

**“ABSORCIÓN ÓPTICA DEL Nd^{3+} E INFLUENCIA EN
LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LiNbO_3
CODOPADO CON Mg^{2+} ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

FÍS. LILIANA DAYANARA CORONA PACHECO

**Tutor: Dr. José Manuel Hernández Alcántara
Instituto de Física, UNAM**

Miembros del Comité Tutor

Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Instituto de Física, UNAM

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM





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.

Dedicatorias

Esta tesis la dedico muy cariñosamente:

A mi esposo Martín

Te dedico esta tesis con mucho amor, porque en todo momento me has apoyado y eres mi principal impulsor.

A mis papas Beatriz y Joel

A mis abuelitos Concepción y Ricardo

Esta tesis es especialmente para ustedes por su amor, educación y apoyo incondicional.

A mi hermano Joel

Gracias por todo.

A mi tía Marcela

Tía gracias por todo no sabes cuanto te quiero, respeto y admiro.

A mi tía Concepción

Tía te quiero mucho, gracias por apoyarme cuando te he necesitado.

A todos mis tíos, tías, primos y primas

Especialmente a mi tío Ricardo y a todos ustedes por estar siempre al pendiente de mi trayectoria escolar.

A mis suegros y cuñados, Carmen Raúl, Ely y Miguel

Gracias por apoyarnos a Martín y a mí incondicionalmente.

Agradecimientos

Quiero agradecer muy cariñosamente al Dr. José Manuel Hernández, por la dirección de esta tesis, apoyo, respeto y mucha paciencia durante estos años de trabajo.

Al Dr. Héctor Murrieta y la Dra. María Elena Villafuerte por haber formado parte de mi comité tutor durante la maestría.

A Ignacio Camarillo por su amistad y ayuda durante el crecimiento de los cristales.

Al Dr. Enrique Camarillo por haberme aceptado dentro del grupo.

A la Dra. Lis Tamayo por haberme enseñado la técnica z-scan, realizar los experimentos conmigo, apoyo, paciencia y sugerencias.

Al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda que muy amablemente me permitió realizar los experimentos de z-scan en el Laboratorio de Óptica No Lineal, ser parte de mi jurado y por la revisión de la tesis.

A los integrantes del jurado: Dr. Octavio Álvarez Fragoso, Dr. Carlos Torres Torres y Dr. José Álvaro Chávez Carvayar por la disponibilidad de revisar ésta tesis.

A mi gran amigo Luis gracias por toda tu ayuda desde prestarme libros, enseñanzas, consejos, y tu gran amistad.

A mi amigo Marco gracias por todo tu apoyo con libros, ayuda en el Laboratorio de Óptica y por tu amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme formado profesionalmente y ser tan generosa durante mi estancia.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado durante el periodo Agosto 2010-Julio 2012.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estructura cristalina del LiNbO_3	1
1.2. Estudio de los dopantes de Nd^{3+} y Mg^{2+} en monocristales de LiNbO_3	5
2. IONES DE TIERRAS RARAS	7
2.1. Campo cristalino	7
2.1.1. Potencial de campo cristalino octaedral V_{oct}	10
2.2. Probabilidad de absorción óptica	10
2.3. Transiciones permitidas y reglas de selección	12
2.4. Efecto Stark	13
2.4.1. Efecto Stark para el ion Nd^{3+}	15
2.5. Efecto simultáneo de la introducción de Nd^{3+} y Mg^{2+} en LiNbO_3	18
2.5.1. El formalismo de Judd y Ofelt	22
2.6. Ecuación de Sellmeier	23
3. OBTENCIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEAL	25
3.1. Óptica no lineal	25
3.2. Técnica $z - scan$	26
3.3. Teoría	29
3.3.1. Coeficientes de absorción no lineales	31
3.3.2. Refracción no lineal ($\Delta\alpha = 0$)	31
3.4. Óptica no lineal del LiNbO_3	32
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	35
4.1. Crecimiento de cristales	35
4.2. Absorción óptica	36
4.3. $Z - scan$	39

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1. Absorción óptica a baja temperatura de monocristales crecidos en el Instituto de Física	43
5.1.1. Absorción óptica a baja temperatura de monocristales crecidos en Madrid.	50
5.2. Refracción no lineal por $z - scan$	54
6. CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60

Índice de figuras

1.1.	Celda unitaria de la estructura tipo perovskita, fórmula general ABX_3	2
1.2.	Estructura del $LiNbO_3$ que muestra la cadena de sitios coordinados en octaedros con la secuencia Nb, Li, vacancia, Nd, Li, vacancia, etc. Estructura espacial romboédrica C_{6v}	3
1.3.	Bordes de absorción de tres monocristales de $LiNbO_3$ negro congruente, verde con iones dopantes de Mg^{2+} y por último rojo con iones dopantes de Nd^{3+}	4
1.4.	(a) Iones causantes del campo cristalino octaedral agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c. (b) Muestra los ejes trigonales (a), (b) y (c).	5
2.1.	Diagrama de Dieke par tierras raras trivalentes.	16
2.2.	Subniveles de energía de estados excitados del ion Nd^{3+}	17
2.3.	Borde de absorción y bandas de los cristales con concentración fija de Nd^{3+} y diferentes concentraciones de Mg^{2+}	18
2.4.	Grupos de bandas en absorción para el Nd^{3+}	21
3.1.	Arreglo experimental de $z - scan$	27
3.2.	Esquema para obtener una gráfica z-scan.	28
3.3.	Un z-scan típico para la refracción no lineal de tercer orden, refracción no lineal positiva (línea sólida) refracción no lineal negativa (línea punteada).	28
4.1.	(a) <i>Contacto de la semilla con el material fundido.</i> (b) <i>Tiro.</i>	36
4.2.	Esquema general de un espectrofotómetro.	37
4.3.	Fotografía del haz transmitido tomada con una cámara CCD para una monocristal de 1 % Mg^{2+} con su respectiva plantilla.	40
5.1.	Diferentes transiciones ópticas a baja temperatura.	46
5.2.	Espectros de absorción a baja temperatura de $LiNbO_3$ con 1 % Mg^{2+} , 6 % Mg^{2+} y 8 % Mg^{2+} , respectivamente crecidos en Madrid.	50
5.3.	Transiciones ópticas a baja temperatura de monocristales crecidos en Madrid.	53

- 5.4. Refracción y absorción no lineal de LiNbO_3 con 1 % Mg^{2+} de concentración para una energía de $1.6 \mu\text{J}$ 54
- 5.5. Ajuste de la recta de energías para el monocristal con 1 % Mg^{2+} de concentración. 55

Índice de Tablas

2.1. Energías del borde de absorción de monocristales de LiNbO_3 doblemente dopados.	19
5.1. Cálculo experimental de los niveles de energía calculados en (cm^{-1}) para el ion Nd^{3+} en LiNbO_3 con diferentes concentraciones de Mg^{2+}	47
5.1. <i>Continuación</i>	48

El LiNbO_3 es un cristal dieléctrico hecho por el hombre que no existe en la naturaleza, y tiene aplicaciones importantes tales como: filtros acústicos, moduladores de fase óptica, dispositivos ópticos integrados, almacenamiento óptico, entre otros usos. Pero esta utilidad está limitada por el daño óptico que puede afectar la emisión luminiscente en la fabricación de dispositivos láser, este daño se puede controlar introduciendo defectos de carga que cambian la respuesta dieléctrica del sistema, la introducción de dopantes y su distribución hace que este efecto se vea aumentado o disminuido, ya que el cambio en la birrefringencia inducida por radiación láser da origen a una inestabilidad en sus propiedades ópticas lo que impide su uso en ciertas aplicaciones como material electro-óptico.

1.1. Estructura cristalina del LiNbO_3

El LiNbO_3 tiene una estructura cristalina del tipo perovskita figura 1.1 que representa una familia de compuestos de fórmula general ABX_3 , en los cuales el catión A es generalmente un elemento de las capas *s*, *d* o *f* mientras que en la mayoría de los casos el catión B es un metal de transición y X representa a un oxígeno o halógeno. En dicha estructura el catión A posee una coordinación a 12 átomos mientras que al catión B y al anión X les corresponde una coordinación de 6 átomos.

En general A es el mayor de los dos cationes, mientras que el catión B junto con el anión X forman una estructura de empaquetamiento compacto. El catión B que es el más pequeño se aloja en agujeros octaédricos formados exclusivamente por los aniones. Existe un agujero octaédrico por cada átomo del empaquetamiento compacto. Tres o cuatro de los agujeros octaédricos de una capa construida por unidades AX_3 son necesariamente adyacentes a A, quedando una sola posición para el átomo B [1].

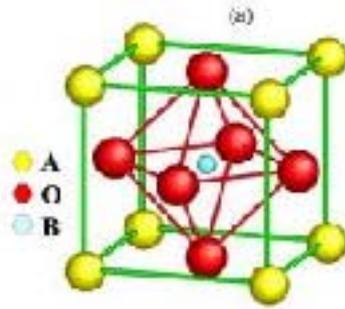


Figura 1.1: Celda unitaria de la estructura tipo perovskita, fórmula general ABX_3 .

Sin embargo, el LiNbO_3 tiene diferencias con la estructura tipo perovskita, debido a que los radios iónicos del Li^+ y el Nb^{5+} son similares, dichos radios iónicos corresponden a 0.59\AA y 0.64\AA respectivamente [2]. Dada la similitud de la estructura del LiNbO_3 y la estructura perovskita nos referimos a esta última ya que es más fácil de comprender en términos generales, pero teniendo en cuenta que el LiNbO_3 no es estrictamente una perovskita.

La gran variedad de fórmulas que existen están vinculadas a las distorsiones estructurales que son necesarias para el material que se desea sintetizar; aunque además, el tipo de sustitución en los sitios A o B y factores tales como la temperatura, la presión, la composición química y la estequiometría también desempeñan un papel clave.

Las aplicaciones que presentan los materiales con estructura tipo perovskita son muy diversas, lo que permite tener una gran variedad de dispositivos como dieléctricos, ferroeléctricos, relajantes ferroeléctricos, piezoeléctricos, semiconductores, superconductores, conductores de iones, conductores metálicos. También se utilizan en celdas de combustible, en detectores de infrarrojo, etc.

La estructura de LiNbO_3 en la fase ferroeléctrica, indica la presencia de planos que contienen triángulos de iones O^{2-} . Los cationes situados entre estos planos, Nb^{5+} cerca del centro de un octaedro y el Li^+ más alejado del centro. Debido a la similitud de los ambientes del Li^+ y el Nb^{5+} y a que el enlace $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$ es más fuerte que $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$; el LiNbO_3 tiene una tendencia a la no estequiometría [3].

En la figura 1.2, se muestran arreglos octaedrales entrelazados de iones de oxígeno, mismos que se repiten a lo largo de la estructura del cristal. Cada uno de estos arreglos está definido por el ion (o vacante) que ocupa el centro del octaedro, en el orden: Litio, vacante (octaedro vacío), niobio, litio, vacante, niobio, litio, etc., cada uno separado por planos de iones de oxígeno.

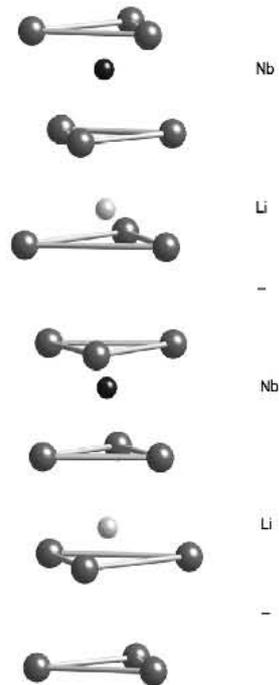


Figura 1.2: Estructura del LiNbO_3 que muestra la cadena de sitios coordinados en octaedros con la secuencia Nb, Li, vacancia, Nb, Li, vacancia, etc. Estructura espacial romboédrica C_{6v} .

Al analizar los diferentes óxidos ferroeléctricos, se considera que están formados por octaedros regulares distorsionados BO_6 de aproximadamente 4\AA de lado, alineados cristalográficamente a lo largo del eje de simetría principal, se sabe que el comportamiento dieléctrico de estos materiales está determinado fundamentalmente por este octaedro [4].

Ya que la celda unitaria romboédrica en el LiNbO_3 está hecha de dos celdas unitarias perovskitas agrupadas a lo largo del eje de triple simetría y rotadas 180° , una con respecto a la otra, entonces se puede considerar que el cristal posee simetría C_{6v} en lugar de simetría C_{3v} [4].

Los defectos intrínsecos o estructurales son aquellos relacionados a la red cristalina anfitrión. Particularmente importantes, son los defectos no estequiométricos que acomodan las desviaciones de estequiometría nominal a la congruente y en una menor extensión en los cristales cerca de la estequiometría. Esto se muestra en la figura 1.3 [5], donde el borde de absorción de un cristal congruente de LiNbO_3 (con defectos estructurales) al agregar impurezas de Mg^{2+} (defectos no estequiométricos) muestra un desplazamiento de pocos nanómetros hacia longitudes de onda más cortas con respecto al cristal de LiNbO_3 congruente, tendiendo el borde de absorción hacia el correspondiente cristal nominalmente estequiométrico.

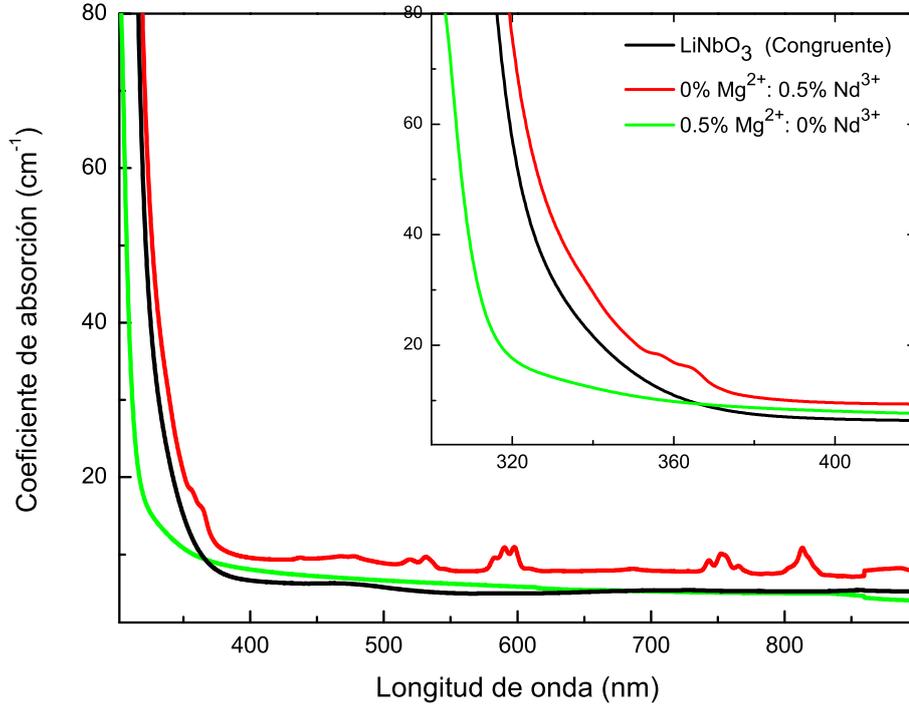


Figura 1.3: Bordos de absorción de tres monocristales de LiNbO_3 negro congruente, verde con iones dopantes de Mg^{2+} y por último rojo con iones dopantes de Nd^{3+} .

Dos modelos básicos han sido propuestos e investigados [6], en ambos modelos es generalmente aceptado que la deficiencia de Li^+ es compensada por un cierto número de iones Nb^{5+} localizados en sitios de Li^+ , los llamados antisitios Nb_{Li} .

En el primer modelo, la compensación de carga es a costa de vacancias de Nb (V_{Nb}). Por lo tanto los defectos de estequiometría son: Nb_{Li} (4.6 %) y V_{Nb} (3.7 %). En el segundo modelo, la compensación de carga es por vacancias de Li, V_{Li} , y los defectos de no estequiometría son ahora: Nb_{Li} (3.7 %) y V_{Li} (0.9 %).

Hay evidencia de dos sitios de Li^+ diferentes, ellos probablemente corresponden a iones en sitios regulares de Li^+ y por otro lado a iones de Li^+ en octaedros Nb^{5+} figura 1.3, que ocasiona un aumento de un re-ordenamiento local de secuencias de catión a lo largo de una dirección particular llamada eje óptico o (eje c), un cristal uniaxial como lo es el LiNbO_3 , se caracteriza por esta dirección particular [6].

Si se tiene luz polarizada perpendicular al plano que contiene al vector de propagación \vec{k} y al eje óptico se dice esta tiene polarización ordinaria. Tal luz experimenta un índice de refracción n_0 llamado índice de refracción ordinario. Si se tiene luz polarizada en el plano que

contiene al vector de propagación y al eje óptico se dice que tiene polarización extraordinaria y experimenta un índice de refracción $n_e(\theta)$, que depende del ángulo entre el eje óptico y \vec{k} .

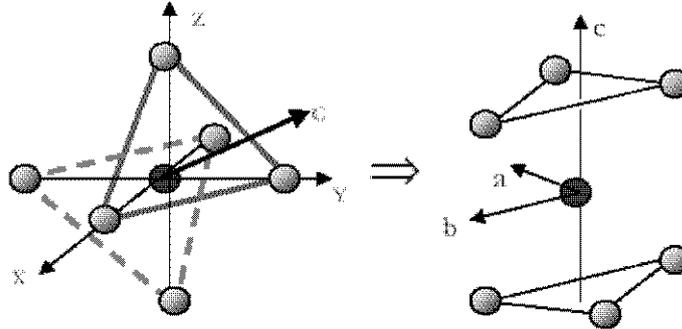


Figura 1.4: (a) Iones causantes del campo cristalino octaédrico agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c . (b) Muestra los ejes trigonales (a), (b) y (c).

1.2. Estudio de los dopantes de Nd^{3+} y Mg^{2+} en monocristales de LiNbO_3

Cuando se crece un cristal de niobato de litio, usualmente presenta una gran deficiencia de Li^+ en la composición congruente y, por lo tanto, contiene una gran cantidad de defectos intrínsecos, tales como vacancias de litio Li^+ y antisitios de litio V_{Li} , producidos para conservar la neutralidad de carga.

Como consecuencia, el cristal de LiNbO_3 [7] es un anfitrión para la incorporación de dopantes tal como una tierra rara. Las tierras raras son las responsables de las propiedades que presentan los materiales y en la mayoría de los casos se incorporan como dopantes constituyendo un pequeño porcentaje de la composición global del material.

Los láseres constituyen un grupo importante de los nuevos materiales en los que las tierras raras desempeñan un papel fundamental. La versatilidad y aplicabilidad de las tierras raras como láseres derivan de sus propiedades espectrales. El gran número de niveles de energía asociados a las diferentes configuraciones electrónicas $4f^n$ de los iones trivalentes de las tierras raras, las hace susceptibles a ser utilizadas en el bombeo óptico, así como las líneas estrechas de emisión $f \rightarrow f$ son los factores más importantes que favorecen su aplicación en sistemas láser. Pueden funcionar en un régimen continuo y pulsado y emiten en un amplio marco de longitudes de onda en el infrarrojo, visible y ultravioleta, siendo el Nd^{3+} el ion ópticamente activo más importante en este campo [8].

También se sabe que los dopantes pueden cambiar significativamente las propiedades físicas del LiNbO_3 . Uno de los problemas que se estudia actualmente es el efecto de la competencia que existe en la ocupación de sitios posibles de dopantes dentro de la estructura cristalina. Este efecto está relacionado con la respuesta óptica lineal y no lineal del LiNbO_3 .

La importancia del magnesio Mg^{2+} como dopante en el LiNbO_3 deriva de su aplicación óptica en el LiNbO_3 y que presenta una reducción del daño óptico en crecimientos simples a partir de un fundido de solución congruente. Muchas propiedades físicas muestran cambios considerables cuando el contenido de Mg^{2+} está por arriba del valor umbral. Los iones de Mg^{2+} influyen indirectamente en el comportamiento del umbral por su modo de incorporación, el cual está correlacionado con los defectos estructurales intrínsecos dominantes en el LiNbO_3 .

En los monocristales de LiNbO_3 dopados con neodimio Nd^{3+} y magnesio Mg^{2+} se estudiará la posible distribución de estos dopantes en el LiNbO_3 , el ion ópticamente activo, Nd^{3+} compite con el ion ópticamente inerte Mg^{2+} en la ocupación de sitios de litio y niobio, haciendo una caracterización óptica como función de la cantidad de magnesio que se introduce en la estructura cristalina, en las regiones ultra violeta, visible e infrarroja. También se estudiará la respuesta no lineal de nuestro material debido a este doble dopamiento.

IONES DE TIERRAS RARAS

Cuando se introducen iones dopantes a un sistema cristalino –por ejemplo un ion central A colocado en un sitio de la red, rodeado por seis iones ligados de la red, separados por una distancia a –, estos iones constituyen una pseudo-molécula AB_6 que llamamos centro, este es un arreglo común para los iones ópticos en sólidos también es llamado arreglo octaédrico. Estos centros son importantes ya que explican el desdoblamiento de los términos en las transiciones ópticas.

2.1. Campo cristalino

La noción básica de un campo ligante fue desarrollado por primera vez por Bethe en 1929. Bethe llevó a cabo el estudio del efecto de iones circundantes en la distribución electrónica de iones dentro de una celda del tipo NaCl. Se supone que los iones son esferas indeformables y las interacciones que tienen lugar entre ellos se deben únicamente a los potenciales electrónicos provocados por sus cargas. Las cargas son tomadas y localizadas en el centro de los iones, que es coincidente con sus núcleos. Como ejemplo, en NaCl el ion de sodio es rodeado por seis puntos de carga negativa localizadas en los vértices de un octaedro regular, cada una de estas seis cargas negativas crean un potencial electrónico [9]

$$V(i; x, y, z) = \frac{e}{r(i; x, y, z)}. \tag{2.1}$$

En el punto (x, y, z) donde el potencial $V(i)$ se debe al i -ésimo ion de los seis iones, y $r(i; x, y, z)$ es la distancia del i -ésimo ion en el punto (x, y, z) . El origen, en coordenadas cartesianas, se localiza en el ion de sodio. En resumen el problema se resuelve con los poten-

ciales individuales de los iones circundantes para dar un potencial total en cualquier punto cerca del ion central, y después sienten el efecto

$$V(x, y, z) = \sum V(i; x, y, z). \quad (2.2)$$

Que las condiciones fueran hechas en un potencial desarrollado cerca de iones vecinos los cuales toman parte de una celda y que cada una de estas celdas pueda ocurrir en un cristal, dio lugar a la teoría de campo cristalino. El término teoría de campo ligante fué empleado para cubrir todos los aspectos de como es influenciado un ion o átomo por sus vecinos cercanos. La teoría de campo ligante, entonces contiene la teoría de campo cristalino como un caso especial.

El potencial, en cualquier punto en el espacio que surge de la suma de cargas en el octaedro de los potenciales de las cargas individuales, puede ser calculado de la siguiente manera

$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 V_{(i;x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 \frac{ez_i}{r_{i,j}}, \quad (2.3)$$

donde $r_{i,j}$ denota la distancia de la i -ésima carga en el punto (x, y, z) .

Suponemos que la energía E_0 de un sistema es correspondiente al Hamiltoniano H_0 , es n -veces degenerado, con eigenfunciones Ψ_i entonces

$$H_0\Psi_i = E_0\Psi_i, \quad (2.4)$$

con $i \rightarrow 1, 2, \dots, n$.

Si el Hamiltoniano es cambiado un poco, las eigenfunciones Ψ_i ya no son en general funciones del nuevo Hamiltoniano $(H_0 + H')$ y E_0 no es un eigenvalor. Los eigenvalores de $(H_0 + H')$ son, por decir, $E'_j(j \rightarrow 1, 2, \dots, n)$ y las correspondientes eigenfunciones son Ψ'_j

$$(H_0 + H')\Psi'_j = E'_j\Psi'_j. \quad (2.5)$$

Las funciones de onda Ψ'_j pueden ser expresadas como combinaciones lineales de las funciones de onda Ψ_i . En otras palabras, es posible reorganizar las eigenfunciones originales para ser eigenfunciones de $(H_0 + H')$

$$\Psi'_j = c_{1j}\Psi_1 + c_{2j}\Psi_2 + \dots + c_{nj}\Psi_n = \sum_{i=1}^n c_{ij}\Psi_i, \quad (2.6)$$

con

$$\sum_{i=1}^n c_{ij}^* c_{ij}, \quad (2.7)$$

para normalización.

Para obtener los eigenvalores y eigenfunciones del sistema perturbado es necesario resolver el determinante secular para valores de E' . Este determinante secular se obtiene diferenciando la función de onda Ψ'_j para minimizar la energía. El determinante es

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \dots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \dots & H'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \dots & H'_{nn} - E' \end{vmatrix} = 0,$$

donde

$$H'_{ij} = \int \Psi_{ij}^* H' \Psi_j d\tau. \quad (2.8)$$

El determinante es resuelto para derivar los eigenvalores. Sustituyendo estos eigenvalores en la ecuación secular tenemos

$$\begin{aligned} c_{11}\Psi_1 + c_{12}\Psi_2 + \dots + c_{1n}\Psi_n &= 0 \\ c_{21}\Psi_1 + c_{22}\Psi_2 + \dots + c_{2n}\Psi_n &= 0 \\ \vdots & \\ c_{n1}\Psi_1 + c_{n2}\Psi_2 + \dots + c_{nn}\Psi_n &= 0 \end{aligned}$$

Para obtener los coeficientes c_{ij} y, por lo tanto, las eigenfunciones Ψ'_j hay que considerar en el determinante secular, la energía cero como la energía E_0 del sistema sin perturbar.

En el caso particular en el que se tiene el Hamiltoniano H_0 para el átomo de hidrógeno, y $H' = V_{x,y,z}$, los elementos de matriz $H_{ml,m'l}$ son

$$H_{ml,m'l} = e \int (m_l)^* V_{(x,y,z)} (m'_l) d\tau. \quad (2.9)$$

2.1.1. Potencial de campo cristalino octaedral V_{oct}

Con el fin de evaluar los elementos de matriz de la ecuación 2.9, es necesario tener V_{oct} de tal forma que facilite las integraciones involucradas. Es válido un desarrollo del inverso de la distancia r_{ij} entre dos puntos cualquiera i y j en el espacio. La expansión en términos de armónicos esféricos centrado sobre el origen del sistema de coordenadas en

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \cdot Y_{nj}^m Y_{ni}^{m*}, \quad (2.10)$$

donde $r_{<}$ es la menor de las distancias desde el origen hasta los puntos i y j . Tenemos que Y_{nj}^m y Y_{ni}^{m*} son los armónicos esféricos en los cuales están implicados los ángulos θ_i , Φ_i , θ_j y Φ_j , respectivamente donde θ y Φ especifican los ángulos de los puntos i y j .

El principal interés del modelo de campo cristalino, es conocer el potencial de las cargas dentro del octaedro. La distancia del punto j , desde el origen al ion central, $r_{<}$ puede ser escrita simplemente como $r_{<} \cdot r_{>}$ que es la distancia a , entonces la ecuación 2.10 puede ser escrita como

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r^n}{a^{n+1}} \cdot Y_{nj}^m Y_{ni}^{m*}. \quad (2.11)$$

Ya que las seis cargas están localizadas en el eje de coordenadas los ángulos son θ_j y Φ_j $0, \pi/2$ o π . Las funciones Y_{ni}^{m*} se reducen a números simples. La suma de $1/r_{ij}$ sobre las seis cargas simplifican considerablemente la expresión para $V_{(x,y,z)}$ y muchos términos se cancelan. La contribución de los términos con n impar no son necesarios, ya que Θ_n^m es una función impar, es decir

$$\int_0^\pi \Theta_l^{m_l} \Theta_{n_l}^m \Theta_l^{m_l'} \text{sen}\theta d\theta = 0. \quad (2.12)$$

siendo integrales de una función impar. Ya que los elementos de matriz de la ecuación 2.9 incluyen estas integrales ($l=2$), estas desaparecen para n impar.

2.2. Probabilidad de absorción óptica

La probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica de un estado i a un estado f es proporcional a

$$|\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2, \quad (2.13)$$

en donde los elementos de matriz ψ_i y ψ_f denotan las eigenfunciones del estado fundamental y del estado excitado respectivamente, H es la interacción Hamiltoniana entre la luz entrante y el sistema (es decir, los electrones de valencia del centro) [11]. En general se asume que H es una función senoidal en el tiempo con una frecuencia ω igual a la de la onda incidente, entonces

$$H = H^0 \text{sen}(\omega t). \quad (2.14)$$

Si la transición es de naturaleza dipolo eléctrico, la interacción Hamiltoniana puede ser escrita como $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, con \mathbf{p} el momento dipolar eléctrico y \mathbf{E} el campo eléctrico. El momento dipolar eléctrico está dado por $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$, donde \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón de valencia y la suma es sobre todos los electrones de valencia. Normalmente, es considerado en la transición óptica sólo un electrón que cambia de estado, de modo que $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$ y $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$.

Si se asume que la longitud de una onda electromagnética es mucho más grande que las dimensiones atómicas (esto es verdad en el rango óptico), ya que el campo eléctrico no varía con el volumen atómico y que $\mathbf{E} \cong \mathbf{E}(0, t) = \mathbf{E}_0 \text{sen} \omega t$, se puede escribir

$$H_{if}^0 = \mathbf{E}_0 \cdot \mu_{if}, \quad (2.15)$$

donde \mathbf{E}_0 es el valor del campo eléctrico en el núcleo y

$$\mu_{if} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i dV, \quad (2.16)$$

son los llamados elementos de matriz del momento dipolar eléctrico. Si θ es el ángulo entre \mathbf{E}_0 y μ_{if} y los elementos de matriz cuadrada son

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\mu_{if}|^2 \cos^2 \theta, \quad (2.17)$$

donde $|\mu_{if}| = \mu_{if}^* \cdot \mu_{if}$ y μ_{if} es un vector complejo, entonces se tiene que la probabilidad de absorción es

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\varepsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega), \quad (2.18)$$

donde $I = \frac{1}{2} n \varepsilon_0 c_0 E_0^2$ es la intensidad de la radiación incidente, c_0 es la velocidad de la luz en el vacío, n es el índice de refracción del medio absorbente y ε_0 es la permitividad en el vacío.

Entonces la probabilidad de absorción óptica entre dos niveles de energía definidos como i y f es igual a la probabilidad de absorción estimulada entre los niveles f e i , por tanto

$$P_{if} = P_{fi} = P. \quad (2.19)$$

2.3. Transiciones permitidas y reglas de selección

De acuerdo con las ecuaciones 2.18 y 2.19, la probabilidad de una transición particular depende de los elementos μ_{ij} de la matriz de dipolo eléctrico dados por la ecuación 2.16. Estas transiciones, las cuales son inducidas por las interacciones del momento dipolar eléctrico con el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Por tanto, las *transiciones dipolares eléctricas* son permitidas cuando $\mu \neq 0$.

Se tiene $\mu \neq 0$ en los siguientes casos, si en la ecuación 2.16 el operador \mathbf{r} tiene paridad impar, $\mathbf{r} = -(-\mathbf{r})$. Porque de estos, los elementos μ de la matriz o $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ es cero siempre que las funciones de onda ψ_i y ψ_f tengan la misma paridad. De hecho, la integral de la ecuación (2.16) puede ser escrita como la suma de dos contribuciones a puntos \mathbf{r} y $-\mathbf{r}$. Para funciones de onda con la misma paridad, estas contribuciones son iguales pero opuestas, entonces $\mu = 0$. Consecuentemente las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando los estados inicial y final tienen paridad opuesta pero estas son prohibidas para estados con paridad igual. La paridad de un estado está dado por $(-1)^l$, con l el número cuántico orbital, ésta es la *Regla de selección de Laporte*, aunque en algunos sistemas cristalinos los centros ópticos no obedecen rigurosamente esta ley.

Por ejemplo, la regla de selección de Laporte, prohíbe las transiciones tipo f del neodimio, ya que su momento angular es $\Delta l = \pm 3$, es decir, la probabilidad de transición dipolar eléctrica entre estados $n l m$ y $n' l' m'$ esta dada por

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* x \Psi_{nlm} dv. \quad (2.20)$$

se prueba que la probabilidad de transición es $\neq 0$ si $\Delta l \neq 0$

donde

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{número cuántico principal})$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (\text{momento angular})$$

$$m = -l, \dots, +l \quad (\text{número cuántico magnético})$$

De tal modo que para el neodimio la probabilidad de transición es cero, por lo tanto es prohibida por Laporte. Sin embargo en algunas circunstancias puede haber transiciones que violan la regla de selección, entonces esta regla no prohíbe absolutamente transiciones que la violan, sólo que las hace improbables [10].

Por lo tanto, pueden ocurrir transiciones intraconfiguracionales, es decir, entre términos de multiplete de la misma configuración, pero transiciones a configuraciones de tipo $4f^{n+1}5d^1$, no son muy frecuentes y ocurren solamente en algunos iones divalentes. Estas últimas son muy influenciadas por la red y se les llama bandas por su ancho medio de energía. Las transiciones I, en general son líneas y la posición en energía cuando está el ion en un cristal varía poco de una red a otra, lo que si puede cambiar es la intensidad de las líneas, ya que la red cristalina puede mezclar estados en presencia de luz.

Siempre que una transición es prohibida por un proceso dipolar eléctrico, es posible observar bandas de emisión o absorción inducidas por una transición dipolar magnética. La interacción Hamiltoniana ahora se puede escribir como $\mathbf{H}=\mathbf{u}_m\cdot\mathbf{B}$, donde \mathbf{u}_m es el momento dipolar magnético y \mathbf{B} es el campo magnético de la radiación. Las transiciones dipolares magnéticas son mucho más débiles que las transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, cuando una transición radiativa es prohibida por un proceso dipolar eléctrico esta transición puede ocurrir debido a un proceso dipolar magnético. De hecho, el momento dipolar eléctrico es una función par y así las transiciones dipolares magnéticas son permitidas entre estados con la misma paridad.

2.4. Efecto Stark

El efecto Stark es el desdoblamiento de las líneas espectrales en dos o más líneas al aplicarse un campo eléctrico externo, este efecto aparece cuando las órbitas de los electrones de un ion son modificados por el campo eléctrico producido por el entorno del ion, por lo tanto este efecto está relacionado con el campo cristalino de la sección 2.1.

Si se coloca un átomo en un campo eléctrico exterior sus niveles de energía cambian por lo tanto, se tiene un sistema de electrones situados en un campo con simetría axial (el campo del núcleo más el campo exterior). Debido a ello el campo cinético total del átomo, rigurosamente hablando, deja de conservarse; sólo se conserva la proyección M_J del momento cinético total J sobre la dirección de este campo. Los estados con diferentes valores M_J tienen energías diferentes, es decir, el campo eléctrico rompe la degeneración asociada con las direcciones posibles del momento cinético, pero esta ruptura de la degeneración no es completa, los estados que difieren tan sólo en el signo de M_J siguen siendo degenerados entre sí.

Un átomo en un campo eléctrico exterior homogéneo es simétrico respecto a la reflexión en cualquier plano que pasa por el eje de simetría (eje que pasa por el núcleo y tiene la dirección del campo) por esto los estados que se obtienen mediante estas reflexiones deben tener la misma energía. Pero en la reflexión en un plano que pasa por cierto eje el momento cinético respecto del mismo cambia de signo (el sentido positivo de rotación en torno del eje de simetría se transforma en negativo).

Si se tiene un campo eléctrico lo suficientemente débil como para que la energía adicional que determina sea pequeña, respecto de las distancias entre los niveles de energía de los átomos vecinos, en particular respecto de los intervalos de estructura fina. Para calcular el desplazamiento de los niveles de estructura en el campo eléctrico se utiliza la teoría de perturbaciones, siendo el operador de perturbación la energía del sistema de electrones en el campo homogéneo E

$$V = -d \cdot E = -E \cdot d_z, \quad (2.21)$$

donde d es el momento dipolar del sistema.

En la aproximación de orden cero, los niveles de energía son degenerados (respecto a las direcciones del momento cinético total), mientras que al aplicar la teoría de perturbaciones se procede como si tratara de niveles no degenerados ya que en la matriz la magnitud d_z como la componente z de cualquier otro vector es diferente de cero únicamente si los elementos corresponden a transiciones sin cambio en el valor M_J , por lo tanto los estados que difieren en el valor M_J se comportan con independencia entre sí al aplicar la teoría de perturbaciones [12].

El estudio de los espectros de absorción de cristales de LiNbO_3 dopados con iones tierras raras (Nd, Ho, Er, Tm, etc) han sido estudiados ampliamente. La absorción de las tierras raras está localizada en la región de transparencia de los cristales de LiNbO_3 , de 350-1800 nm. A 77 K y 4.2 K el espectro consiste en líneas parcial y completamente polarizadas. Cuando la temperatura decrece causa enfriamiento en una serie de líneas correspondientes a la transición de altos subniveles de multipletes en el estado base, a veces las intensidades de otras líneas son redistribuidas. Las posiciones espectrales de la mayoría de las líneas siguen prácticamente sin alterarse a temperaturas de 77 K y 4.2 K.

El número de líneas de absorción observadas a 4.2 K para algunas transiciones es más grande que la predicha por la teoría. Es sabido que los iones de TR^3 pueden reemplazar sitios de Li^+ , que tienen alrededores octaedrales de oxígeno en la celda de LiNbO_3 . Más aún, la estructura del LiNbO_3 contiene vacantes octaedrales.

2.4.1. Efecto Stark para el ion Nd^{3+}

El espectro óptico de absorción del Nd^{3+} en cristales consiste en muchos grupos de líneas correspondientes a transiciones entre componentes Stark de estados $2^{2S+1}L_J$ dentro de la configuración electrónica $4f^3$ del ion. Se llaman componentes Stark porque el campo cristalino y efecto Stark desdoblan estos términos (grupos de líneas) según la regla $1/2(2J+1) \simeq (J+1/2)$ para un campo cúbico, como ejemplo el término ${}^4F_{3/2}$ que corresponde al estado base del ion Nd^{3+} , es un multiplete que se desdobra en dos subniveles por el efecto del campo cristalino cúbico.

En principio, tres sitios octaedrales (Li^+ , Nb^{5+} y sitios estructurales libres) son candidatos a ser ocupados por el ion Nd^{3+} en LiNbO_3 . El desdoblamiento Stark debería contribuir al número de líneas observadas en el espectro óptico de absorción del Nd^{3+} , en el LiNbO_3 .

Las tierras raras son iones usados comúnmente para aplicaciones en láseres y amplificadores también son llamadas iones lantánidos. Estos átomos son usualmente incorporados en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En iones trivalentes, algunos electrones $5d$, $6s$ y $4f$ pueden ser removidos con transiciones entre subniveles electrónicos de energía que involucran la configuración electrónica $4f^n$, estos son electrones de valencia que son los responsables de las transiciones ópticas. Los iones lantánidos divalentes contienen uno o más electrones f , pero a diferencia con los iones trivalentes, estas tierras muestran transiciones ópticas intraconfiguracionales $f \rightarrow d$. Estos aspectos conducen a diferentes propiedades espectroscópicas entre iones divalentes y trivalentes [11].

El diagrama de Dieke figura 2.1 fue elaborado en 1968 por Dieke y colaboradores, en la actualidad se emplea como guía para predecir de manera aproximada la longitud de onda de una determinada transición ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S'+1}L'_{J'}$ de una tierra rara TR^{3+} presente en cualquiera que sea la red cristalina huésped y para la asignación de transiciones particulares de ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S'+1}L'_{J'}$ de cualquier grupo de líneas de un espectro de absorción o emisión [11].

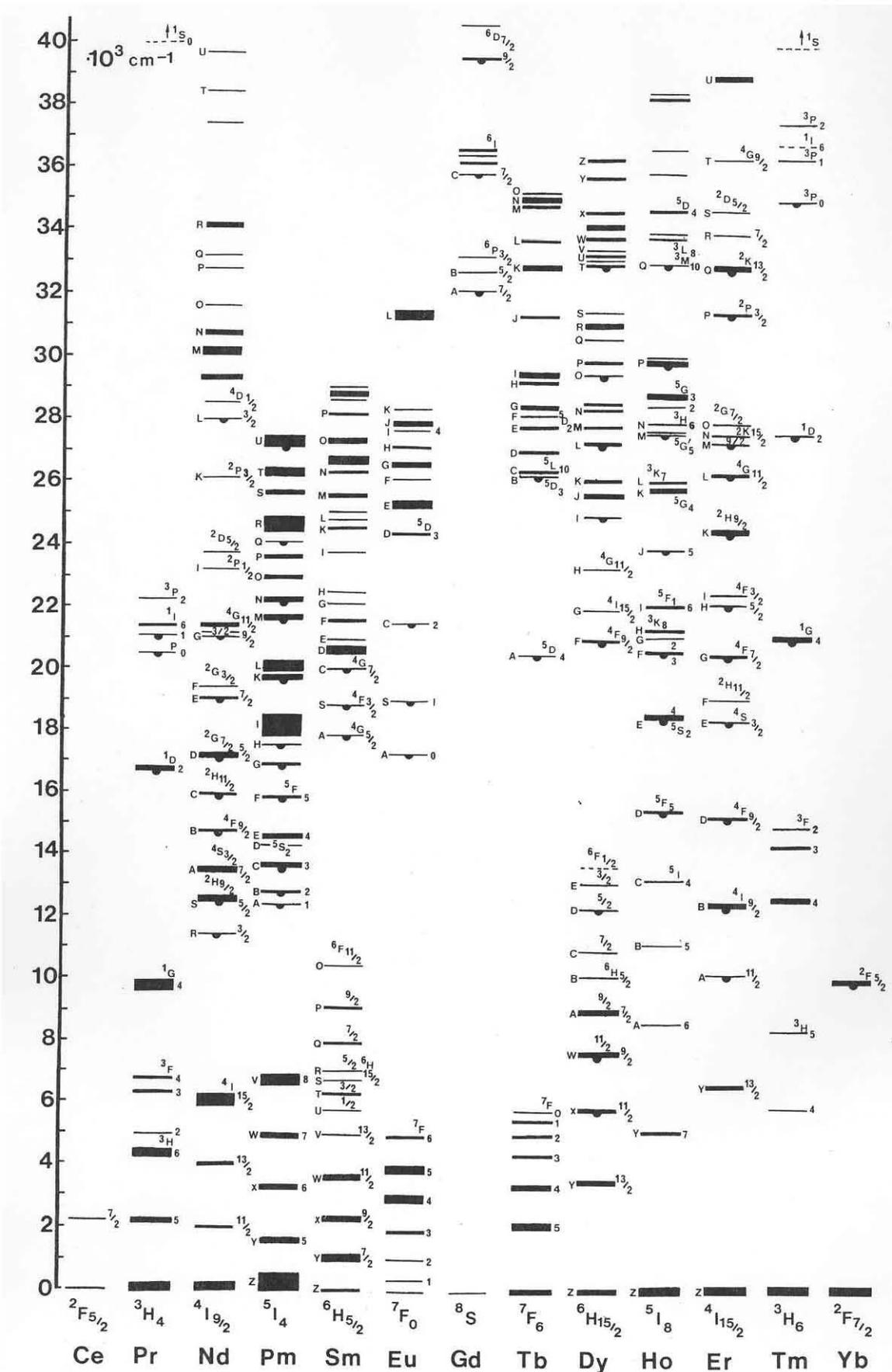


Figura 2.1: Diagrama de Dieke par tierras raras trivalentes.

El espectro de absorción del ion Nd^{3+} a temperatura ambiente en cristales de niobato de litio se muestra junto con un diagrama de Dieke en la figura 2.2 la cual muestra muchos grupos de fuertes bandas de absorción óptica (líneas). Estas líneas corresponden a transiciones de subniveles de grupos del estado ${}^4I_{9/2}$ a subniveles diferentes de estados excitados ${}^{2S+1}L_J$. Estos subniveles aparecen como el resultado del desdoblamiento del campo cristalino en acción con los iones de Nd^{3+} en el niobato de litio. Este ion es ópticamente activo y muy frecuentemente usado en láser de estado sólido.

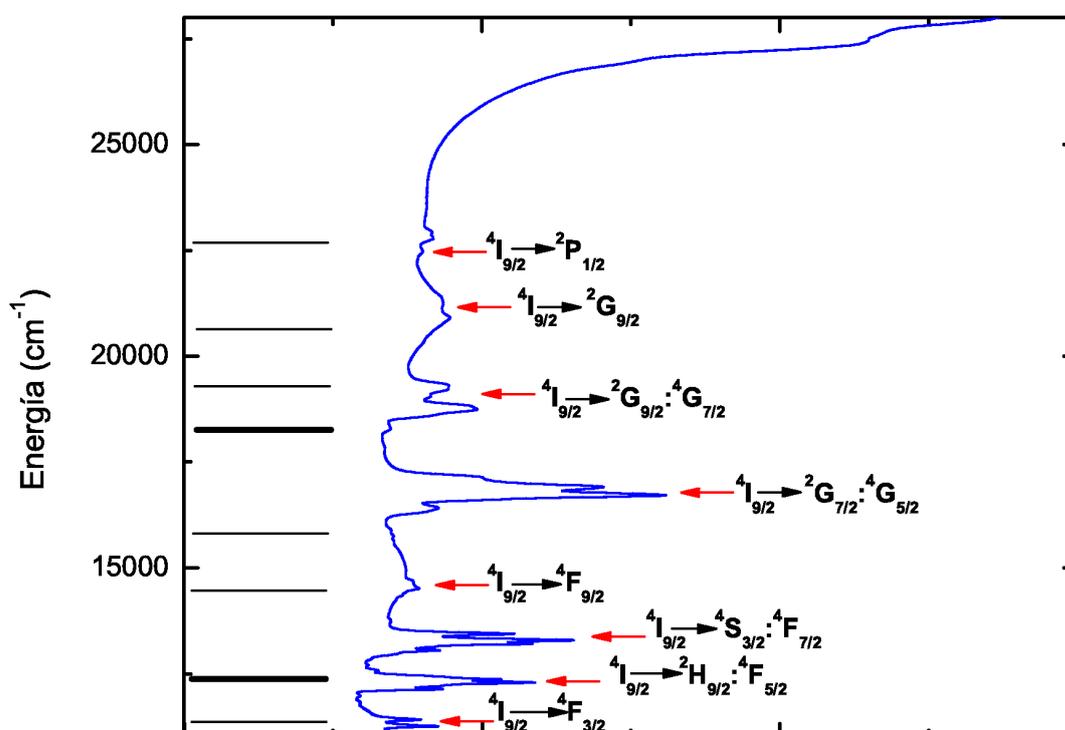


Figura 2.2: Subniveles de energía de estados excitados del ion Nd^{3+} .

Con la ayuda del diagrama de Dieke se pueden asignar apropiadamente los diferentes grupos de líneas específicas a los estados ${}^{2S+1}L_J$. Aunque en algunos casos se observa el traslape de estados. Si se obtienen los espectros de absorción a baja temperatura, sólo en el subnivel de más baja energía (0 cm^{-1}) del estado fundamental los grupos de líneas no se pueden identificar fácilmente mientras que en los diferentes subniveles de estados excitados sí, ya que no se superponen con las transiciones de otros subniveles del estado fundamental.

2.5. Efecto simultáneo de la introducción de Nd^{3+} y Mg^{2+} en LiNbO_3

La figura 2.3, muestra el efecto de introducir iones dopantes de Mg^{2+} en distintas concentraciones que van de 0 % a 5 % a excepción del 4 % que no fue crecido en monocristales de LiNbO_3 y con concentración 0.5 % de Nd^{3+} . En los distintos espectros de absorción óptica se compara cómo se refleja el efecto de introducir dos iones dopantes distintos simultáneamente Nd^{3+} y Mg^{2+} en el borde de absorción en LiNbO_3 . Esta comparación es hecha con respecto al borde de absorción del monocristal 0 % Mg^{2+} y se observa claramente el corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más cortas para los monocristales cuyas concentraciones de Mg^{2+} van de 1 % a 3 %, lo que implica mayores energías en la banda prohibida (*gap*), por lo que el material tiende hacia la estequiometría del monocristal.

Para el cristal de 5 % Mg^{2+} el borde de absorción tiene un corrimiento hacia longitudes de onda mayores y la energía en la banda prohibida del monocristal es menor, con respecto al borde de absorción del cristal 0 % Mg^{2+} , por lo que el monocristal ya no tiende a la estequiometría, esto se debe a la saturación de las vacancias de Li^+ por la presencia de Mg^{2+} en grandes concentraciones, ya que este ion ocupa sitios que distorsionan y aumentan los niveles de trampas en la banda prohibida del monocristal, aumentando los defectos del borde de absorción.

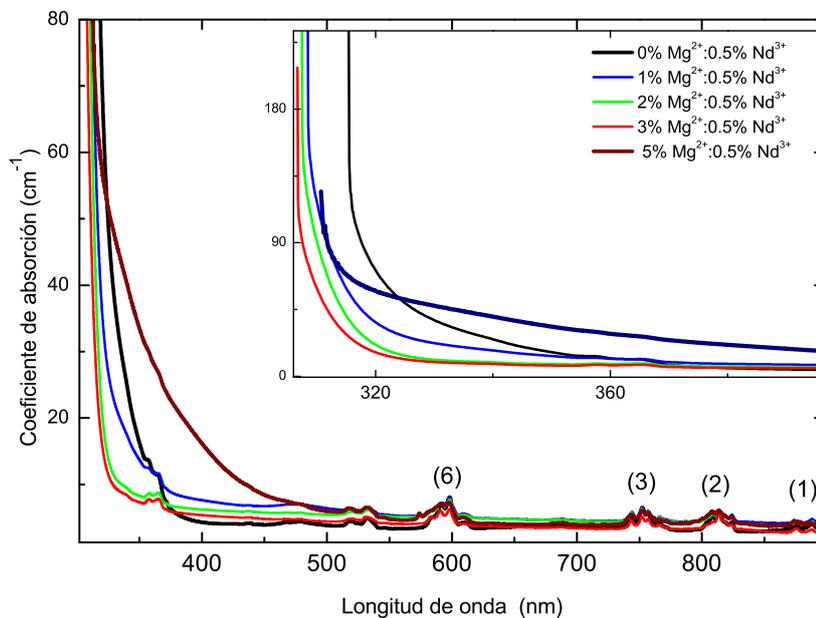


Figura 2.3: Borde de absorción y bandas de los cristales con concentración fija de Nd^{3+} y diferentes concentraciones de Mg^{2+} .

La tabla 2.1 muestra las energías del borde de absorción de monocristales de LiNbO_3 doblemente dopados con Nd^{3+} y Mg^{2+} , con el coeficiente de absorción óptica en $\alpha=20\text{cm}^{-1}$.

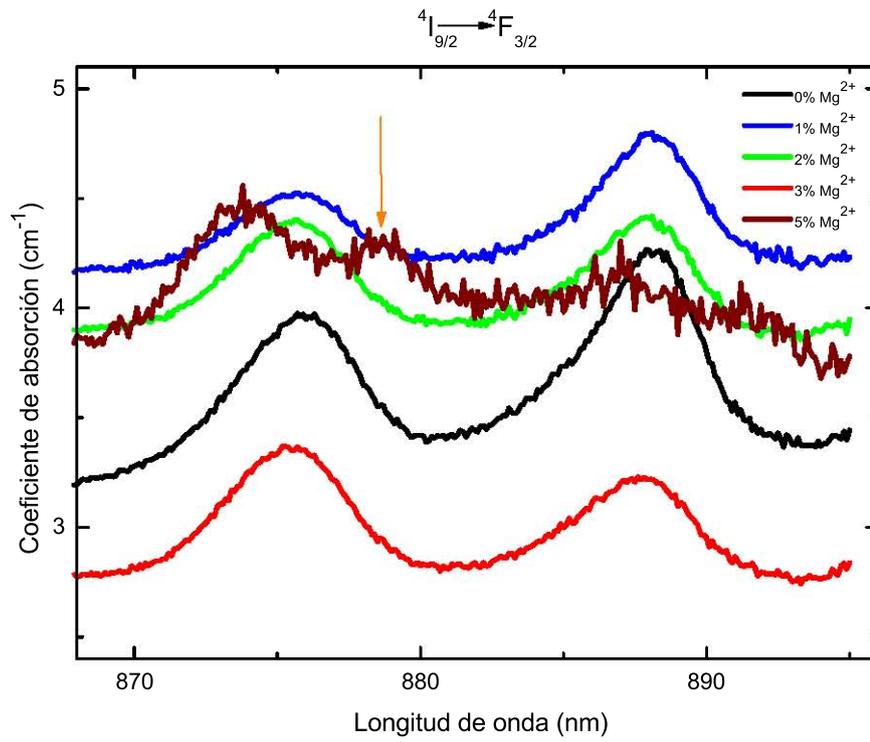
Tabla 2.1: Energías del borde de absorción de monocristales de LiNbO_3 doblemente dopados.

Muestra	Energía (eV)
Nd (0.5 %): Mg (0 %)	3.59
Nd (0.5 %): Mg (1 %)	3.71
Nd (0.5 %): Mg (2 %)	3.87
Nd (0.5 %): Mg (3 %)	3.90
Nd (0.5 %): Mg (5 %)	3.22

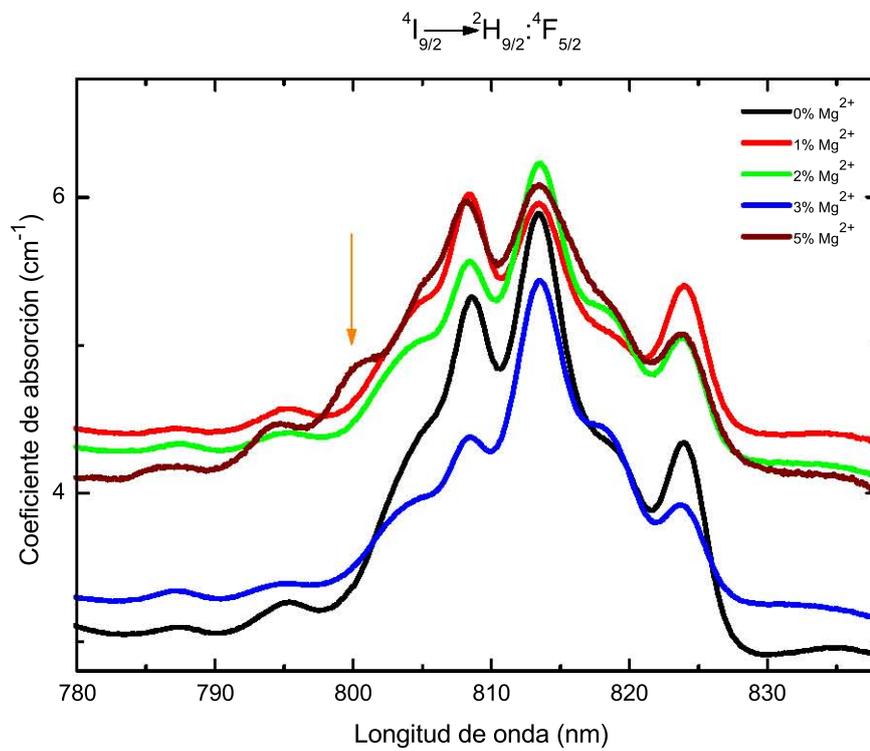
De igual manera en la figura 2.3 se observan bandas con números 1, 2, 3 y 6, que corresponden a bandas seleccionadas del espectro de absorción del Nd^{3+} en el LiNbO_3 , para comparar los efectos del campo cristalino (desdoblamiento Stark) en los niveles electrónicos $^{2S+1}L_J$, estos son grupos de líneas correspondientes a transiciones ópticas entre el estado base $^4I_{9/2}$ y estados de energía más altos $4f^3$ de la configuración electrónica del ion Nd^{3+} [13] correspondientes al diagrama de Dieke. El primer grupo (1) corresponde a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, el segundo grupo (2) corresponde a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} : ^4F_{5/2}$, el tercer grupo (3) corresponde a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2} : ^4F_{7/2}$ y finalmente el sexto grupo (6) corresponde a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} : ^4G_{5/2}$.

En la figura 2.4 se muestra un acercamiento, a temperatura ambiente con resolución de 1 nm, de diferentes términos seleccionados del Nd^{3+} entre 550 y 900 nm, con sus respectivos grupos de bandas, es decir, los distintos colores corresponden a las transiciones dependiendo de la concentración de Mg^{2+} . Se observa en estos grupos que la intensidad de las líneas del desdoblamiento Stark presentan una disminución para mayores concentraciones de Mg^{2+} , siendo para el monocristal $\text{LiNbO}_3:0.5\% \text{Nd}^{3+}$ donde se presenta una mayor intensidad de estas líneas, mientras que para el monocristal de $\text{LiNbO}_3:0.5\% \text{Nd}^{3+}: 3\% \text{Mg}^{2+}$ se observa una menor intensidad.

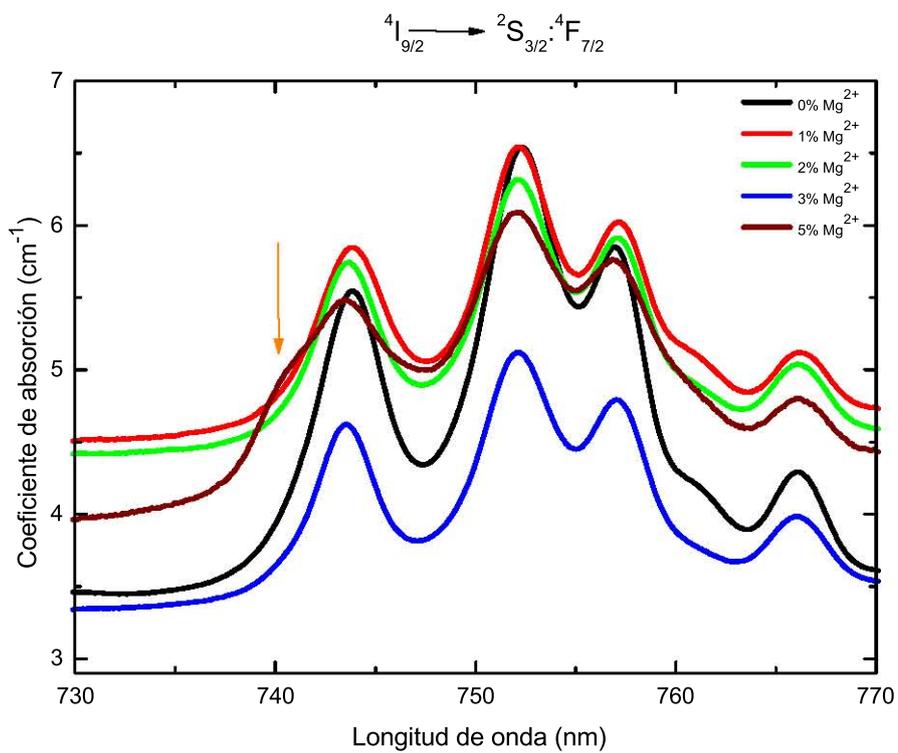
Por otro lado, también se observa la existencia de líneas adicionales de Nd^{3+} influenciados por los iones dopantes de Mg^{2+} [14]. Estos sitios se señalan para el monocristal de $\text{LiNbO}_3:0.5\% \text{Nd}^{3+}: 5\% \text{Mg}^{2+}$ en su correspondiente grupo de bandas.



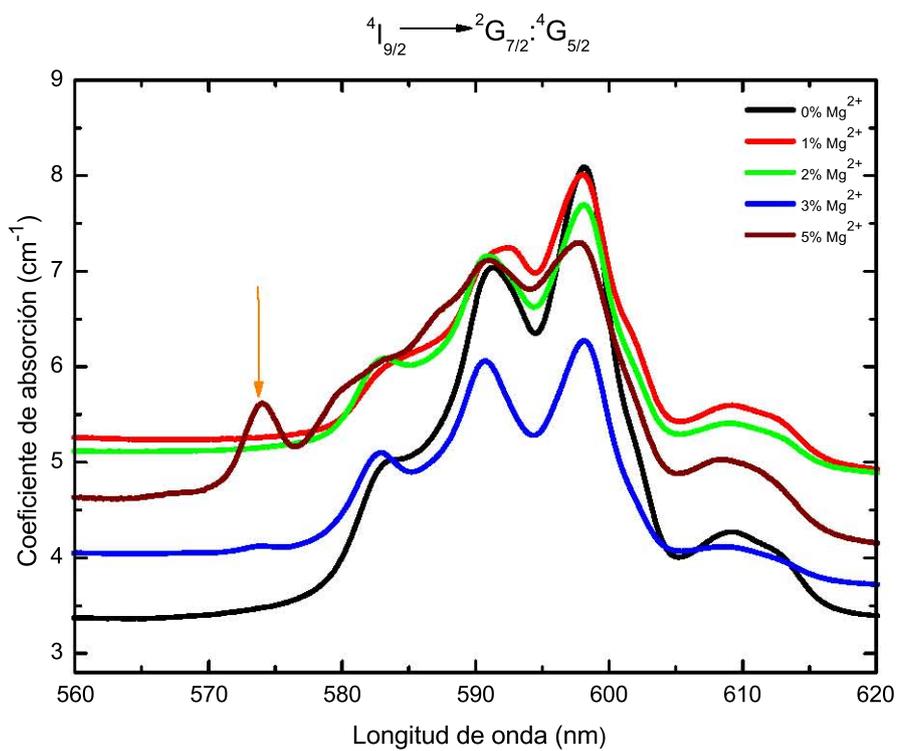
(a) Primer grupo de bandas a temperatura ambiente.



(b) Segundo grupo de bandas a temperatura ambiente.



(c) Tercer grupo de bandas a temperatura ambiente.



(d) Sexto grupo de bandas a temperatura ambiente.

Figura 2.4: Grupos de bandas en absorción para el Nd³⁺.

La observación de sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de iones dopantes de Mg^{2+} , ha sido estudiada por espectros de excitación óptica. A nuestro conocimiento estas transiciones ópticas en sitios de Nd^{3+} influenciadas por Mg^{2+} han sido poco observadas por absorción óptica. El estudio de estos sitios adicionales de Nd^{3+} requiere resolver el desdoblamiento Stark de los defectos por lo que se requiere de un estudio a baja temperatura [14].

Siendo este el objetivo de esta tesis que estudia la existencia de más sitios de Nd^{3+} por arriba de concentraciones de 3% Mg^{2+} lo que ocasiona que la estructura de los defectos en el LiNbO_3 cambie, afectando las propiedades no lineales del cristal.

2.5.1. El formalismo de Judd y Ofelt

En el análisis de las TR^{3+} el cálculo de la probabilidad de transición de las distintas transiciones Stark entre los subniveles del ion es muy importante ya que a partir de datos experimentales se pueden conocer algunas de estas probabilidades de transición. Judd y Ofelt desarrollaron simultáneamente este formalismo, el cual permite encontrar las probabilidades de transición entre subniveles Stark de difícil acceso experimental de las TR^{3+} a partir de tres parámetros Ω_t llamados parámetros de Judd-Ofelt.

Como se menciona en la sección 2.4.1, el espectro de absorción de iones de TR^{3+} consiste de un conjunto de muchas líneas que corresponde a las transiciones entre los subniveles Stark de estados $^{2S+1}L_J$ dentro de la configuración electrónica $4f^n$. Los diferentes conjuntos de transiciones corresponden a transiciones diferentes $J \rightarrow J'$ (J representa el estado fundamental) que, en principio, son sólo permitidas en el orden dipolar magnético: la regla de selección es $\Delta J = 0 \pm 1$.

Sin embargo, aunque transiciones $J \rightarrow J'$ son en principio prohibidas por la regla de paridad de Laporte, la mayoría de las transiciones en iones de TR^{3+} ocurren a ordenes dipolares eléctricos, esta es una asignación dipolar eléctrica debida a la mezcla de los estados $4f^n$ con los estados excitados de paridad opuesta $4f^{n-1}5d$, como resultado de la falta de simetría de inversión (transiciones dipolares eléctricas forzadas). Este modelo también es usado para explicar las transiciones ópticas $4f \rightarrow 4f$ de iones de tierras raras TR^{3+} . El oscilador forzado f para una banda de absorción $J \rightarrow J'$ puede ser estimado usando la siguiente expresión

$$f = \frac{2m\varpi_0}{3\hbar e^2(2J+1)} \times |\mu|^2, \quad (2.22)$$

donde se incluye el factor $(2J+1)$ para tener en cuenta la degeneración del estado inicial y una frecuencia promedio de ϖ_0 correspondiente a la transición $J \rightarrow J'$.

Judd y Ofelt demostraron que, para transiciones dipolares eléctricas $J \rightarrow J'$ y bajo ciertas aproximaciones de raíces de elementos de matriz, la ecuación anterior puede ser escrita como

$$|\mu|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times |\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha' J' \rangle|^2, \quad (2.23)$$

donde Ω_t ($t=2,4$ y 6) son los llamados parámetros de intensidad Judd-Ofelt y el término $|\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha' J' \rangle|^2$ corresponde a los elementos de matriz reducidos del operador tensorial de rango t (α y α' simbolizan todos los números cuánticos necesarios para definir los estados J y J'). Los parámetros Judd-Ofelt Ω_t caracterizan la fuerza y la naturaleza del campo cristalino con paridad par actuando en el ion de TR^{3+} . Los elementos de matriz reducidos en la ecuación 2.21 pueden ser calculados a partir de los datos publicados [11] y generalmente son independientes del cristal.

La intensidad de los parámetros Judd-Ofelt pueden ser obtenidos analizando el espectro de absorción a temperatura ambiente de iones de TR^{3+} del cristal impurificado, siempre que la concentración de estos iones y el índice refractivo del cristal sean conocidos.

La ventaja principal del formalismo de Judd-Ofelt, es que, una vez que son conocidos los parámetros Ω_t , la fuerza del oscilador f puede ser calculada para cualquier transición entre cualquier par de estados J de espectros de absorción o emisión, pero no los que involucran al estado fundamental. Esto se puede llevar a cabo mediante el uso de las expresiones 2.21 y 2.22, siempre que los estados J correspondan a los estados de partida.

2.6. Ecuación de Sellmeier

Cuando se requiere utilizar medidas mucho más precisas de los índices de refracción se recurre a métodos interferométricos. Se debe tener en cuenta que el valor del índice de refracción depende de la longitud de onda de la luz incidente, a este fenómeno se le denomina dispersión [15].

La dependencia del índice de refracción con la longitud de onda está descrita por la ecuación de Sellmeier

$$n_0^2 = A_0 + \frac{B_0}{D_0 + \lambda^2} + C_0 \lambda^2, \quad (2.24)$$

con n_0 el índice de refracción lineal, λ la longitud de onda y los coeficientes $A_0=4.9048$, $B_0=0.11768$, $C_0 = -0.027169$ y $D_0 = -0.04750$, los valores de estos coeficientes corresponden a los reportados para el niobato de litio [16] ya que estos varían dependiendo del material de estudio.

OBTENCIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEAL

El cambio del índice de refracción de muchos materiales ópticos se debe a la presencia de luz intensa, por ejemplo luz láser y se puede medir como la respuesta de las susceptibilidades dieléctricas no lineales de segundo y tercer orden $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$, respectivamente. En este capítulo se describirá el método matemático para obtener el índice refractivo no lineal.

3.1. Óptica no lineal

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material por la presencia de luz láser intensa. [17]

Consideremos el momento dipolar por unidad de volumen o polarización $\vec{P}(t)$ de un material que depende de la intensidad de un campo óptico aplicado $\vec{E}(t)$. En el caso convencional, es decir, en la óptica lineal la polarización inducida depende linealmente de la intensidad del campo eléctrico en una forma que puede ser descrita como

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t), \quad (3.1)$$

donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ es conocida como la susceptibilidad lineal y ϵ_0 como la permitividad en el espacio vacío. En óptica no lineal, la respuesta óptica puede describirse a menudo generalizando la ecuación 3.1 expresando la polarización $\vec{P}(t)$ como una serie de potencias en la intensidad del campo $\vec{E}(t)$ como

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots \right]. \quad (3.2)$$

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. De las ecuaciones 3.1 y 3.2 se asume que la polarización a un tiempo t sólo depende del valor instantáneo del campo eléctrico. En general las susceptibilidades no lineales dependen de las frecuencias del campo aplicado.

Debemos referirnos a $\vec{P}^2(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}^2(t)$ como la polarización no lineal de segundo orden y a $\vec{P}^3(t) = \epsilon_0\chi^{(3)}\vec{E}^3(t)$ como la polarización no lineal de tercer orden. Como los líquidos, gases, sólidos amorfos (tales como el vidrio), e incluso muchos cristales muestran simetría de inversión, $\chi^{(2)}$ desaparece para tales medios y consecuentemente tales materiales no pueden producir interacciones ópticas no lineales de segundo orden. Por otro lado, interacciones ópticas no lineales de tercer orden (es decir, aquellas descritas por una susceptibilidad $\chi^{(3)}$) pueden ocurrir para medios centrosimétricos y no-centrosimétricos [17].

3.2. Técnica $z - scan$

Existen diversas técnicas que permiten medir índices de refracción no-lineal; por mencionar algunas tenemos: interferometría no-lineal, rotación elipsoidal y mediciones de distorsión de haz. La primera técnica es muy sensible y requiere de un montaje experimental complejo, mientras que en las últimas dos técnicas se necesita un análisis detallado de la onda.

La técnica $z - scan$ (barrido en z) se basa principalmente en la distorsión espacial del haz, se tiene un montaje sencillo y con gran sensibilidad y sirve para determinar la refracción no lineal de una muestra. En esta técnica se usa un haz de láser Gaussiano, en un foco geométrico estrecho se mide la **transmitancia** de una muestra a través de una abertura finita, esta se monitorea en la región de campo lejano como función de la posición z de la muestra no lineal en la vecindad de la posición del foco óptico lineal [18].

En esta técnica se prefiere utilizar láseres de tipo pulsado y no de tipo continuo, con el fin de evitar lo más que se pueda alguna influencia térmica que se pueda presentar en el material de estudio.

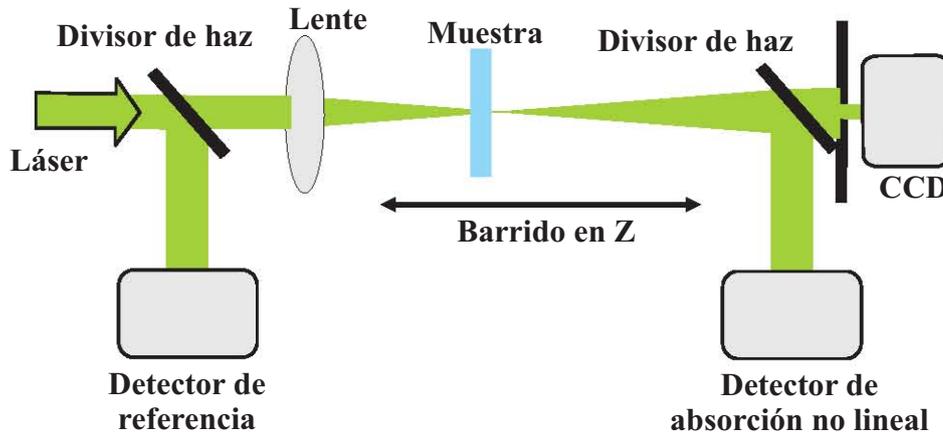


Figura 3.1: Arreglo experimental de $z - scan$.

La técnica de $z - scan$ es útil para medir el índice de refracción no lineal (Δn) y el coeficiente de absorción no lineal ($\Delta\alpha$) asociados principalmente con las partes real χ_{Re} e imaginaria χ_{Im} de tercer orden de la susceptibilidad eléctrica χ , para materiales ópticos no lineales.

El rango de barrido requerido en un experimento depende de los parámetros del haz y del espesor L de la muestra. Se asume un material con índice refractivo no lineal negativo y con un espesor más pequeño que la longitud de difracción de un haz focalizado de tal forma que este material se puede considerar como una lente delgada de longitud focal variable, figura 3.1.

Supongamos que la muestra tiene un índice de refracción no lineal positivo, empezando el barrido una distancia lejos del foco (negativa), la irradiancia del haz es baja y despreciable, y la transmitancia relativa ($T_0 = D_2/D_1$) [19] se mantiene aproximadamente constante. Como la muestra es llevada más cerca del foco, la irradiancia del haz incrementa, lo que conduce a fenómeno conocido como auto-enfoque (*self-focusing*) en la muestra. Un auto-enfoque antes del foco tiende a colimar el haz, causando un haz más estrecho en la abertura, dando como resultado un mínimo en la medida de la transmitancia.

Cuando el cristal se encuentra en el punto focal se mide una transmitancia (T_0) igual a la que originalmente se tenía, es decir, se llega a un valor máximo de transmitancia. Cuando el scan en el eje z continua y la muestra pasa del plano focal a la derecha (z positiva) el auto-enfoque (*self-focusing*) incrementa y el haz diverge, lo que conduce a una ampliación del haz en la abertura y, por lo tanto, a una disminución en la transmitancia, la transmitancia es lineal si la irradiancia es baja figura 3.2 [20].

Si la muestra tiene un índice de refracción no lineal negativo, habrá primero un estrechamiento del haz en la abertura, debido a un auto-desenfoque (*self-defocusing*) que ocasiona que el punto focal se desplace hacia la derecha y la transmitancia relativa aumenta.

Conforme se realiza el *scan* y justo antes del punto focal, hay un máximo en la transmitancia y el auto-desenfoque del material provoca un estrechamiento del haz en la abertura, después del foco el haz llega más extendido a la abertura por lo que hay un mínimo en la transmitancia y en el foco se tiene que ($D_1 = D_2$). Finalmente, la irradiancia sobre la muestra disminuye y el efecto de la no linealidad desaparece hasta llegar a una transmitancia constante.

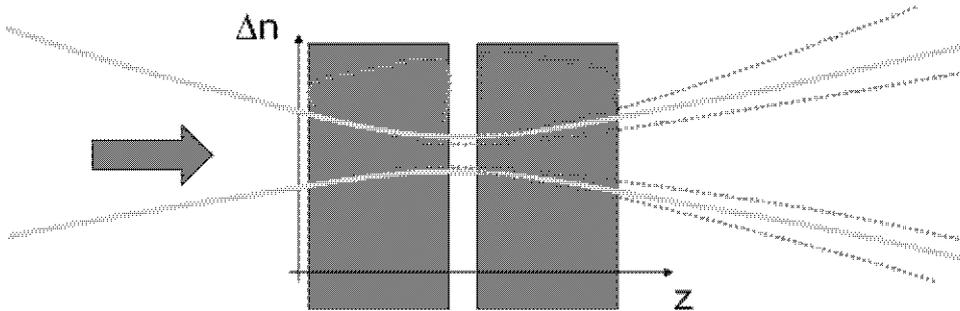


Figura 3.2: Esquema para obtener una gráfica z-scan.

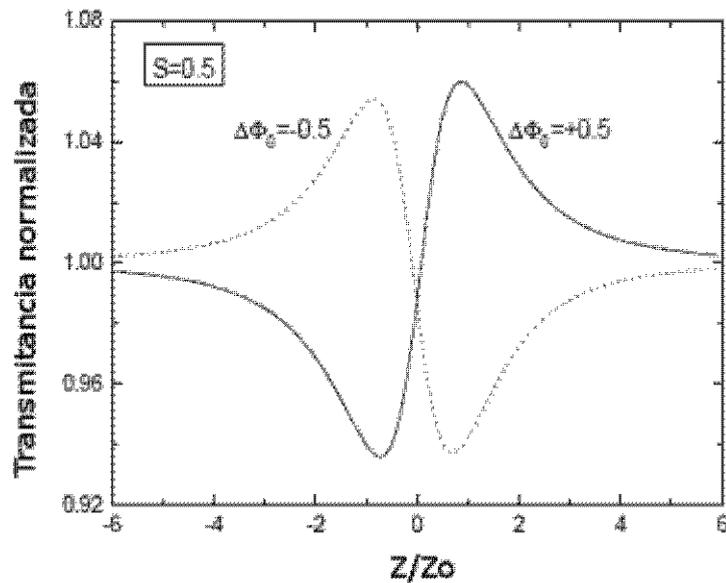


Figura 3.3: Un z-scan típico para la refracción no lineal de tercer orden, refracción no lineal positiva (línea sólida) refracción no lineal negativa (línea punteada).

La normalización es hecha de una forma que la transmitancia es la unidad para la muestra lejos del foco donde la no linealidad es despreciable (*i.e* para $|z| \gg z_0$). En resumen, un auto-enfoque no lineal $\Delta n > 0$, da como resultado un valle seguido de un pico en la transmitancia normalizada conforme la muestra es movida lejos de la lente (incrementa z) y auto-desenfoque no lineal $\Delta n < 0$, da como resultado un pico seguido de un valle en la transmitancia normalizada .

3.3. Teoría

Las cantidades medidas inducidas por la no linealidad son el cambio en el índice de refracción $\langle \Delta n \rangle$ y el cambio en el índice de absorción $\langle \Delta \alpha \rangle$, donde $\langle \rangle$ denotan el tiempo promedio bajo un tiempo correspondiente a la resolución temporal del sistema de detección [18].

Un z -scan puede ser rigurosamente modelado para cualquier forma de haz y espesores de las muestras resolviendo apropiadamente las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, un número de supuestos válidos y aproximaciones dan lugar a expresiones analíticas de la muestra, haciendo un análisis de datos sencillo pero preciso.

Se obtiene una mayor simplificación cuando se asume que la muestra es “delgada” de modo que ni la difracción ni la refracción no lineal causen algún cambio en el perfil del haz dentro de la muestra no lineal. Esto implica que $L \ll z_0$, con L la longitud de la muestra, z_0 el rango de Rayleigh que se define como longitud alrededor de la distancia focal en la que el radio mínimo del haz se mantiene constante. El valor de dos veces esta distancia es llamada la profundidad del foco en la que se desplaza la muestra, por ser en las que se aprecian los fenómenos de auto-enfoque y auto-desenfoque en los materiales no lineales [21], esta distancia está definida por la ecuación

$$2z_0 = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} = kw_0^2, \quad (3.3)$$

por lo que el rango de Rayleigh es

$$z_0 = \pi w_0^2 / \lambda, \quad (3.4)$$

con w_0 es la cintura del haz (*waist*) y λ la longitud de onda del láser. Por otro lado $L \ll z_0 / \Delta \Phi_0$ donde $\Delta \Phi_0$ es la distorción de fase de la no linealidad máxima inducida [19]. Este último requisito asegura una compatibilidad con las distancias del sistema asegurando el efecto no lineal, esto indica que la longitud focal efectiva de la lente en la muestra no lineal debe ser mucho más pequeño que el mismo espesor.

Para una no linealidad de tercer orden se tiene que el índice de refracción absoluto está dado por

$$n = n_0 + \frac{\gamma}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (3.5)$$

y

$$\Delta\alpha = \beta I, \quad (3.6)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal, E es el pico del campo eléctrico (cgs) e I denota la irradiancia del haz del láser dentro de la muestra en (MKS), en la ecuación 3.4 β denota el coeficiente de absorción no lineal de tercer orden. El índice de refracción no lineal γ está relacionado a través de la fórmula de conversión

$$\gamma(esu) = \left(\frac{cn_0}{40\pi}\right) \gamma(MKS), \quad (3.7)$$

donde c está en (m/seg) que es la velocidad de la luz en el vacío, es necesario medir en unidades (esu) ya que son unidades electrostáticas y de uso común en la literatura.

El límite de auto acción externa simplifica considerablemente el problema, la amplitud \sqrt{I} y la fase $\Delta\Phi$ del campo eléctrico E como función de z' que es la profundidad del haz de la muestra y no la posición z de la muestra que ahora son gobernadas por el siguiente par de ecuaciones

$$\frac{d\Delta\Phi}{dz'} = k\Delta n(I), \quad (3.8)$$

y

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (3.9)$$

con $\alpha(I)$ el coeficiente de absorción absoluto que contiene términos lineales y no lineales, (I) es la irradiancia por unidad de área, $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda y λ la longitud de onda del láser.

Considerando un perfil Gaussiano espacial y temporal y después de una integración de ambas coordenadas se obtiene el pico de irradiancia sobre el eje en el plano focal de la lente [22]

$$I_0 = 4\sqrt{\pi \ln(2)} \left(\frac{w_0}{\lambda f}\right)^2 \frac{\varepsilon}{\tau}. \quad (3.10)$$

donde τ es la duración del pulso a la mitad del máximo, f es la longitud focal de la lente y ε es la energía medida en un joulemetro.

3.3.1. Coeficientes de absorción no lineales

Esta técnica no sólo mide índices de refracción no lineales sino también determina coeficientes de absorción no lineales [23]. Para materiales que manifiestan simultáneamente dichas no linealidades. Se asocia la no linealidad refractiva con las transiciones resonantes electrónicas de los materiales de naturaleza simple o multifotónica, mientras que la absorción no lineal puede aparecer mediante absorción multifotónica directa, saturación de absorción fotónica simple o absorción de transporte libre dinámica, en las cuales, se tienen fuertes efectos sobre las mediciones de refracción no lineales cuando se utiliza una abertura abierta ($S=1$) durante el z – $scan$. Se espera que la transmitancia sin abertura sea simétrica con respecto al plano focal de la lente, puede existir entonces una transmitancia mínima (absorción multifotónica) o una transmitancia máxima (saturación de absorción) y los coeficientes de absorción no lineales pueden calcularse de las curvas de transmisión.

Si se analiza la absorción de dos fotones (2PA *two-photon absorption*) [24], que se han estudiado en semiconductores con $E_g < 2\hbar\omega < 2E_g$ donde E_g es la energía de la banda prohibida y ω es la frecuencia óptica. La susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden se considera como una cantidad compleja

$$\chi^3 = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}, \quad (3.11)$$

donde la parte real está relacionada con γ a través de

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2\epsilon_0c\gamma \quad (3.12)$$

y la parte imaginaria está relacionada con la absorción de dos fotones y el coeficiente β a través de

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2\epsilon_0c^2}{\omega}\beta. \quad (3.13)$$

3.3.2. Refracción no lineal ($\Delta\alpha = 0$)

Se define el cambio en la transmitancia entre un pico y un valle en un z – $scan$ como $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$ donde T_p y T_v son las transmitancias del pico y el valle normalizados, como se muestra en la figura 3.3.

La relación empírica entre la distorsión de fase inducida $\Delta\phi_0$ y ΔT_{pv} para un proceso refractivo no-lineal de tercer orden en ausencia de absorción no-lineal es

$$\Delta T_{pv} \cong 0,406(1 - S)^{\frac{1}{4}} |\Delta\phi_0|, \quad (3.14)$$

donde

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda}n_2I_0L_{eff} \quad (3.15)$$

y

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha}, \quad (3.16)$$

donde S es la transmitancia lineal de la abertura en ausencia de la muestra siendo uno de los parámetros más importantes y está dado por

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2), \quad (3.17)$$

con r_a^2 el radio de la abertura y w_a^2 el radio del haz en la abertura, $\Delta\phi_0$ es el corrimiento de fase no lineal en el pico ($t = 0$) e I_0 la irradiancia sobre el eje para ($z = 0$) con la muestra en el foco. El signo de $\Delta\phi_0$ y por lo tanto de γ está determinado para las posiciones relativas del pico y el valle con z .

El tamaño de la abertura S , el cual puede ser apropiadamente definido como una relación de las potencias del detector con o sin abertura, es un parámetro importante ya que una abertura grande reduce las variaciones en $\Delta T(z)$. Esta reducción es más prominente en el pico, donde se produce el estrechamiento del haz, dando como resultado un pico en la transmitancia la cual no puede exceder $(1 - S)$. Para aberturas grandes o cuando no hay abertura ($S = 1$), el efecto desaparece y $T(z) = 1$ para todo z y $\Delta\Phi_0$. Para pequeños $|\Delta\Phi_0|$, el pico y el valle, están a la misma distancia con respecto al foco, para una no linealidad de tercer orden, se encuentra que esta distancia es $\simeq 0.86 z_0$. Con distorsiones de fase grandes ($|\Delta\Phi_0| > 1$), esta simetría ya no se mantiene y ambos el pico y el valle se mueven $\pm z$ para el correspondiente signo de la refracción no lineal ($\pm\Delta\Phi_0$) de tal manera que su separación se mantiene aproximadamente constante, dada por

$$\Delta z_{pv} \simeq 1,7(z_0). \quad (3.18)$$

3.4. Óptica no lineal del LiNbO₃

El niobato de litio LiNbO₃ es un material óptico no lineal con una gran variedad de aplicaciones. Sus propiedades ópticas no lineales han sido investigadas ampliamente. Las investigaciones se han enfocado en la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ porque se utiliza en la generación de segundo armónico o en oscilación paramétrica. Se sabe que la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ tiene el potencial de ser usado en todos los procesos de dispositivos ópticos [25].

Como se mencionó en el Capítulo 1, el LiNbO₃ presenta un fuerte daño óptico y se ha demostrado que agregando cantidades de magnesio este efecto puede reducirse. Muchos métodos han sido usados para caracterizar la resistencia al daño óptico del LiNbO₃, casi todos estudian el cambio en el índice de refracción debido a la luz inducida, tales como, generación de terceros armónicos (THG), mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM),

espectroscopía de electroabsorción (EAS), etc [26], siendo la técnica $z - scan$ uno de los métodos más adecuados para este propósito.

En trabajos anteriores de $z - scan$ para el LiNbO_3 con y sin Mg^{2+} , es decir, estequiométrico y congruente, se ha calculado el índice de refracción no lineal y el índice de absorción no lineal, cuyos valores reportados se encuentran entre $\gamma = 10 \times 10^{-15} - 10 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{W})$ y $\beta = 10 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-9} (\text{m}/\text{W})$, respectivamente [27] [28] [29].

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se explica el método de Czochralski para obtener LiNbO_3 cristalino y descripción de cómo se realizaron los experimentos para obtener los espectros de absorción óptica a baja temperatura del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 en el rango UV-Visible y así obtener la posible distribución de sitios espectroscópicos de este ion en el monocristal, al dopar el material con un ion ópticamente inerte como Mg^{2+} . Esta nueva distribución de defectos proporciona información para la explicación de la respuesta óptica no lineal del material, el uso de la técnica experimental de barrido en z contribuye al esclarecimiento del mecanismo de distribución de carga en la formación de rejillas fotorrefractivas.

4.1. Crecimiento de cristales

Para el estudio de propiedades ópticas o en general de las propiedades básicas de los cristales se requiere que los materiales a estudiar tengan un proceso de preparación adecuado.

El método más utilizado para obtener LiNbO_3 cristalino es el método de Czochralski, el cual consiste en depositar el LiNbO_3 que se encuentra en fase sólida (polvo) en un crisol de platino, posteriormente se introduce el material en un horno para ser fundido a una temperatura de $1265\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Al LiNbO_3 y en general a cualquier material se le puede agregar dopantes en el fundente y ser incorporados durante el crecimiento del cristal.

Cuando el material [30] esta fundido se pone en contacto con él por movimiento vertical un cristal de alta calidad llamado semilla del mismo material del que se hará el cristal, una pequeña parte de la semilla se disuelve al hacer contacto con el fundido, también la semilla debe girar para reducir los gradientes de temperatura en el líquido, posteriormente la semilla se sube muy lentamente, manteniendo la interfase ligeramente arriba del nivel del líquido, entonces el cristal comienza a crecer con el material que se adhiere, formándose un cristal

con la misma orientación cristalina de la semilla figura 4.1.

El diámetro constante del cristal se logra controlando la velocidad de tiro y el gradiente de temperatura.

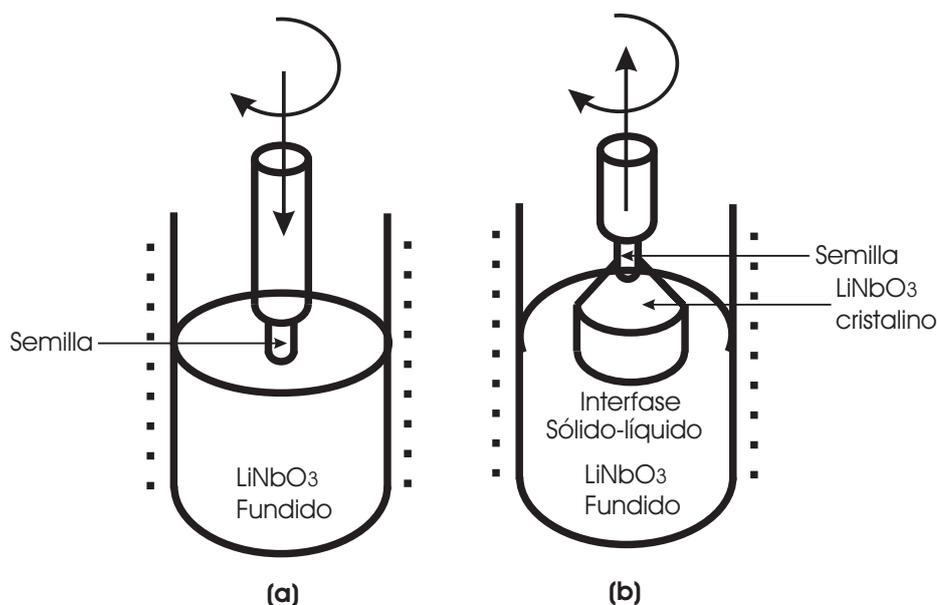


Figura 4.1: (a) Contacto de la semilla con el material fundido. (b) Tiro.

4.2. Absorción óptica

Se realizaron espectros de absorción óptica a baja temperatura y alta resolución óptica (*slit*) de 0.1 nm en diferentes monocristales de LiNbO_3 para obtener un mayor número de líneas observables en el espectro óptico de absorción, con distintas concentraciones de magnesio Mg^{2+} . Dichos espectros se realizaron con un espectrofotómetro Varian Cary 5000 de doble haz, con el cual es posible trabajar en las regiones del espectro electromagnético que comprende UV-VIS-NIR. La región estudiada en este trabajo corresponde al intervalo de 895-300 nm.

Un espectrofotómetro figura 4.2 consta de una fuente luminosa seguida de una lente y un monocromador, un divisor de haz que lo divide por una parte hacia un canal de referencia y por otra parte hacia un canal de muestras, llegando de esta manera a sus respectivos detectores para ser analizados por una computadora y así obtener los espectros de las muestras de interés.

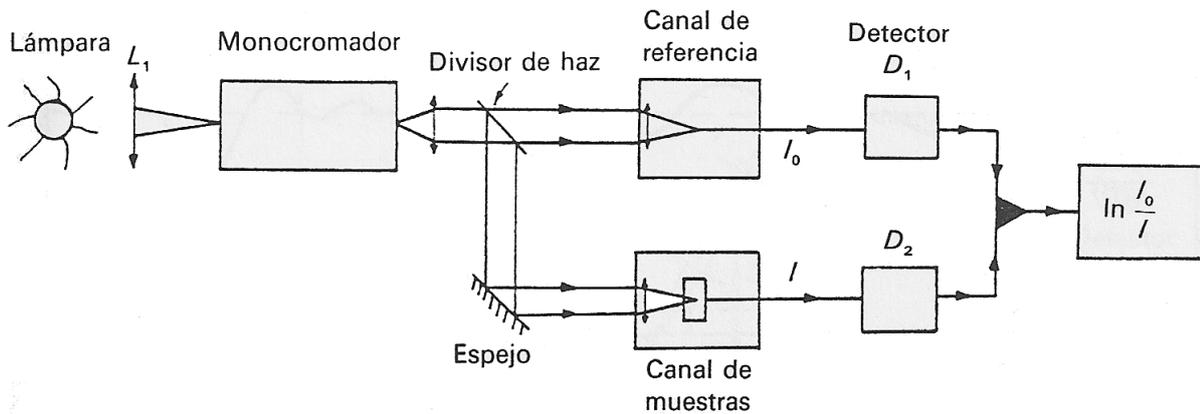


Figura 4.2: Esquema general de un espectrofotómetro.

Los fenómenos ópticos pueden cuantificarse por medio de parámetros que determinan las propiedades del medio a nivel macroscópico.

El término espectroscopía se refiere al estudio y explicación de procesos luminiscentes, en particular los fotoluminiscentes: emisión fotónica debido a la excitación fotónica, en el intervalo óptico de 180-3500 nm, es decir, el espectro visible e infrarrojo (IR) cercano del espectro electromagnético.

Se puede medir la intensidad de la luz absorbida, (α , μ), transmitida y reflejada por un material dieléctrico transparente, en general para muestras sólidas “láminas” de espesor d .

Como en casi todo arreglo experimental, la información que se obtiene al analizar la respuesta del sistema se utiliza para comprender las diversas interacciones en el sistema, siendo nuestro sistemas de estudio el LiNbO_3 con impurezas de Nd^{3+} y diferentes concentraciones de Mg^{2+} .

La absorción de la luz por un medio se cuantifica por su absorbancia A o coeficiente de absorción óptica α , que es una característica del material medida en cm^{-1} y se define como

$$A = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (4.1)$$

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I. \quad (4.2)$$

La reflexión en la superficie se describe por la reflectancia R definida como

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (4.3)$$

con I_R la intensidad reflejada e I_0 la intensidad incidente sobre la superficie. Al integrar la ecuación 4.2 la intensidad I_0 como función de una distancia x dentro del medio es

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (4.4)$$

Mientras que la transmitancia está dada por

$$T = \frac{I_T}{I_0}, \quad (4.5)$$

que en términos de la ecuación 4.4 está dada por

$$T = e^{-\alpha x}. \quad (4.6)$$

Por lo tanto $A + R + T = 1$ implica conservación de energía.

Un espectrofotómetro mide I_T y otra intensidad que le sirve para referencia de la intensidad incidente $I_0 = I_i$ o $I_i = I_0(1 - R)^2$.

Si se quiere conocer la intensidad transmitida de un medio absorbente de espesor d , se puede utilizar la ecuación

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha d}. \quad (4.7)$$

Una definición fundamental en los espectrofotómetros es la magnitud conocida como densidad óptica (DO) o absorbancia dada por

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I(d)}{I_0} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.8)$$

entonces

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \log e^{\alpha d}. \quad (4.9)$$

Despejando el coeficiente de absorción se tiene que

$$\alpha = \frac{(2,303)(DO)}{d}. \quad (4.10)$$

Las muestras fueron tomadas de monocristales crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física UNAM por el método de Czochralski. Las muestras son rodajas de monocristales con distintas concentraciones de Mg^{2+} y concentración fija de Nd^{3+} , posteriormente fueron pulidas para poder ser analizadas, sólo una muestra del monocristal de LiNbO_3 con 5 % Mg^{2+} no fue pulida pero si analizada.

También se realizaron experimentos de espectroscopia óptica a baja temperatura de monocristales crecidos en Madrid por el método de Czochralski, con el fin de comparar los resultados obtenidos de las transiciones ópticas y el desdoblamiento Stark con los monocristales crecidos en el Instituto de Física. Los monocristales de LiNbO_3 tienen las siguientes concentraciones de Nd^{3+} y Mg^{2+} , 1 % Mg^{2+} :0.28 % Nd^{3+} , 6 % Mg^{2+} :0.17 % Nd^{3+} y 8 % Mg^{2+} :0.19 % Nd^{3+} respectivamente.

Para obtener los espectros a baja temperatura de las distintas muestras, fue necesario utilizar un compresor de helio, un crióstato, también llamado dedo frío, y una bomba de vacío. Primero se colocó una muestra en un portamuestras y éste a su vez fue colocado dentro del crióstato, ya que se encontró el postamuestras con la muestra dentro del crióstato se generó un alto vacío con la bomba, después de aproximadamente una hora se accionó el compresor de helio hasta obtener una temperatura lo suficientemente baja alrededor de 15K.

El crióstato debe ser alineado dentro del espectrofotómetro Cary tratando de que el haz del mismo pase a través de la muestra y de esta manera resolver la aparición de líneas adicionales (desdoblamiento o efecto Stark) en los diferentes grupos de bandas del ion Nd^{3+} en la estructura cristalina del LiNbO_3 asociados a la presencia del Mg^{2+} , la temperatura es monitoreada con un termopar que se encuentra dentro del crióstato. Dichos espectros se realizaron con distintas velocidades de barrido para obtener mejor resolución en las líneas adicionales debidas a dicho desdoblamiento, en este trabajo la velocidad de barrido que define mejor el desdoblamiento Stark es de 10 nm/min.

4.3. $Z - scan$

Los experimentos de $z - scan$ fueron realizados en el Laboratorio de Óptica No Lineal del Instituto de Física UNAM. Debido a que los monocristales tienen una mala calidad óptica desde su crecimiento la técnica $z - scan$ como se explicó en el Capítulo 3, tuvo que ser modificada, ya que al realizar experimentos de las muestras con esta técnica no se observó el perfil típico de refracción no lineal.

La principal modificación del arreglo fue usar una cámara CCD que captura imágenes de (1024×768 pixeles); se utilizó un láser pulsado de YAG:Nd PL2143 de EKSPLA con duración de pulsos de 26 picosegundos para minimizar la posible contribución térmica de la no-linealidad con una intensidad de perfil Gaussiano y armónico en $\lambda = 532$ nm y frecuencia de $f = 10$ Hz. El perfil Gaussiano del láser fué enfocado con una lente con distancia focal de 50 cm.

Antes de que el haz del láser pase a través de la muestra se colocó un detector que a su vez va conectado a un osciloscopio digital de 500 MHz, Hewlett Packard Infinium, para registrar la intensidad del haz de referencia, posteriormente el haz atraviesa por una lente, luego por la muestra y posteriormente por otra lente. El haz transmitido se dividió con un divisor de haz; por un lado el haz transmitido fue registrado con la cámara CCD, y por otro lado se colocó un detector que registra la intensidad reflejada, este detector también está conectado al osciloscopio con el fin de comparar la intensidad del haz de referencia con el haz reflejado. Se realizó el barrido en z colocando las muestras en un portamuestras que se encuentra sobre un motor de pasos, para ser desplazadas a través del eje z , posteriormente los datos del $z - scan$ fueron procesados en una computadora.

Como se mencionó al inicio de esta sección debido a la mala calidad óptica de las muestras, se tuvo que añadir una cámara CCD en el arreglo experimental, al hacer pruebas se notó que el haz del láser transmitido no se mantenía fijo, por lo que se decidió tomar una foto por cada paso de la muestra en el barrido en z , los datos fueron registrados con el programa Tectronic hecho en LabVIEW.

Para cada una de las fotos de las diferentes corridas se hicieron plantillas es decir, se simuló una abertura con una de las fotos con los mismos pixeles de la CCD, siendo el tamaño del pixel de $4.65 \times 4.65 \mu$ posteriormente las fotos las plantillas y los datos del barrido en z fueron procesados en un programa de MatLab hecho por la Dra. Lis Tamayo del Instituto de Física, para que de esta manera se obtuvieran las gráficas de transmisión y refracción no lineal normalizados en el régimen no lineal.

En la figura 4.3 se muestra una foto tomada con la cámara CCD, con su respectiva plantilla para una monocristal de 1% Mg^{2+} .



Figura 4.3: Fotografía del haz transmitido tomada con una cámara CCD para una monocristal de 1% Mg^{2+} con su respectiva plantilla.

Este procedimiento se realizó para las muestra de LiNbO_3 con 0% Mg^{2+} , que es el monocristal de referencia con respecto a los monocristales 1% Mg^{2+} y 5% Mg^{2+} respectivamente y diferentes energías del haz del láser para comprobar si estos monocristales muestran efecto no lineal.

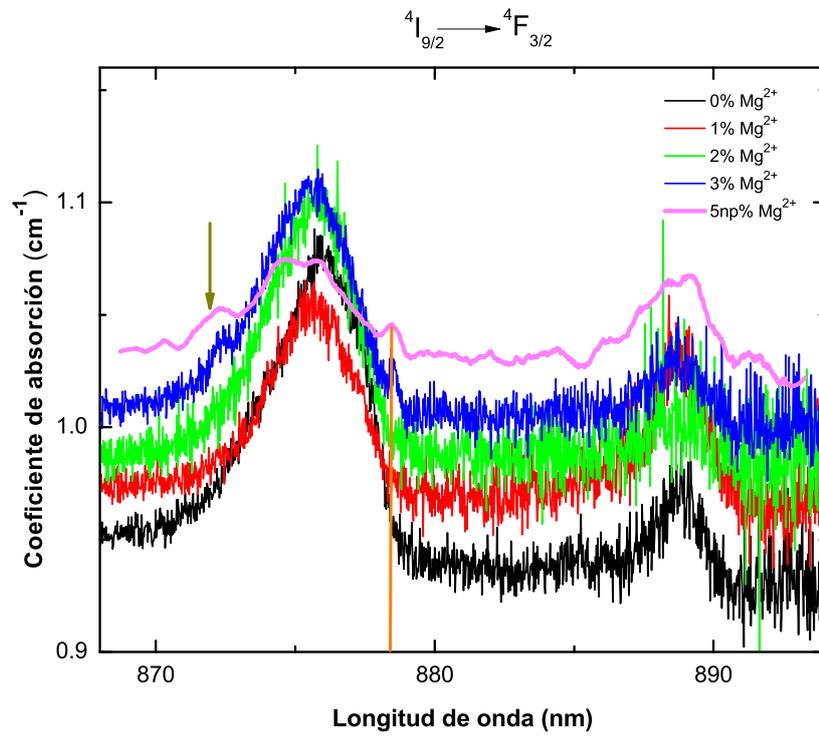
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A fin de discutir la influencia de la estructura que se obtiene al incorporar dopantes de Nd^{3+} y Mg^{2+} en un monocristal de LiNbO_3 en las propiedades no lineales del mismo; hemos realizado un estudio a baja temperatura de los monocristales crecidos en el Instituto de Física, que nos permitirá conocer algunos de los procesos que se generan al estudiar por $z - scan$ la respuesta no lineal.

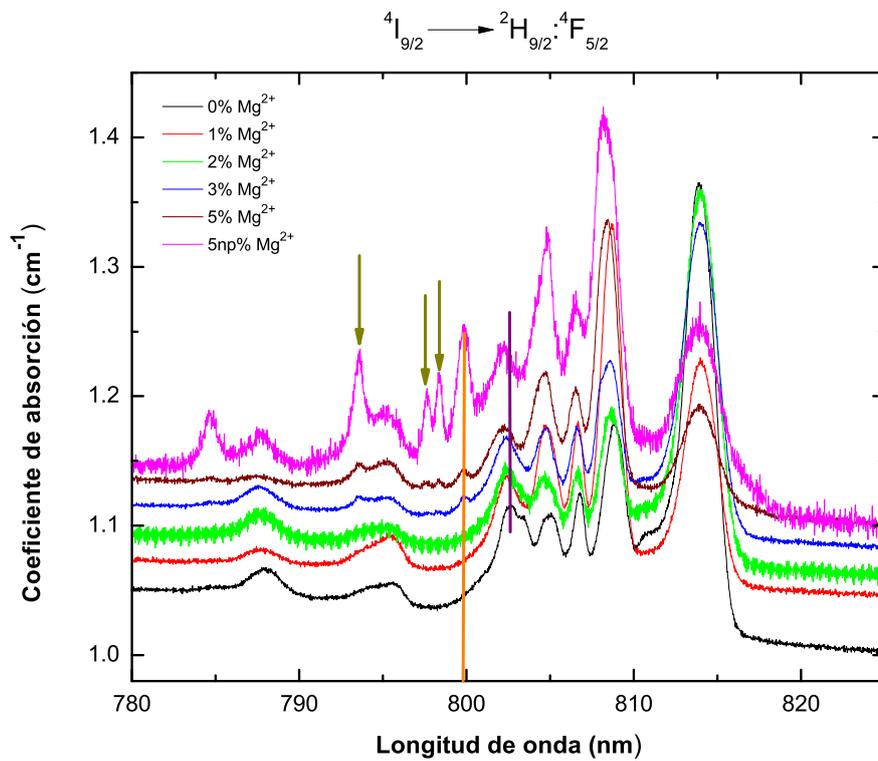
5.1. Absorción óptica a baja temperatura de monocristales crecidos en el Instituto de Física

En la figura 5.1 se muestra un acercamiento de distintas transiciones ópticas del espectro de absorción óptica a baja temperatura del Nd^{3+} , para los monocristales crecidos en el Instituto de Física, correspondientes al primer ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, segundo ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2} : {}^4F_{5/2}$, tercero ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} : {}^4F_{7/2}$, sexto ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2} : {}^4G_{5/2}$, séptimo ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2} : {}^4G_{7/2}$ y noveno ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ grupos de bandas, respectivamente. En cada grupo la línea naranja indica la longitud de onda correspondiente a la posición del multiplete respectivo dado en los diagramas de Dieke, figura 2.1, antes del desdoblamiento Stark. Es notorio el desdoblamiento Stark producido en cada grupo y su variación dependiendo de la concentración de Mg^{2+} .

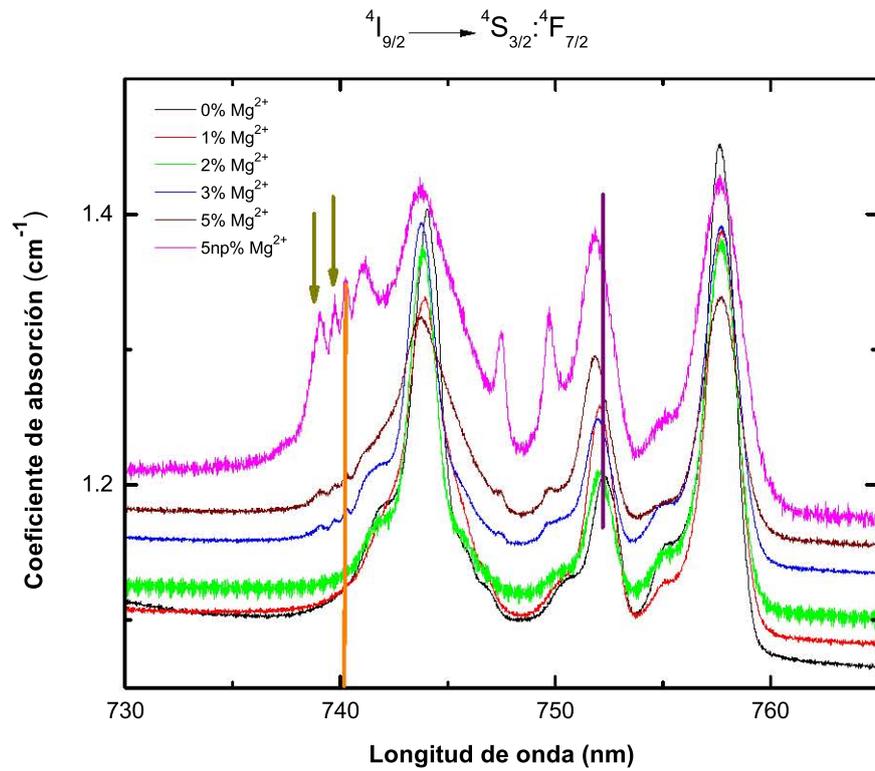
Finalmente, se ha indicado en cada grupo la aparición de líneas adicionales para concentraciones mayores de 3% Mg^{2+} , para estos monocristales.



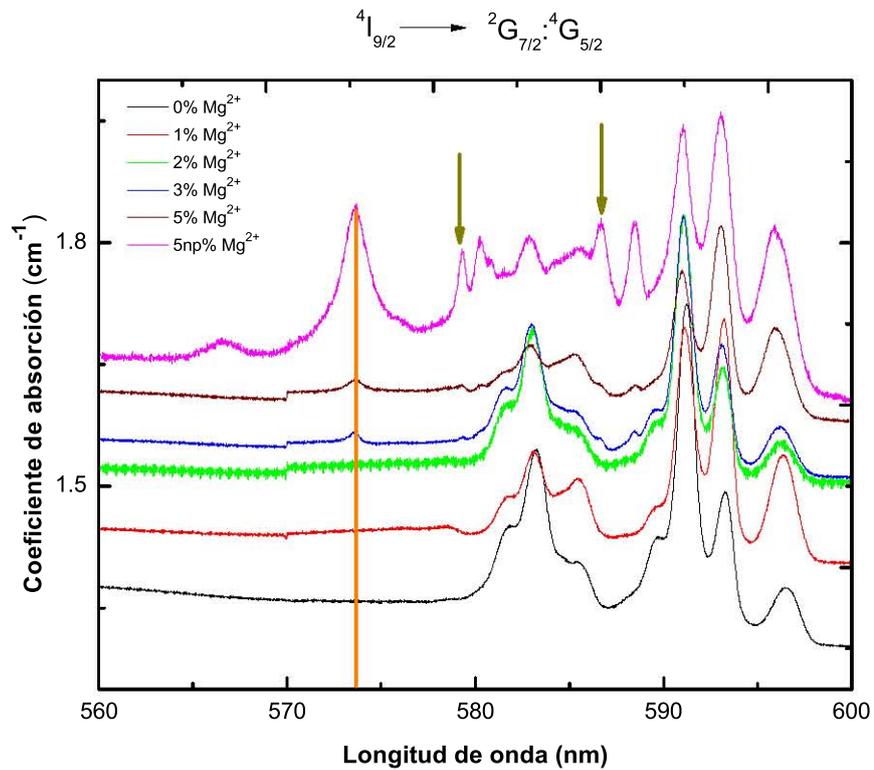
(a) Primer grupo de bandas.



(b) Segundo grupo de bandas.



(c) Tercer grupo de bandas.



(d) Sexto grupo de bandas.

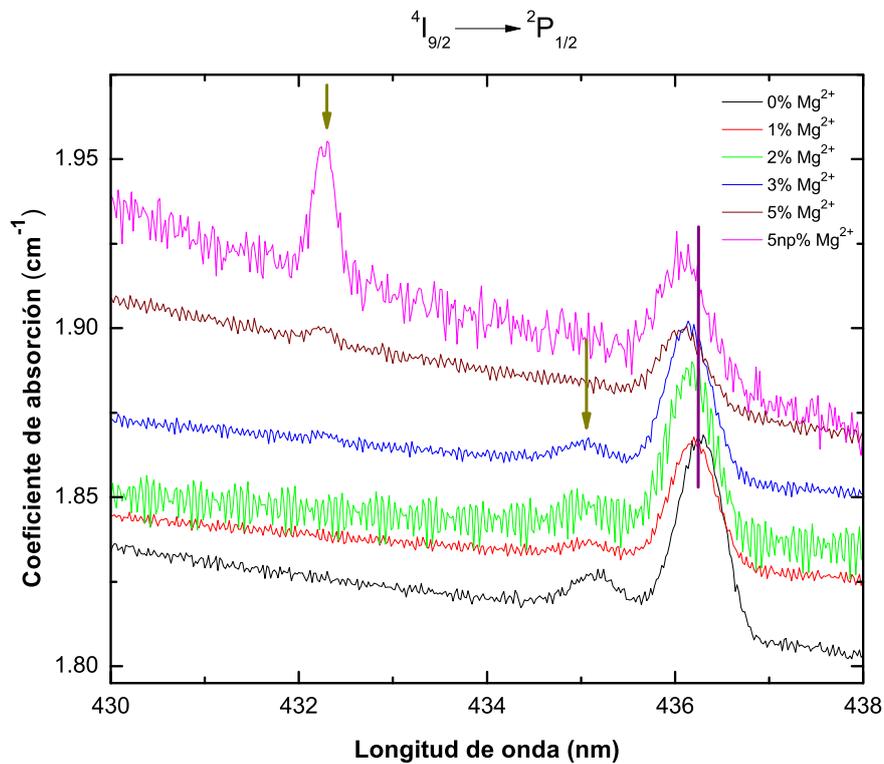
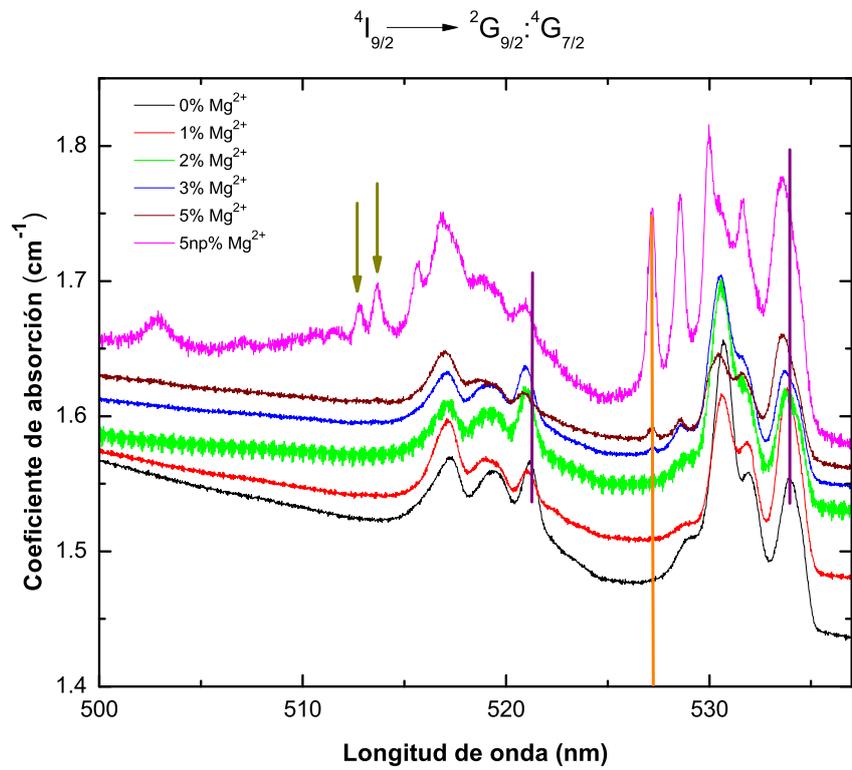


Figura 5.1: Diferentes transiciones ópticas a baja temperatura.

A continuación, en la tabla 5.1 se presentan las energías de todas las líneas observadas a baja temperatura en nueve grupos de bandas y en negritas la nuevas líneas que aparecen debido al efecto Stark.

Tabla 5.1: Cálculo experimental de los niveles de energía calculados en (cm^{-1}) para el ion Nd^{3+} en LiNbO_3 con diferentes concentraciones de Mg^{2+}

Estado	Nd:Mg0 % 1/ λ	Nd:Mg1 % 1/ λ	Nd:Mg2 % 1/ λ	Nd:Mg3 % 1/ λ	Nd:Mg5 % 1/ λ	Nd:Mg5 % 1/ λ
$^4\text{F}_{3/2}$	11251	11252	11249	11256	11251	11253
	11383	...	11383
	11417	11422	11423	11422	11424	11424
$^4\text{F}_{5/2}$	11460	11461
	12286	12285	12285	12285	12286	12285
	12363	12365	12365	12367	12369	12371
	12394	12396	12396	12398	12398	12398
	12423	12426	12425	12425	12428	12425
	12461	12462	12462	12462	12465	12463
	12503	12503	12500
	12569	12577	12579	12572	12575	12575
	12600	12600	12600
	12692	12695	12692	12692	12692	12697
$^4\text{F}_{7/2}$	12743
	13198	13196	13198	13197	13198	13197
	13238	13244	13243	13243	13236	...
	13293	13296	13298	13298	13301	13299
	13323	13338	13339	13338
	13380	13382	13378
	13439	13441	13445	13444	13445	13444
	13477	...	13479	13487	13489	13492
	13508	13507	...
	13520	13517	...
$^4\text{F}_{9/2}$	13529	13530	13531
	13779
	14499	14497	14502	14498	14499	14501
	14573	14575	14573	14574	18588	15587
	14623	14324	14625	14625	14629	14630
	...	14687	14703	14691	14692	14697
	14746	14749
$^2\text{H}_{11/2}$	14851	14851
	...	15752
	15806	15807	15806	15808	15766	15774
	15869	15877	15873	15871	15895	15888
	15932	15934	15934	15935	13937	15935
$^4\text{G}_{5/2}$	16776	16769	16768	16773	16779	16779
	16856	16859	16857	16860	16862	16864
	16913	16916	16916	16918	16920	16920
	16956	16957	16957	16994	16993	16991
	17047	17046	17045

Tabla 5.1: *Continuación*

Estado	Nd:Mg0 % 1/λ	Nd:Mg1 % 1/λ	Nd:Mg2 % 1/λ	Nd:Mg3 % 1/λ	Nd:Mg5 % 1/λ	Nd:Mg5 % 1/λ
${}^2G_{7/2}$	17081	17078	17092	17089	17086	17080
	17145	17150	17152	17152	17157	...
	17190	17192	17186	17193	17199	...
	17231	17232	...
	17261	17264	...
	17433	17432	17430
	17647
${}^4G_{7/2}$	18729	18731	18736	18738	18739	18737
	18798	18803	18813	18805	18811	18809
	18883	18847	18846	18850	18853	18862
	18905	18910	18913	18918	18917	18916
	18965	18969	18968
${}^4G_{9/2}$	19187	19193	19199	19195	19199	19192
	19257	19267	19252	19273	19268	19262
	19333	19339	19341	19340	19342	19340
	19567
	19719
${}^4G_{11/2}$	20767	20768	20772	20768	20775	20757
	20801	20802	...	20807	20814	...
	20858	20870	20868	20872	20874	20868
	20938	20944	20944	20942	20948	20948
	21061
	21226
	...	21381	21398	21400	21398	...
	21704
${}^2P_{1/2}$	22920	22925	22926	22929	22931	...
	22978	22990	22990	22984	...	22943
...	23132	23132	23151	
${}^2D_{5/2}$	27244
${}^4D_{3/2}$	27374	27377	27382	27380	27383	27394
	27469	27480	27484	27476	27492	27533
...	27574	
...	27754	27757	27756	27750	27760	27722
${}^4D_{1/2}$	28056	28064	28063	28063	28092	28078

Una lectura de los resultados obtenidos a baja temperatura, mostrados en la figura 5.1 (a-f) para los seis grupos indican que cuando la cantidad de Mg^{2+} se aumenta hasta 3% no es apreciable una variación del desdoblamiento Stark de cada grupo, la presencia de Mg^{2+} afecta la posición de algunas líneas desplazándolas hacia el azul (mayor energía) mostrado por la línea (morada). La variación en intensidad relativa de cada línea puede deberse a una pérdida de cristalinidad de nuestros cristales. Cuando la concentración de Mg^{2+} es de 3% o más se aprecia la aparición de nuevas líneas de Nd^{3+} , en especial, aparecen en algunos grupos en la posición correspondiente al multiplete, es decir, sin desdoblamiento Stark, lo que indica que existen regiones del monocristal en donde el Nd^{3+} no está en una posición con simetría cristalina.

En resumen, para los monocristales crecidos en el Instituto de Física, figura 5.1, la presencia de Mg^{2+} genera la aparición de nuevos sitios de Nd^{3+} en los seis grupos de bandas, siendo más evidentes para una concentración de 5 % Mg^{2+} , se presentan cambios en algunas posiciones e intensidades de las líneas ya que el máximo de intensidad tiene un desplazamiento hacia el azul, mientras que otras no cambian su intensidad, esto es debido a que la presencia de Mg^{2+} afecta el campo cristalino del Nd^{3+} trivalente de tal modo que observamos nuevos sitios y algunos cambios en los sitios existentes del Nd^{3+} en nuestros monocristales.

5.1.1. Absorción óptica a baja temperatura de monocristales crecidos en Madrid.

El motivo de realizar experimentos de espectroscopia óptica, sección 4.2, de los monocristales crecidos en Madrid, es para comparar los resultados obtenidos en las transiciones ópticas y el desdoblamiento de los niveles de energía debidos al efecto Stark de la sección anterior, con monocristales con una mejor calidad óptica. En la figura 5.1 se muestran los espectros de absorción de los tres monocristales crecidos en Madrid, también están numeradas las mismas transiciones seleccionadas de la sección anterior ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$, ${}^4G_{7/2}$ y ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, respectivamente.

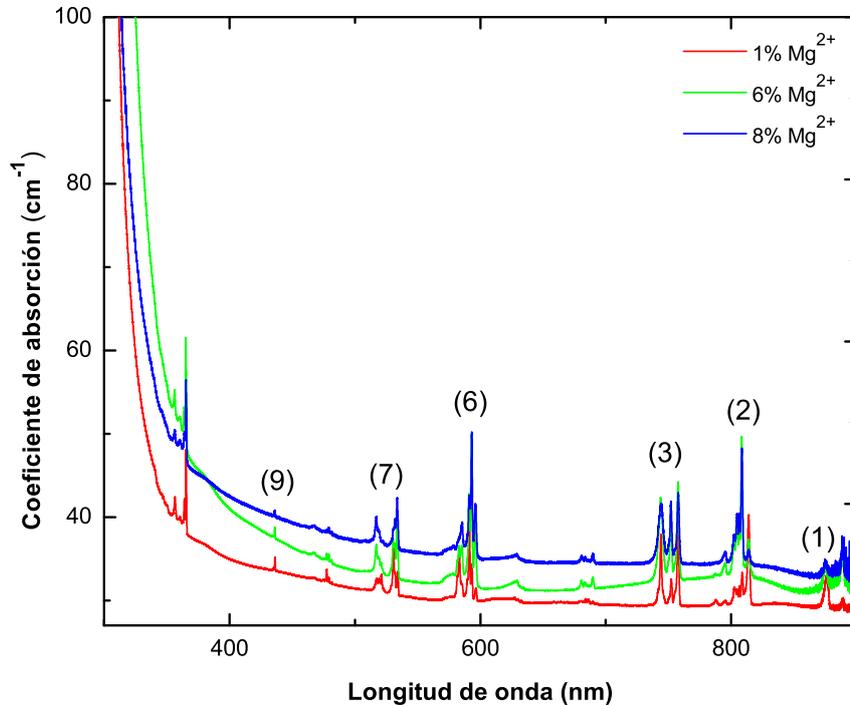
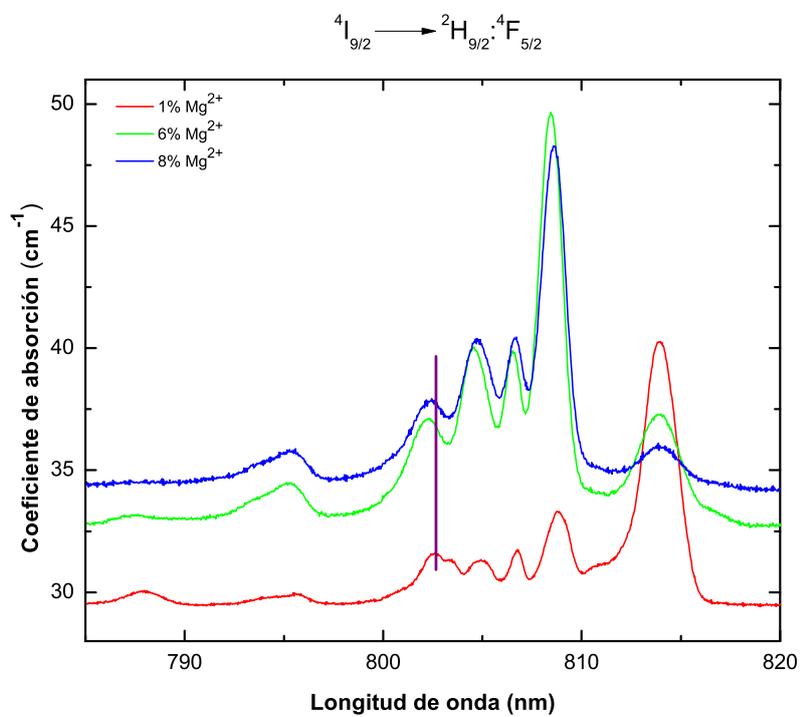
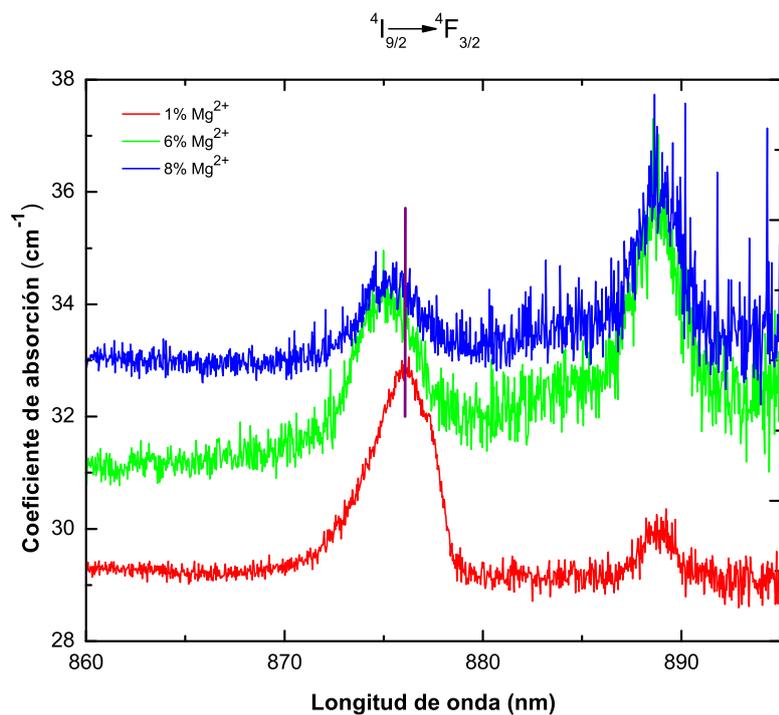
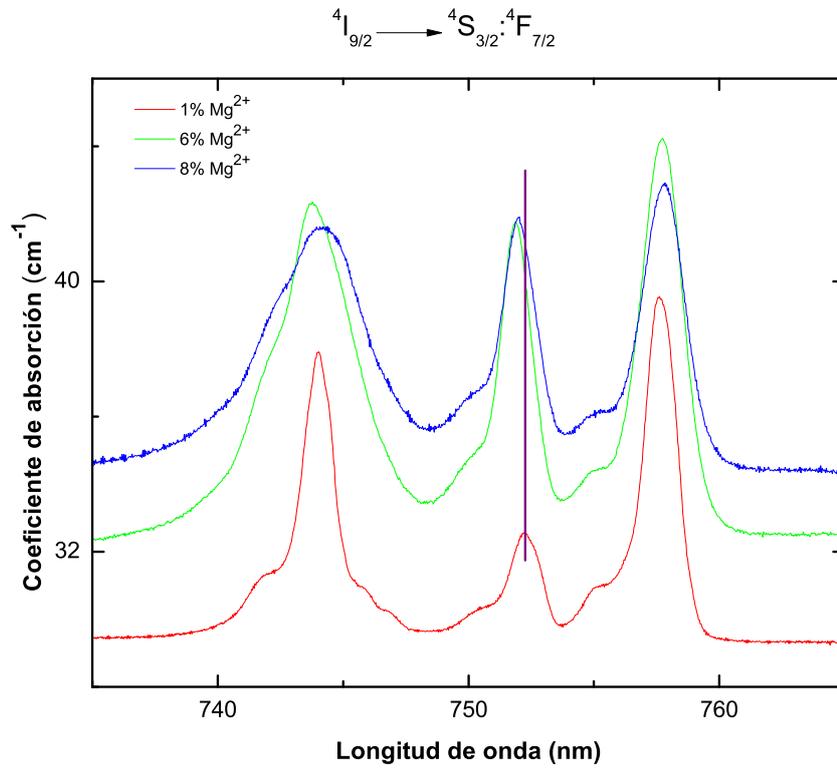


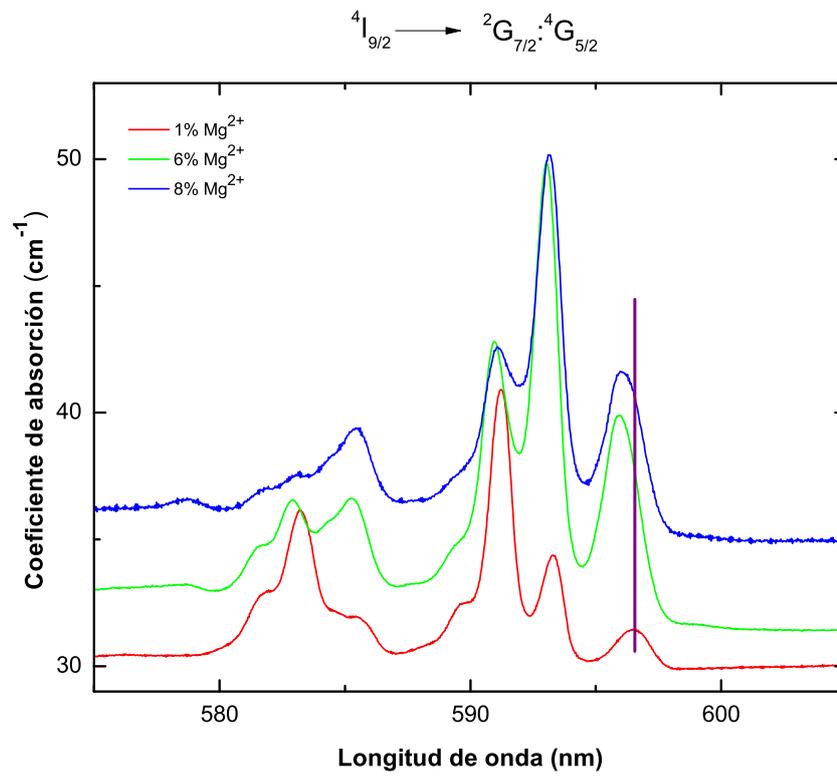
Figura 5.2: Espectros de absorción a baja temperatura de LiNbO_3 con 1% Mg^{2+} , 6% Mg^{2+} y 8% Mg^{2+} , respectivamente crecidos en Madrid.

En la figura 5.3 se muestra un acercamiento de estas transiciones ópticas (grupos de bandas) para apreciar si también aparecen nuevos sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de Mg^{2+} . La línea morada, igual que en la sección anterior, compara cómo varía la posición de la línea seleccionada respecto al monocristal de 1% Mg^{2+} . En estas transiciones no aparecen nuevos sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de Mg^{2+} en la estructura cristalina de los monocristales, por lo que estos tienen una mejor calidad óptica.

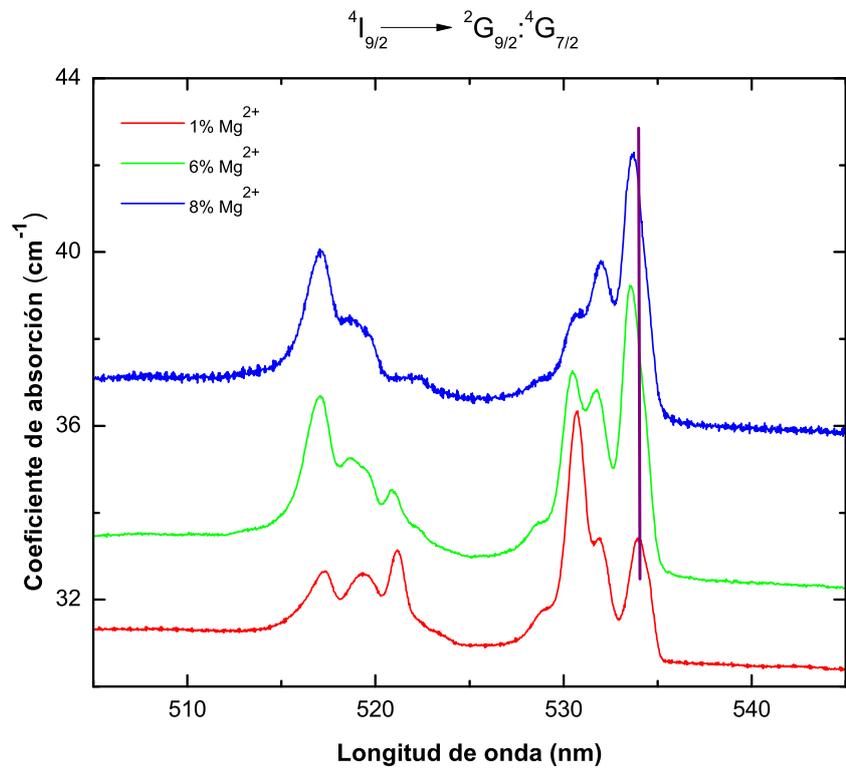




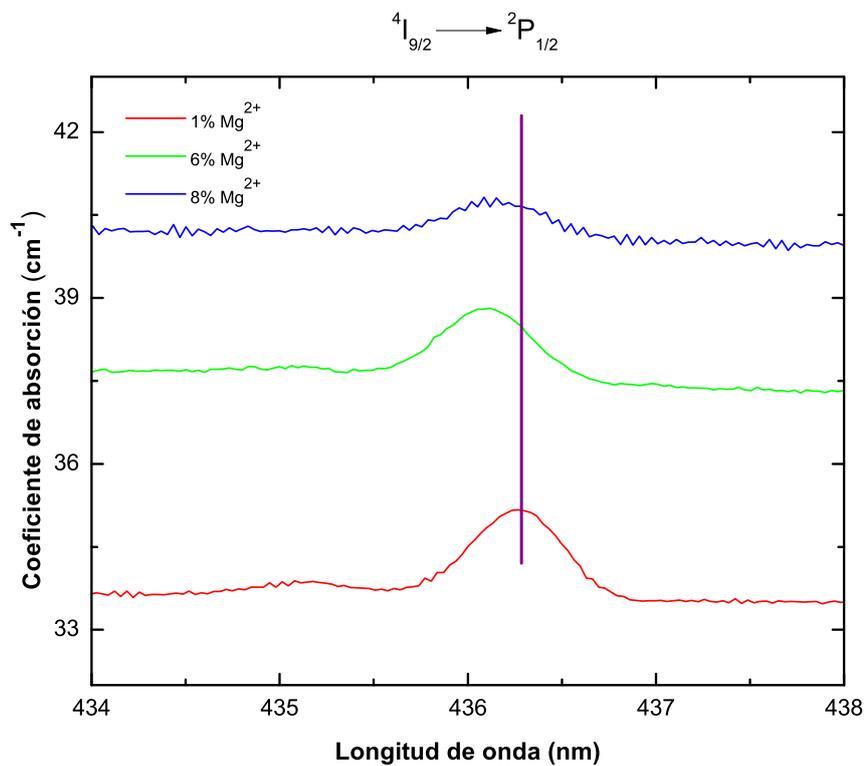
(c) Tercer grupo de bandas.



(d) Sexto grupo de bandas.



(e) Séptimo grupo de bandas.



(f) Noveno grupo de bandas.

Figura 5.3: Transiciones ópticas a baja temperatura de monocristales crecidos en Madrid.

Los espectros de absorción óptica de los monocristales crecidos en Madrid, figura 5.3, se observan cambios en algunas intensidades y posiciones de las líneas, el máximo de intensidad tiene un corrimiento hacia menores longitudes de onda, debidos a la presencia de Mg^{2+} en el campo cristalino de los monocristales, es decir, no se encontró evidencia de sitios adicionales de Nd^{3+} .

En resumen, para los monocristales crecidos en el Instituto de Física, existen sitios de Nd^{3+} perturbados por la presencia de Mg^{2+} lo que ocasiona que los monocristales tengan diferentes tipos de defectos, tales como, sitios de magnesio, antisitios de litio, sitios de neodimio, etc, que distorsionan el sistema lo que influye en su respuesta óptica. Para los monocristales crecidos en Madrid se aprecia los sitios de Nd^{3+} y que no aparecen en nuevos sitios, ya que estos tienen una mejor calidad óptica desde su crecimiento y pulido.

5.2. Refracción no lineal por $z - scan$

No fue posible medir la respuesta no lineal de las muestras con 0% y 5% de Mg^{2+} ya que no se observó un perfil típico valle-pico o pico- valle, mientras que para la muestra con 1% Mg^{2+} de concentración y energía $1.6 \mu\text{J}$ figura 5.4 si se obtuvo un perfil típico de refracción no lineal al graficar (**Transmitancia Normalizada vs Posición de la muestra**), donde se obtuvo un patrón valle-pico, también se muestra en la misma figura la curva que pertenece a la absorción no lineal, pero esta es nula para $\lambda=532 \text{ nm}$.

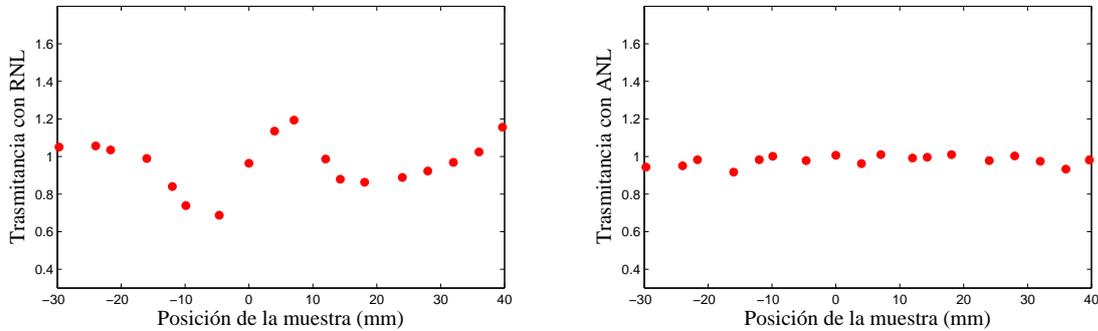


Figura 5.4: Refracción y absorción no lineal de LiNbO_3 con 1% Mg^{2+} de concentración para una energía de $1.6 \mu\text{J}$.

Para las tres muestras analizadas por esta técnica se obtuvo que hay ausencia de un perfil en el cual se observe absorción no lineal, es decir, $\Delta\alpha = 0$.

Como se tiene un valle seguido de un pico, esto indica que se tiene una refracción no lineal positiva un (*self - focusing*) y un signo positivo de γ .

Para determinar el valor de γ a partir del perfil de refracción no lineal de la muestra con ausencia de absorción no lineal, primero fue necesario hacer un ajuste de una recta

para obtener los valores de energía para bajos voltajes. El ajuste de la recta se hizo con la paquetería Origin tomando un voltaje de referencia en mV y las energías fueron medidas con un joumetro para altos voltajes. La figura 5.5 muestra el ajuste de la recta de energía para el monocristal con de LiNbO_3 con 1 % de Mg^{2+} .

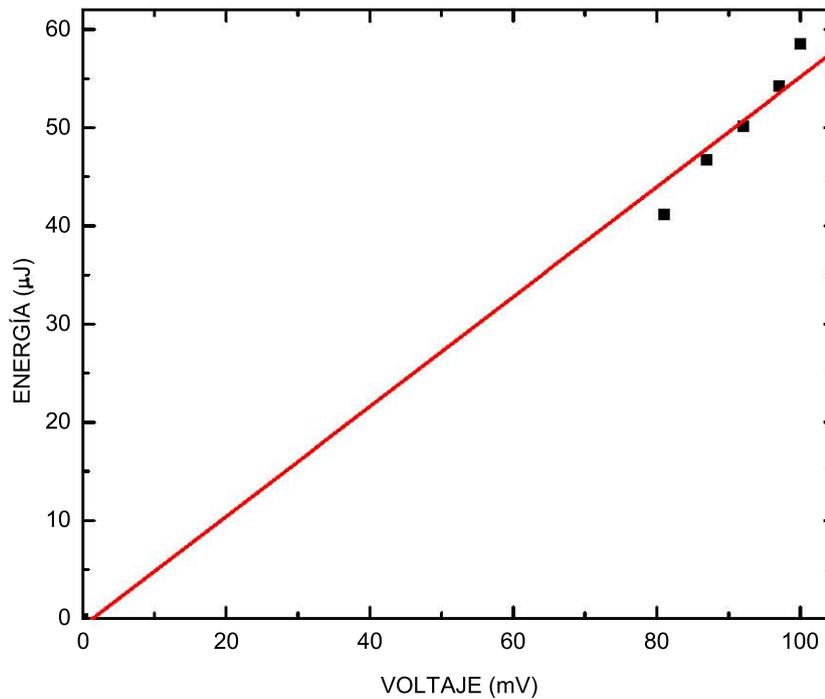


Figura 5.5: Ajuste de la recta de energías para el monocristal con 1 % Mg^{2+} de concentración.

Ahora que se conocen las energías para bajos voltajes podemos encontrar la irradiancia sobre el eje en el plano focal de la lente I_0 para $\varepsilon = 1.6 \mu\text{J}$, dada por la ecuación 3.11 con $\lambda = 532 \text{ nm}$, cintura de haz $w_0 = 39 \mu\text{m}$, la duración del pulso $\tau = 26 \text{ ps}$ y la longitud focal del la lente $f = 50 \text{ cm}$ cuyo valor es

$$I_0 = 7.8 \times 10^5 \text{ (W/ cm}^2 \text{) .}$$

Ya que la muestra presenta absorción no lineal nula, podemos utilizar las ecuaciones 3.13 a 3.15. Primero debemos medir ΔT_{pv} que se obtiene directamente de la figura 5.6 correspondiente a la refracción no lineal en el eje de la transmitancia normalizada, cuyo valor medido es $\Delta T_{pv} = 0.5$ que es la distancia entre el pico y valle, respectivamente. De la ecuación 3.15 se tiene que

$$|\Delta\psi_0| = \frac{\Delta T_{pv}}{0,406(1 - S)^{1/4}}. \quad (5.1)$$

El siguiente paso es calcular la transmitancia lineal de la abertura S , ecuación 3.18, con r_a el radio de la abertura, que en nuestro caso pertenece al radio del círculo blanco de la plantilla y w_a el radio del haz en la abertura que es el radio del haz en la foto, figura 4.2, haciendo su respectiva conversión de pixeles a micras se obtiene que $r_a = 162.75 \mu\text{m}$ y $w_a = 646.35 \mu\text{m}$, sustituyendo estos valores en dicha ecuación se obtiene que $S = 0.119$.

Sustituyendo S y ΔT_{pv} en la ecuación 5.1 se obtiene el siguiente valor para $\Delta\psi_0 = 1.27$, es decir, $\Delta\psi_0 > 1$ con lo que la simetría pico valle con respecto al foco ya no se mantiene moviéndose $\pm z$.

Ahora debemos conocer la longitud efectiva de la lente L_{eff} , ecuación 3.17 donde α que es el coeficiente de absorción fue medido de los datos obtenidos en la sección de absorción óptica, para esta muestra se encuentra que α en $\lambda = 532 \text{ nm}$ tiene un valor de $\alpha = 1.57 \text{ cm}^{-1}$ y el espesor de la muestra $L = 0.076 \text{ cm}$ sustituyendo estos datos se encuentra que $L_{eff} = 0.072 \text{ cm}$ por lo que se cumple que $L \simeq L_{eff}$ en ausencia de absorción no-lineal.

Con estos datos I_0 , L_{eff} , k y $\Delta\psi_0$ es posible conocer el índice de refracción no lineal de tercer orden para el monocristal LiNbO_3 con $\text{Mg}:1\%$ despejando γ de la ecuación 3.16 cuyo valor obtenido es de $\gamma = 1.91 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{W})$, por lo que de la ecuación 3.5 se obtiene un valor de $\Delta n_0 = 1.49 \times 10^{-4}$.

De las ecuación de Sellmeir 2.23 se obtiene que el índice de refracción lineal para el LiNbO_3 con $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$ y el cálculo para esta longitud de onda da un valor para el índice de refracción lineal de $n_0 = 2.3230$ en el eje z del material, con este valor y despejando de la ecuación 3.5 se obtiene que $n = 2.3232$.

Ahora que conocemos n_0 se puede calcular el valor para el índice de refracción no lineal de tercer orden en unidades (esu) de la ecuación 3.7 es $\gamma_{(esu)} = 1.06 \times 10^{-7}$, la parte real de la susceptibilidad dieléctrica no lineal ecuación 3.11 es $\chi_{Re(esu)}^3 = 3.04 \times 10^{-9}$, respectivamente y el rango de Rayleigh, ecuación 3.4 nos da un valor de $z_0 = 9 \text{ mm}$.

Los resultados obtenidos por la técnica $z - scan$ no son concluyentes, fue posible medir la respuesta óptica de refracción no lineal para el monocristal con $1\% \text{ Mg}^{2+}$, figura 5.4, donde no se tienen muchos defectos debidos al Mg^{2+} , mientras que para el monocristal con $5\% \text{ Mg}^{2+}$ y mayor cantidad de defectos, se esperaba que la respuesta óptica de refracción no lineal fuera menor de acuerdo con el daño óptico. Pero en este análisis, no fue posible medir la respuesta óptica no lineal, es decir, no se observaron cambios en el índice de refracción, aunque se ha observado esta respuesta en publicaciones anteriores para concentraciones con $5\% \text{ Mg}^{2+}$ y mayores.

La respuesta óptica de absorción no lineal para los monocristales 0% Mg^{2+} , 1% Mg^{2+} y 5% Mg^{2+} , respectivamente, no fue posible medirla, esto posiblemente se deba a que las susceptibilidades dieléctricas no lineales de segundo $\chi^{(2)}$ y tercer orden $\chi^{(3)}$ se mezclen. Pero este perfil podría ser obtenido por otra técnica de óptica no lineal, como generación de terceros armónicos o espectroscopia de electroabsorción.

También se debe mencionar que el análisis $z - scan$, no se realizó para los monocristales crecidos en Madrid pero se espera que la respuesta óptica no lineal sea diferente con respecto a nuestros monocristales.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Para los monocristales de LiNbO_3 con concentraciones de 0 %, 1 %, 2 %, 3 % y 5 % de Mg^{2+} y Nd^{3+} , respectivamente, crecidos en el Instituto de Física, los resultados de las gráficas a baja temperatura, indican que aparecen nuevos sitios de Nd^{3+} asociados a la presencia de Mg^{2+} . Como se esperaba, hay un cambio en el campo cristalino octaedral y el cristal pierde calidad óptica debido a la presencia de múltiples defectos.

Para los monocristales de $\text{LiNbO}_3:1\% \text{Mg}^{2+}:0.28\% \text{Nd}^{3+}$, $\text{LiNbO}_3:6\% \text{Mg}^{2+}:0.17\% \text{Nd}^{3+}$ y $\text{LiNbO}_3:8\% \text{Mg}^{2+}:0.19\% \text{Nd}^{3+}$, respectivamente, crecidos en Madrid, no aparecen nuevos sitios de Nd^{3+} pero si se observan corrimientos de intensidades en los seis grupos de bandas debido a que el Mg^{2+} perturba el campo cristalino de los monocristales.

Los valores del índice de refracción no lineal γ y la parte real de la susceptibilidad dieléctrica no lineal $\chi_{Re(esu)}^3$ obtenidos para el monocristal 1 % Mg^{2+} son: $\gamma_{(esu)} = 1.06 \times 10^{-7}$ y $\chi_{Re(esu)}^3 = 3.04 \times 10^{-9}$ que concuerdan con los reportados en la literatura.

Los cambios de los índice de refracción no lineal de nuestros monocristales aún para concentraciones mayores de 3 % están mezclados con el efecto de esparcimiento debido a la poca uniformidad en la distribución de dopantes, lo que ocasiona adicionalmente una fuerte distorsión de los resultados.

Se espera que la respuesta óptica no lineal, por la técnica *zscan* para los monocristales crecidos en Madrid sea diferente con respecto a los monocristales crecidos en el Instituto de Física.

Bibliografía

- [1] RALF RIDEL y I-WEI CHEN *Fedorov en Ceramics Science and Tecnology Vol. 2*, Wiley-VCH, págs. 257–293, 2010.
- [2] R. D. SHANNON, «Acta Cryst» *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, A32, págs. 751–737, 1976.
- [3] O. F. SCHIRMER, O. THIERMANN y M. WÖHLECKE «Journal Physics Solids», *Defects in LiNbO₃-I. Experimental Aspects*, págs. 185–200, 1991.
- [4] S. GONZÁLEZ MARTÍNEZ, *Estudio y análisis de la inhibición de la respuesta fotorrefractiva del niobato de litio debido a la impurificación con iones de magnesio.*, Tesis de Doctorado, CIMAV, Chihuahua, Chihuahua, págs. 6–11, 2009.
- [5] J. GUO, C.B. LOU, J.W. YUAN, W.L. ZHANG, S.L. CHEN, Z.H. HUANG y G.Y. ZHANG, «Journal of Crystal Growth», *Crystal growth and characteristics of 6.5 mol% MgO-doped LiNbO₃*, págs. 427–430, 2004.
- [6] F. AGULLÓ-LOPEZ y J. GARCÍA SOLÉ, *Point defects in LiNbO₃*, Agosto 2001.
- [7] J. M. HERNÁNDEZ, «Escuela de Verano en Física», La visión molecular de la materia *Espectroscopía de iones en sólidos*, UNAM, págs. 29–43, Julio-Agosto 2005.
- [8] R.S PUCHE, C. CASCALES, P. PORCHERY P. MAESTRO, *Tierras Raras: materiales avanzados*, «Anales de la Real Sociedad Española de Química» págs. 11–26, 2000.
- [9] B. N. FIGGIS, *Introduction to LIGAND FIELDS*, Interscience Publishers, New York · London · Sydney, 1966.
- [10] R.M. EISBERG, *Fundamentos de Física Moderna*, tercera edición Limusa, México, págs. 454–455, 1983.
- [11] J. G. SOLÉ, L. E. BAUSÁ y D. JAQUE, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley Sons, Ltd, England, 2005.

- [12] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *Mecánica Cuántica (teoría no relativista)*, Volumen 3, Editorial Reverté, Barcelona, págs. 306–308, 1983,
- [13] J. HERNÁNDEZ, E. CAMARILLO, H. LORO y H. MURRIETA «Journal of Alloys and Compounds», *Bi₄Ge₃O₁₂:Nd³⁺ and Bi₁₂SiO₂₀:Nd³⁺ A comparative spectroscopic study*, págs. 714–717, 2001.
- [14] J. O TOCHO, E. CAMARILLO, J. G SOLÉ y F. CUSO «Lasers Applied Physics Letters, 60», *Nd³⁺ active sites in Nd:MgO:LiNbO₃*, págs. 3206–3209, 1992.
- [15] C. V. HERNÁNDEZ, *Interacciones Fotónicas en películas semiconductoras y su caracterización*, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2005.
- [16] *Optical components redoptronics company*.
- [17] R. W. BOYD, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Third Edition, USA, 2008.
- [18] E. W. VAN STRYLAND y M. SHEIK-BAHAE «Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials» *Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities*, págs. 655–692, 1998.
- [19] M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, T. WEI, D. J. HAGAN y E. W. VAN STRYLAND «Journal of Quantum Electronics» *Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*, págs. 760–769, 1990.
- [20] J. C. TORRES, *Determinación de parámetros ópticos en KNbO₃:Cr*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 1997.
- [21] R. L. GARCÍA, M. E. NICHÓ DIAZ, P. A. MARQUÉZ AGUILAR, «Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Superficies y Materiales» *Determinación del signo u la magnitud del índice de refracción óptico no lineal en poli(3-alquiltiofenos)*, págs. 85–89, 2010.
- [22] G. BOUDEBS, K. FEDUS, «Journal of Applied Physics» *Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials*, págs. 103–106, 2009.
- [23] L. T. RIVERA, R. C. F. HERNÁNDEZ, L. R. FERNÁNDEZ, R. R. ROJO, A. OLIVER and J. A. R. ESQUEDA «Optical Materials Express» *Wavelength-varying third-order nonlinear optical response of Ag nanoparticles-Si quantum dots integrated plasmonic system*, págs. 980–989, 2011.
- [24] J. C. TORRES, J. H. ALCÁNTARA, S. G. MARTÍNEZ, A. A. LÓPEZ, M. B. HERNÁNDEZ and A. A. MARTÍNEZ «Revista Mexicana de Física» *Self-focusing in chromium-doped potassium niobate single ceramic crystal*, págs. 540–545, 2006.
- [25] H. LI, F. ZHOU, X. ZHANG, and W. JI, «Applied Physics B Laser and Optics» *Pico-second Z-scan study of bound electronic Kerr effect in LiNbO₃ crystal associated with two-photon absorption*, págs. 659–662, 1997.

-
- [26] G. G. SOSA, *Estudio de electroabsorción en materiales orgánicos*, Tesis de Doctorado, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, 2012.
- [27] L. PÁLFALVI, G. ALMÁSI and J. HEBLING, «Applied Physics Letters» *Measurement of laser-induced refractive index changes of Mg-doped congruent and stoichiometric LiNbO₃*, págs. 22245–2247, 2002.
- [28] L. PÁLFALVI, G. ALMÁSI, J. HEBLING, A. PÉTER, K. POLGÁR, K. LENGYEL and R. SZIPOCS «Applied Physics Letters» *Nonlinear refraction and absorption of Mg-doped stoichiometric and congruent LiNbO₃*, págs. 902–908, 2003.
- [29] L. PÁLFALVI and J. HEBLING, «Applied Physics B Laser and Optics» *Z-scan study of the thermo-optical effect*, págs. 775–780, 2004.
- [30] H. RIVEROS, J. M. OLSON *Introducción al crecimiento de cristales*, Sociedad mexicana de cristalografía, A.C., México, D.F, págs. 38–39, 2001.