\Delta\phi)/dz_1 = \Delta n(I) \cdot k \quad \dots (25)$$

$$dI/dz_1 = -\alpha_s(I) \cdot I \quad \dots (26)$$

donde " $\alpha_a(I)$ " es el coeficiente de absorción absoluto que contiene términos lineales y no-lineales. En el caso de una linealidad cúbica y absorción no-lineal despreciable, y resolviendo simultáneamente las ecuaciones (25) y (26) se obtiene el cambio de fase " $\Delta\phi$ " justo a la salida de la superficie de la muestra, la cual es una variación radial de la irradiancia incidente a una posición " z " de la muestra. Así,

$$\Delta\phi(z,r) = \Delta\phi_0(z) \exp[-2r^2/\omega^2(z)] \quad (27)$$

con $\Delta\phi_0(z) = \Delta\phi_0(z=0)/[1+z^2/z_0^2]$ y donde $\Delta\phi_0(z=0)$ es el cambio de fase sobre el eje en el plano focal de la lente "L" que además está definido como

$$\Delta\phi_0(z=0) = \Delta\Phi_0 = k\Delta n_0 D_{*0} \quad (28)$$

donde $D_{*0} = (1 - e^{-\alpha})/\alpha$. Aquí, " α " es el coeficiente de absorción lineal y en donde $\Delta n_0 = \gamma I_0$ cuando " I_0 " es la irradiancia sobre el eje en el plano focal de la lente; además como se ignoran las pérdidas de las reflexiones de Fresnel entonces " I_0 " también es la irradiancia dentro de la muestra. El campo eléctrico complejo " E_0 ", que excita a la muestra, entonces contendrá la distorsión de fase no-lineal

$$E_0(r,z) = E(z,r) e^{-i\omega t/2} e^{i\omega(z,t)} \quad (29)$$

Este campo eléctrico complejo puede descomponerse (justamente a la salida de la muestra) en una sumatoria de haces Gaussianos mediante una expansión en serie de Taylor aplicándolo al término de fase no-lineal $e^{i\omega(z,t)}$

$$e^{i\omega(z,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \exp[-2mr^2/\omega^2(z)] [i\Delta\phi_0(z)]^m / m! \quad (30)$$

Cada uno de estos haces Gaussianos puede considerarse que se propaga individualmente hacia el plano de la apertura para posteriormente mezclarse con los otros y reconstruir nuevamente el haz. De esta manera, cuando se incluye la curvatura inicial del haz en el punto focal se tendrá el patrón de campo eléctrico resultante en la apertura dada por :

$$E_s(r) = E(z, r=0) e^{-i\omega_m^2 z} \sum_{m=0}^{\infty} \exp[-(r^2/\omega_m^2) - (ikr^2/2R_m) + i\theta_m] [i\Delta\phi_0(z, t)]^m \omega_{m0} / \omega_m m! \quad \dots (31)$$

además si definimos a Γ como la distancia desde la muestra hasta el plano de apertura, *Fig 12*, y haciendo que $g=1+\Gamma/R(z)$ entonces

$$\begin{aligned} \omega_{m0}^2 &= \omega^2(z) / (2m+1) & \omega_m^2 &= \omega_{m0}^2 (g^2 + \Gamma^2 / \Gamma_m^2) \\ \theta_m &= \tan^{-1}[\Gamma / g\Gamma_m] & R_m &= \Gamma [1 - (g\Gamma_m^2) / (g^2\Gamma_m^2 + \Gamma^2)] \\ \Gamma_m &= k\omega_{m0}^2 / 2 \end{aligned}$$

El análisis anterior, denominado "descomposición Gaussiana", es muy útil para detectar distorsiones de fase pequeñas " $\Delta\phi$ " usando el Z-scan, ya que sólo unos pocos términos de la sumatoria son necesarios. La potencia transmitida a través de la apertura se obtiene integrando espacialmente la ecuación (31) desde cero hasta el radio de la apertura:

$$P_T(\Delta\Phi_0) \approx \epsilon_0 n_0 \pi \int_0^a |E_s(r)|^2 r dr \quad \dots (32)$$

donde " ϵ_0 " es la permitividad del vacío. Además, la transmitancia normalizada se obtiene de

$$T(z) = P_T(\Delta\Phi_0) / SP, \quad \dots (33)$$

donde se define a $P_i = \pi \omega_0^2 I_0 / 2$ como la potencia inicial de entrada sobre la muestra y en donde $S = 1 - \exp(-2r_0^2 / \omega_s^2)$ es la apertura de transmitancia lineal con " ω_s " denotando el radio del haz en el plano de apertura. Para una " $\Delta\Phi_0$ " dada, la magnitud y el contorno de " $T(z)$ " no dependen de la longitud de onda empleada ni de la geometría de la muestra mientras se cumpla la condición de campo lejano en el plano de apertura ($\Gamma \gg z_0 \gg d$). Sin embargo, el tamaño de la apertura " S " sí es un parámetro importante ya que para una apertura grande las variaciones de " $T(z)$ " se reducen y cuando $S=1$ los efectos de estas variaciones desaparecen, lo que resulta en $T(z)=1$. Mediante una evaluación numérica ^[18], si se producen pequeñas distorsiones de fase, $|\Delta\Phi_0| < 1$, el pico y el valle se presentarán a una distancia simétrica con respecto al plano focal en el eje de las abscisas, y para una no-linealidad cúbica esta distancia resulta ser $\approx 0.86z_0$, mientras que para distorsiones de fase más grandes, $|\Delta\Phi_0| > 1$, la simetría ya no se cumplirá y tanto el pico como el valle se trasladarán hacia $\pm z$ dependiendo del signo refractivo no-lineal. De cualquier forma la separación total entre el pico y el valle viene dada por:

$$\Delta Z_{P,V} \approx (1.7) z_0 \quad \dots (34)$$

Ahora se definirá una cantidad mensurable " $\Delta T_{P,V}$ " como la diferencia en valor de la transmitancia normalizada del pico menos la transmitancia normalizada del valle ($T_P - T_V$) que se obtiene al graficar: "transmitancia normalizada" contra distancia " z ". Esta variación de " $\Delta T_{P,V}$ " con respecto a " S " y con respecto a " $\Delta\Phi_0$ " está dada por ^[18]

$$\Delta T_{P,V} \approx 0.406 (1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad \dots (35)$$

siempre que $|\Delta\Phi_0| \leq \pi$, teniendo un error de $\pm 2\%$. De esta manera, se puede estimar con una buena aproximación el índice de refracción no-lineal " n_2 " y si los aparatos experimentales son capaces de medir cambios de transmitancia " $\Delta T_{p,v}$ " de $\approx 1\%$ se obtendrán cambios de fase menores que $\lambda/250$ de distorsión de los frentes de onda, pero tales resoluciones exigirán de *buenas cualidades ópticas* de las muestras [18].

2.5.2 *Coefficientes de absorción no-lineales*

La técnica del Z-scan presenta adicionalmente otra ventaja. Además de poder medir índices de refracción no-lineales también puede determinar coeficientes de absorción no-lineales, para materiales que manifiesten simultáneamente tales no-linealidades. Comúnmente se asocia a la no-linealidad refractiva con las transiciones resonantes electrónicas de los materiales, las cuales pueden ser de naturaleza simple ó multifotónica. Por su parte, la absorción no-lineal surge ya sea de absorción multifotónica directa, de saturación de absorción fotónica simple ó mediante absorción de transporte libre dinámica y en cualquier caso se tienen efectos fuertes sobre las mediciones de refracción no-lineales para cuando se utiliza una apertura completamente abierta ($S=1$) durante el barrido en el método del Z-scan. De esta forma, se espera que la transmitancia sin apertura sea simétrica con respecto al plano focal de la lente, en donde puede existir una transmitancia mínima (absorción multifotónica) o una transmitancia máxima (saturación de absorción), y los coeficientes de absorción no-lineal pueden entonces calcularse de tales curvas de transmisión. Dichas curvas deben ser simétricas porque el coeficiente de absorción no-lineal también depende de la intensidad del luz y como se verá más adelante, cuando la muestra esté dentro de la longitud de difracción, la absorción no-lineal será más dominante que la variación del área formada en el detector

El análisis de lo anterior se hace mediante el modelo de absorción de dos fotones (2PA -two photon absorption-) y ya que la susceptibilidad eléctrica no-lineal de tercer orden está compuesta de una parte real y de una parte imaginaria entonces:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad \dots (36)$$

con

$$\chi_I^{(3)} = n_0^2 \epsilon_0 C^2 \beta / \omega$$

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 C \gamma$$

donde "β" es el coeficiente de absorción no-lineal, y además se supone que se está en la región de bajas excitaciones por lo que los efectos de transporte libre (tanto en refracción como en absorción) se desprecian. En una forma análoga a la refracción no-lineal, tenemos que $\alpha(l) = \alpha + \beta l$ y sustituyendo en las ecuaciones (25) y (26):

$$I_s(z,r) = I(z,r) e^{-\alpha z} / [1+q(z,r)] \quad \dots (37)$$

$$\Delta\phi(z,r) = k\gamma \ln[1+q(z,r)] / \beta \quad \dots (38)$$

donde $q(z,r) = \beta I(z,r) D_{nl}$, con $D_{nl} = (1 - e^{-\alpha z}) / \alpha$. Ahora combinando las ecuaciones anteriores se obtiene el campo complejo justo a la salida de la superficie de la muestra :

$$E_s = E(z,r) e^{-\alpha z} [1+q]^{(2k\gamma r) / 2\beta} \quad \dots (39)$$

Tal y como se esperaría la ecuación (39) se reduce a la ecuación (29) para cuando la absorción no-lineal desaparece. Si ocurre que $|q| < 1$ y haciendo una expansión de potencias sobre "q" la ecuación (39) se puede escribir, justo a la salida de la muestra, como una sumatoria de haces Gaussianos:

$$E_* = E(z,r) e^{-\alpha d/2} \sum_{m=0}^{\infty} q(z,r)^m \left[\prod_{n=0}^m (i2k\gamma - \beta - 2n\beta + 2\beta) / 2\beta \right] / m! \quad \dots (40)$$

donde el perfil espacial Gaussiano está implícito en $q(z,r)$ y $E(z,r)$. El patrón de campo complejo en el plano de apertura puede obtenerse como en la sección 2.5.1 y el resultado puede representarse nuevamente por la ecuación (31) sustituyendo los términos $[i\Delta\phi_0(z)]^m / m!$ en la sumatoria por

$$f_m = [i\Delta\phi_0(z)]^m \prod_{n=0}^m [1 + i(2n-1)\beta/2k\gamma] / m! \quad \dots (41)$$

donde se toma $f_0=1$. El factor de acoplamiento " $\beta/2k\gamma$ " es la razón de la parte imaginaria entre la parte real de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden " $\chi^{(3)}$ ". En la ecuación (41) se observa que las contribuciones de absorción y refracción al perfil del haz de campo lejano (y por ende a la transmitancia) están acopladas, pero cuando la apertura es total ($S=1$) no hay distorsión del haz y la transmitancia es función solamente de la absorción no-lineal. La potencia transmitida para $S=1$ se obtiene integrando la ecuación (37) sobre "r" y en el eje "Z", sin incluir los procesos de propagación en el espacio libre, y así

$$P(z) = P_0 e^{-\alpha z} \ln[1 + q_0(z)] / q_0(z) \quad \dots (42)$$

donde $q_0(z) = \beta I_0 D_{eff} / [1 + (z/z_0)^2]$

y además "P," se define como en la ecuación (33) y la anchura media de la curva obtenida es igual a " $2z_0$ ". De esta forma obtenemos que la transmitancia normalizada para apertura completa (abertura abierta) está dada por

$$T(z) = 1 - [q_0/2\sqrt{2}] \quad \dots (43)$$

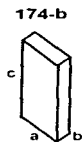
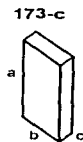
para $|q_0| < 1$. Nuevamente de aquí se puede obtener la transmitancia total realizando el Z-scan (para $S=1$) y entonces el coeficiente de absorción no-lineal " β " puede deducirse y simultáneamente calcularse " γ " realizando otro barrido pero ahora con apertura cerrada ($S < 1$)¹⁸¹.

CAPITULO III

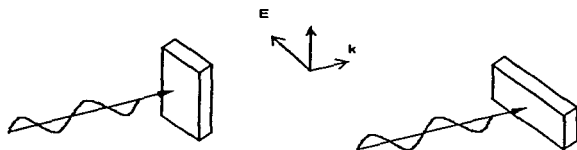
RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 LOS ESPECTROS DE ABSORCION

Utilizando el espectrofotómetro Perkin-Elmer, y junto con la ecuación (20) que ya se había deducido, se obtuvieron gráficas de los índices de refracción como función de la longitud de onda dentro del intervalo de radiación visible e infrarroja (360-2580 nm) para las dos muestras disponibles (173-c y 174-b) de "niobato de potasio impurificado con cromo" en dos orientaciones diferentes con respecto al campo eléctrico de polarización de la luz



Representación física de las matrices con sus ejes cristalográficos



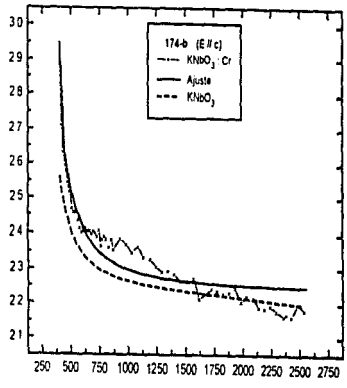
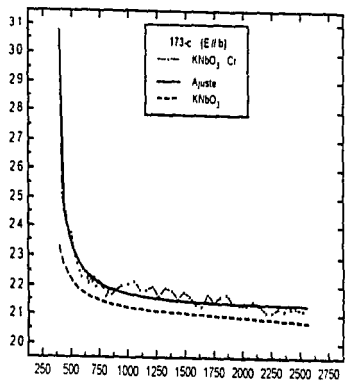
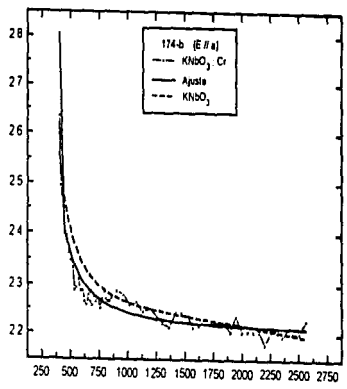
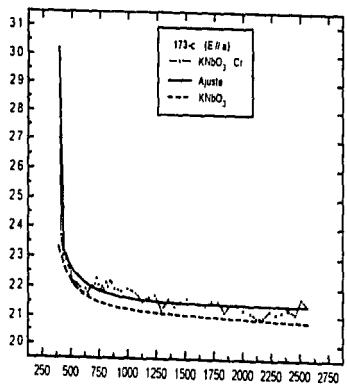
Las dos orientaciones utilizadas en relación a la polarización de la luz.

Dichas gráficas se muestran en la *Figura 3.1*, en donde también se observan las curvas de ajuste que se hicieron para la obtención de los parámetros de los términos de la ecuación de dispersión de Sellmeier, ecuación (18), cuyos valores se dan en la *Tabla 8*. Adicionalmente, como comparación, se grafican para cada dirección correspondiente la misma ecuación de Sellmeier pero utilizando los valores de los parámetros de la *Tabla 6* (niobato de potasio no-impurificado).

Muestra	S_1 (m^{-2})	λ_1 (m)	S_2 (m^{-2})	λ_2 (m)	D (m^{-2})
173-c (E//a) → n_c	1.36×10^{11}	391.7×10^{-9}	1.07×10^{14}	181.3×10^{-9}	2.00×10^{10}
173-c (E//b) → n_c	4.99×10^{11}	391.7×10^{-9}	0.72×10^{14}	219.1×10^{-9}	2.00×10^{10}
174-b (E//c) → n_b	3.09×10^{11}	390.8×10^{-9}	0.65×10^{14}	246.4×10^{-9}	2.84×10^{10}
174-b (E//a) → n_b	0.23×10^{11}	401.8×10^{-9}	1.01×10^{14}	195.6×10^{-9}	2.84×10^{10}

Tabla 8. Parámetros de los tres términos de Sellmeier para $KNbO_3$, Cr

INDICE DE REFRACCION



LONGITUD DE ONDA (nm)

LONGITUD DE ONDA (nm)

Figura 3.1. Valores experimentales y ajustes a la ecuación (18) para los índices de refracción

3.2 CURVAS INTERFEROMETRICAS

Después de armar y montar el interferómetro Mach-Zehnder, de colocar las muestras uno a la vez (para cada orientación) en uno de los "brazos" formados por el láser y de medir el incremento de orden del patrón de interferencia (desplazamiento de las franjas) como función del ángulo de incidencia de la luz láser, se obtuvieron las gráficas de estas funciones que se ilustran en las *Figuras 3.2a y 3.2b*.

Cabe mencionar que la forma en que se registraron los cambios de orden de los patrones de interferencia se realizaron a "ojo", es decir que se marcó previamente una línea en la pantalla para poder observar el número de la franjas desplazadas que atravesaban esa línea. Naturalmente que esto no es recomendable pues sería muy aventurado estimar siquiera el error cometido, por lo que una forma conveniente de contar las franjas podría ser un potenciómetro en la que se registrarían los valores más altos (o más bajos) de las lecturas. Nosotros no lo hicimos así porque no contábamos con buenos colimadores.

Por otra parte, en estas mismas figuras se indican los valores de los índices de refracción que se calcularon después de haber realizado los procesos de ajuste de estas gráficas en base a la ecuación (22) en donde se utilizó una longitud de onda de $\lambda=632.8\text{nm}$.

NUMERO DE FRANJAS

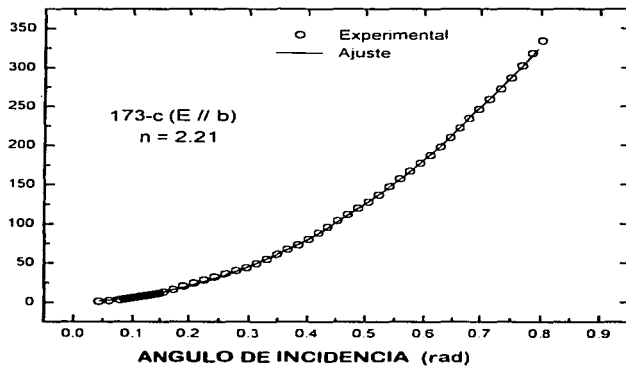
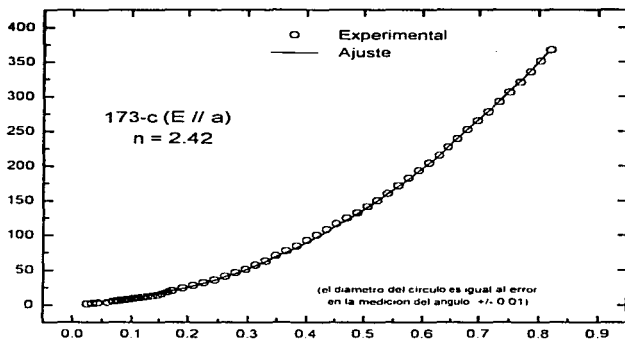


Fig 3.2a. Placa c de KNbO_3Cr y los valores de ajuste para el indice.

NUMERO DE FRANJAS

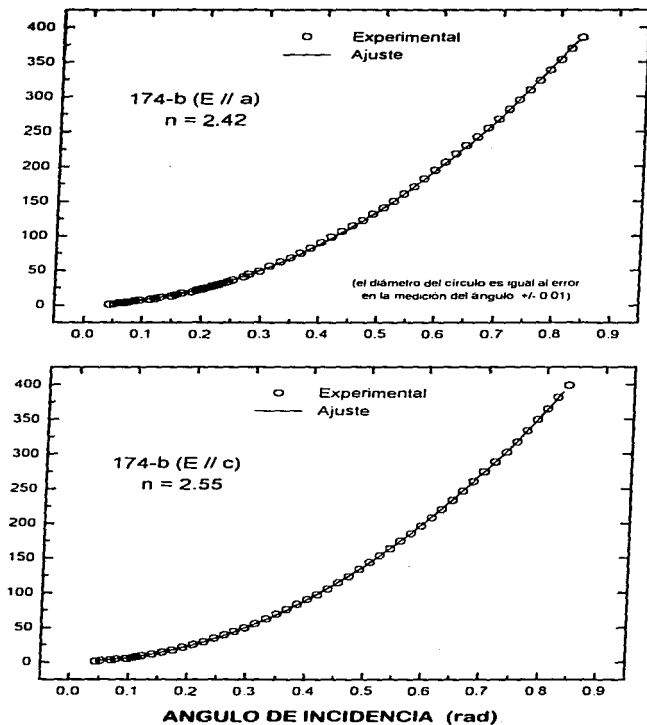


Fig 3.2b, Placa "b" de $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ y los valores de ajuste para el índice

3.3 TRANSMITANCIAS RELATIVAS (CON Y SIN APERTURA)

El esquema utilizado para realizar la técnica del Z-scan fué como el de la *Fig 12.*, en donde los "barridos" se hicieron con diferentes aperturas ($s < 1$) y también sin apertura ($s=1$), para ambas orientaciones ya mencionadas de las dos muestras. Para todos los casos se repitieron 5 mediciones y se realizaron promedios sobre las lecturas registradas por cada distancia de los "barridos". Las gráficas obtenidas de este experimento para cuando había apertura (llamada también apertura cerrada) se muestran en las *Figuras 3.3a* y *3.3b*, mientras que para el caso sin apertura (apertura abierta) se observan en las *Figuras 3.4a* y *3.4b*

En el caso de apertura abierta (sin apertura) se debe de tomar en cuenta un factor muy importante. Se debe de percatar que efectivamente toda la radiación del haz en el barrido incida totalmente sobre el área eficaz del detector, ya que de otra manera los bordes del detector actuarían como si fuera una apertura, que aunque sería una apertura grande forzosamente afectará las mediciones.

Inmediatamente se puede percatar de las *Figuras 3.3a* y *3.3b* que las curvas obtenidas presentan un comportamiento bien definidos; es decir que se nota claramente la forma de los pico-valle, por lo que se conoció de inmediato cuáles eran los signos de los índices de refracción no-lineales de segundo orden que se tiene para cada una de las muestras y para cada una de las orientaciones.

TRANSMITANCIA NORMALIZADA
(± 0.003)

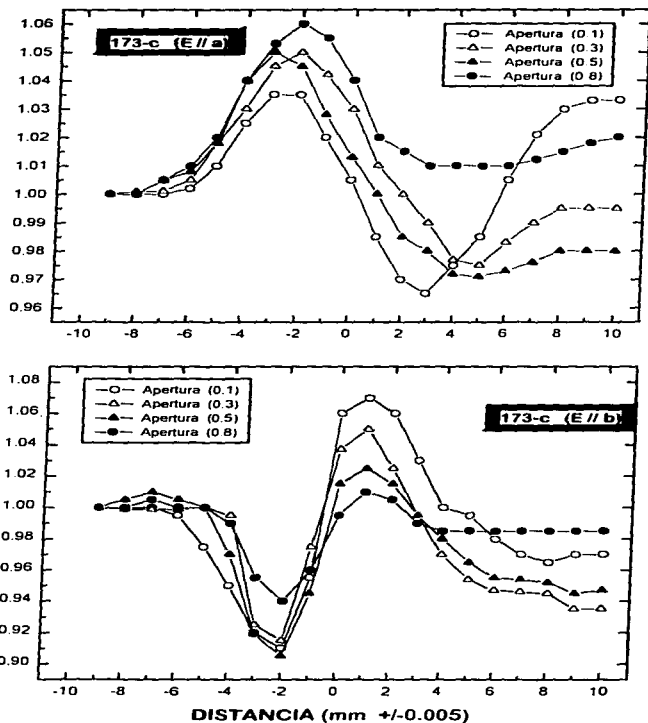


Fig 3.3a, Transmitancia relativa a diferentes aperturas para la placa c de $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$

TRANSMITANCIA NORMALIZADA
(± 0.003)

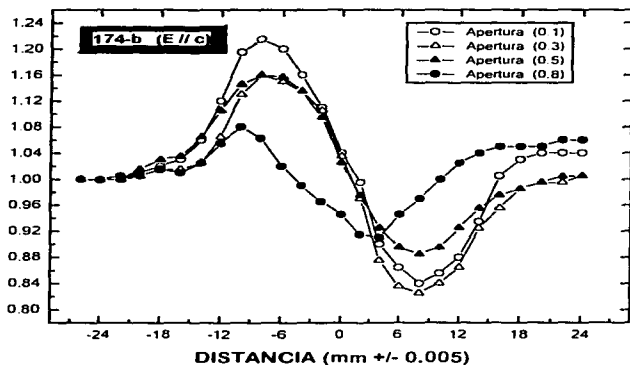
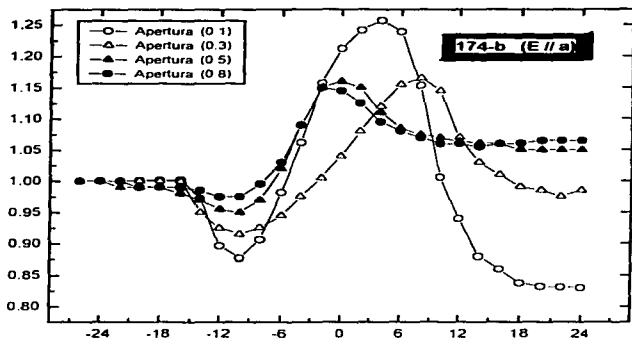


Fig 3.3b. Transmitancia relativa a diferentes aperturas para la placa b de $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$

También se obtuvieron para cada caso y con diferente apertura "S" la variación de transmitancia normalizada " $\Delta T_{p,v}$ " directamente de estas mismas Figuras 3.3a y 3.3b, únicamente midiendo la distancia que hay entre el pico-valle sobre el eje de las transmitancias de estas gráficas, y entonces se calculó el cambio de fase " $\Delta\Phi_o$ " de la luz láser justo en la cintura del haz y sobre el eje de propagación del mismo, mediante la ecuación (35). Aquí cabe señalar que, debido a que la ecuación (35) tiene un comportamiento casi lineal [18] como función de la apertura para una $\Delta\Phi_o$ fija, se optó por encontrar dicho cambio de fase midiendo la pendiente que se tiene al graficar " $\Delta T_{p,v}$ " vs "S", en donde el valor de esta pendiente entonces viene dada por $m=0.406|\Delta\Phi_o|$.

Con lo anterior se pudo determinar, ecuación (28), el cambio del índice de refracción " Δn_o " del material usando el coeficiente de absorción lineal que se había medido por la técnica de espectroscopia de absorción óptica [para la longitud de onda, $\lambda=632.8\text{nm}$]. Posteriormente en las mismas Figuras 3.3a y 3.3b se midió directamente la diferencia de distancia " $\Delta Z_{p,v}$ " que presenta este pico-valle con respecto al punto focal de la lente (sobre el eje de las distancias) para poder calcular la longitud de difracción " z_o " del láser empleado, ecuación (34), y también para encontrar tanto el radio de cintura (waist) del haz [$z_o=k(\omega_o)^2/2$] como la irradiancia " I_o " justo en el plano focal de lente. Esta irradiancia " I_o " se pudo calcular porque se conocía la potencia inicial del láser [$P_i = \pi(\omega_o)^2 I_o/2$], que por cierto no fueron las mismas para todos los casos debido a las fluctuaciones del láser que más adelante se comentan.

Finalmente, como $\Delta n_o = \gamma I_o$, se obtiene el valor de "γ" (que es el índice de refracción no-lineal en el sistema MKS). Sin embargo, como lo más común en la literatura es el empleo del sistema cgs dentro de la óptica no-lineal, dicho índice de refracción no-lineal a segundo orden lo reportaremos en unidades electrostáticas [$n_2(\text{esu}) = c n_o \gamma / 40\pi$].

De esta forma, en la *Tabla 9* se muestran los resultados de los anteriores cálculos sabiendo que la longitud de onda utilizada fué de $\lambda = 632.8\text{nm}$, y que mediante la técnica de espectroscopia se había determinado que $\alpha = 0.112\text{cm}^{-1}$ para la muestra 173-c (cuyo espesor es $d = 0.71\text{mm}$) y que $\alpha = 0.208\text{cm}^{-1}$ para la muestra 174-b (cuyo espesor es $d = 1.01$).

	P_o (mW)	signo < n_2 >	Δn_o	$\Delta n_o [10^{-5}]$	z_o (mm)	n_o (mm)	γ (m^2/W)	n_2 (esu)
173-c (E//a)	29.0	-	0.200	2.85	3.97	0.028	2.46×10^{-12}	1.29×10^{-5}
173-c (E//b)	30.2	+	0.358	5.10	2.06	0.020	2.17×10^{-12}	1.16×10^{-5}
174-b (E//c)	30.3	-	0.852	8.58	4.49	0.030	7.33×10^{-12}	4.21×10^{-5}
174-b (E//a)	30.7	+	0.748	7.54	3.82	0.028	5.89×10^{-12}	3.19×10^{-5}

Tabla 9 Indices de refracción no-lineales a segundo orden para $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$.

Cabe aclarar que los espesores de las muestras en este experimento son diferentes y esto se debió a que durante el manipuleo de los cristales en los otros experimentos anteriores sufrieron daños superficiales. Como se recordará, se hizo mención de que para poder obtener cambios de fase menores que $\lambda/250$ de

distorsiones de frentes de onda era necesario contar con *buenas cualidades ópticas* por parte de las muestras, por lo que fué indispensable realizar un tratamiento de pulimiento. Sin embargo el tiempo empleado antes de adquirir cierta experiencia en este proceso fué considerable, por lo cual aportamos las siguientes recomendaciones:

- a) si el daño superficial es tal que hasta simple vista se nota, entonces con una lija de "agua" se pule manualmente hasta desaparecer los "rayones" de la superficie observando el cristal a "contra-luz", esto provocará que el cristal se opaque tremendamente lo cual no representará gran problema,
- b) después, con la pulidora de cristales y agregando alumina con un poco de agua hasta formar una especie de "nata", se pulen las caras del cristal utilizando para ello un paño que esté lo más usado posible, porque si es nuevo y si no se tiene el debido cuidado provocará nuevas rugosidades. También se deberá empezar con alumina del más grueso (1,08,05 μm) hasta terminar con el más delgado (0,3,0,1,0,01 μm). En el caso de niobato de potasio el tiempo de pulir antes de cambiar de alumina no deberá ser mayor de 15 min, y siempre procurando de conservar la "nata", porque resulta que es la alumina quien realiza el pulimiento fino y no el paño o cualquier otro material que se coloque sobre el pulidor. Por último, si se desea, se puede comprobar dicho pulimiento mediante un microscopio óptico.

Así, cuando se mejoraron las superficies, se midió el grosor de los cristales el cual por supuesto había disminuido pero con el inconveniente de que este grosor no era igual a lo largo del material, ya que la pulidora que se ocupó no

contaba con un soporte especial integrado para colocar el material, por lo que se tuvo que apoyar el cristal con el propio dedo de la mano. Sin embargo, esta diferencia de grosor no era muy considerable y además la variación del grosor era casi uniforme a lo largo de su superficie pues ya casi habían desaparecido las rugosidades. De esta forma, lo más lógico de pensar era que se focalizara el haz en el centro del cristal (para el Z-scan) y posteriormente medir el ancho en ese punto. Para medir estos grosores se utilizó un micrómetro de carátula de reloj cuya exactitud era de $\pm 0.005 \text{ mm} = \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$.

Por otra parte, para determinar los coeficientes de absorción no-lineal se procedió a realizar las mediciones del experimento pero ahora sin apertura (apertura completamente abierta), que se muestran en las *Figuras 3.4a* y *3.4b*.

Primeramente, observando estas gráficas obtenidas, *Figuras 3.4a* y *3.4b*, se puede concluir que en tres de los casos existe un coeficiente de absorción no-lineal negativo, mientras que en el caso restante se tiene un coeficiente de absorción no-lineal positivo. Y que de acuerdo con el modelo de dos fotones (two photon absorption), en los tres primeros casos se presenta una saturación de absorción de dos fotones para una $\lambda=632.8 \text{ nm}$, mientras que en el caso 173-c (*E//b*) no existe tal saturación de fotones para esta misma longitud de onda.

Posteriormente para encontrar los valores de estos coeficientes de absorción no-lineales, en las mismas *Figuras 3.4a* y *3.4b*, se realizó un procedimiento de ajuste a la ecuación (42) con el fin de obtener los valores de " z_0 ", " I_0 " y de " β ", que son la longitud de difracción, la irradiancia en la cintura del haz y el coeficiente de absorción no-lineal respectivamente. En esta ecuación (42) nuevamente ocupamos los coeficientes de absorción lineal ya conocidos, y los resultados que se obtuvieron del ajuste se muestran en la *Tabla 10*.

TRANSMITANCIA NORMALIZADA
(± 0.003)

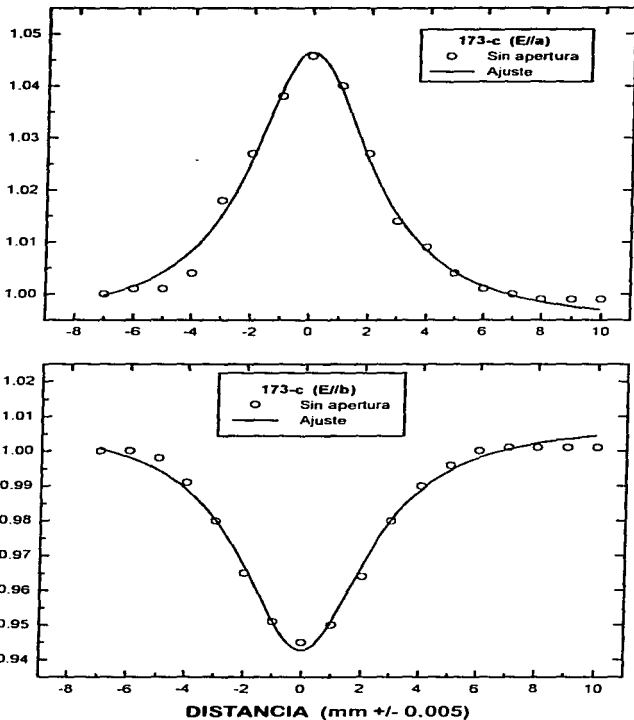


Fig 3.4a. Transmitancia normalizada sin apertura y su ajuste para la placa c de $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$

TRANSMITANCIA NORMALIZADA
(± 0.003)

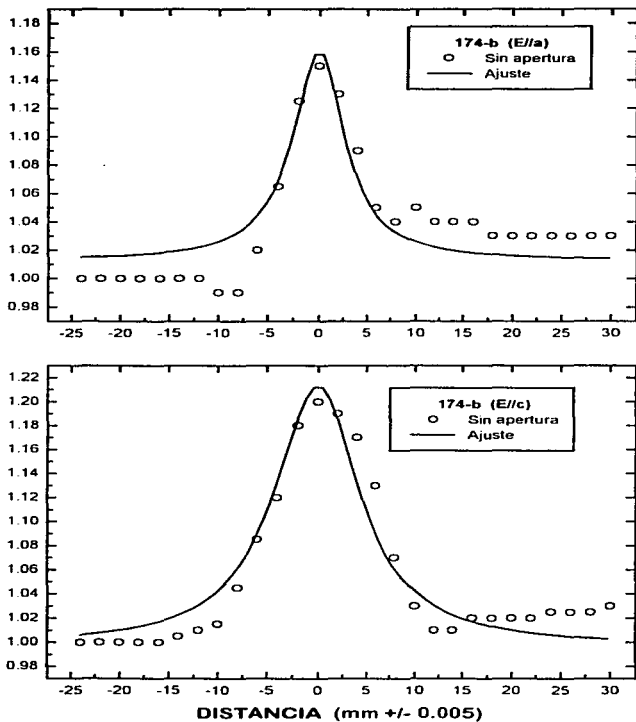


Fig 3.4b. Transmitancia normalizada sin apertura y su ajuste para la placa b de $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$

	$P_o(\text{mW})$	$z_o(\text{mm})$	$w_o(\text{mm})$	$I_o(\text{W}/\text{mm}^2)$	$\beta(\text{mm}/\text{W})$
173-c (E//a)	29.11	2.46	0.022	38.29	-5.49×10^{-3}
173-c (E//b)	30.17	2.60	0.023	36.31	7.27×10^{-3}
174-b (E//c)	32.93	5.18	0.032	20.47	-29.99×10^{-3}
174-b (E//a)	30.61	3.14	0.025	31.18	-13.45×10^{-3}

Tabla 10. Coeficientes de absorción no-lineales para $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$.

Finalmente, se determinaron las susceptibilidades eléctricas a tercer orden tanto la parte real como la parte imaginaria, ecuación (36), en donde los índices de refracción lineales ya se habían obtenido mediante la técnica de espectroscopía [para $\lambda=632.8\text{nm}$]. Estos cálculos, junto con los valores anteriores más importantes, se condensan en la *Tabla 11* empleando unidades en el sistema cgs, pues es común que también las susceptibilidades eléctricas en la literatura se manejen en unidades electrostáticas

	n_o	n_2 [esu]	β [m/W]	$R_e \chi^{(3)}$ [esu]	$I_m \chi^{(3)}$ [esu]
173-c (E//a)	2.19	-1.29×10^{-5}	-5.49×10^{-5}	-4.47×10^{-6}	-5.03×10^{-7}
173-c (E//b)	2.24	1.16×10^{-5}	7.27×10^{-5}	4.13×10^{-6}	6.96×10^{-7}
174-b (E//c)	2.41	-4.21×10^{-5}	-29.99×10^{-5}	-16.14×10^{-6}	-33.26×10^{-7}
174-b (E//a)	2.26	3.19×10^{-5}	-13.45×10^{-5}	11.43×10^{-6}	-13.14×10^{-7}

Tabla 11. Coeficientes no-lineales de refractividad y de absorción y susceptibilidades eléctricas a tercer orden para $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$.

CAPITULO IV

4.1 DISCUSION

De las gráficas del índice de refracción en función de la longitud de onda, *Figura 3.1*, que se obtuvieron mediante el espectrofotómetro de absorción óptica, se observa de inmediato la ausencia de las llamadas bandas de absorción. Esto se traduce a que la presencia de las impurezas de cromo es realmente demasiado baja, porque hay que recordar que durante el proceso de crecimiento del cristal el contenido de cromo fué de 4000 ppm nominal en el previo fundido, lo cual significa que el porcentaje de este dopaje fué de tan solo 0.4%. pero únicamente en el crecimiento porque en el cristal se esperaría tener un dopaje más bajo.

Por otro lado, en la misma *Figura 3.1* se puede observar que las curvas obtenidas para nuestro material están por encima de sus correspondientes para el caso no impurificado. Lo anterior lo atribuimos a que se tuvo una respuesta de interacción diferente a causa de las escasas impurezas de cromo con respecto a la dirección de propagación del haz (vector de onda). Por su parte, la curva de ajuste que se realizó mediante el paquete "Origin" para las dos matrices y para cada dirección, permitió obtener los parámetros de Sellmeier de la *Tabla 8* que comparándolas con las de la *Tabla 6* (caso no-dopado) se observa que λ_1, λ_2 son del mismo orden, S_1 casi tiene dos ordenes de magnitud de diferencia (la fuerza característica del oscilador se modificó), S_2 prácticamente es del mismo orden y finalmente D es idéntica para ambas situaciones, lo cual no es de extrañar ya que para los dos experimentos (el de nosotros y el que se consultó) apenas cubrieron parte del denominado infrarrojo cercano dentro del espectro de radiación.

Cabe aclarar que el error principal que se pudiera cometer en este proceso es cuando se coloca la muestra en el espectrofotómetro, ya que forzosamente la luz de incidencia debe llegar perpendicularmente a las superficies del cristal, por supuesto junto con el error de garantía especificado por el fabricante.

En el método de interferencia, las gráficas de desplazamiento de franjas en función del ángulo de incidencia, *Figuras 3.2-a y 3.2-b*, indican que los índices de refracción obtenidos, nuevamente usando el paquete "Origin" para una longitud de onda de $\lambda=632.8$ nm son, para dos de ellos, considerablemente más grandes comparados con los obtenidos mediante absorción:

	ABSORCION	INTERFEROMETRIA
173-c (E//a)	2.19	2.42
173-c (E//b)	2.24	2.21
174-b (E//c)	2.41	2.55
174-b (E//a)	2.26	2.42

Comparación de los índices de refracción lineales obtenidos por diferentes métodos.

Esto por hipótesis no debería de suceder pues se esperaba que los resultados se aproximáran a los obtenidos mediante espectroscopia, a pesar de que se mencionó que el método interferométrico tiene una incertidumbre muy pequeña y por lo tanto es muy preciso. Sin embargo lo anterior se explica porque en nuestro análisis previo se supuso un cristal isotrópico, y que cuando se tuviera un cristal con un eje óptico (caso uniaxial) únicamente se tendría que considerar la dirección de este eje óptico con respecto a la polarización de la luz para saber cuál de los índices (ordinario o extraordinario) de refracción se tendría. Pero

resulta que nuestro material (KNbO_3) por tener una estructura cristalográfica de tipo ortorrómbico posee dos ejes ópticos principales (caso biaxial) por lo que posee tres índices de refracción principales, y en donde este tercer índice está en función de los otros dos ¹³¹.

Debido a que el interés principal de esta técnica era de hacer una estimación de los índices refractivos y familiarizarse con su montaje, nuestros resultados son únicamente indicativos de los valores a obtener, sin embargo la experiencia adquirida sí será de gran utilidad, en un futuro, para el desarrollo de un análisis más detallado, en donde se contempla incluir a fondo los casos biaxiales

Sólo restaría agregar dos factores adicionales que contribuyeron con el error de nuestro experimento interferométrico. Uno de ellos es la manera en que se registraron las franjas desplazadas, ya que para poder observar a "ojo" los patrones de interferencia sobre la pantalla se tuvo que utilizar una lente divergente colocada justo después del segundo divisor de haz en el recorrido de la luz láser, *Fig 10*, en donde desafortunadamente no se tenía el suficiente espacio entre dicha lente y la pantalla de tal forma que permitiera un tamaño adecuado de la imagen final (de hecho la pared del laboratorio se adaptó como pantalla), por lo que el ancho de las franjas formadas eran muy estrechas y difíciles de contar, sobre todo después de estar observándolas un cierto tiempo. El otro factor, y el más importante que consideramos nosotros, fué la precisión que tenía el portamuestras giratorio que utilizamos, incluso los autores originales del método ¹³¹ garantizan una incertidumbre de menos de 10^{-4} siempre y cuando se tenga una buena resolución para la medición angular.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Estas fueron las razones por las cuales no se tomaron en cuenta estos índices refractivos lineales dentro de la técnica del Z-scan, sino más bien empleamos los obtenidos mediante espectroscopía.

Finalmente, en las gráficas del experimento del Z-scan se puede observar que entre mayor sea el tamaño de la apertura, la curva que se obtiene presenta un comportamiento parecido a el caso en donde no hay apertura ; es decir, ya sea el pico o el valle empieza a disminuir cuando la apertura tenga valores cercanos a la unidad ($S=0.8$) y la curva empieza a tener un forma muy similar a el caso cuando no existe apertura, tal y como intuitivamente se esperaría.

Por otra parte, las curvas con apertura, *Figuras 3.3a y 3.3b*, presentan en general un comportamiento anómalo al final de los "barridos" (z positivo) ; o sea que en dichas curvas, para valores de desplazamiento a la derecha del foco, la transmitancia no tiene un valor constante. Esto se debió a que el material todavía presentaba algunas rugosidades que a simple vista no se notaban. Estas rugosidades no se pudieron eliminar pues no se contaba con alumina de menor tamaño durante el pulimiento, como consecuencia el haz sufría una difracción en las rugosidades que lo detectaba el medidor debido a que la presencia de la apertura impedía que llegara al detector. Lo anterior se puede comprobar porque en los casos sin apertura, *Figuras 3.4a y 3.4b*, las curvas sí se comportan como se predijo pues, aún y cuando el haz sufriera las mismas difracciones, el medidor era capaz de compensar estas variaciones porque precisamente no había apertura y las distorsiones del haz incidían totalmente sobre el medidor de potencia.

Cabe aclarar que, en todos los casos, se tenía el problema de tener grandes inestabilidades en las lecturas leídas, incluso ni siquiera se reproducían los resultados en las mismas condiciones originales. De esta forma, en lugar de tomar el valor medio se optó por registrar el valor más alto de la lectura en un lapso máximo de aproximadamente 4 ó 5 segundos, tratando de no excederse de este tiempo debido a la propia naturaleza que presentan estos materiales (almacenamiento de memoria).

Una segunda precaución que se tomó fué de observar en qué momento el láser tenía una estabilidad de intensidad razonable, la cual resultó ser con ayuda de otros medidores aproximadamente después de 2 horas. Otra precaución adicional fué la de adherir la muestra al desplazador ya que al cambiar la distancia de "barrido" la muestra se movía ó se rotaba ligeramente, y hasta incluso vibraba varios segundos después. Estas y otras precauciones (como la de colocar un diafragma entre el láser y la lente para eliminar los efectos de no-alineación interna del láser) se llevaron a cabo para disminuir lo más que se pudiera los errores estocásticos.

A pesar de todo lo mencionado, se obtuvieron excelentes ordenes de magnitud de los parámetros no-lineales ¹¹⁹⁾, los cuales nos corroboran que el niobato de potasio es un buen material para aplicaciones fotorefractivas pues los índices de refracción no-lineales tienen valores relativamente grandes, sin embargo también posee valores no-lineales de absorción no despreciables, los cuales deben tomarse muy en cuenta para cuando las intensidades de la luz que se utilice en el estudio (o aplicación) de este material sean altas.

4.2 CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis, se obtuvieron los índices de refracción lineales como función de la longitud de onda incidente para el cristal $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ (niobato de potasio dopado con cromo) mediante la técnica de espectroscopia, observándose que la presencia de las impurezas en este material es muy baja y que además modifican ligeramente dichos índices refractivos.

Como una alternativa para calcular los índices de refracción lineales se utilizó una técnica interferométrica usando un interferómetro tipo Mach-Zehnder, teniendo la característica de que puede proporcionar valores muy preciso (para cristales biaxiales es necesario un análisis más detallado) pero con el inconveniente de que solamente es aplicable para longitudes de onda disponibles en fuentes de láser coherentes y Gaussianos.

Se aplicó la técnica denominada "Z-scan" para encontrar los índices de refracción no-lineales y los coeficientes de absorción no-lineales de segundo orden así como las susceptibilidades eléctricas a tercer orden para $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ encontrándose que esta técnica efectivamente es muy sensible para medir parámetros ópticos no-lineales, cuyo montaje es sorprendentemente sencillo y relativamente disponible en cualquier laboratorio convencional.

Finalmente, aún se desconoce la valencia de la impureza de cromo, que por espectroscopia óptica al menos no se detectó presencia de cromo trivalente, por lo cual se pretende posteriormente analizar la valencia de estas impurezas mediante fotoluminiscencia.

REFERENCIAS

- [1] P. Thomas, "Inorganic nonlinear materials", *Physics World*, 35-38 (1990).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley, New York (1986).
- [3] Hecht and Zajac, *Optics*, Addison-Wesley, New York (1986).
- [4] Yariv and Yeh, *Optical Waves in Crystals*, J. Wiley, New York (1984)
- [5] Amnon Yariv, *Quantum Electronics*, J. Wiley, New York (1975)
- [6] Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Rinehart, New York (1976)
- [7] A. Ashkin, G. Boyd, J. Dziedzic, R. Smith, A. Bollmann, J. Levenstein, K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 14 (1966).
- [8] J. Alvarez, "Almacenamiento holográfico de información en materiales fotorefractivos", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España (1995)
- [9] E. Voit, "Photorefractive properties and applications of KNbO_3 crystals", Ph.D. Thesis, ETH Zürich, Suiza (1988).
- [10] D. Roberts, "Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions", *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 2057-2074 (1992).
- [11] B. Zysset, I. Biaggio, P. Günter, "Refractive indices of orthorhombic KNbO_3 , Dispersion and temperature dependence", *J. Opt. Soc. Am. B*, 380-386 (1992)
- [12] I. Biaggio, "Potassium niobate (KNbO_3)" *Handbook of Optical Constants of Solids III*, Editado por E. D. Palik, 1-8 (1997).
- [13] K. Betzler, A. Grone, N. Schmidt, P. Voigt, "Interferometric measurement of refractive indices", *Rev. Sci. Instrum.*, 652-653 (1988).

- [14] U. Schlarb, K. Betzler, "Interferometric measurement of refractive indices of LiNbO_3 ", *Ferroelectrics*, 39-44 (1992).
- [15] D. Mckee, J. Nicholls, I. Ruddock, "Interferometric measurement of refractive index", *Eur. J. Phys.*, 127-134 (1995).
- [16] M. Sheik-Bahae, A. Said, E. Van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements", *Opt. Lett.*, 955-957 (1989).
- [17] P. Banerjee, R. Misra, M. Maghraoui, "Theoretical and experimental studies of propagation of beams through a finite sample of a cubically nonlinear material", *J. Opt. Soc. Am. B*, 1072-1080 (1991).
- [18] M. Sheik-Bahae, A. Said, T. Wei, D. Hagan, E. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.*, 760-769 (1990).
- [19] S. Bian, J. Frejlich, K. Ringhofer, "Photorefractive Saturable Kerr-Type Nonlinearity in photovoltaic crystals" *Phys. Rev. Lett.*, 4035-4038 (1997).