

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



Estudio de la respuesta óptica no-lineal de materiales nanoestructurados

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta

KAREN YAHAIRA RAYGOZA SÁNCHEZ

Ensenada, Baja California, Diciembre del 2021.

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

**Estudio de la respuesta óptica no-lineal de materiales
nanoestructurados**

TESIS


que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de


DOCTOR EN CIENCIAS


Presenta


Karen Yahaira Raygoza Sánchez

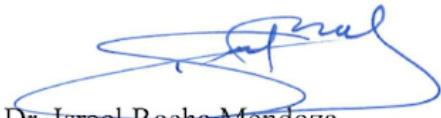
Aprobada por:


Dr. Miguel Enrique Martínez Rosas
Director de tesis


Dr. Raúl Rangel Rojo
Co-director de tesis


Dr. Humberto Cervantes De Ávila
Miembro del comité


Dr. Juan Crisóstomo Tapia Mercado
Miembro del comité

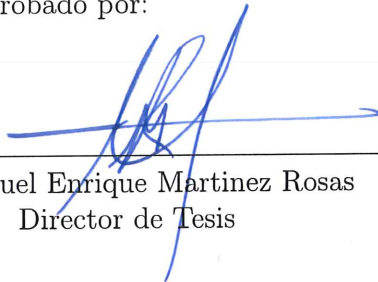

Dr. Israel Rocha Mendoza
Miembro del comité

Ensenada, Baja California, Diciembre de 2021.

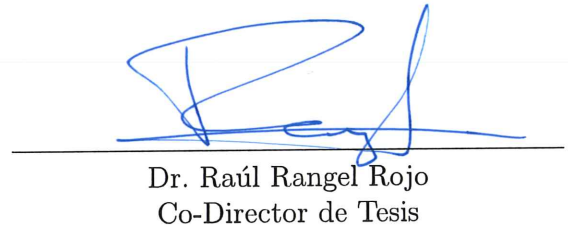
Resumen de la tesis de **Karen Yahaira Raygoza Sánchez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTORADO EN CIENCIAS del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MYDCI) de la UABC. Ensenada Baja California, México, Diciembre del 2021.

Estudio de la respuesta óptica no-lineal de materiales nanoestructurados

Resumen Aprobado por:



Dr. Miguel Enrique Martínez Rosas
Director de Tesis



Dr. Raúl Rangel Rojo
Co-Director de Tesis

En este trabajo de tesis, se presenta el estudio de la respuesta óptica no-lineal de segundo y tercer orden de materiales nanoestructurados. Los materiales estudiados son nanoprismas metálicos de oro y plata, una matriz de Te-Ge-Pb dopada con tierras raras y una muestra de nanopartículas elongadas embebidas en una matriz de sílice. Para el caso de las nanopartículas de oro, se utiliza la Generación de Segundo Armónico con un laser de femtosegundos para estudiar la relación de la señal de GSA con la estructura del arreglo de nanoprismas, en particular sus propiedades de simetría. La nanoestructura es un arreglo hexagonal de nanoprismas de oro depositados sobre un sustrato dieléctrico. Los resultados muestran que hay una relación estrecha entre la estructura nanoscópica del material y su respuesta no-lineal de segundo orden. Para los arreglos de nanoprismas de plata, la respuesta no-lineal fue estudiada utilizando la técnica de barrido en z con pulsos de femtosegundos. Se estudio la dependencia de la no-linealidad con la longitud de onda e irradiancia. Y se determinaron las contribuciones electrónica y térmica a la respuesta observada. Para la absorción no-lineal, se observan los efectos de absorción saturable así como inducida para diferentes longitudes de onda e intensidades. Para la parte refractiva, se observa un cambio de signo con la longitud de onda y con la irradiancia. Para el caso de los vidrios dopados con tierras raras, se estudió la respuesta no-lineal de tercer orden con la técnica de barrido en z , observando efectos de absorción no-lineal saturable así como refracción no-lineal negativa. Por último se muestran los resultados de la fabricación de rejillas de difracción con la técnica de microscopia de barrido láser con pulsos de femtosegundos y su caracterización.

Palabras Clave: *Óptica no-lineal, nanoestructura, refracción no-lineal, absorción no-lineal*

Dedicatoria

A mis padres...

que siempre quisieron tener un doctor en casa.

Agradecimientos

A mis co-directores de tesis, el Dr. Miguel Martínez Rosas y el Dr. Raúl Rangel Rojo, por haberme permitido desarrollar este proyecto de tesis Doctoral bajo su dirección. Por su amistad, confianza y paciencia.

A mis sinodales Dr. Humberto Cervantes, Dr. Juan Tapia y Dr. Israel Rocha por sus consejos, críticas y apoyo durante el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros de posgrado y de laboratorio, por su amistad, ayuda y entusiasmo en este trabajo.

Al grupo de la Dra. María del Pilar Sánchez Saavedra del departamento de Acuicultura de CICESE, por permitirme utilizar su equipo para realizar mediciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado y a la FIAD de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por las facilidades otorgadas para la realización de éste trabajo.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Óptica no lineal de segundo orden	2
1.2. Óptica no lineal de tercer orden	5
1.3. Materiales nanoestructurados	8
1.4. Posibles aplicaciones	10
1.5. Justificación	11
1.6. Objetivo General	12
1.7. Objetivos específicos	12
1.8. Estructura de la tesis	13
2. Dispositivo láser y técnicas experimentales	14
2.1. Caracterización del láser de femtosegundos	14
2.1.1. Duración del pulso	15
2.1.2. Medición del perfil del haz	20
2.2. Técnicas de estudio de la respuesta no-lineal de materiales	23
2.2.1. Generación de Segundo Armónico	23
2.2.2. Técnica de barrido en z (z-scan)	26
2.3. Técnica de fabricación de guías de onda con microscopía de barrido láser	36
3. GSA en nanoprismas de Au	39
3.1. Generación de Segundo Armónico en materiales nanoestructurados	39
3.2. Nanoprismas en sílice por litografía de nanoesferas	41
3.3. Generación de Segundo Armónico: Experimento	44
3.4. Modelo numérico	44
3.4.1. Modelo hidrodinámico	45
3.5. Resultados y discusiones	48
4. Respuesta no-lineal de nanoprismas de Ag	57
4.1. Espectro de absorción lineal de nanoprismas de Ag	58
4.2. Resultados de z-scan	59
4.2.1. Absorción no-lineal: z-scan abierto	59
4.2.2. Refracción no-lineal: z-scan cerrado	68
4.2.3. Parámetro de desempeño	77

4.3. Separación de la componente térmica y electrónica de la respuesta óptica no-lineal	78
5. Respuesta no-lineal de vidrios dopados	84
5.1. Introducción	84
5.2. Fabricación de las muestras por el Método de enfriamiento por fusión (Melt-quenching Method)	86
5.3. Espectro de absorción lineal de vidrios (Te-Ge-Pb) dopados con Er^{3+} e Yb^{3+}	87
5.4. Resultados de las componentes no-lineales de tercer orden para la matriz de Te-Ge-Pb sin dopar	89
5.4.1. Absorción no-lineal: Resultados z-scan abierto	89
5.4.2. Refracción no-lineal: Resultados z-scan cerrado	89
5.5. Resultados de z-scan para la matriz de Te-Ge-Pb dopados con Er - Yb (0,5% - 5%)	92
5.5.1. Absorción no-lineal: Resultados z-scan abierto	92
5.5.2. Refracción no-lineal: Resultados z-scan cerrado	94
5.5.3. Parámetro de desempeño	96
6. Escritura de rejillas por daño óptico	98
6.1. Introducción	98
6.2. Fabricación de las muestras	100
6.2.1. Nanopartículas embebidas por implantación de iones	100
6.3. Arreglo experimental	104
6.4. Resultados de las muestras de nanopartículas alargadas	104
6.4.1. Resultados de la muestra 1	104
6.4.2. Resultados de la muestra 2	106
6.4.3. Estudio de las propiedades de difracción	107
7. Conclusiones Generales	110
7.1. Conclusiones	110
7.2. Aportaciones	112
7.3. Trabajo a futuro	112

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de Jablonski para la descripción cuántica de la generación de segundo armónico. Las líneas punteadas indican estados electrónicos virtuales.	4
1.2.	a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía para el proceso de generación de tercer armónico. . .	6
1.3.	Diagrama de niveles de energía para el proceso mezcla de cuatro ondas.	6
1.4.	Diagrama de niveles de energía para el proceso de absorción de dos fotones.	7
2.1.	Espectro del haz del láser de Titanio:Zafiro, en negro se muestran los datos experimentales y en rojo el ajuste teórico. El ajuste se encuentra centrado en $\lambda = 812 \text{ nm}$ y tiene un ancho espectral FWHM de $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$. 15	15
2.2.	Diagrama de la técnica de auto-correlación óptica.	16
2.3.	Traza de auto-correlación en intensidad de un pulso del láser Titanio:Zafiro con un ancho temporal $t_p = 95 \text{ fs}$	18
2.4.	Traza de auto-correlación interferométrica de un pulso del láser Titanio:Zafiro, la razón entre la envolvente superior e inferior casi cumplen la regla 8:1 por lo que el efecto de modulación de fase temporal es mínimo 19	19
2.5.	Diagrama de la técnica de la navaja, la cual es utilizada para caracterizar el perfil y la cintura del haz.	20
2.6.	Obtención del perfil de haz de Ti:Zafiro usado en la técnica de z-scan en una medición M típica de la prueba de la navaja. a) Datos experimentales obtenidos en la prueba de la navaja con respecto a la posición transversal del eje de propagación del haz. b) Perfil del haz derivado de los resultados en la prueba de la navaja.	21
2.7.	Resultados de la medida de la cintura del haz y ajuste teórico para el perfil del haz láser.	22
2.8.	Arreglo experimental para la medir la señal de GSA de los nanoprismas de Au.	25
2.9.	Sistema experimental de la técnica z-scan cerrado. El detector 1 ($D1$) se utiliza para medir la irradiancia de entrada y el detector 2 ($D2$) se utiliza para medir la irradiancia transmitida de la muestra.	27

2.10.	A la izquierda, el diagrama del comportamiento de una muestra no-lineal en varias posiciones alrededor del plano focal. La apertura se representa con los círculos negros. A la derecha el diagrama del comportamiento de la transmitancia normalizada de la muestra.	28
2.11.	Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo de n_2 en la medición del z-scan cerrado.	29
2.12.	Traza de z-scan cerrado para una no-linealidad de tercer orden con ΔT_{p-v} y ΔZ_{p-v} señalados.	33
2.13.	Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo del coeficiente de absorción no-lineal en la medición del z-scan abierto.	35
2.14.	Esquema del sistema de microscopía no-lineal implementado. En el recuadro se muestra el esquema del haz utilizado para el proceso de excitación y escritura sobre la muestra de Nanopartículas de Ag.	38
3.1.	Diagrama de síntesis de arreglo de nanoprismas. a) Representación sistemática de la síntesis de un arreglo de nanoprismas de metal: 1. Formación de la máscara coloidal por el ensamble de nanoesferas de poliestireno en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica del metal en la máscara de nanoesferas de poliestireno; 3. Eliminación de las nanoesferas. b) 1. Vista en plano obtenida por SEM; 2. Parámetro de distancia d entre nanoprismas; 3. Altura h de los nanoprismas.	42
3.2.	a) Imagen del arreglo de nanoprismas obtenida por SEM, b) Geometría del arreglo y c) Espectro de absorción de la estructura. La línea vertical indica la RPSL.	43
3.3.	Celda unitaria romboidal correspondiente que contiene dos nanoprismas, utilizada en el modelo numérico.	44
3.4.	Dependencias espectrales (a) y de polarización (b) de la señal GSA. Dependencia de la intensidad fundamental de la señal GSA para los ángulos de polarización correspondientes a (c) un máximo, 30° , y (d) un mínimo, 0° en este caso. Las líneas punteadas en (c, d) representan ajustes de dependencia de potencia cuadrática a los datos.	49
3.5.	Espectro de absorción óptica calculada de la matriz de nanoprismas de Au, obtenida con incidencia normal, que muestra las resonancias plasmónicas a 980 nm y 620 nm	50
3.6.	Gráfica polar de la señal GSA simulada (en u.a.) en función de la polarización del campo de excitación para dos ángulos de incidencia diferentes: 0° (puntos rojos), 5° (puntos azules) y 10° (puntos verdes).	52
3.7.	Distribución numéricamente simulada del campo eléctrico fundamental normalizado al campo de entrada de 10 nm por encima de los nanoprismas para polarizaciones a lo largo de las direcciones de simetría de la matriz: (a) 0° , (b) 30° y (c) 90° en un ángulo de incidencia de 5° con respecto a la normal a la superficie.	53

3.8.	Distribución de campo eléctrico GSA calculado para la matriz de nanoprismas en un ángulo de incidencia de 5° para dos ángulos fundamentales de polarización de la luz: (a) 0° y b) 30° . El campo se muestra normalizado a su valor máximo $E_{max}(2\omega)$	54
3.9.	(a) Dependencia de la señal GSA con la polarización experimental para un ángulo de incidencia de $\beta = 10^\circ$, que muestra la simetría de 6 picos bien definida; y b) variación de la señal GSA medida (línea completa) con un ángulo de incidencia β , para un ángulo θ de polarización fija, en un ángulo máximo, punto (b) en (a). También se muestra en el inciso b) el resultado de simulaciones para las condiciones experimentales empleadas (línea punteada).	55
3.10.	La dependencia espectral calculada del contraste GSA en función de la polarización para la incidencia oblicua (ángulo de 5°) alrededor de la resonancia dipolar, (a) muestra los valores de GSA simulados para unos pocos ángulos de polarización, 0° , 30° , 60° y 90° en varias longitudes de onda alrededor de la resonancia. La dependencia de la longitud de onda de la profundidad de modulación $(P_{GSA}(30^\circ) - P_{GSA}(0^\circ)) / P_{GSA}(0^\circ)$ se muestra en el inciso (b).	55
4.1.	Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Ag depositados sobre sílice. La línea roja punteada muestra la longitud de onda de la resonancia del plasmón de superficie centrado a 828 nm . Los puntos a), b) y c) representan las longitudes de onda que se tomaron en el experimento (770 nm , 800 nm y 830 nm).	58
4.3.	Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 770\text{ nm}$, donde los puntos rojos representan el efecto de absorción no-lineal saturable y los puntos azules el de inducida.	60
4.2.	Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 770\text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2	61
4.4.	Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 800\text{ nm}$	62
4.5.	Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800\text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2	63
4.6.	Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 830\text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2	65

4.7.	Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 830 \text{ nm}$.	66
4.8.	Representación gráfica de la dependencia espectral de la absorción no-lineal dominante medida a las diferentes longitudes de onda a una irradiancia $I_0 = 137 \text{ MW/cm}^2$	67
4.9.	Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 770 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .	69
4.10.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag, tomados a una $\lambda = 770 \text{ nm}$.	70
4.11.	Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .	71
4.12.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag, tomados a una $\lambda = 800 \text{ nm}$	72
4.13.	Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .	74
4.14.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag.	75
4.15.	Representación gráfica de la dependencia espectral de la refracción no-lineal dominante medida a las diferentes longitudes de onda a una irradiancia $I_0 = 137 \text{ MW/cm}^2$.	76
4.16.	Modificación del sistema de z-scan agregando un cortado de haz, donde el cortador de haz modula el láser y es ubicado en el foco del telescopio Kepleriano.	80
4.17.	Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 770 \text{ nm}$.	81
4.18.	Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 800 \text{ nm}$.	82
4.19.	Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 830 \text{ nm}$.	83
5.1.	Espectro de absorción lineal de una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb, dopados con tierras raras.	87
5.2.	Espectro de absorción lineal de una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb.	88

5.3.	Resultados z-scan abierto, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un coeficiente de absorción β de signo negativo, correspondiente a una absorción saturable con un efecto muy pequeño.	90
5.4.	Resultados z-scan cerrado, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un índice de refracción no-lineal n_2 de signo negativo.	91
5.5.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopada con tierras raras.	92
5.6.	Resultados z-scan abierto, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un coeficiente de absorción β de signo negativo, correspondiente a una absorción saturable.	93
5.7.	Variación de $T_p - 1$ como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopados con tierras raras.	94
5.8.	Resultados para z-scan cerrado, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las distintas irradiancias. Se observa un índice de refracción n_2 de signo negativo.	95
5.9.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopados con tierras raras.	96
6.1.	Esquema de implantación iónica para la generación de nanopartículas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación está denotada por d , mientras que L es el espesor de la capa implantada. ΔT es el cambio de temperatura que promueve la recuperación de la estructura cristalina de la matriz y la nucleación de las nanopartículas.	101
6.2.	Esquema de fabricación de nanopartículas alargadas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación d y el espesor de la capa metálica L , dependen de los parámetros de control de la primera implantación para la formación de las nanopartículas esféricas. La deformación de las nanopartículas se hace mediante una segunda implantación usando iones de Si	103
6.3.	Imágenes de microscopio marca Olympus BX41, usando objetivos de contraste de fase, que muestran las rejillas realizadas con los parámetros de la tabla 6.1.	105
6.4.	Imágenes de microscopio marca Olympus BX41, usando objetivos de contraste de fase, que muestran las rejillas realizadas con los parámetros de la tabla 6.2.	106
6.5.	Esquema de arreglo experimental para medición de la distancia angular de los órdenes de difracción y poder estimar el periodo de la rejilla. . .	108

Índice de tablas

2.1. Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante C	17
4.1. Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.	59
4.2. Coeficientes ópticos lineales y no-lineales, así como el parámetro de desempeño W calculado.	78
5.1. Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.	89
5.2. Coeficientes ópticos lineales y no-lineales, así como el parámetro de desempeño W calculado.	96
6.1. Parámetros utilizados para la escritura de rejillas de la muestra 1. . . .	105
6.2. Parámetros utilizados para la escritura de rejillas.	107
6.3. Resultados obtenidos de las propiedades de difracción.	108
6.4. Resultados obtenidos de las propiedades de difracción.	109

Capítulo 1

Introducción

La interacción de la luz con la materia da origen a distintos fenómenos ópticos, los cuales se pueden dividir en dos grandes grupos: fenómenos lineales y no-lineales. Podemos llamar a un fenómeno lineal, cuando la interacción de la luz con materia no modifica las propiedades ópticas de ésta y se presenta cuando la irradiancia de la luz incidente es relativamente moderada o baja. Este tipo de fenómenos se pueden presentar cotidianamente y no requieren de condiciones especiales para ser observados [Raygoza, 2016].

En la óptica lineal la onda electromagnética induce una separación de cargas en el material, es decir, una polarizabilidad \bar{P} , la cual es directamente proporcional al campo eléctrico de la siguiente manera:

$$\bar{P} = \varepsilon_o \chi^{(1)} \bar{E}, \quad (1.1)$$

donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ es conocida como la susceptibilidad eléctrica lineal del medio y ε_o es la permitividad del vacío. La susceptibilidad lineal del material es en general una función compleja: $\chi^{(1)} = Re\chi^{(1)} + iIm\chi^{(1)}$, donde la parte real está relacionada con los fenómenos de refracción y birrefringencia, y la parte imaginaria está relacionada con el fenómeno de absorción. Por otra parte, un fenómeno no-lineal sucede cuando las propiedades tanto de la onda electromagnética como del material se ven modificadas como consecuencia de la interacción de la luz con la materia. Gracias a la invención de los dispositivos láser [Maiman, 1960], fue posible obtener irradiancias lo suficientemente altas para poder observar nuevos fenómenos no-lineales.

En la óptica no-lineal la polarizabilidad \bar{P} deja de depender linealmente del campo incidente y el principio de superposición ya no es válido. En este régimen no-lineal la polarización puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor en la magnitud del campo \bar{E} [Butcher and Cotter, 1991]:

$$\bar{P} = \varepsilon_o \chi^{(1)} \cdot \bar{E} + \varepsilon_o \chi^{(2)} : \bar{E} \bar{E} + \varepsilon_o \chi^{(3)} : \bar{E} \bar{E} \bar{E} + \dots, \quad (1.2)$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal y origina los fenómenos lineales; $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no-lineal de segundo orden y origina fenómenos no-lineales de segundo orden;

$\chi^{(3)}$ es la susceptibilidad no-lineal de tercer orden y origina fenómenos no-lineales de tercer orden y así sucesivamente.

Algunos ejemplos de fenómenos no-lineales de segundo orden son: la generación del segundo armónico, en la que se genera un campo electromagnético a frecuencia 2ω a partir de un campo de alta irradiancia a frecuencia ω , y donde el coeficiente no-lineal relevante es $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$. Esta notación nos dice que se tiene una respuesta a 2ω a partir de dos haces de entrada a frecuencia ω ; la generación paramétrica, en donde un campo a frecuencia ω_B puede generar dos haces a frecuencias ω_S y ω_I , donde la suma de estas últimas es igual a la frecuencia del campo de excitación, que está asociada a $\chi^{(2)}(\omega_S; \omega_B, \omega_I)$; etc. Entre los fenómenos o efectos relacionados con la susceptibilidad de tercer orden, tenemos: la generación del tercer armónico, donde un haz a frecuencia ω genera un haz a 3ω , caracterizada por $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$; la mezcla de cuatro ondas degenerada (FWM, por sus siglas en inglés: Four Wave Mixing), en donde tres haces a frecuencia ω interactúan en el material no-lineal para generar un cuarto haz también a la misma frecuencia ω , pero viajando en general en una dirección diferente y está asociado a $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$; la refracción no-lineal, en la cual el índice de refracción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente, caracterizada también por $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$; y la absorción de dos fotones, en el cual se puede llegar a un estado excitado por la absorción sucesiva de dos fotones mediante estados virtuales intermedios y se puede asociar a $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$; etc.

1.1. Óptica no lineal de segundo orden

Los efectos no-lineales de segundo orden se originan en la susceptibilidad $\chi^{(2)}$, la cual da origen a procesos tales como el efecto Pockels, la mezcla de tres ondas y la generación del segundo armónico. En particular, la Generación de Segundo Armónico que desde ahora en adelante llamaremos GSA, se explicará con detalle dado que en este trabajo se utilizó como herramienta experimental para estudiar la estructura geométrica de un material nanoestructurado.

Los efectos de segundo orden sólo ocurren en medios no centrosimétricos. Si el material es centrosimétrico no es posible que ocurran estos fenómenos, esto en la aproximación dipolar, ya que en este caso la susceptibilidad no lineal de segundo orden es igual a cero. Sin embargo, se puede generar una señal de GSA en las interfaces entre los medios centrosimétricos. A pesar de esta condición, es posible tener una polarización $P^{(2)}$ de segundo orden diferente de cero en medios centro simétricos como es el caso de semiconductores; esto debido a que en general hay dos contribuciones a la polarización óptica no lineal en este caso. La primera es debida al cuadrupolo eléctrico en bulto y la segunda es la no linealidad de segundo orden debida al dipolo eléctrico inducido en la superficie; esta última se genera debido a que es posible romper la simetría en la primera

capa del material [Govorkov et al.,]. Hasta el momento se ha reportado que es posible romper la simetría en la superficie de semiconductores como el Si y el Ge en trabajos como los reportados en [Govorkov et al.,] y [van Hasselt et al., 1990] en donde modifican las condiciones en la superficie de materiales como el silicio. Esto se ha logrado induciendo inhomogeneidades por estrés en la superficie del material, por medio de implantación iónica, deposición u oxidación térmica o simplemente por la interfase misma.

En el caso de nanopartículas metálicas, a pesar de la simetría cúbica de la red metálica, es posible que se generen procesos no lineales de segundo orden, debido al rompimiento de simetría en la interfaz de la nanopartícula metálica con el medio circundante [Maier, 2007]. En trabajos recientes se ha reportado que en nanopartículas grandes deben ser considerados los efectos de retardo en los campos electromagnéticos, dando lugar a una contribución cuadrupolar no despreciable [Russier, 2007].

Entre los fenómenos de segundo orden se encuentran la generación de segundo armónico (GSA), que puede ser descrita como el proceso en el cual un medio no lineal convierte fotones de frecuencia ω_1 en fotones con el doble de energía, es decir con frecuencia $\omega_2 = 2\omega_1$. Otros fenómenos de segundo orden son: la generación de suma de frecuencias (GSF) y diferencia de frecuencias (GDF); en estos procesos dos fotones ω_1 y ω_2 dan lugar, en el caso de suma de frecuencias, a un fotón de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, o en el caso de la diferencia se da lugar a un fotón de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Estos procesos descritos en términos de la amplitud compleja de la polarización no lineal están dados por [Boyd, 2008]:

$$P(2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^2 (GSA), \quad (1.3)$$

$$P(2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^2 (GSA), \quad (1.4)$$

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2 (GSF), \quad (1.5)$$

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2 (GDF), \quad (1.6)$$

de acuerdo con la notación implementada en [Boyd, 2008], hay también una respuesta no lineal de segundo orden para frecuencias diferentes de cero y negativas, para las cuales se tienen expresiones dadas por el complejo conjugado de las expresiones 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6.

En materiales gruesos (grosos $\gg \lambda_{exc}$) los procesos no-lineales de segundo orden son difíciles de obtener debido a la dispersión que provoca el índice de refracción tanto en las ondas 2ω que se generan a lo largo del medio no-lineal como en la señal incidente ω ; lo que significa que éstas se desfazan entre sí e interfieren destructivamente, haciendo

poco eficiente el proceso de conversión de frecuencias. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, un medio no-lineal tiene la capacidad de aniquilar y crear fotones. Para el caso específico de GSA la aniquilación de dos fotones que tienen una misma energía $\hbar\omega$ (\hbar la constante de Planck) incidiendo en el mismo lugar al mismo tiempo provoca la creación de un fotón que tiene el doble de energía, como se muestra en la Figura 1.1. Puesto que no se tienen condiciones de resonancia en medios transparentes, no hay población de estados excitados y el proceso es completamente coherente.

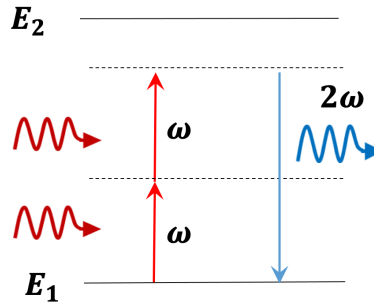


Figura 1.1: Diagrama de Jablonski para la descripción cuántica de la generación de segundo armónico. Las líneas punteadas indican estados electrónicos virtuales.

Este proceso cumple en todo momento la ley de conservación de energía:

$$\hbar\omega + \hbar\omega = \hbar 2\omega. \quad (1.7)$$

Para que se tenga una interferencia constructiva de las contribuciones generadas a diferentes distancias dentro del material, y que por ende el proceso sea eficiente, se requiere tener también conservación del momento lineal:

$$\hbar\vec{k}_\omega + \hbar\vec{k}_\omega = \hbar\vec{k}_{2\omega}, \quad (1.8)$$

donde $\vec{k}_\omega = \hat{s}n_\omega\omega/c$, es el vector de onda del haz incidente, c es la velocidad de la luz y \hat{s} es el vector unitario que indica la propagación del fotón. En un caso en el que tanto el haz incidente y el haz generado se propagan en la misma dirección, la conservación del momento implica que $\hbar n_\omega\omega/c + \hbar n_\omega\omega/c = \hbar n_{2\omega}2\omega/c$ y por tanto que $n_\omega = n_{2\omega}$. Para medios isotrópicos no es posible que se cumpla esta condición de empatamiento de fases ya que el índice de refracción siempre depende de la longitud de onda (dispersión). Sin embargo, esta condición sí se puede cumplir en medios anisotrópicos como los cristales uniaxiales ([Bloembergen and Ducuing, 1963], ya sea manipulando la dirección de propagación de la luz, o la temperatura del medio.

En general, la intensidad de la generación del segundo armónico $I_{2\omega}$, en función de la longitud L del medio está dada por la siguiente expresión [Agudo, 2005]:

$$I_{2\omega}(L) \propto \left[\frac{\omega L \chi_{eff}^{(2)}}{n_{2\omega} c} \right]^2 I_{\omega}^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right), \quad (1.9)$$

donde ω es la frecuencia angular de la onda incidente, $\chi_{eff}^{(2)}$ es la susceptibilidad efectiva de segundo orden del material, dependiente del estado de polarización de las ondas involucradas en el proceso, $n_{2\omega}$ es el índice de refracción del medio a la frecuencia 2ω , c es la velocidad de la luz, I_{ω} es la intensidad de la onda incidente y $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$, es el desempate del vector de onda de la luz incidente k_{ω} , y el vector de onda de segundo armónico generada $k_{2\omega}$, cuyas magnitudes están dadas por $k_{\omega} = n_{\omega}\omega/c$ y $k_{2\omega} = n_{2\omega}\omega/c$, con n_{ω} el índice de refracción a la frecuencia fundamental ω . El término $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$ modula la intensidad del segundo armónico en la función del desfaseamiento $\Delta k L/2$ adquirido entre las ondas del segundo armónico y la onda incidente a lo largo del medio no lineal de longitud L , cuando ambas ondas se propagan en forma colineal. La máxima conversión del segundo armónico se obtiene cuando $\Delta k L = 0$ lo que ocurre cuando los índices de refracción del medio a las frecuencias ω y 2ω son iguales ($n_{\omega} = n_{2\omega}$); a esta condición se le conoce como empatamiento de fases entre las ondas. Normalmente en cristales, esto se logra aprovechando la birrefringencia y controlando la dirección de propagación o controlando la temperatura del cristal. Para el caso de interfases en un material, entre la nanopartícula y el material del sustrato, dado que el espesor que participa es muy pequeño, el empatamiento de fases no es importante. Cabe mencionar que $\chi^{(2)}$ es un tensor de tercer orden $\chi_{ijk}^{(2)}$, los elementos tensoriales son diferentes entre sí dependiendo de las condiciones de simetría del material, con algunos de ellos iguales a cero. Diferentes experimentos acceden a diferentes elementos tensoriales dependiendo de la polarización y dirección de propagación de las ondas incidentes.

1.2. Óptica no lineal de tercer orden

Los efectos no-lineales de tercer orden se originan en la susceptibilidad $\chi^{(3)}$, que al igual que para la susceptibilidad lineal, es una función compleja $\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}$, con su parte real relacionada con cambios en el índice de refracción y su parte imaginaria relacionada con cambios en el coeficiente de absorción. Aunque uno esperaría ver más frecuentemente efectos de segundo orden con base en $\chi^{(2)}$, resulta que para materiales centrosimétricos, $\chi^{(2)} \equiv 0$ y solo es diferente de cero para materiales no centrosimétricos. De esta manera, para la mayoría de materiales, que son centrosimétricos, la no-linealidad de orden menor que podemos observar es la de tercer orden. En este trabajo de tesis se estudia la respuesta no-lineal de tercer orden, por lo que a continuación se explicarán con detalle los fenómenos relacionados a esta respuesta:

-La generación de tercer armónico. En este proceso un haz a frecuencia ω genera un

haz a frecuencia 3ω ; este proceso se caracteriza por la susceptibilidad $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Para este caso, tres fotones, cada uno con frecuencia ω son destruidos para crear un fotón de frecuencia 3ω , como se muestra en la figura 1.2.

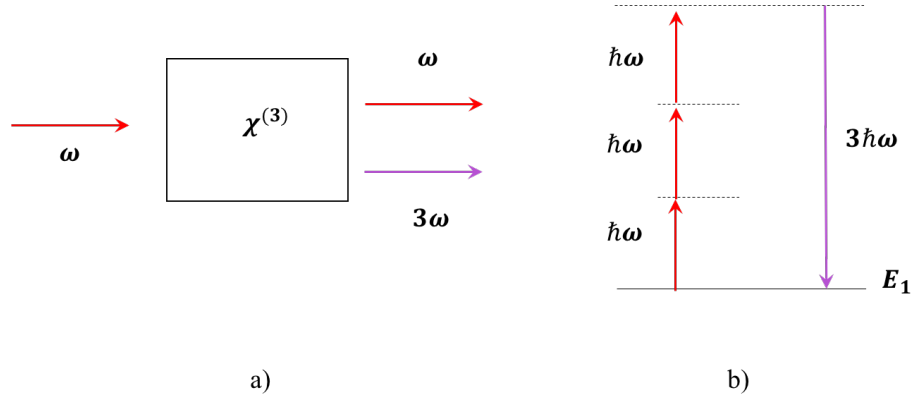


Figura 1.2: a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía para el proceso de generación de tercer armónico.

-La mezcla de cuatro ondas no degenerada (FWM por sus siglas en inglés: Four Wave Mixing), consiste en la aniquilación de dos fotones a frecuencias ω_1 y ω_2 , los cuales crean dos fotones a frecuencias ω_i y ω_s llamados señal y acompañante dados por $\omega_1 + \omega_2 = \omega_i + \omega_s$. Este proceso se asocia a $\chi^{(3)}(\omega_i; \omega_1, \omega_2, -\omega_s)$ y se representa de manera cuántica como se muestra en la figura 1.3.

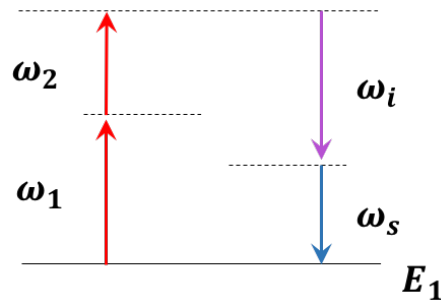


Figura 1.3: Diagrama de niveles de energía para el proceso mezcla de cuatro ondas.

-La refracción no-lineal. En este proceso no-lineal de tercer orden, el índice de refracción depende de la irradiancia del campo incidente I , dado por [Butcher and Cotter, 1991]:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.10)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal, I es la irradiancia del campo electromagnético incidente y n_2 es conocido como el índice de refracción no-lineal, el cual se relaciona con la parte real de $\chi^{(3)}$ de la siguiente manera [Boyd, 2008]:

$$n_2 = \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \{ \chi^{(3)} \}, \quad (1.11)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. En este caso el efecto es observado a la misma frecuencia ω que el haz incidente y es caracterizado por $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ el cual es un proceso completamente degenerado.

-*Absorción de dos fotones.* Para un material transparente, esto sucede cuando la energía de un solo fotón no es suficiente para generar una transición al estado excitado. En este proceso, el átomo hace una transición de su estado base a un estado excitado mediante la absorción simultánea de dos fotones. Cuando la irradiancia es alta, hay una probabilidad finita que dos fotones estén en el mismo lugar al mismo tiempo, lo que permite al sistema llegar a su estado excitado por la absorción sucesiva de ambos fotones (ver figura 1.4). Esto produce una disminución de los fotones que son transmitidos por el material, por lo que el material se vuelve más opaco conforme la irradiancia se aumenta. Descrito por primera vez por Maria Goeppert-Mayer [Mayer et al., 1949].

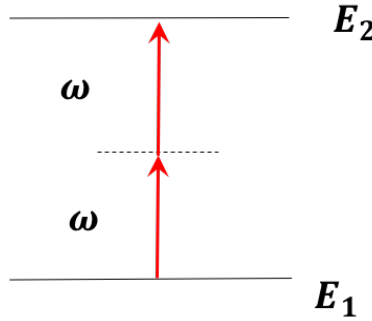


Figura 1.4: Diagrama de niveles de energía para el proceso de absorción de dos fotones.

En este caso, el coeficiente de absorción $\alpha(I)$ depende de la irradiancia y se puede expresar como:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (1.12)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal del material y β es el coeficiente de absorción de dos fotones del material. Este último en general se busca que sea pequeño ya que representa pérdidas y está relacionado a su vez con la parte imaginaria de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ mediante [Butcher and Cotter, 1991]:

$$\beta = \frac{3\pi}{\lambda \epsilon_0 n_0^2 c} \text{Im} \{ \chi^{(3)} \}, \quad (1.13)$$

donde λ es la longitud de onda del campo incidente.

-*Absorción saturable.* Ésta ocurre cuando la longitud de onda de la luz se encuentra cerca de la resonancia electrónica natural del material; se produce entonces una transición a un estado excitado, lo que causa que el material absorba fuertemente la luz; por consecuencia la transmitancia lineal del material será baja, y éste será opaco a esta longitud de onda. Cuando se aumenta la irradiancia, la población en el estado base disminuye, y por lo tanto, la absorción disminuye volviéndose el material más transparente. El coeficiente de absorción para este proceso depende de la irradiancia I del haz incidente de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (1.14)$$

donde I_s es la irradiancia de saturación. Este proceso no es estrictamente de tercer orden, pero para intensidades bajas se puede aproximar a uno.

1.3. Materiales nanoestructurados

A través de los años se han estudiado infinidad de materiales por sus propiedades ópticas no-lineales de tercer orden tales como: cerámicas [Torres-Torres et al., 2008], vidrios [Yu et al., 2008], semiconductores [Bolger et al., 1993], calcogenuros [Dong et al., 2007], líquidos [Kalpouzou et al., 1987], materiales orgánicos [Rangel Rojo et al., 2000], materiales nanoestructurados [Flory et al., 2011], entre otros. De entre esta gran variedad de materiales, los materiales nanoestructurados han atraído en los últimos años una considerable atención debido a su potencial uso en diferentes aplicaciones, especialmente en el campo de la óptica. Una de las características más importantes de esta clase de materiales es la posibilidad de ajustar sus propiedades ópticas mediante la manipulación del tamaño, forma, densidad y distribución espacial de las partículas.

El estudio de la respuesta no lineal de tercer orden, específicamente de materiales nanoestructurados es algo que durante varios años ha llamado la atención de muchos grupos científicos alrededor del mundo, ya que la respuesta de estos materiales se puede implementar en infinidad de aplicaciones como es la medicina, biología, telecomunicaciones, sistemas de procesamiento de elementos no lineales, la detección química y biológica a través de señales de fluorescencia reforzada o Raman, etc. ([Kim, 2008], [Michieli et al., 2017a]) por mencionar algunos.

Se considera un material nanoestructurado como aquel en que uno de sus componentes tiene dimensiones del orden de unos pocos nanómetros. Un tipo particular es cuando un material contiene inclusiones de otro; a este tipo de materiales también se les llama nano-compositos. Las partículas embebidas pueden ser orgánicas, semiconductoras o metálicas y estar embebidas en diferentes medios. Con esto es posible ajustar las propiedades ópticas tanto lineales como no-lineales del composito mediante la manipulación del tamaño, forma, densidad y distribución espacial de las partículas así como

de la elección del medio en donde están contenidas [Rangel Rojo et al., 2009].

Anteriormente se han realizado estudios sobre un gran número de materiales nanoestructurados con distintas configuraciones, las cuales han dado un buen resultado en lo que respecta a su respuesta óptica no lineal. Esto se ha hecho con nanopartículas redondas o alargadas embebidas en dieléctricos como la sílice, con nanopartículas distribuidas en posiciones aleatorias, y en donde la respuesta no lineal es una suma incoherente de las contribuciones individuales de cada nanopartícula [Cesca et al., 2017]. En el caso de nanopartículas metálicas que están embebidas en matrices dieléctricas, éstas han mostrado una respuesta no-lineal relativamente grande, así como tiempos de respuesta ultra-rápidos [Tamayo Rivera, 2009]. Esto resulta de gran interés para aplicaciones de conmutación óptica de señales dado que permite procesamiento a muy altas tasas de repetición.

Las partículas metálicas embebidas en un medio dieléctrico muestran características muy particulares como es la posibilidad de la excitación con luz de los electrones libres del metal, los cuales constituirán un modo conjunto de oscilación con el campo electromagnético, que se propagará en la interfase entre el dieléctrico y el metal. A este modo colectivo de oscilación se le conoce como plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés: Surface Plasmon Resonance) y para el caso de partículas metálicas de tamaño muy pequeño, constituye un plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés: Localized Surface Plasmon Resonance), ya que éste no tiene forma de propagarse fuera de cada nanopartícula individual. El acoplamiento de la luz a los plasmones de superficie, produce campos eléctricos muy confinados a la interfase, que muestran un reforzamiento importante en su amplitud. Como consecuencia de esto, se pueden obtener respuestas no-lineales reforzadas. En el caso de tener dos o más estructuras muy cercanas, esto permitirá además obtener un reforzamiento aún mayor del campo, en lo que se conoce como un efecto de nano-antena [Cesca et al., 2015].

En el grupo de trabajo del laboratorio de Pulsos Ultracortos se han estudiado materiales que presentan tiempos de respuesta ultrarrápidos utilizando frecuencias ópticas fuera de resonancia en matrices dieléctricas implantadas con nanopartículas metálicas [Sánchez-Esquivel et al., 2018a]. Se han demostrado no linealidades importantes en sistemas que contienen nanopartículas metálicas incrustadas en dióxido de silicio, tanto redondas como alargadas. Las nanopartículas metálicas alargadas también han presentado una respuesta no lineal altamente dependiente de la polarización, lo cual abre un abanico de oportunidades en el desarrollo de una variedad de dispositivos conmutadores. Además, se ha demostrado que estos materiales presentan las propiedades no lineales adecuadas (elevado índice de refracción no lineal y reducido coeficiente de absorción de dos fotones) para su utilización como guías de onda. Este proceso lleva lógicamente a continuar la exploración de los parámetros de diseño de estos materiales, los cuales dependen fuertemente de la física de los sistemas así como las técnicas de fabricación de los mismos y por ende, a la utilización de nuevos materiales.

1.4. Posibles aplicaciones

Los fenómenos ópticos no-lineales de tercer orden resultan ideales para implementar mecanismos de control óptico de señales ya que la luz misma controla su propia propagación, lo cual puede ser aplicado al desarrollo de dispositivos fotónicos [Liu et al., 2017]. Por otra parte, el uso de nuevos materiales de tamaño nanométrico, así como su respuesta óptica ultra-rápida a altas intensidades de la luz, promete revolucionar las comunicaciones mediante la creación de conmutadores completamente ópticos basados en óptica no lineal. Actualmente los sistemas de comunicación necesitan de interfaces para la conversión de las señales ópticas a electrónicas y viceversa para el enrutamiento y conmutación de señales ópticas. Esto implica que la velocidad de transmisión total del sistema está limitada por los dispositivos electrónicos utilizados en el manejo de señales [Ganeev, 2013].

Desde hace algunos años se ha propuesto realizar operaciones lógicas con luz aplicables en sistemas de procesamiento óptico de información, en lo que se conoce como conmutación completamente óptica de señales. Esta aplicación está basada en la obtención de una interacción entre dos haces de luz explotando la respuesta óptica no-lineal del material donde se propagan. La idea importante está en aprovechar la alta frecuencia de la luz, lo que en principio permitiría procesar la información a tasas mucho más altas que los medios electrónicos convencionales. Esto implicaría que el manejo de operaciones completamente ópticas eliminaría los requerimientos de conversión óptico-electrónico-óptico y por otro lado, proporciona la agilidad y velocidad inherente de los elementos ópticos [Brzozowki and Sargent, 2007].

Una aplicación particular en este sentido es el caso del multiplexado óptico en el dominio del tiempo u OTDM (OTDM, por sus siglas en inglés: Optical Time Domain Multiplexing), que consiste en transmitir múltiples señales ópticas por una sola fibra, intercalando en el tiempo diferentes paquetes de información de cada señal. Para que esta técnica sea eficiente se requiere aplicar conmutación ultra-rápida en la distribución de las señales cuando se demultiplexan, por lo que se necesitan materiales cuya respuesta no-lineal tenga un tiempo ultra-rápido de recuperación [Olsson and Blumenthal, 2001]. Se necesita entonces tener materiales con características tales como una no-linealidad alta y un tiempo de respuesta ultra-corto, además de que se necesitan adoptar arquitecturas estándares óptimas. Para llevar a cabo estas aplicaciones, se requiere que el manejo de señales sea de un proceso degenerado y que no implique cambios en la frecuencia fundamental de la señal transmitida [Tamayo Rivera, 2009]. Para discernir entre diferentes materiales cuál es mejor para este propósito, se deben conocer las contribuciones por refracción y absorción a la respuesta no-lineal. La modificación del índice de refracción o efecto Kerr óptico, en particular lejos de resonancia, puede ser una buena opción para el desarrollo de dispositivos de conmutación óptica ultra-rápida, ya que implica generalmente un tiempo de respuesta cuasi-instantáneo [Tamayo Rivera, 2009]. Los materiales deben de contar con un índice de refracción no-lineal n_2 lo más alto po-

sible para minimizar la energía necesaria para lograr el cambio en índice de refracción requerido y un coeficiente de absorción no-lineal β lo más bajo posible, ya que este coeficiente representa pérdidas [Raygoza, 2016].

En este trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas no-lineales en materiales consistentes en nanopartículas metálicas, arreglos de nanoprismas metálicos y vidrios dopados de tierras raras. La idea de estos estudios es que estos materiales puedan resultar útiles en la implementación de sistemas ópticos para telecomunicaciones. Los estudios de las propiedades ópticas no-lineales, fueron llevados a cabo con el uso de un láser de Ti:Zafiro de femtosegundos con que cuenta el laboratorio de Pulsos Ultra-Cortos y Procesamiento de Materiales del Departamento de Óptica en el CICESE.

1.5. Justificación

Anteriormente se han realizado estudios sobre un gran número de materiales nanoestructurados con distintas configuraciones, las cuales han dado un buen resultado en lo que respecta a sus contribuciones ópticas no-lineales, ya sea con nanopartículas redondas o alargadas embebidas en dieléctricos como sílice, este tipo de configuración corresponden a sistemas desordenados, con nanopartículas distribuidas en posiciones aleatorias, y en donde la respuesta no-lineal es una suma incoherente de contribuciones. En este tipo de configuración el acoplamiento de la luz a los plasmones de superficie, produce campos eléctricos muy confinados a la interfase, que muestran un reforzamiento importante en su amplitud [Kauranen and Zayats, 2012].

El presente estudio surge de la necesidad de fabricar nuevos materiales que puedan satisfacer los requerimientos de los nuevos dispositivos optoelectrónicos. Los materiales nanoestructurados pueden ser utilizados en el desarrollo de dispositivos para procesamiento óptico, interruptores ópticos, amplificadores de banda ancha, entre otros [Castro-Beltrán et al., 2011]. Además, se ha mostrado que cuando se usan las nanopartículas metálicas se modifican algunas de sus propiedades ópticas lineales y no lineales manipulando su estructura. El conocimiento y optimización de la respuesta óptica no lineal de los materiales es un elemento clave en el desarrollo de futuras aplicaciones fotónicas y biofotónicas entre muchas otras.

El uso de los sistemas de microscopía no-lineal basados en el proceso de GSA se ha enfocado, en gran parte, a estudios en las áreas de biología y medicina. Sin embargo, su uso y/o aplicación en el área de materiales nanoestructurados han sido muy poco explorados. De manera particular, los materiales nanoestructurados compuestos de nanopartículas metálicas han llamado mucho la atención en los últimos años. Esto debido a sus propiedades ópticas no lineales, las cuales pueden ser usadas en nanodispositivos fotónicos o circuitos plasmónicos. Recientemente, en el grupo de Láseres de Pulsos Ultra cortos y Procesamiento de Materiales del Departamento de Óptica del CI-

CESE se han estudiado, mediante experimentos de GSA [Rocha-Mendoza et al., 2011] y z-scan [Rangel Rojo et al., 2009], las propiedades ópticas no-lineales de segundo y tercer orden en materiales compuestos con nanopartículas (elongadas y esféricas) de plata incrustadas en sílice. En estos experimentos se ha encontrado que las propiedades ópticas no-lineales dependen de la geometría, tamaño, distribución y polarización de la luz incidente, lo cual hace a este material atractivo para la fabricación de guías de onda no-lineales, o bien, dispositivos de conmutación óptica. La técnica comúnmente usada para la fabricación de nanopartículas es la de implantación iónica en matrices dieléctricas [Oliver et al., 2002]. Esta técnica permite tener un buen control del tamaño de la nanopartícula, así como de la concentración y profundidad de la implantación. Sin embargo, fabricar guías de onda mediante este método es todavía un reto, ya que representa cierta complicación experimental. Una alternativa para producir patrones en forma de guías de onda es mediante la escritura directa utilizando un laser de femtosegundos en un microscopio no-lineal [Licea-Rodríguez et al., 2014]. En este sentido, una parte del trabajo realizado en esta tesis consiste en utilizar un sistema de microscopía no-lineal para escribir y caracterizar patrones en forma de guías de onda en muestras que contienen nanopartículas elongadas de plata incrustadas en sílice. Con este sistema se pueden escribir y monitorear, de una manera fácil y versátil, diferentes patrones de estructuras fotónicas de guiado e incluso rejillas de Bragg, lo cual resultaría complicado hacer mediante la técnica de implantación iónica.

1.6. Objetivo General

Estudiar la respuesta óptica no-lineal de materiales nanoestructurados para su potencial implementación en dispositivos de procesamiento de información en telecomunicaciones.

1.7. Objetivos específicos

- *Estudiar las propiedades ópticas lineales de compositos conteniendo nanopartículas.*
- *Estudiar las propiedades ópticas no-lineales de segundo y tercer orden de compositos conteniendo nanoprismas.*
- *Estudiar las propiedades de propagación no-lineal en guías de canal construidas con estos materiales.*
- *Evaluar el desempeño de los materiales estudiados para su posible aplicación en sistemas de telecomunicaciones.*

1.8. Estructura de la tesis

Este trabajo está dividido en los siguientes capítulos:

Capítulo 1 En este capítulo se da una breve introducción del trabajo de tesis, se indica la justificación y los objetivos tanto general como específicos y la secuencia del trabajo.

Capítulo 2 En el capítulo 2 se presenta el dispositivo láser y las técnicas utilizadas para la caracterización de este, tales como la prueba de la navaja que se utilizó para medir la cintura y el perfil de haz, al igual que la medición de la duración de los pulsos mediante la técnica de auto-correlación óptica. También se presentan las técnicas experimentales utilizadas, tales como la Generación de Segundo Armónico, el barrido en z (z -scan), y la fabricación de rejillas con microscopía láser de barrido.

Capítulo 3 En el capítulo 3 se describe la metodología y resultados de la Generación de Segundo Armónico (GSA) en arreglos ordenados de nanoprismas de Au y su relación con la estructura geométrica de estas nanoestructuras.

Capítulo 4 En el capítulo 4 se presenta la metodología y resultados de la respuesta no-lineal de tercer orden una muestra de arreglos de nanoprismas de Ag.

Capítulo 5 En el capítulo 5 se presenta la metodología y resultados de la respuesta no-lineal de tercer orden una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb, dopadas con tierras raras.

Capítulo 6 En este capítulo se presentan la metodología y resultados de rejillas de difracción en una muestra de nanopartículas alargadas de Ag, con la técnica de microscopía de barrido láser.

Capítulo 7 Finalmente, en este capítulo se dan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Dispositivo láser y técnicas experimentales

En este capítulo se describe el dispositivo láser empleado en los experimentos realizados, así como su caracterización. También se describe en detalle la implementación de las distintas técnicas experimentales empleadas para estudiar las propiedades ópticas no-lineales de los materiales de interés en este trabajo. Se presenta también la técnica de fabricación de rejillas y guías de onda con microscopía láser.

2.1. Caracterización del láser de femtosegundos

El dispositivo utilizado en este trabajo de tesis ha sido un láser de Titanio:Zafiro modelo MIRA900 de modos amarrados (mode-locked) fabricado por Coherent, que permite obtener pulsos de muy corta duración en el régimen de femtosegundos, en el infrarrojo. El láser es bombeado por un láser continuo de 5 W a una longitud de onda de 532 nm y los pulsos producidos están centrados alrededor de 810 nm , con una frecuencia de repetición de 76 MHz y una potencia promedio máxima de 500 mW , equivalente a una energía por pulso E_p máxima de aproximadamente de 5.6 nJ . Es importante la caracterización del láser ya que nos permite determinar correctamente los valores de las irradiancias pico I_0 utilizadas en los experimentos; para esto se necesita conocer la duración del pulso y el tamaño del haz.

Para la medición del espectro de los pulsos, se utilizó un espectrómetro modelo USB Stellar Net, que abarca longitudes de onda desde 200 nm a 1000 nm . El espectro de los pulsos láser se muestra en la figura 2.1, con un ajuste Gaussiano teórico centrado en $\lambda_0 = 812\text{ nm}$ y con un ancho espectral FWHM (por sus siglas en inglés, Full Width at Half Maximum) de $\Delta\lambda = 11\text{ nm}$. La duración de los pulsos no se puede medir fácilmente; dada la corta duración de éstos, las técnicas convencionales basadas en detectores electrónicos no funcionan. Debido a esto es necesario utilizar técnicas basadas en procesos ópticos no-lineales, como la técnica de la autocorrelación óptica

[García-Arthur et al., 2003].

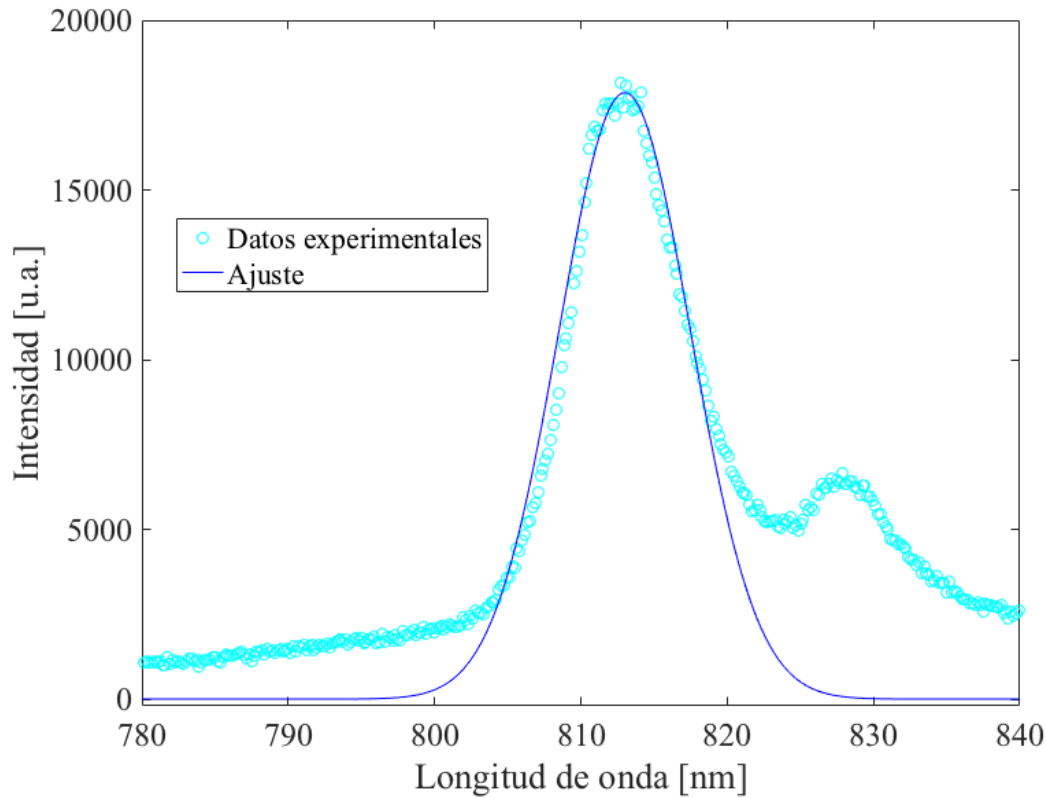


Figura 2.1: Espectro del haz del láser de Titanio:Zafiro, en negro se muestran los datos experimentales y en rojo el ajuste teórico. El ajuste se encuentra centrado en $\lambda = 812 \text{ nm}$ y tiene un ancho espectral FWHM de $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$.

2.1.1. Duración del pulso

Para la medición de la duración de los pulsos se requirió utilizar la técnica de la autocorrelación óptica, en la cual se divide un pulso en dos pulsos mediante un divisor de haz. Uno de los pulsos actúa como señal y el otro como referencia, variando el retraso temporal entre ellos, para posteriormente hacerlos incidir sobre un cristal no-lineal, en un montaje similar a un interferómetro de Michelson [García-Arthur et al., 2003], como se muestra en la figura 2.2.

El efecto no-lineal es necesario para generar una señal que sea proporcional al traslape temporal de los pulsos. Al variar este traslape de manera controlada podemos medir el perfil temporal del pulso.

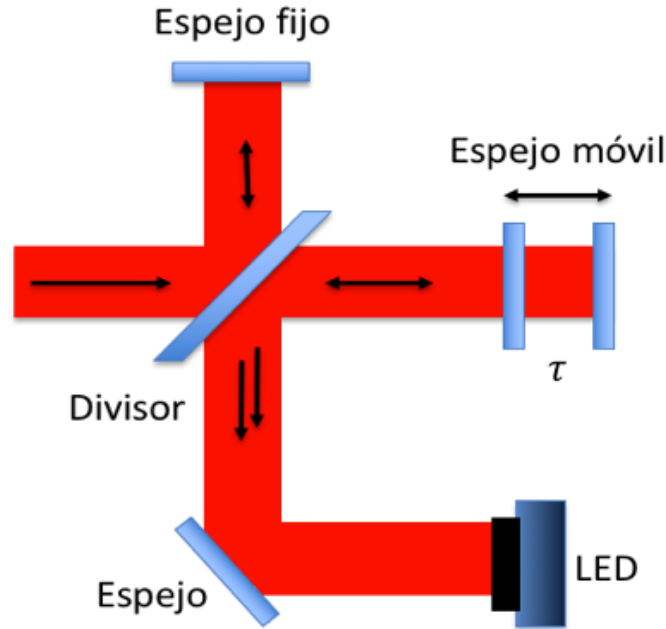


Figura 2.2: Diagrama de la tecnica de auto-correlación óptica.

El efecto no-lineal a emplearse puede ser la generación de segundo armónico en un cristal, o la absorción de dos fotones en un fotodiodo donde para $\hbar\omega$ y E_g se cumpla que $\frac{E_g}{2} \leq \hbar\omega \leq E_g$. La señal que se obtiene como función del retraso τ de los pulsos integrada sobre un tiempo dado, es proporcional a la auto-correlación en intensidad, definida por [Diels and Rudolph, 1990]:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt. \quad (2.1)$$

La auto-correlación en intensidad nos provee información sobre la duración de los pulsos pero tiene la desventaja de que no nos da información de la forma del pulso, solo nos permite conocer el perfil de intensidad de la señal, por lo que con ésta se pierde cualquier información referente a la fase del campo eléctrico.

Por otra parte, al utilizar un tiempo de integración muy corto en el detector, se logran detectar las variaciones de amplitud en la traza de auto-correlación producidas por la interferencia de los dos campos incidentes, lo que nos permite obtener la auto-correlación interferométrica, definida como:

$$A_{int}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(E(t) + E(t - \tau))^2|^2 dt. \quad (2.2)$$

Esta auto-correlación interferométrica nos proporciona algo de información adicional del pulso; en particular, permite determinar si éste tiene alguna modulación temporal de fase, conocida como *chirp*. Sin embargo, con ninguna de estas trazas es posible determinar la forma de la función envolvente del pulso. Debido a esto, para interpretar los resultados de la auto-correlación, es necesario suponer una forma predeterminada de pulso. Para pulsos de láseres de femtosegundos, las formas empleadas más comunes son la Gaussiana y la secante hiperbólica, que se definen respectivamente como:

$$I(t) = I_0 E^{-2t^2/\tau_g^2}, \quad (2.3)$$

y

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t^2/\tau_s^2), \quad (2.4)$$

con τ_g y τ_s relacionados con la duración (FWHM) de los pulsos, de acuerdo a la tabla 2.1.

Perfil temporal	Duración del pulso (FWHM)	Campo eléctrico (FWHM)	Auto-correlación 2 ^{do} orden	C
Gaussiano	$t_p = \sqrt{2 \ln(2)} \tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2 t_p}$	$\tau_{corr} = \sqrt{2 t_p}$	0.441
Secante hiperbólica	$t_p = 1.763 \tau_{sh}$	$\tau_p = 1.495 t_p$	$\tau_{corr} = 1.542 t_p$	0.315

Tabla 2.1: Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante C .

La tabla 2.1 muestra también cual es la relación de estos parámetros con el ancho medido en la traza de auto-correlación. El auto-correlador utilizado para realizar la medición de los pulsos del láser Ti:zafiro fue hecho en nuestro laboratorio y funciona mediante la absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. El auto-correlador se calibra mediante un procedimiento descrito por [García-Arthur et al., 2003]. En la figura 2.3 se muestra que el perfil temporal de la auto-correlación del pulso tiene un ancho de $\tau_{corr} = 108 fs$. Los láseres de Ti:Za producen pulsos que se aproximan más a una secante hiperbólica que a una curva Gaussiana; debido a esto, y con base en la tabla 2.1, se calcula la duración FWHM de los pulsos como $t_p = 95 fs$.

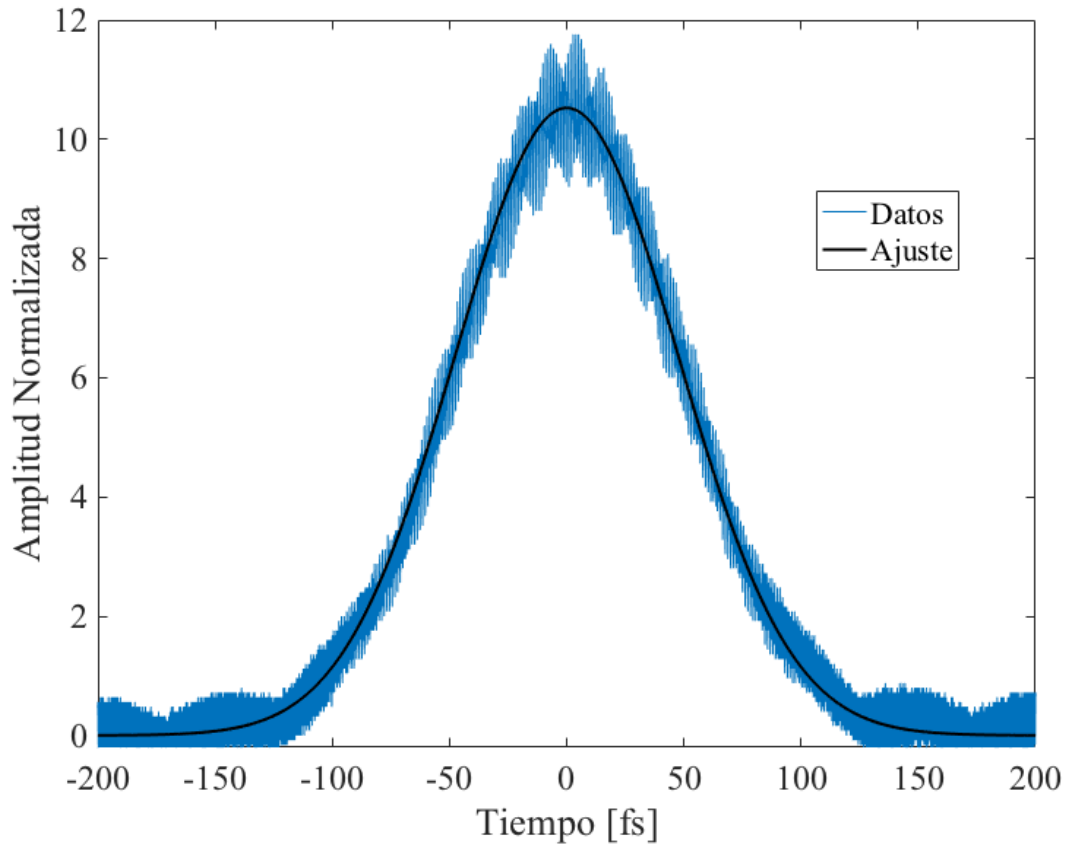


Figura 2.3: Traza de auto-correlación en intensidad de un pulso del láser Titanio:Zafiro con un ancho temporal $t_p = 95 \text{ fs}$.

Ya que este trabajo de tesis se centra en conocer la respuesta no-lineal del material, es importante conocer la duración del pulso, cuál puede ser la duración más corta del pulso y si existe un corrimiento temporal de las frecuencias. Para esto, usamos la desigualdad dada por la transformada de Fourier que relaciona el ancho espectral y el ancho temporal del pulso de la siguiente manera [Pashcotta, 2008]:

$$t_p \Delta\nu \geq C, \quad (2.5)$$

donde t_p es la duración del pulso, $\Delta\nu$ es el ancho espectral y C es una constante numérica que dependerá de la forma del perfil temporal del pulso y cuyos valores están dados en la tabla 2.1. El ancho en frecuencias $\Delta\nu$ se relaciona con el ancho en longitud de onda $\Delta\lambda$ y con la velocidad de la luz c , de la siguiente manera:

$$\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2. \quad (2.6)$$

Sustituyendo la ecuación (2.5) en la ecuación (2.6) y usando los datos experimenta-

les, resulta que $t_p\Delta\nu = 0.338$. La igualdad de la expresión (2.6) se cumple únicamente para pulsos sin modulación temporal de fase, y en general, si el pulso tiene una modulación temporal en fase, se tendrá un producto $t_p\Delta\nu$ mayor al límite. En este caso, el producto es poco mayor a $C = 0.315$ para pulsos con un perfil de secante hiperbólica, lo cual que el pulso se acerca a un pulso limitado por transformada de Fourier, aunque con la presencia de un poco de *chirp*.

Para confirmar la presencia de modulación temporal de fase (*chirp*) se necesita analizar la traza de auto-correlación interferométrica que se muestra en la figura 2.4. Para un pulso sin chirp, la traza calculada presenta una relación de 8:1 entre la amplitud de las envolventes superior e inferior [Diels and Rudolph, 1990]. De la figura 2.4 se puede observar que la traza casi cumple con la relación de 8 : 1. Por esto, podemos afirmar que existe modulación de fase temporal, pero el efecto es muy pequeño como se predijo con el producto $t_p\Delta\nu$.

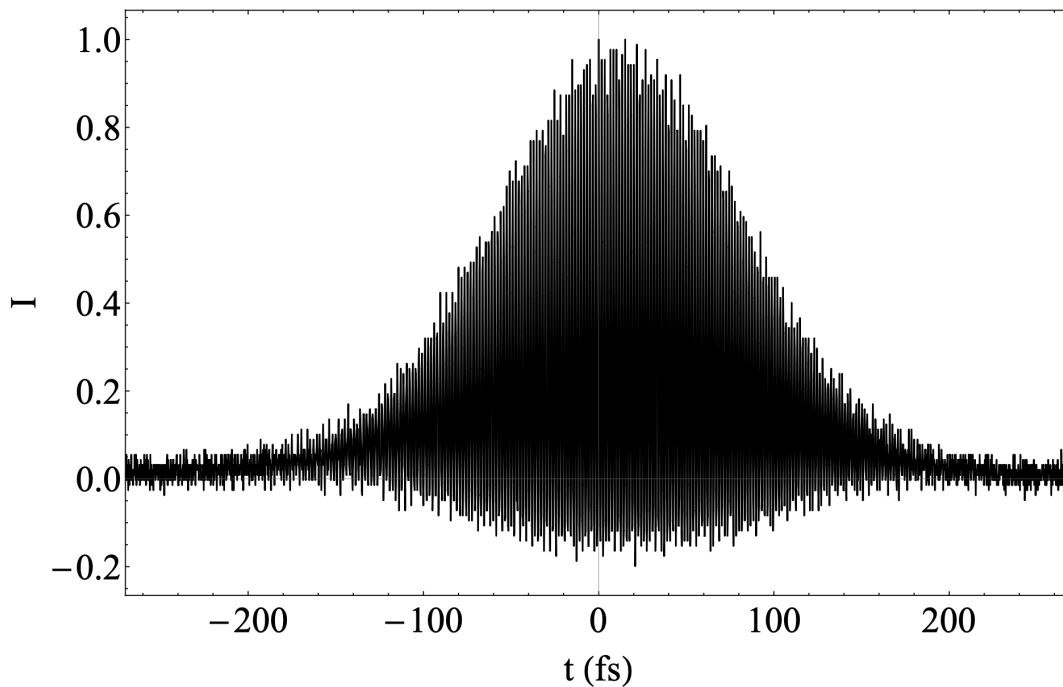


Figura 2.4: Traza de auto-correlación interferométrica de un pulso del láser Titanio:Zafiro, la razón entre la envoltura superior e inferior casi cumplen la regla 8:1 por lo que el efecto de modulación de fase temporal es mínimo

2.1.2. Medición del perfil del haz

El análisis de los resultados del z-scan se basa en que los pulsos tengan un perfil transversal correspondiente a un haz Gaussiano, por lo tanto es importante conocer que tan cercano es el haz del láser Ti:zafiro a un haz Gaussiano ideal; además de que el valor del radio del haz en la cintura w_0 resulta esencial para el cálculo de la irradiancia a la entrada de la muestra a estudiar. Para conocer estos parámetros del haz, se emplea la técnica de la navaja, en la cual se usa una navaja comercial de afeitarse por el hecho de tener un borde muy afilado y bien definido. La navaja permite bloquear de manera transversal la trayectoria del haz con la menor difracción posible. Para una posición z dada, se mide la potencia recolectada por un detector como función de su posición x , como se muestra en la figura 2.5.

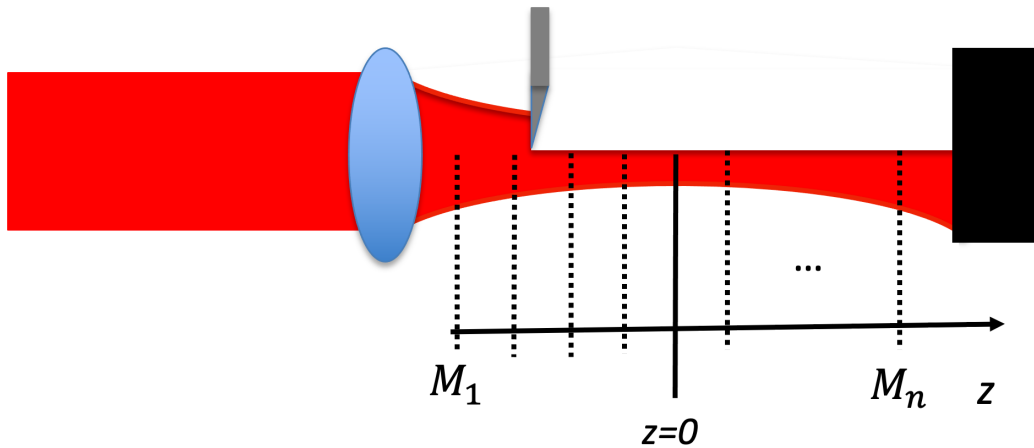


Figura 2.5: Diagrama de la técnica de la navaja, la cual es utilizada para caracterizar el perfil y la cintura del haz.

De esta forma se puede obtener la potencia medida del haz en el detector para cada posición x del filo de la navaja y de ahí poder conocer el radio $w(z)$. La irradiancia para un haz Gaussiano en un plano z determinado, está dada por

$$I(z) \propto |E(z)|^2 = \left| E_0 e^{-x^2/w^2(z)} \right|^2, \quad (2.7)$$

donde $w(z)$ es el radio del campo eléctrico y r_0 su correspondiente en irradiancia, definido de la siguiente manera:

$$I(z) = I_0 e^{-2x^2/w^2(z)} = I_0 e^{-x^2/x_0^2} \quad (2.8)$$

Se observa claramente que $x_0 = w/\sqrt{2}$, por lo que podemos obtener el valor de $w(z)$ al medir el valor de $HW1/e^2M$ de la irradiancia. La transmitancia del haz, como función de la posición de la navaja se puede representar como

$$T(x) \propto \int_x^\infty e^{-2x'^2/w^2} dx', \quad (2.9)$$

donde x es la posición radial de la navaja según se desplaza dentro del haz y w es el radio del haz. El experimento resulta entonces en un conjunto de datos de $T(x)$ vs x , y para obtener el valor de $w(z)$ se deriva numéricamente este conjunto y se ajusta a una Gaussiana. Esto permite encontrar el tamaño del haz en diferentes posiciones del eje de propagación del haz. En la figura 2.6a se observan los resultados típicos obtenidos para una posición z , y en la figura 2.6b se muestra la derivación, donde se puede ver la forma Gaussiana del haz y el ajuste a los datos.

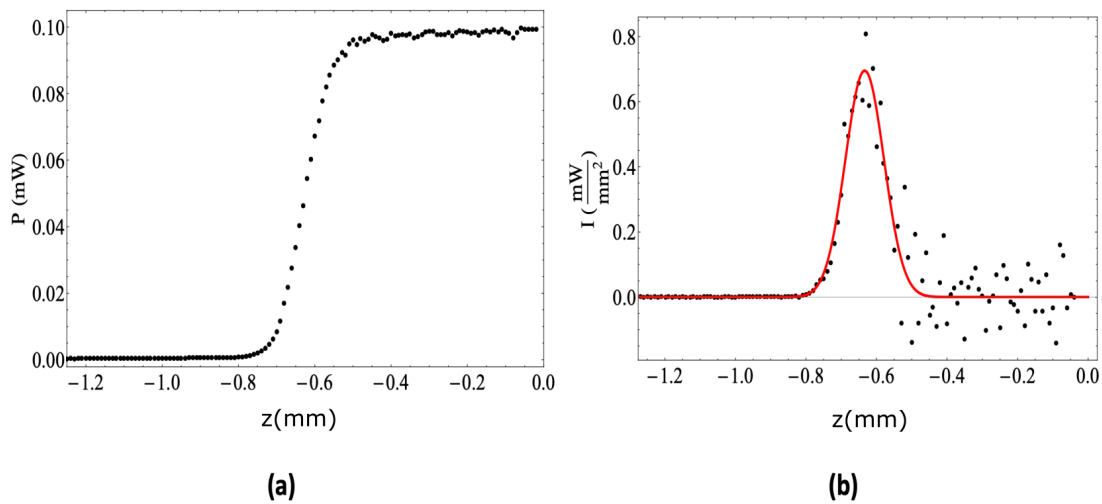


Figura 2.6: Obtención del perfil de haz de Ti:Zafiro usado en la técnica de z-scan en una medición M típica de la prueba de la navaja. a) Datos experimentales obtenidos en la prueba de la navaja con respecto a la posición transversal del eje de propagación del haz. b) Perfil del haz derivado de los resultados en la prueba de la navaja.

Para realizar las mediciones del perfil del haz se empleó una lente convergente con una distancia focal $f = 200 \text{ mm}$, la misma que fue utilizada en el dispositivo del z-scan. Este procedimiento se repite para varias posiciones z alrededor del plano focal,

obteniéndose un conjunto de datos de $w(z)$ vs z . La figura 2.7 muestra los datos experimentales del perfil del haz, es decir, el ancho $w(z)$ determinado como función de z . La línea punteada muestra la traza para un haz Gaussiano ideal, obtenida por la medida de la cintura del haz, dada por:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (2.10)$$

donde $w(z)$ es el radio del haz para la posición z , w_0 es el radio del haz en la cintura y z_0 es el parámetro de Rayleigh $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$.

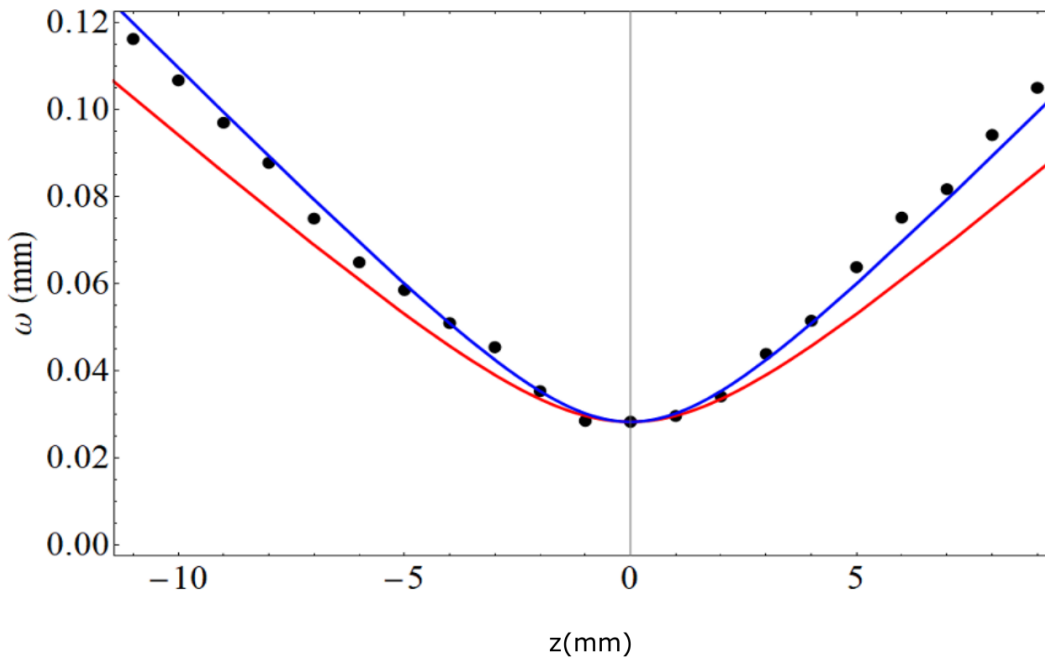


Figura 2.7: Resultados de la medida de la cintura del haz y ajuste teórico para el perfil del haz láser.

De la figura 2.7 se puede observar que los datos experimentales no concuerdan perfectamente con la traza punteada, debido a que el haz no es precisamente una Gaussiana ideal. Para un haz que no es perfectamente Gaussiano podemos escribir [Silfvast, 1999]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + M^2 \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (2.11)$$

donde el parámetro M^2 mide que tanto se desvía el haz de un haz Gaussiano perfecto. Una $M^2 = 1$ corresponde a un haz Gaussiano ideal, mientras que para $M^2 > 1$, entre más grande sea M^2 , más se desvía del haz Gaussiano. En la figura 2.7 se observa que el ajuste a los datos experimentales fue con una $M^2 = 1.39$ utilizando la expresión (2.11). Normalmente se considera que para $M^2 < 2$, se tiene un haz Gaussiano de buena calidad, por lo que en nuestro caso podemos considerar que tenemos un haz de buena calidad, aproximadamente Gaussiano.

De los resultados obtenemos también la distancia de Rayleigh del haz, que es aproximadamente de 3.15 mm , para una cintura del haz de $28 \mu\text{m}$. Estos datos son indispensables para el cálculo de la irradiancia para los análisis de la técnica z-scan.

2.2. Técnicas de estudio de la respuesta no-lineal de materiales

En este trabajo de tesis se utilizaron dos técnicas experimentales para estudiar la respuesta no-lineal de segundo y tercer orden de los materiales: la generación de segundo orden (GSA) y el barrido en z (z-scan, en inglés). Cada una de estas técnicas representa distinto grado de dificultad para el desarrollo experimental y para el análisis y obtención de resultados, y de cada técnica se puede determinar cierta información de las componentes del tensor de susceptibilidad para la respuesta no-lineal de segundo y tercer orden. En la generación de segundo armónico se utiliza un láser infrarrojo de la longitud de onda adecuada que se hace pasar a través de un medio no lineal y a la salida de éste se obtiene luz del doble de la frecuencia (o a la mitad de la longitud de onda λ), que en este caso es azul. En la generación por suma de frecuencias, dos haces infrarrojos de frecuencias ω_1 y ω_2 se combinan dentro del cristal para producir un haz a la frecuencia $\omega_1 + \omega_2$. La técnica del z-scan, se basa en la observación del cambio en intensidad debido a cambios de fase cuando la muestra es barrida a lo largo del plano focal de un haz Gaussiano enfocado y se mide la transmitancia a través de una abertura [Sheik-Bahae et al., 1990]. Con esta técnica es posible obtener la magnitud y el signo del índice de refracción no-lineal n_2 , así como el coeficiente de absorción no-lineal β . A continuación se explican estas técnicas con mayor detalle.

2.2.1. Generación de Segundo Armónico

Durante muchos años se ha utilizado la GSA para estudiar las propiedades de materiales en bulto y de películas delgadas [Mishina et al., 2003]. Se ha demostrado que las mediciones de la GSA son más sensibles a las simetrías eléctricas y magnéticas, así como de sus cambios en los campos externos. La alta sensibilidad y selectividad de la GSA en el bulto y las propiedades de la interfaz pueden incluso superar las capacidades de

las técnicas existentes.

Los coeficientes de segundo armónico d_{ijk} pueden ser determinados por medio de métodos relativos y absolutos. Dos métodos absolutos: Empatamiento de fases en segundo armónico y fluorescencia paramétrica, son los métodos más precisos, mientras que el método de esparcimiento Raman, puede brindar los signos relativos de los coeficientes [K. D. Singer, 1987]. Estos métodos absolutos son difíciles de implementar porque se requiere una determinación exacta de las potencias de los haces a ω y 2ω . Tales experimentos raramente son realizados, además de mostrar controversia considerable en los valores de las componentes d obtenidas. Por otro lado, dos técnicas relativas, franjas de Maker (“*Maker fringes*”) y la técnica de cuña (“*wedge method*”) solucionan el problema de la medición exacta de potencias y por ello son muy utilizadas [K. D. Singer, 1987]. Para este tipo de técnicas, se hace incidir un haz láser de alta potencia en la muestra, mientras la potencia de la luz transmitida al doble de la frecuencia es monitoreada como función de la distancia de traslación de la muestra (Técnica de la cuña) o el ángulo de incidencia (Técnica de franjas de Maker). En cada caso la intensidad de la GSA generada por la muestra es comparada con la generada de un referencia conocida, típicamente cuarzo u otro cristal que esté bien caracterizado por alguna de las técnicas absolutas mencionadas anteriormente.

La técnica de Franjas Maker consiste en variar el ángulo de incidencia al rotar la muestra en cuestión. La susceptibilidad no-lineal de segundo orden es obtenida comparando la intensidad de la señal de GSA obtenida de la muestra con una señal de referencia. La muestra estándar de comparación usualmente es una ventana de cuarzo cristalino cortada en la dirección d_{11} . Se mide la dependencia angular de la intensidad del segundo armónico bajo polarización tipo (p-p) y tipo (s-p). Aquí, el primer y segundo símbolo representan las direcciones de polarización de la onda fundamental y la onda de segundo armónico, respectivamente.

La técnica de la cuña, con condiciones separadas para birrefringencia y absorción, ha sido descrita en detalle por [Meredith et al., 1983]. Esta técnica es útil en el infrarrojo donde las largas longitudes de coherencia impiden la observación de las franjas necesarias para la técnica de franjas de Maker como señala [Meredith and Buchalter, 1983]. Una desventaja de esta técnica es que la muestra no caracterizada debe tener una forma de cuña. Este requerimiento a veces no es posible en muestra de películas delgadas o algunos cristales.

Existe también otra técnica conocida como el Método de Polvos, donde se desarrolla un enfoque semicuantitativo de la teoría de SHG a partir de polvos, haciendo las siguientes suposiciones [Kurtz and Perry, 1968]:

- Las partículas se sumergen en un líquido de acoplamiento de índices de refracción.
- Las partículas son monocristalinas, de tamaño casi idéntico, tienen orientación

aleatoria y están densamente empaquetadas (sin huecos).

- Un análisis de onda plana infinita sin agotamiento de bombeo es válido con un promedio apropiado sobre las partículas.

Para el caso de los arreglos de nanoprismas, los experimentos de GSA se llevaron a cabo en modo de transmisión utilizando un haz enfocado para excitar la muestra con incidencia normal. El esquema de la configuración experimental se muestra en Figura 2.8. La luz fundamental es generada por un oscilador láser Titanio-Zafiro (Coherent Mira 900) bombeado a 532 nm . El oscilador produce pulsos ultra-cortos de 90 fs de duración, polarizados linealmente, a una tasa de repetición de 76 MHz . Los pulsos tienen un ancho espectral de 12 nm y están centrados en una longitud de onda de 810 nm . El ángulo azimutal de polarización del haz de excitación (fundamental) se giró utilizando una placa retardadora de $\lambda/2$, con el fin de estudiar la dependencia de la señal de la GSA en la dirección de polarización de la luz fundamental. El haz del láser, con un diámetro de 3 mm , se enfocó sobre la muestra mediante una lente de longitud focal de $L_1 = 50\text{ mm}$, hasta un diámetro de $17\text{ }\mu\text{m}$ en la superficie de la muestra, lo que dio lugar a irradiaciones pico incidentes de hasta 6 GW/cm^2 .

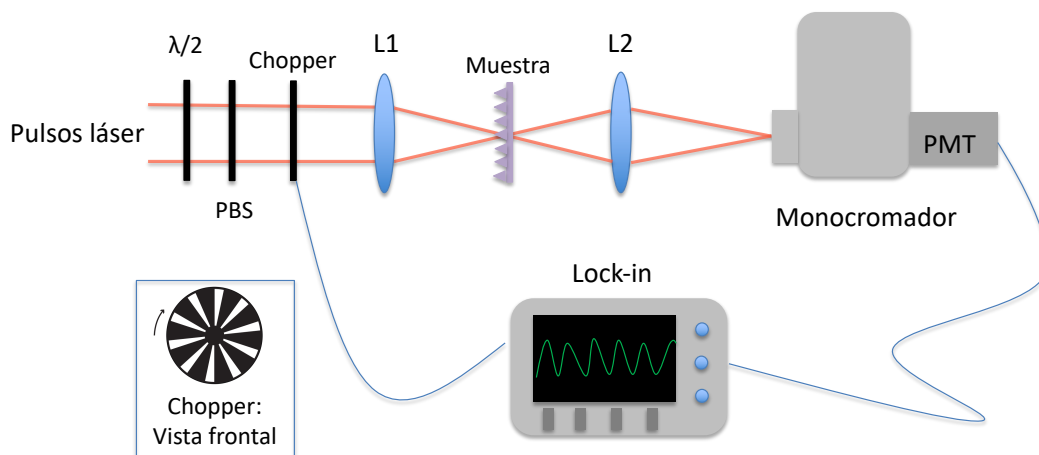


Figura 2.8: Arreglo experimental para la medir la señal de GSA de los nanoprismas de Au.

En este caso se estudia una muestra que consiste en un arreglo ordenado de nanoprismas metálicos de Au, para los cuales, es de interés conocer la dependencia con la polarización de la señal de GSA y su relación con la estructura del material. La señal de segundo armónico generada en la dirección hacia enfrente se recolectó utilizando una segunda lente de distancia focal $L_2 = 30 \text{ mm}$ para crear una imagen de la función de dispersión de punto en la entrada del monocromador. El monocromador se utiliza para separar la parte remanente de la luz de bombeo, en combinación con un filtro. Finalmente, la señal se detecta utilizando un tubo fotomultiplicador (PMT) conectado a un circuito preamplificador de corriente/voltaje y un osciloscopio digital. Un cubo polarizador (PBS) se encuentra entre la placa $\lambda/2$ y la primera lente para tener una señal de referencia de la potencia incidente. De esta manera la polarización se rota manteniendo la I_p constante para estudiar la dependencia de la señal de GSA respecto al ángulo de polarización.

2.2.2. Técnica de barrido en z (z-scan)

La caracterización de la respuesta no-lineal no es un proceso simple. La susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ es un tensor $\chi_{ijkl}^{(3)}$ de rango 4 que contiene 81 elementos. De estos elementos, no todos son distintos, sino que existen relaciones entre ellos que dependen de la simetría del medio [Butcher and Cotter, 1991]. diferentes esquemas de polarización permiten acceder a distintos elementos del tensor. La $\chi^{(3)}$ es una cantidad compleja, la parte real representa refracción y la imaginaria absorción, ambas dependientes de la intensidad. La dependencia de $\chi^{(3)}$ con la frecuencia es muy complicada, se representa como $\chi^{(3)}(-\omega_0; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ con $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ y se consideran las componentes con frecuencias positivas y negativas. Existen diferentes técnicas para la caracterización de la respuesta no-lineal de materiales, dentro de las que se encuentran el barrido en z (z-scan, en inglés) [Sheik-Bahae et al., 1990], el mezclado de 4 ondas [Wherrett et al., 1983], excitación y prueba (pump-probe en inglés) y la compuerta Kerr óptica (OKG por sus siglas en inglés Optical Kerr Gate) [Ippen and Shank, 1975], entre otras. Cada una de estas técnicas ofrecen información distinta acerca de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ del material. El tensor de tercer orden $\chi^{(3)}$ presenta dependencias complicadas con el tiempo y la frecuencia de los campos incidentes. Los experimentos comúnmente utilizados permiten aislar las posibles contribuciones de los elementos linealmente independientes, permitiendo estudiarlos por separados, de acuerdo al campo de interés.

La técnica de barrido en z consiste en traducir los cambios de fase producidos por la refracción no-lineal dentro de la muestra, los cuales son difíciles de medir, a cambios en irradiancia medidos por un detector en el campo lejano. Existen dos modalidades del z-scan: la primera modalidad es el barrido en z cerrado. En éste se utiliza una abertura en el campo lejano y debido a la contribución de la refracción no-lineal se logra que la muestra se comporte como una lente delgada con una distancia focal que varía según la posición. Esta variación de distancia focal produce divergencia o enfocamiento del haz en la abertura, lo que a su vez produce cambios en la transmitancia a través de ésta.

En esta modalidad de z-scan se detecta el efecto tanto de la absorción no-lineal como de la refracción no-lineal en caso de estar presentes ambas. La segunda modalidad es el barrido en z abierto, la cual consiste en medir el cambio de la transmitancia directamente sin abertura, lo cual da como resultado conocer únicamente las contribuciones de absorción no-lineal, ya que en este caso los cambios en transmitancia solo se deben a cambios en absorción, pues la intensidad del haz es diferente para cada posición z de la muestra.

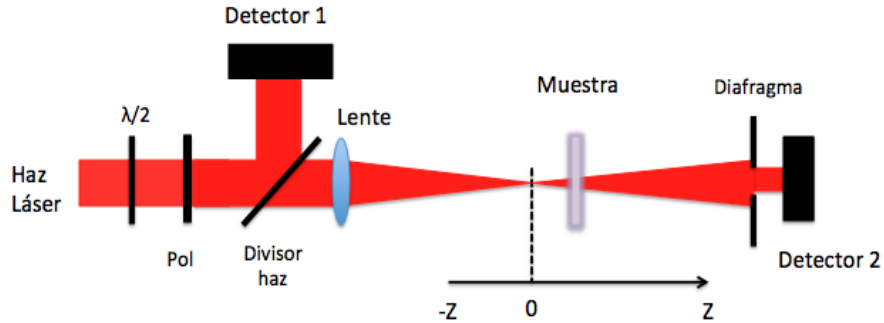


Figura 2.9: Sistema experimental de la técnica z-scan cerrado. El detector 1 ($D1$) se utiliza para medir la irradiancia de entrada y el detector 2 ($D2$) se utiliza para medir la irradiancia transmitida de la muestra.

En la figura 2.9 se muestra el sistema experimental para la técnica del z-scan cerrado donde se observa la trayectoria que sigue el haz láser, el cual pasa por una placa $\lambda/2$ y un polarizador, con los cuales es posible modificar la potencia incidente sobre el material conservando la misma polarización. Posteriormente, el haz se divide por un divisor de haz donde el haz reflejado incide sobre el detector $D1$ que se utiliza para medir la irradiancia que incide en la muestra. El haz transmitido se enfoca con una lente, pasa a través de la muestra y por último incide en el detector $D2$ a través de la abertura (S). La transmitancia resultante del material se obtiene como la razón de las señales de los detectores $D2/D1$; esto para considerar las fluctuaciones de la potencia de entrada del láser.

Z-scan cerrado

En la modalidad del z-scan cerrado la abertura es limitada ($S < 1$) para medir a través de ésta la señal producida por la muestra. Se considera $S = 1$ para una abertura abierta y $S < 1$ para una abertura cerrada. En este caso se puede considerar al material como una lente delgada de longitud focal variable. Para evitar el autoenfocamiento interno, es decir, que el radio del haz varíe dentro de la muestra, se debe cumplir que el espesor de la muestra L sea menor a la longitud de difracción $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ del haz, es decir

$L < z_0$ [Van Stryland et al., 1985].

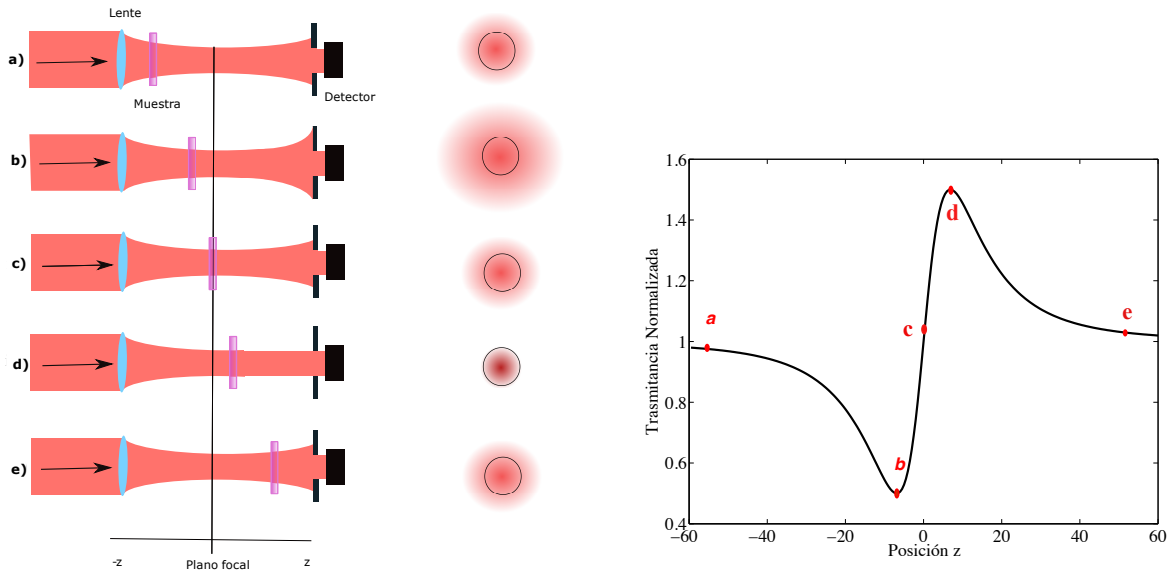


Figura 2.10: A la izquierda, el diagrama del comportamiento de una muestra no-lineal en varias posiciones alrededor del plano focal. La apertura se representa con los círculos negros. A la derecha el diagrama del comportamiento de la transmitancia normalizada de la muestra.

Comenzando el recorrido de la muestra a una distancia lejana del foco, la irradiancia pico en la muestra será baja por lo que el efecto no-lineal será despreciable obteniendo una señal constante. En la figura 2.10a se muestra como cambia la transmitancia dependiendo de la posición de la muestra a través del eje z . Para este caso, se considera un material con índice de refracción no-lineal positivo. En el inciso a), la muestra está muy alejada del foco, por lo que el haz es muy grande y la intensidad es baja en el plano de la muestra, en este caso no se tiene efecto no-lineal. En el inciso b) se observa que al avanzar y acercarse al plano focal, el haz converge en la muestra con una intensidad alta y se tiene el efecto no-lineal. Este efecto “acerca” el plano focal y por tanto el haz diverge más en el campo lejano, por tanto la transmitancia a través de la apertura disminuye. Para el caso c) la muestra se encuentra justo en el foco, y la curvatura del haz es infinita en esta posición. En este caso el efecto es mínimo y no tenemos cambios en la transmitancia. Para la posición en el inciso d) la muestra se encuentra después del plano focal; aquí la intensidad es alta y el haz diverge en la muestra, la cual lo hace converger un poco sobre el plano de la apertura y por tanto la señal de transmitancia aumenta. Por último para el inciso e) la muestra se encuentra lo suficientemente lejos del foco, donde la intensidad es baja, por lo tanto no hay efecto. El resultado se muestra en la figura 2.10b, consistente de un mínimo (valle) prefocal, seguido de un máximo (pico) post focal, típico para un material con $n_2 > 0$ positiva.

Para una n_2 negativa, se tendrá en cambio, una traza tipo pico-valle con un máximo para posiciones antes del foco y un mínimo para posiciones después del foco. En la figura 2.11 se muestra un ejemplo de las curvas típicas para el z-scan cerrado en ambos casos. Es importante señalar que las curvas de la figura 2.11 son para el caso donde no se tiene absorción no-lineal, y en este caso se puede ver una perfecta simetría en la magnitud del pico y del valle. Cuando se tiene la presencia de absorción no-lineal, ésta cambiará la transmitancia a través de la muestra y su efecto será disminuir el pico o valle según corresponda al tipo de absorción no-lineal que esté presente. Un parámetro importante de las trazas de z-scan es el ΔT_{p-v} , que se muestra en la figura 2.12, el cual es la diferencia que existe entre los valores de la transmitancia en el pico y en el valle.

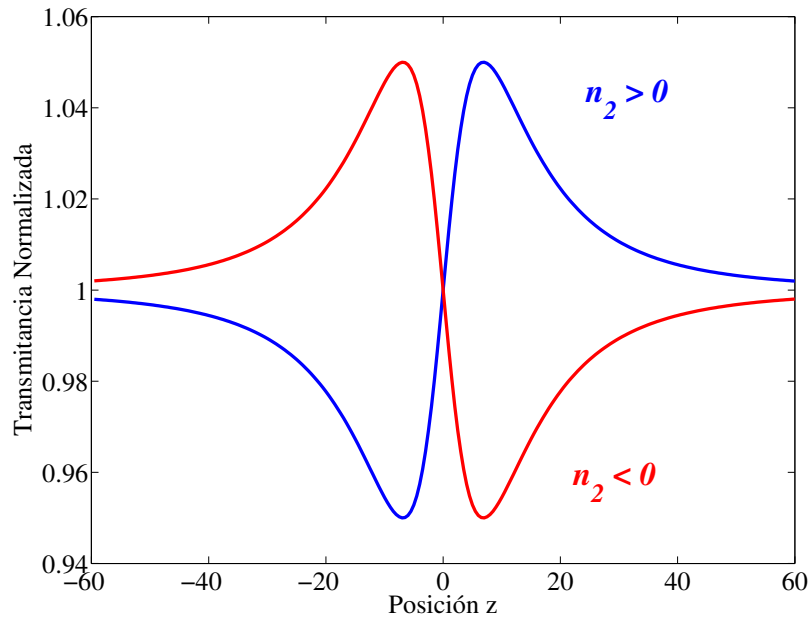


Figura 2.11: Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo de n_2 en la medición del z-scan cerrado.

Para analizar cuantitativamente los resultados del z-scan cerrado tenemos que calcular la propagación a través de la muestra y hasta el plano de la abertura. Si suponemos que se tiene un haz Gaussiano, TEM_{00} , con una cintura w_0 y viajando a través del eje $+z$, el campo E se puede representar como [Silfvast, 1999]:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)}, \quad (2.12)$$

donde el ancho del haz $w(z)$ y el radio de curvatura $R(z)$ en un punto z son:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad \text{y} \quad R(z) = z \left(1 + \frac{z_0}{z}\right),$$

y donde $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ es la distancia de Rayleigh o distancia característica de desenfocamiento, λ es la longitud de onda de la luz en el vacío y el término $e^{-i\phi(z,t)}$ contiene todas las variaciones de fase uniformes radialmente.

Suponiendo que la muestra es lo suficientemente delgada para que los cambios en el diámetro del haz debido a efectos de difracción y refracción no-lineal dentro de la muestra puedan ser despreciados, se considera en este caso que el medio es ópticamente delgado [Van Stryland et al., 1985]. Siendo $\Delta\phi_{NL}$ el cambio de fase no-lineal, esto significa que $L \ll z_0$ para refracción lineal y $L \ll z_0/\Delta\phi_{NL}(0)$ para la componente no-lineal. Esto se cumple en la mayoría de los casos experimentales ya que $\Delta\phi_{NL}$ es pequeña. Aparte, se ha encontrado que experimentalmente el segundo criterio es más estricto de lo necesario, y tener $L < z_0$ es suficiente. Usando la aproximación de envolventes de variación lenta (SVEA por sus siglas en inglés: Slowly Varying Envelope Approximation) [Van Stryland et al., 1985], la evolución del campo dentro de la muestra se gobierna por un par de ecuaciones simples para $\Delta\phi_{NL}$ y para la intensidad I , que describen la propagación en el medio [Rangel Rojo, 1990]:

$$\frac{d\Delta\phi_{NL}}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (2.13)$$

y

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz'} = \alpha(I)I(z, r, t), \quad (2.14)$$

donde $\alpha(I)$ contiene los términos de absorción lineal y no-lineal de acuerdo con la expresión (1.12), z' es la posición dentro de la muestra y z la posición de la muestra con respecto al plano focal del haz enfocado. Las ecuaciones (2.13) y (2.14) se resuelven para obtener el cambio de fase $\Delta\phi_{NL}$ a la salida de la muestra para una posición z dada de ésta. En ausencia de absorción no-lineal, la ecuación (1.12) se vuelve $\alpha = \alpha_0$, y sustituyéndola en la ecuación (2.14) se tiene

$$I(z' = L) = I(z' = 0)\exp(-\alpha_0 L), \quad (2.15)$$

donde $I(z' = 0) = I(z, r, t)$ es la intensidad incidente en la muestra. Sustituyendo $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ en la ecuación (2.13) y posteriormente integrando con respecto a z' , se obtiene el cambio de fase no-lineal en el material $\Delta\phi_{NL}$ resultante, dado de la siguiente manera:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = kn_2 \frac{\eta_0 \epsilon_0 c}{2} |E(z, r, t)|^2 \left(\frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \right), \quad (2.16)$$

con

$$|E(z, r, t)|^2 = |E_0(t)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (2.17)$$

Con esto se obtiene una expresión más compacta para $\Delta\phi_{NL}$:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = \Delta\phi_{NL}(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (2.18)$$

donde

$$\Delta\phi_{NL}(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (2.19)$$

es el cambio de fase como función de la posición z , y $\Delta\Phi_0(t)$ el cambio de fase en eje en el plano focal, dado por:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}, \quad (2.20)$$

donde $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ es el espesor efectivo de la muestra, con L el espesor físico de la muestra. El campo eléctrico complejo emergente de la muestra $E(z')$ dados los resultados de las ecuaciones (2.15) y (2.18), contiene ahora la distorsión de fase no-lineal:

$$E(z' = L) = E_{sal} = E(z, r, t) \exp(-\alpha_0 L/2) \exp(i\Delta\phi_{NL}\phi(z, r, t)). \quad (2.21)$$

Puesto que el haz saliendo de la muestra contiene esta distorsión de fase no-lineal, su propagación hasta el plano de difracción ya no será la de un haz Gaussiano. El campo en la abertura colocada a una distancia D del plano focal de la lente, se calcula entonces a partir del campo a la salida de la muestra aplicando el principio de Huygens-Fresnel [Rangel Rojo, 1994]:

$$E_{ab}(z + D, r, t) = \frac{2\pi}{\lambda d} \exp\left(i\frac{\pi r^2}{\lambda d}\right) \int_0^\infty r' dr' E_{sal}(z, r', t) \exp\left(-i\frac{\pi r r'}{\lambda d}\right) J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d}\right), \quad (2.22)$$

la cual corresponde a una transformada de Hankel de orden cero y donde $d = z + D$ es la distancia total que se propaga el campo cuando la muestra está en la posición z y J_0 es la función de Bessel de primer orden. Este cálculo en general necesita hacerse numéricamente, ya que no hay soluciones analíticas a la expresión (2.22). Debido a esto, se han buscado varias expresiones aproximadas. Una forma de hacerlo es la descomposición Gaussiana [Weaire et al., 1979] en la que el campo a la salida de la muestra, que contiene el término de fase no-lineal, se puede aproximar como una suma de haces Gaussianos de radio variable.

Puesto que la propagación de cada haz Gaussiano se puede calcular analíticamente, se puede entonces obtener una expresión aproximada para el campo en el plano de la abertura. El resultado es [Sheik-Bahae et al., 1990]:

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r = 0, t) \exp(-\alpha_0 L/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_{NL}(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \times \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m\right), \quad (2.23)$$

donde la transmitancia $T(z)$ a través de la abertura, se obtiene considerando que $I_{(det)} \propto |E_{det}(z, r, t)|^2$ e integrando esta irradiancia sobre el radio r_a de la abertura, dado por $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_D^2)$, con S la transmitancia lineal de la abertura y D la distancia del plano focal a la abertura:

$$T(z) = c\epsilon_0 n_0 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_{det}(r, t)|^2 r dr dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (2.24)$$

donde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ es la potencia de entrada. Esta expresión puede aproximarse tomando en cuenta los primeros términos de la descomposición Gaussiana de la expresión (2.23) para una no-linealidad de tercer orden y con $d \gg z_0$, a una expresión de la transmitancia que es independiente de la geometría [Sheik-Bahae et al., 1990]:

$$T(z, \Delta\Phi_0) \simeq 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (2.25)$$

donde $x = z/z_0$ y $\Delta\Phi_0 = k\Delta n_0 L_{eff}$. Para encontrar los máximos y mínimos de la curva dada por la transmitancia $T(z)$ respecto a la posición z de la muestra, resolvemos $dT(z, \Delta\Phi_0)/dz = 0$, de la que se obtiene

$$x_{p,v} = \pm 0.858 \implies \Delta z_{p-v} \simeq 1.7z_0. \quad (2.26)$$

Se puede calcular el valor del cambio de transmitancia de pico a valle, ΔT_{p-v} , a través de la expresión (2.26) y sustituyendo en la ecuación (2.25), dando como resultado:

$$\Delta T_{pv} = 0.406\Delta\Phi_0. \quad (2.27)$$

De esta expresión, claramente el valor de ΔT_{pv} es linealmente proporcional al cambio en fase no-lineal sufrido por la muestra, por lo que conociendo la intensidad de entrada y midiendo el valor de ΔT_{p-v} del experimento, se puede inferir la magnitud y signo del índice de refracción no lineal n_2 . También se hace un estudio de la dependencia de n_2 respecto a la irradiancia de entrada I , para ver si el proceso es debido puramente a $\chi^{(3)}$ o hay influencia de ordenes superiores.

Para calcular el valor numérico del índice de refracción no-lineal n_2 se utiliza el cambio de fase no-lineal $\Delta\Phi_0$ de la siguiente manera:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0\lambda}{2\pi L_{eff}I_0}. \quad (2.28)$$

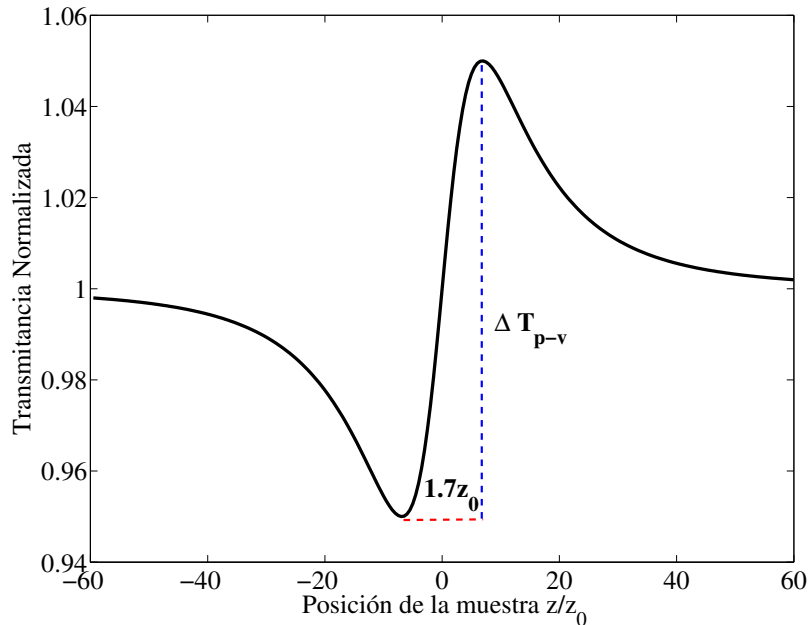


Figura 2.12: Traza de z-scan cerrado para una no-linealidad de tercer orden con ΔT_{p-v} y ΔZ_{p-v} señalados.

En la figura 2.12 se muestra una traza típica del z-scan cerrado para una muestra con $n_2 > 0$, en la que se muestran los valores pico y valle de la transmitancia, así como la distancia pico a valle Δz_{p-v} .

Z-scan abierto

Se conoce como z-scan abierto cuando la abertura que se utiliza para medir la transmitancia de la muestra se remueve ($S = 1$). En este caso, los cambios en la transmitancia medidos en el detector solo serán debidos a cambios en la absorción del material, dado que la irradiancia del haz es función de la posición z y los efectos de la fase no-lineal en la propagación no son relevantes. Sin embargo, puesto que la irradiancia es función de la posición de la muestra, la absorción no-lineal provocará cambios en la transmitancia. En la figura 2.13 se muestran las curvas típicas que pueden obtenerse cuando se mide la transmitancia del material haciendo uso del z-scan abierto, cuando éste presenta únicamente un mecanismo físico de absorción no-lineal.

El parámetro que determina la absorción no-lineal es el coeficiente de absorción de dos fotones, el cual está relacionado con la parte imaginaria de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden del material $Im\chi^{(3)}$. Los procesos de absorción no-lineal que pueden estar presentes son: saturación de absorción; en la que la absorción disminuye y la transmitancia aumenta con la irradiancia y la absorción inducida o absorción saturable inversa (RSA, por las siglas en inglés: Reverse Saturable Absorption); en la que la transmitancia disminuye con la irradiancia y la absorción aumenta.

Para calcular la traza del z-scan abierto hay que analizar primeramente la propagación del campo dentro de la muestra con un coeficiente de absorción $\alpha(I)$ dado por la ecuación (1.12). En este caso escribimos $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ y la ecuación de propagación como función de la posición dentro de la muestra es:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (2.29)$$

donde β es el coeficiente de absorción de dos fotones y α_0 es el coeficiente de absorción lineal. La solución a la ecuación diferencial (2.29) para la irradiancia a través de una longitud L de la muestra, con condición $I_0 = I(z = 0)$ es:

$$I(z = L) = \frac{I_0 e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I_0 L_{eff}}. \quad (2.30)$$

Como se tiene un haz Gaussiano enfocado en el plano $z = 0$, consideremos a la irradiancia incidente en la muestra como la del haz Gaussiano en la posición z :

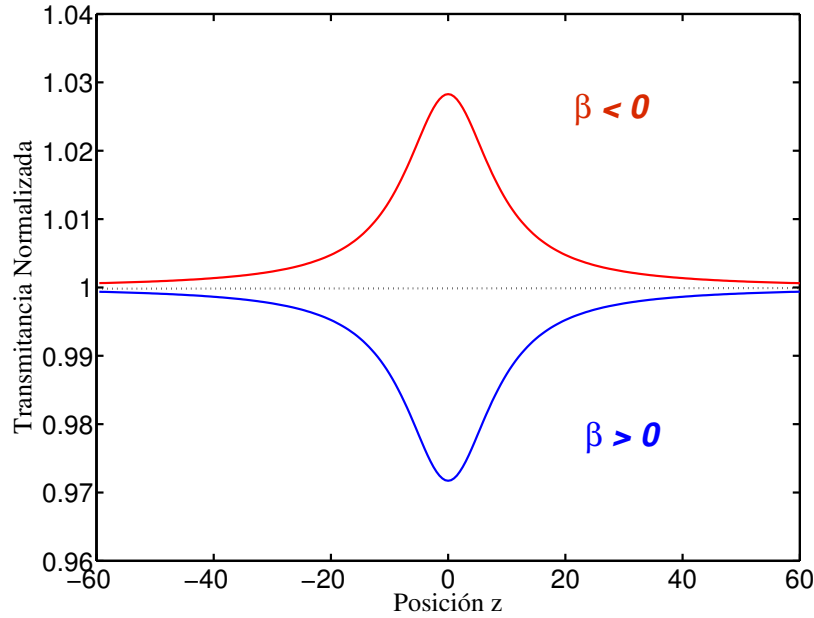


Figura 2.13: Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo del coeficiente de absorción no-lineal en la medición del z-scan abierto.

$$I(z, r, t) = I_0 e^{-2r^2/w^2(z)}, \quad (2.31)$$

donde $w(z)$ es el radio del campo eléctrico en la posición z . Para calcular entonces la curva de z-scan abierto solo es necesario integrar la irradiancia a la salida de la muestra $I_{sal}(L, r, t)$ sobre r , la cual estará dada por:

$$T(z, S = 1) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_{sal}(L, z, r, t) r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(z, r, t) r dr dt}. \quad (2.32)$$

Integrando la expresión (2.32) para la propagación dentro de la muestra con I_{sal} dada por (2.30), se obtiene

$$T(z, S = 1) = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha_0 L}}{\sqrt{\pi} q_0(z, t = 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0) f(t)] dt, \quad (2.33)$$

donde R es la reflectancia de la muestra, $q_0(z, t) = \beta(1 - R)I_0(z, t)L_{eff}$ y $f(t)$ es la forma temporal del pulso.

Para poder calcular la traza del z-scan abierto es necesario resolver la ecuación (2.33) para cada posición en z de la muestra. Sin embargo, existen aproximaciones muy útiles en la literatura para facilitar este cálculo. En este caso, se puede aproximar la transmitancia normalizada mediante [Poornesh et al., 2009]:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta I_0 L_{eff}}{(1 + z^2/z_0^2)}. \quad (2.34)$$

Para el caso de absorción saturable es necesario considerar $\alpha(I) = \alpha_0/(1 + I/I_s)$, que no corresponde estrictamente a una no-linealidad de tercer orden. Sin embargo, para valores de $I/I_s \ll 1$ es posible aproximar esta expresión como $\alpha(I) \simeq \alpha_0 - (\alpha_0/I_s)I$ y por lo tanto es equivalente a una $\beta < 0$ con $\beta = -(\alpha_0/I_s)$. Hay que tener en cuenta que esta aproximación funciona para $I/I_s \ll 1$, para valores altos la expresión no es adecuada.

Finalmente, como mencionamos con anterioridad, cuando la absorción no-lineal está presente, la curva del z-scan cerrado se verá distorsionada con respecto a la de la figura 2.12. Para obtener puramente una curva de refracción no-lineal es necesario dividir la señal del barrido en z cerrado entre la señal de un barrido en z abierto tomada a la misma irradiancia, para eliminar la contribución de absorción no lineal.

2.3. Técnica de fabricación de guías de onda con microscopía de barrido láser

En el estudio de la fabricación de dispositivos fotónicos mediante daño óptico de una muestra de nanopartículas de Ag alargadas embebidas en sílice, se llevo a cabo utilizando un microscopio de barrido con pulsos ultra-cortos.

Tal y como lo establece Licea en su tesis [Licea-Rodriguez, 2014], el diseño de un microscopio óptico de barrido láser está constituido básicamente por tres sistemas: el sistema de iluminación, el sistema de barrido óptico y el sistema de detección. Para su implementación algunos grupos han optado por utilizar sistemas comerciales confocales de barrido láser para implementar microscopía no-lineal, donde simplemente reemplazan el láser de luz continua por un láser de pulsos ultracortos así como algunos elementos ópticos ([Diaspro, 2001] [Girkin, 2003] [Mathew et al., 2009]). En contraste, otros grupos han utilizado microscopios ópticos invertidos para implementar las diversas técnicas de microscopía no-lineal [Ridsdale et al., 2004], o bien, optan por construir todo el sistema con el fin de poder utilizar la instrumentación para otros fines. Estos sistemas han sido descritos previamente por [Diaspro et al., 2005] [Fuentes, 2013] y a

continuación se presenta una breve descripción de cada uno de ellos.

Sistema de iluminación: Consiste fundamentalmente de un láser de pulsos ultra cortos (con duraciones de los pulsos en el orden de pico a femto segundos) cuyo campo eléctrico es suficientemente intenso para excitar de manera eficiente las propiedades no-lineales de la muestra. El láser se enfoca en una región muy pequeña de la muestra concentrando una gran cantidad de energía por unidad de área; logrando así intensidades del orden de GW/cm^2 , lo cual da origen a los procesos ópticos no-lineales.

Sistema de barrido óptico: Dado que el láser es enfocado fuertemente sólo se ilumina una zona pequeña de la muestra, esto es, se tiene una excitación puntual. Para generar una imagen se necesita un sistema de barrido óptico el cual puede ser de dos tipos: aquel en el que el haz láser se desplace por la muestra (*“beam scanning”*), o bien, en la que la muestra sea la que se desplace, mientras el haz permanece inmóvil (*“stage scanning”*). El primer método es el que se utiliza comúnmente y tiene la ventaja de una mayor velocidad de barrido y, por tanto, de una rápida formación de la imagen [Buist et al., 1998] [Tan et al., 1999], además el espécimen no necesita ser movido durante el muestreo por lo que no necesita ser fijado, lo que lo hace especialmente interesante para el estudio de sistemas biológicos dinámicos.

El sistema de microscopía no-lineal empleado se muestra en la figura 2.14, el cual consiste de un oscilador láser de Titanio:zafiro (MIRA 900), bombeado con un láser de 5 W a 532 nm (Millennia Vs; Spectra Physics), que emite pulsos centrados en 830 nm y con una duración de 95 fs a una tasa de repetición de 76 MHz. La potencia promedio a la salida del oscilador es de 500 mW y es controlada mediante una placa retardadora de media longitud de onda ($\lambda/2$) y un polarizador. El haz láser es expandido y colimado, mediante un arreglo telescópico, para llenar el área de los dos espejos galvanométricos (6230H, Cambridge Technology) los cuales son controlados por una fuente regulada de voltaje (Cambridge Technology, MicroMax 67321H) y conectados a los puertos de salida de una tarjeta analógica-digital. Después, se utiliza un segundo arreglo telescópico formado por una lente de barrido (SL) y una lente de tubo (TL) de 50 mm de diámetro y con distancias focales de $f_{SL} = 150\text{ mm}$ y $f_{TL} = 250\text{ mm}$, respectivamente. Por un lado, este arreglo telescópico permite que los planos de los espejos galvanométricos y de la apertura de entrada del objetivo del microscopio invertido (Eclipse TE2000U; Nikon) sean conjugados; es decir, la imagen del perfil del haz localizado entre los dos espejos galvanométricos se forma justo en la parte de entrada del objetivo de microscopio.

Esto garantiza pivotar el haz en esta posición manteniéndolo fijo durante el barrido del haz y conservando así la intensidad que entra al objetivo. Asimismo, el área de la apertura de entrada del objetivo se llena completamente por el haz expandido, garantizando de esta manera el máximo aprovechamiento de la resolución óptica del objetivo. En este experimento se utilizó un objetivo de microscopio de 10X ($NA = 0.30$) para enfocar los pulsos de fs en la muestra, la cual se coloca en la platina de movimiento

xy del microscopio.

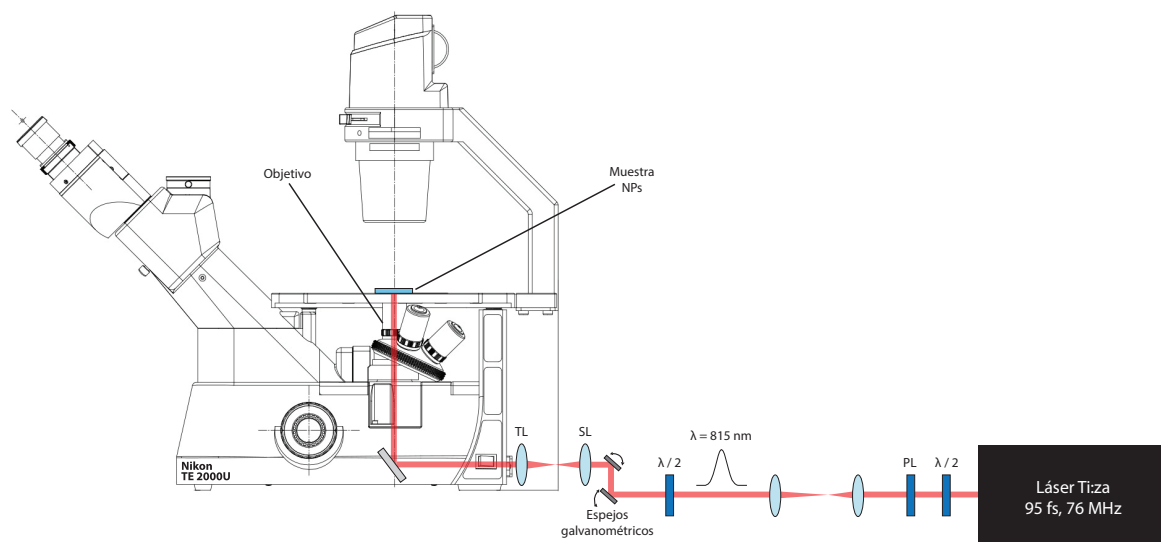


Figura 2.14: Esquema del sistema de microscopía no-lineal implementado. En el recuadro se muestra el esquema del haz utilizado para el proceso de excitación y escritura sobre la muestra de Nanopartículas de Ag.

Capítulo 3

Generación de segundo armónico en arreglos ordenados de nanoprismas de Au

3.1. Generación de Segundo Armónico en materiales nanoestructurados

Los materiales nanocompuestos, que contienen nanopartículas dieléctricas, semiconductoras o metálicas con tamaños típicos en el rango de $1 - 100 \text{ nm}$, han atraído un interés considerable por sus propiedades ópticas y posibles aplicaciones, como lo son el procesamiento de señales ópticas [Wang et al., 2017] y la detección química o biológica [Shipway et al., 2000] [Haes et al., 2004] [Saha et al., 2012]. Ya sea que la distribución de las nanopartículas sea aleatoria o estén contenidas en un arreglo ordenado periódico, puesto que el tamaño de las inclusiones es menor que la longitud de onda λ , la luz percibe el nanocompuesto como un medio efectivo uniforme, para el cual se acuñó el término de metamaterial o metasuperficie, en el caso de que todos los elementos se encuentren formando una sola capa encima de un sustrato. La característica principal de estos metamateriales es la capacidad de adaptar sus propiedades ópticas mediante la manipulación de su estructura: composición de nanopartículas “meta-átomo”, contraste dieléctrico, forma, orientación y distribución espacial, algunos de los parámetros que pueden variarse para diseñar y optimizar su respuesta óptica.

Los metamateriales compuestos de nanoestructuras metálicas tienen la ventaja adicional de que debido a su naturaleza plasmónica, el campo electromagnético incidente se puede concentrar en regiones muy pequeñas alrededor o entre los meta-átomos, y por lo tanto se pueden producir amplitudes de campo de mucho mayor magnitud a la del campo incidente. Este reforzamiento de campo local se puede explotar para aumentar significativamente la respuesta óptica no-lineal de los materiales, o para la detección química y biológica a través de fluorescencia o señales Raman reforzadas (SERS, por sus siglas en

inglés *Surface-Enhanced Raman Scattering*) [Russo et al., 2017] [Krasavin et al., 2018a] [Michieli et al., 2017b]. La respuesta no-lineal del tercer orden de estos materiales, manifestada a través de efectos como la absorción y la refracción no-lineales, ha sido ampliamente estudiada, principalmente para sistemas metálicos desordenados, ya sea incrustados en vidrio o en la solución [Reyna and de Araújo, 2017] [Zhang and Wang, 2017] pero también en estructuras más ordenadas [Wurtz et al., 2011] [Neira et al., 2015].

Aunque macroscópicamente centrosimétricos, estos nanocompuestos presentan interfaces que rompen la simetría y, por lo tanto, permiten la observación de efectos ópticos no-lineales de segundo orden como la GSA. Estos son generalmente efectos superficiales, donde la contribución proviene sólo de una capa muy delgada de material a cada lado de la interfaz. Para las nanopartículas, sin embargo, dadas sus pequeñas dimensiones, esto puede incluir la mayor parte de su volumen, y de nuevo, el reforzamiento del campo local puede aumentar la señal de la GSA producida en estos materiales a niveles significativos [Krasavin et al., 2016]. Si bien las susceptibilidades efectivas de segundo orden son comparables a las de los cristales no-lineales [Wells et al., 2018], es importante notar que dado que los volúmenes de interacción suelen ser muy pequeños, no se puede esperar que la respuesta general de la GSA sea comparable a la de los medios no centrosimétricos en volumen con empatamiento de fases, donde la longitud de interacción está típicamente en el rango de milímetros a centímetros. Aún más importante es el hecho de que dado que la GSA es muy sensible a la simetría de la estructura de la muestra, la GSA puede ser vista como una herramienta para estudiar la morfología nanoscópica de los materiales a partir de mediciones macroscópicas [Rocha-Mendoza et al., 2011] [Sugita et al., 2017]. En particular, este enfoque se ha aplicado a un sistema que consiste en nanopartículas metálicas alargadas incrustadas en vidrio y alineadas a lo largo de una dirección preferencial, para lo cual se relacionó muy estrechamente la señal GSA generada con la polarización de la luz, la orientación de la muestra y la estructura establecida [Rocha-Mendoza et al., 2011] [Licea-Rodríguez et al., 2014].

Recientemente, se han estudiado a fondo las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de metasuperficies que consisten de matrices ordenadas de nanoprismas metálicos [Sánchez-Esquivel et al., 2017] [Sánchez-Esquivel et al., 2018b] [Cesca et al., 2017]. Colocar los nanoelementos, en este caso nanoprismas de forma triangular, en una matriz ordenada con una geometría bien definida nos proporciona dos factores importantes para una GSA más eficiente. Por un lado, tener una respuesta que es la suma coherente de las respuestas individuales de cada nanopartícula, que es mayor a la de un conjunto de nanopartículas colocadas aleatoriamente, en el cual que se da una suma incoherente de ellas. Por otro lado, en estos materiales el campo se ve reforzado por un efecto de nanoantena en una región local entre dos nanoprismas en una configuración de moño, como se muestra en las simulaciones de métodos de elementos finitos (FEM) [Segovia et al., 2015].

En trabajos anteriores, la dependencia de la polarización de la absorción no lineal se

correlacionó con este reforzamiento y con la simetría de estos arreglos de nanoprismas [Cesca et al., 2017], encontrándose un buen acuerdo entre las simulaciones y el experimento. Por lo tanto, nos planteamos una pregunta aún más interesante: si existe tal correlación para la GSA, que depende en gran medida de la simetría, y su relación con las resonancias de plasmones de superficie localizadas (RPSL) [Sugita et al., 2017], y más recientemente, con las resonancias de la estructura de superficie [Hooper et al., 2019]. La elucidación de la relación entre el reforzamiento del campo obtenido en estas metasuperficies y su respuesta no-lineal puede ayudar a mejorar el diseño de sensores químicos y biológicos basados en ellas.

En este capítulo presentamos un estudio experimental y numérico de la GSA a partir de un arreglo hexagonal de nanoprismas de Au y su relación con la polarización de la luz fundamental. La dependencia observada se correlaciona con las propiedades de simetría de la metasuperficie, lo que permite acceder a una amplia variedad de componentes del tensor de susceptibilidad no-lineal y revela la importancia de la iluminación focalizada.

3.2. Nanoprismas en sílice por litografía de nanoesferas

El proceso de síntesis de nanoprismas por litografía de nanoesferas consiste en los siguiente: Primero se deposita una capa coloidal de nanoesferas de poliestireno sobre la superficie de un sustrato, en este caso sílice (ver figura 3.1a1) [Rybczynski et al., 2003]. Ya depositadas las nanoesferas sobre el sustrato, las cuales sufren un proceso de auto ensamblado en un arreglo de empaquetamiento máximo, se realiza la evaporación térmica del material metálico que se desea (ver figura 3.1 a2). El grosor de la capa evaporada se monitorea mediante una micro-balanza de cuarzo en la cámara de evaporación. Cuando se termina el proceso de evaporación, el material queda sobre las esferas de poliestireno y sobre el sustrato en los intersticios entre las esferas. El proceso termina al retirar las esferas de poliestireno con la ayuda de una cinta adhesiva (ver figura 3.1 a3) o mediante un solvente que las disuelva, finalmente se agrega un capa de sílice para evitar que la muestra se dañe. El arreglo ordenado de nanoprismas se obtiene ya que la capa de las nanoesferas sobre el sustrato funciona como una mascarilla donde solo deja entrar el metal en los intersticios del arreglo de esferas de poliestireno, quedando solo los nanoprismas triangulares. En la figura 3.1 se describe gráficamente paso a paso el proceso de la síntesis de estos nanoprismas.

Para la síntesis de la muestra con las que se trabajó en este capítulo se utilizaron nanoesferas de poliestireno con un diámetro de 522 nm . El material depositado fue Au. Ya lista la muestra, se realizaron mediciones para determinar la longitud, altura, y separación de los nanoprismas. La altura de las muestras se determinó tanto por medición con un perfilómetro como por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus

siglas en inglés: Atomic Force Microscope), dando una altura total de $h = 34 \pm 2 \text{ nm}$. La distancia entre nanoprismas es de $d = 290 \pm 9 \text{ nm}$ y la longitud lateral de los nanoprismas es de $L = 155 \pm 3 \text{ nm}$, ver figura 3.1 inciso b). Posteriormente se cubre la muestra con una capa de SiO_2 para proteger al metal. Se estima que la capa protectora de sílice superior tiene un grosor de 146 nm . [Cesca et al., 2015].

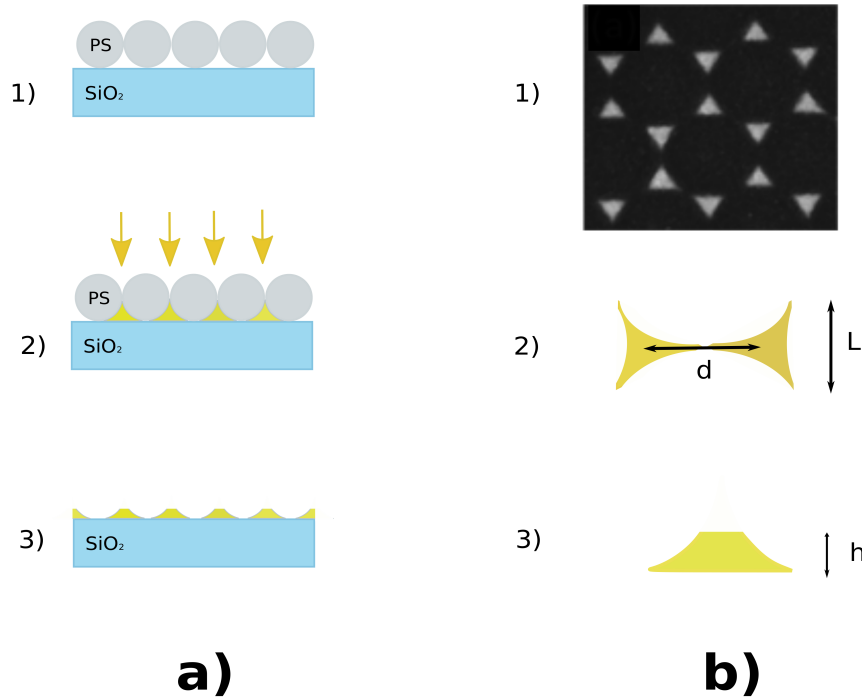


Figura 3.1: Diagrama de síntesis de arreglo de nanoprismas. a) Representación sistemática de la síntesis de un arreglo de nanoprismas de metal: 1. Formación de la máscara coloidal por el ensamble de nanoesferas de poliestireno en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica del metal en la máscara de nanoesferas de poliestireno; 3. Eliminación de las nanoesferas. b) 1. Vista en plano obtenida por SEM; 2. Parámetro de distancia d entre nanoprismas; 3. Altura h de los nanoprismas.

La síntesis de estos materiales así como la obtención de los parámetros geométricos fueron realizados en el grupo de la Dra. Tiziana Cesca del Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia.

El espectro de absorción medido de la muestra tomada con luz incidente no polarizada se muestra en la Figura 3.2c. El espectro muestra una banda de absorción bien definida, centrada alrededor de 1030 nm , que corresponde a la resonancia del plasmón superficial dipolar LSPR, por sus siglas en inglés (Localized Surface Plasmon Resonance) de los nanoprismas. Las otras bandas de absorción en longitudes de onda más cortas

corresponden a la resonancia cuadrúpolar y multipolares de orden mayor, como se ha demostrado mediante simulaciones por el método de elemento finito (FEM) realizadas previamente en matrices similares. Estos estudios mostraron experimentalmente que el espectro de absorción de la matriz tomada con luz polarizada linealmente no depende del ángulo de polarización medido con respecto a la estructura de la matriz (que se muestra en la Figura 3.2b), lo que está de acuerdo con consideraciones de simetría y corroborado por las simulaciones y experimentos. [Cesca et al., 2017]

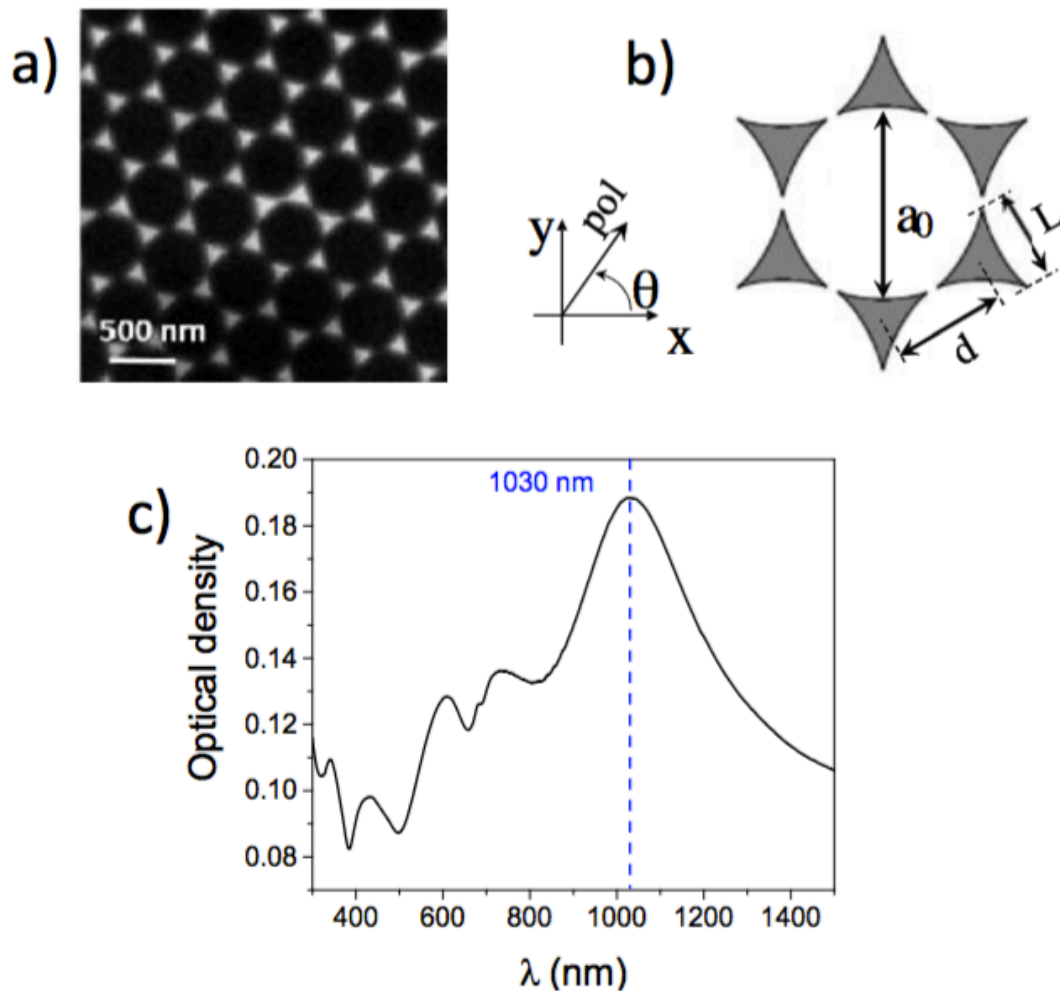


Figura 3.2: a) Imagen del arreglo de nanoprismas obtenida por SEM, b) Geometría del arreglo y c) Espectro de absorción de la estructura. La línea vertical indica la RPSL.

3.3. Generación de Segundo Armónico: Experimento

Se procedió a estudiar la GSA en el arreglo de nanoprismas ordenados y su dependencia con la polarización, utilizando el dispositivo experimental descrito en el Capítulo 2 en la sección 2.2.1.

3.4. Modelo numérico

El análisis numérico de la interacción de la luz con la matriz de nanoprismas, tanto en régimen lineal como en el no-lineal, se realizó en el dominio de las frecuencias utilizando el método de elementos finitos realizado por la Dra. Paulina Segovia del Departamento de Óptica en CICESE usando COMSOL. La nanoestructura fue iluminada por una onda electromagnética plana a diferentes ángulos de medición con respecto a la superficie normal, y variando el ángulo de polarización, correspondiente al ángulo azimutal θ en la figura 2.8. La estructura infinita en forma de panal de las matrices se modeló calculando la estructura vectorial completa de los campos en la celda unitaria (ver figura 3.3) romboidal correspondiente que contiene dos nanoprismas, utilizando las condiciones de frontera de Bloch en sus lados. En el caso de un segundo componente espectral de segundo armónico generado, el retraso de la fase se estableció en el doble que la onda fundamental. Para evitar singularidades de campo en los bordes afilados, que son particularmente indeseables en el modelado de efectos ópticos no-lineales, las esquinas y los bordes de los nanoprismas se redondearon con un radio de 10 nm . Los límites superior e inferior del dominio de simulación fueron interconectados por capas perfectamente empataadas para garantizar la ausencia de reflexiones posteriores. El índice de refracción de la sílice se consideró constante en el rango de frecuencia estudiado ($n = 1.46$), mientras que para el oro se consideró su dispersión de acuerdo a [Johnson and Christy, 1972].

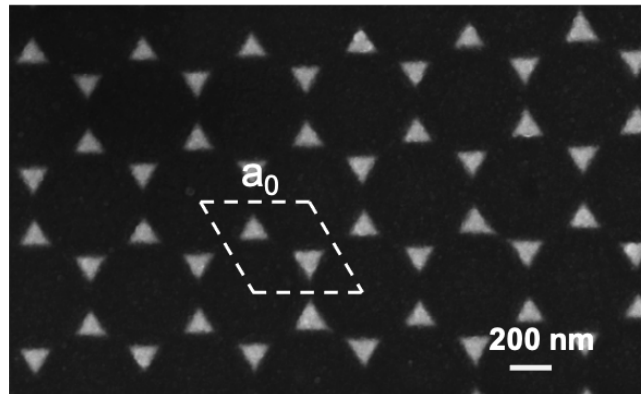


Figura 3.3: Celda unitaria romboidal correspondiente que contiene dos nanoprismas, utilizada en el modelo numérico.

La generación de segundo armónico a partir de la matriz de nanoprismas de Au se simuló numéricamente dentro de una aproximación de no agotamiento de bombeo (eficiencia de conversión pequeña) utilizando un modelo con dos etapas [Marino et al., 2018] [Segovia et al., 2015]: en la primera etapa se modela la interacción de la onda incidente fundamental con las nanoestructuras para determinar los campos electromagnéticos locales en la superficie del nanoprisma. En la segunda etapa, la distribución local del campo fundamental obtenido se utiliza para calcular la polarizabilidad no-lineal de los nanoprismas. El oro es un material centrosimétrico, por lo que la respuesta no-lineal de segundo orden, requiere una ruptura en la simetría del material, la cual se produce en los límites de la nanoestructura y está relacionada con la dinámica anarmónica del gas de electrones libres en los gradientes de campo, y la proyección de gradientes de concentración de electrones en la superficie de la nanoestructura.

3.4.1. Modelo hidrodinámico

En general, el proceso de GSA puede ser descrito por el modelo hidrodinámico desarrollado en [Krasavin et al., 2018b], el cual se describe a continuación:

Las propiedades ópticas de los materiales con alta concentración de portadores libres (electrones o agujeros), como metales o semiconductores altamente dopados, así como sus películas y nanoestructuras, se rigen por el acoplamiento del campo electromagnético al movimiento coherente del plasma de portadores libres. Se puede establecer una descripción completa de la dinámica de los portadores en un enfoque cuasi-clásico considerando un conjunto de ecuaciones de tipo hidrodinámico que tratan el plasma de electrones como un fluido de carga:

$$m \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) \gamma m v = -e (E + v \times H) - \nabla p / n, \quad (3.1)$$

y

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n v) = 0, \quad (3.2)$$

donde n y v son las variables hidrodinámicas que representan a la densidad y velocidad electrónicas, respectivamente, e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente, γ es la tasa de dispersión del electrón, y donde E y H son los campos eléctrico y magnético locales respectivamente. El modelo incluye términos describiendo aceleración convectiva $\bar{v} \cdot \nabla \bar{v}$, la fuerza de Lorentz $-e \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H} \right)$ y presión cuántica $\nabla p / n$, donde p es la presión de Fermi.

La dinámica de la densidad electrónica puede ser derivada de la ecuación de Boltzmann o del formalismo de funcionales de la densidad [Boardman, 1982], y en una descripción avanzada [Eguiluz and Quinn, 1976] se puede obtener de cálculos de primeros principios de mecánica cuántica [Ciraci, 2017]. El tratamiento hidrodinámico fue

usado por primera vez por [Ritchie and Wilems, 1969] en un trabajo seminal donde se predijo la existencia de los plasmones de superficie. Considerando el comportamiento de la nube de electrones libres como el de un gas en una nanoestructura plasmónica bajo iluminación con una onda electromagnética, y cuya respuesta óptica puede ser calculada con la ayuda de las ecuaciones 3.1 y 3.2. El modelo hidrodinámico combinado con los términos adicionales de la resonancia Lorenziana, que describen las contribuciones de las transiciones interbanda presentes en el medio, es capaz de reproducir las susceptibilidades metálicas sobre todo el rango espectral. Linealizando la ecuación 3.2 se llega a la bien conocida formula de Drude para la constante dieléctrica del plasma [Scalora et al., 2010].

Para resolver las ecuaciones hidrodinámicas en el caso de intensidades de iluminación relativamente débiles, se pueden considerar a las contribuciones no-lineales de las variables hidrodinámicas como pequeñas. Entonces las variables hidrodinámicas del gas de electrones libres en las ecuaciones 3.1 y 3.2 se pueden representar como series [Sipe et al., 1980] [Bloembergen et al., 1968]:

$$n(r, t) = n_o + n_1(r) e^{-i\omega t} + n_2(r) e^{-2i\omega t} + c.c. + \dots, \quad (3.3)$$

$$v(r, t) = v_1(r) e^{-i\omega t} + v_2(r) e^{-2i\omega t} + c.c. + \dots, \quad (3.4)$$

donde n_o es la densidad de electrones en estado estacionario, $n_v(r)$ y $v_u(r)$ ($u = 1, 2, 3$) son las correcciones de perturbación de densidad y velocidad del electrón respectivamente debido a la no-linealidad de las ecuaciones hidrodinámicas.

La solución de las ecuaciones dinámicas para n y v sirve para calcular la polarización $P(r, t)$, la cual, dada la naturaleza no-lineal de estas ecuaciones, contendrá términos no lineales también. La polarización estará dada por:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = J = -env, \quad (3.5)$$

de manera similar a la expansión para n y v podemos escribir:

$$P(r, t) = P_1(r) e^{-i\omega t} + P_2(r) e^{-2i\omega t} + c. c. \dots, \quad (3.6)$$

la cual actúa como una fuente de la generación armónica no-lineal:

$$E(r, t) = E_1(r) e^{-i\omega t} + E_2(r) e^{-2i\omega t} + c. c. \dots, \quad (3.7)$$

y

$$H(r, t) = H_1(r) e^{-i\omega t} + H_2(r) e^{-2i\omega t} + c. c. \dots, \quad (3.8)$$

aquí $E_i(r)$ y $H_i(r)$ son las perturbaciones de corrección armónica para los campos locales eléctrico y magnético, respectivamente. Expresando la hidrodinámica de las ecuaciones 3.1 y 3.2 en términos de la polarización $P(r, t)$ [Sipe et al., 1980] y las expansiones dadas por las ecuaciones (3.6-3.8), se obtiene la polarización del fundamental y segundo armónico dado por los primeros ordenes en los términos perturbativos [Sipe et al., 1980] [Ciraci, 2017]:

$$\frac{v_F^2}{3} \nabla (\nabla \cdot P_1) + (\omega^2 + i\omega\gamma) P_1 = -\frac{n_0 e^2}{m} E_1, \quad (3.9)$$

$$\frac{v_F^2}{3} \nabla (\nabla \cdot P_2) + (\omega^2 + i\omega\gamma) P_2 = -\frac{n_0 e^2}{m} E_2 + S_2^{NL}, \quad (3.10)$$

$$S_2^{NL} = \frac{e}{m} E_1 (\nabla \cdot P_1) + \frac{i\omega e}{m} P_1 \times H_1 - \frac{\omega^2}{n_0 e} [(\nabla \cdot P_1) P_1 + (P_1 \cdot \nabla) P_1] + \frac{2v_F^2}{9n_0 e} (\nabla \cdot P_1) \nabla (\nabla \cdot P_1), \quad (3.11)$$

donde S_{NL} es el vector de Poynting y combinadas con las ecuaciones de Maxwell.

$$\nabla \times \nabla \times E_1 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 E_1 = \mu_0 \omega^2 P_1, \quad (3.12)$$

$$\nabla \times \nabla \times E_2 - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 E_2 = 4\mu_0 \omega^2 P_2, \quad (3.13)$$

conforman el conjunto completo de ecuaciones para el cálculo de la respuesta de GSA. En los primeros términos en las ecuaciones (3.9) y (3.11) que son proporcionales a $v_F^2/3$, se describe la respuesta no-lineal local para ambos campos de segundo armónico, mientras que los componentes de S_2^{NL} , el cual depende de las derivadas del campo, resultan en una respuesta no-lineal no-local que incluye términos cuadrupolares eléctricos y dipolares magnéticos. Se pueden escribir ecuaciones similares para los ordenes de perturbación más altos, por ejemplo para la generación armónica de tercer o mayor orden.

En el caso de pérdidas pequeñas ($\gamma \ll \omega$), las ecuaciones (3.9)-(3.11) se pueden simplificar para revelar la naturaleza física de la polarización de la GSA [Sipe et al., 1980]. Considerando por separado una capa delgada subnanométrica cerca de la superficie metálica donde se acumula la carga de apantallamiento (y, por lo tanto, los efectos no locales se vuelven importantes) y el bulto del metal, la fuente armónica no-lineal de segundo orden P_2 puede presentarse como una suma de las contribuciones de una capa cercana a la superficie:

$$P_{2,\perp}^{surf} = \chi_{\perp\perp\perp}^{(2),surf} E_{1,\perp} E_{1,\perp}, \quad (3.14)$$

$$P_{2,\parallel}^{surf} = \chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2),surf} E_{1,\parallel} E_{1,\perp}, \quad (3.15)$$

y en el bulto del conductor:

$$P_2^{bulk} = \chi^{(2),bulk} \nabla (E_1 \cdot E_1), \quad (3.16)$$

donde $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2),surf}$ y $\chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2),surf}$ son susceptibilidades no-lineales de segundo orden en la superficie, $\chi^{(2),bulk}$ es la susceptibilidad no-lineal de segundo orden del bulto, $E_{1,\perp}$ y $E_{1,\parallel}$ son las componentes del campo fundamental local, normal y tangencial a la superficie respectivamente. Estos términos fueron introducidos por [Rudnick and Stern, 1971].

Para el modelado de los resultados experimentales se utilizó la ecuación 3.14 que en la primera aproximación conduce al tratamiento de la respuesta no-lineal en el marco de la no-linealidad superficial, con el término principal de la polarización de segundo orden armónica generalmente se considera normal a la superficie:

$$P_{2\omega,\perp}(r) = \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} E_{1,\perp}^2(r), \quad (3.17)$$

donde la componente del campo incidente importante es la perpendicular y la polarización producida es también perpendicular a la superficie de nanoprisma. Con el fin de modelar la no-linealidad metálica de la superficie, se consideró una capa superficial de oro muy delgada en el límite de los nanoprismas y la polarización no-lineal generada se implementó en ella utilizando la ecuación 3.1. Luego, en el segundo paso de la simulación, la polarización no-lineal obtenida se estableció como fuente para el campo electromagnético en la frecuencia del segundo armónico, que se calculó en todo el dominio de simulación, con su potencia integrada sobre el límite del dominio inferior (sustrato), modelando la geometría implementada en los experimentos [Teperik et al., 2013] [Sundararaman et al., 2014].

3.5. Resultados y discusiones

La figura 3.4a muestra el espectro de la señal de GSA medido experimentalmente para la matriz de nanoprismas, el cual presenta un pico centrado en una longitud de onda de 405 nm , y con un ancho de 8 nm . Esto confirma que la señal medida es de hecho el segundo armónico, ya que la longitud de onda central es la mitad de la incidente, y el ancho es menor que el ancho del láser original por un factor de $\sqrt{2}$, cabe mencionar que no se observó ninguna señal significativa de fluorescencia por absorción de dos fotones.

Se midió también la dependencia de la señal de GSA con la polarización de la luz incidente, con el ángulo azimutal de polarización definido en relación con el marco de referencia del laboratorio. El resultado se muestra en la figura 3.4b, donde de acuerdo al marco de referencia escogido, el ángulo 0° corresponde a la dirección de polarización en

el cual la dirección x es paralela a la superficie de la mesa óptica. La figura 3.4b muestra un gráfico polar para la dependencia de polarización medida de la señal de GSA, tomada a una potencia fundamental promedio de 88 mW . En esta gráfica, se ve claramente una simetría hexagonal, con la señal de GSA máxima cada 60° a partir del ángulo de 30° , coincidiendo con la geometría de la muestra. Se encontró que la relación media entre la magnitud de los máximos y mínimos subsecuentes era de aproximadamente ~ 1.21 .

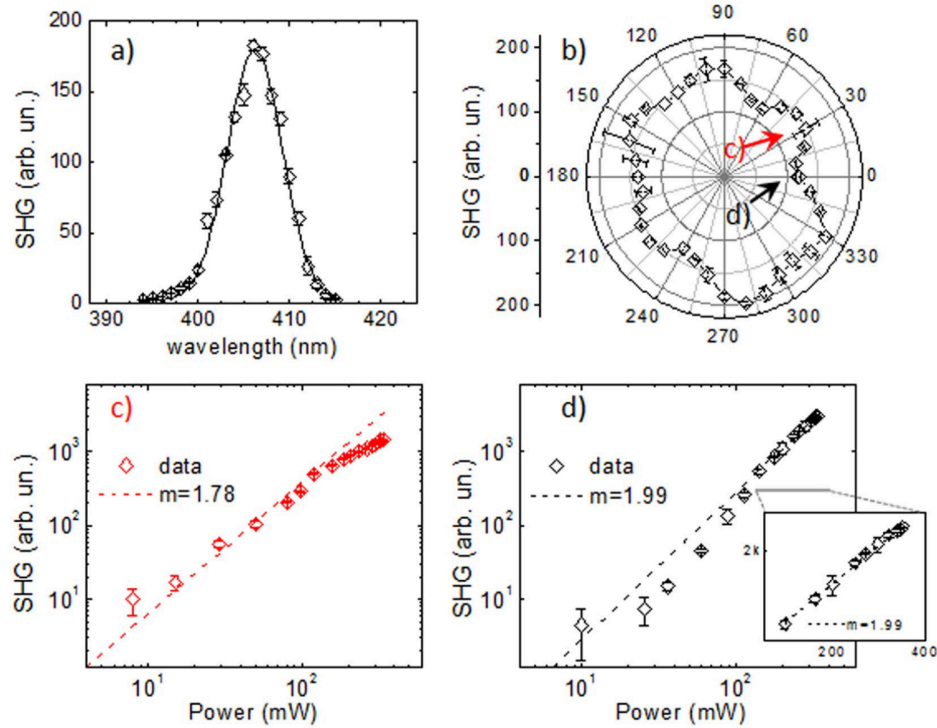


Figura 3.4: Dependencias espectrales (a) y de polarización (b) de la señal GSA. Dependencia de la intensidad fundamental de la señal GSA para los ángulos de polarización correspondientes a (c) un máximo, 30° , y (d) un mínimo, 0° en este caso. Las líneas punteadas en (c, d) representan ajustes de dependencia de potencia cuadrática a los datos.

Otra prueba realizada fue medir la dependencia de la señal con la irradiancia de entrada. Se hizo para dos ángulos de polarización diferentes, correspondientes a un máximo y un mínimo como se muestra en las flechas rojas y negras en la Figura 3.4b, respectivamente. La Figura 3.4c muestra el caso cuando los datos son tomados en el máximo (punto c) en la figura 3.4b y la figura 3.4d para el mínimo (punto d en la figura 3.4b). Con los datos mostrados en una escala logarítmica, se observa que los datos pueden ajustarse muy bien a una relación lineal con una pendiente $m = 2$ para potencias promedio de entrada inferiores a 100 mW (correspondientes a una energía

por pulso $E_p = 1.3 \text{ nJ}$). Esto es una indicación de que tenemos un proceso no-lineal de segundo orden, como se esperaba para la GSA. Para potencias promedio superiores a 100 mW , se puede ver una desviación de este comportamiento. Esto podría indicar una saturación de la señal, debido a una alta densidad de los electrones de superficie que agota la oscilación del plasmón armónico, según [Sugita et al., 2017], o la aparición de daños en la muestra [Rocha-Mendoza et al., 2011], pero no se pudo acreditar ninguna prueba concluyente de ninguno de los dos. La Figura 3.4d muestra el caso de la otra dirección de polarización, produciendo un mínimo en la señal de GSA. Para este ángulo, los datos a bajas potencias de entrada parecen tener una pendiente cercana a 1, lo que parece indicar la presencia de luz del fundamental dispersa en la señal detectada. Para potencias superiores a 100 mW la señal se ajusta bien con una recta con pendiente $m = 2$, lo que indica otra vez una señal de GSA clara.

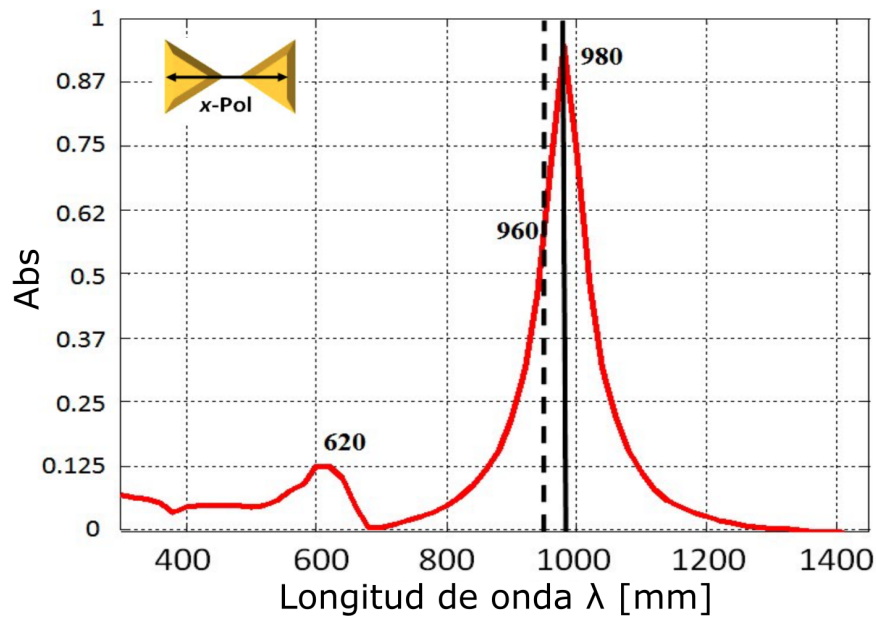


Figura 3.5: Espectro de absorción óptica calculada de la matriz de nanoprismas de Au, obtenida con incidencia normal, que muestra las resonancias plasmónicas a 980 nm y 620 nm .

En el modelo numérico, los parámetros geométricos de los nanoprismas, determinados a partir del SEM y AFM mencionados anteriormente, se modificaron un poco para obtener la mejor coincidencia posible con el espectro de absorción experimental. La simulación se realizó teniendo en cuenta una iluminación de onda plana con incidencia normal con polarización alineada a lo largo del eje de simetría del arreglo de nanoprismas, también se redondearon las puntas de los nanoprismas, ya que éstas representan un problema al simularse, el resultado de esta simulación se presenta en la figura 3.5. El coeficiente de transmisión de potencia promediado en el tiempo T_p se

obtiene del parámetro S_{21} , siendo $T_p = |S_{21}|^2$. Usando este valor es posible calcular la absorbancia A a través de la relación $T_p = 10^{-A}$, el espectro simulado resultante se presenta en la Figura 3.5. Los parámetros de ajuste utilizados para comparar los valores experimentales y teóricos fueron $L = 170 \text{ nm}$ y $d = 300 \text{ nm}$, manteniendo la altura de los nanoprismas constantes en 34 nm . El espectro muestra picos característicos de absorción correspondientes a las resonancias dipolar y cuadrupolar de los nanoprismas a longitudes de onda de 980 nm y 620 nm , respectivamente.

La relación entre las posiciones de los picos calculadas y medidas experimentalmente es bastante buena teniendo en cuenta que sólo se utilizó un conjunto seleccionado de parámetros geométricos para reproducir ambas resonancias en las simulaciones. Estas se encuentran muy cerca de las observadas experimentalmente, sin cambiar drásticamente la geometría original. Además, se puede observar que los cálculos presentan anchos de resonancia estrechos en comparación con los medidos experimentalmente. Esto es probablemente debido a la variabilidad de los parámetros geométricos de los nanoprismas a lo largo de toda la muestra fabricada, como por ejemplo los espacios que separan los prismas y formas de punta irregulares.

Con el fin de estudiar el efecto del ángulo de polarización de la luz incidente en el espectro de absorción, se llevó a cabo un conjunto de simulaciones para varios ángulos azimutales. Los resultados muestran que la forma del espectro de absorción es independiente de la polarización, lo que es consistente con resultados experimentales publicados previamente [Cesca et al., 2017]. El pico calculado se produce a 980 nm , mientras que el pico experimental se encuentra en la longitud de onda ligeramente más larga de 1030 nm , al mismo tiempo que es considerablemente más amplio (Figura 3.4c). Para tomar en cuenta esta discrepancia en las simulaciones de la señal de GSA, y teniendo en cuenta que los experimentos no se llevaron a cabo exactamente en resonancia, sino más bien por encima de ella, se corrigió la longitud de onda a la que se realizaba la simulación. Esto se hace manteniendo en las simulaciones la misma relación de absorción $A(\lambda_{\text{pico}})/A(\lambda_{\text{láser}})$ medida experimentalmente, que era $A(1030 \text{ nm})/A(810 \text{ nm}) = 1.46$. La misma condición para la absorción simulada se cumplió con $A(\lambda_{\text{sim}}) = A(980 \text{ nm})/1.46$, por lo que las simulaciones se realizaron a $\lambda = 960 \text{ nm}$.

Se realizaron simulaciones para la GSA con incidencia normal en la muestra para diferentes ángulos de polarización de la luz incidente. Para analizar la respuesta de la GSA de la estructura en función del ángulo de polarización del campo incidente, la potencia de salida de la señal de la GSA radiada hacia adelante se calculó utilizando la integral de superficie de salida de energía media en la superficie por debajo de la estructura. La figura 3.6 muestra los resultados, donde se puede ver que para incidencia normal la simulación produce una señal que no depende del ángulo de polarización. Sin embargo, cuando la señal de GSA se calcula para un ángulo de incidencia diferente de 0° , se observa una respuesta que presenta una modulación angular de 6 picos, que coincide con la simetría hexagonal observada en los resultados experimentales (Figura 3.4 b).

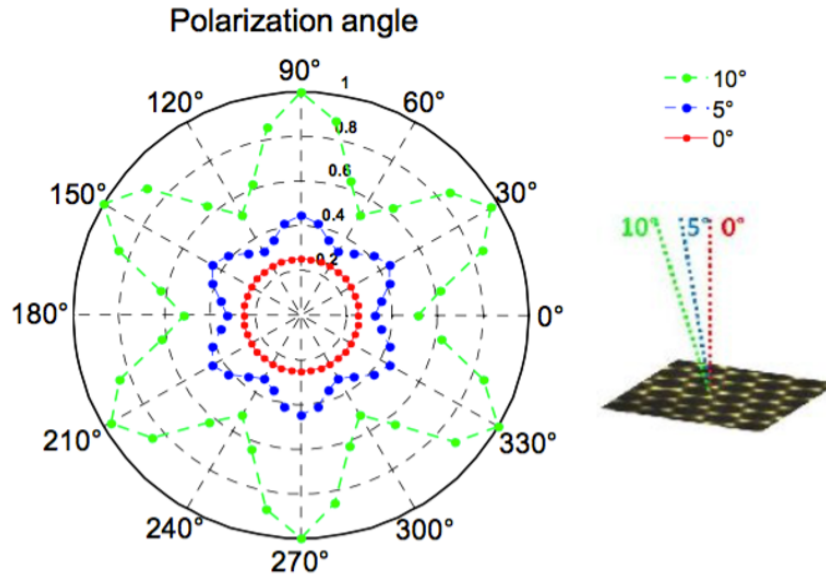


Figura 3.6: Gráfica polar de la señal GSA simulada (en u.a.) en función de la polarización del campo de excitación para dos ángulos de incidencia diferentes: 0° (puntos rojos), 5° (puntos azules) y 10° (puntos verdes).

La Figura 3.6 muestra los resultados de los ángulos de incidencia de 5° y 10° , que indican que la profundidad de modulación aumenta con el ángulo de incidencia. Un punto importante a notar aquí es que las simulaciones se hicieron asumiendo iluminación con ondas planas, mientras que los experimentos utilizaron un haz débilmente enfocado, con una distribución de valores para el ángulo de incidencia. Por tanto, aunque la simulación predice que no hay modulación angular de la señal para incidencia normal, el hecho que para ángulos de incidencia diferentes de cero sí haya una modulación es compatible con el hecho de que experimentalmente tenemos un haz enfocado. La simulación para un ángulo de incidencia de 5° sugiere entonces que la variación observada de 6 picos se debe a la presencia de los componentes del campo eléctrico no normales en el haz enfocado, y la compleja estructura de polarización producida en el plano focal. Para el diámetro del haz y las condiciones de enfoque empleadas, la luz llena un cono con un ángulo de convergencia de 3.4° .

La Figura 3.7 muestra la distribución calculada del campo fundamental para tres ángulos de polarización: 0° , 30° y 90° y un ángulo de incidencia de 5° . El primer ángulo, 0° (3.7a), no coincide con los ejes de simetría del arreglo, y el reforzamiento del campo observado no es muy grande. Para 30° y 90° 3.7(b,c), la polarización sí coincide con

los ejes de simetría y el efecto de nano-antena resulta en un mayor reforzamiento del campo. Debido a que la GSA depende de la intensidad del haz fundamental, esperamos una mayor señal a estas polarizaciones.

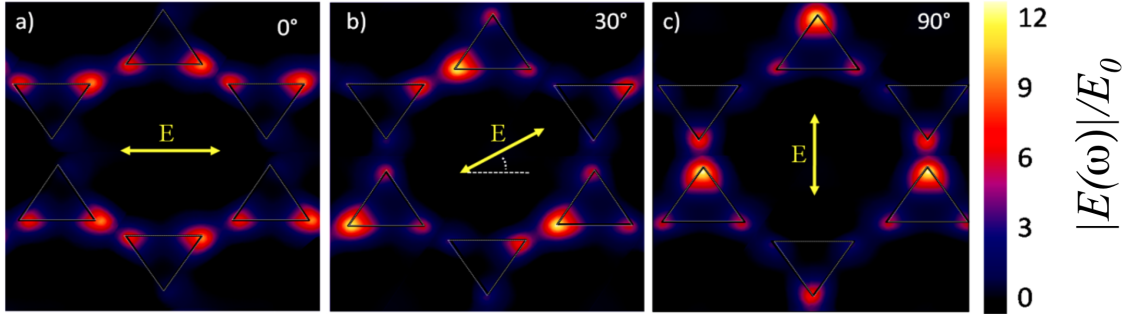


Figura 3.7: Distribución numéricamente simulada del campo eléctrico fundamental normalizado al campo de entrada de 10 nm por encima de los nanoprismas para polarizaciones a lo largo de las direcciones de simetría de la matriz: (a) 0° , (b) 30° y (c) 90° en un ángulo de incidencia de 5° con respecto a la normal a la superficie.

La Figura 3.7 muestra la distribución calculada del campo fundamental para tres ángulos de polarización: 0° , 30° y 90° y un ángulo de incidencia de 5° . El primer ángulo, 0° (3.7a), no coincide con los ejes de simetría del arreglo, y el reforzamiento del campo observado no es muy grande. Para 30° y 90° 3.7(b,c), la polarización sí coincide con los ejes de simetría y el efecto de nano-antena resulta en un mayor reforzamiento del campo. Debido a que la GSA depende de la intensidad del haz fundamental, esperamos una mayor señal a estas polarizaciones.

De hecho, cada vez que la polarización de la luz fundamental se alinea a lo largo del eje de simetría de cualquier par de prismas en la matriz, se produce un reforzamiento del campo. Por el contrario, la iluminación a cualquier otro ángulo de polarización producirá un reforzamiento de campo más pequeño, como se ejemplifica en la figura 3.7(a) para $\theta = 0^\circ$. El hecho de que la respuesta angular experimental sea algo alargada a lo largo de la dirección de 120° a 300° , puede deberse a un error experimental o a la presencia de un componente más pequeño de la respuesta con una dependencia de simetría diferente, como puede ser una contribución cuadrupolar, pero se requeriría una investigación adicional para aclarar este punto. La figura 3.8 muestra el campo de segundo armónico generado calculado para dos polarizaciones diferentes: 30° y para 0° . Claramente cuando la polarización coincide con un eje de simetría de la muestra, se excita el efecto de nano-antena y la GSA es mayor, lo que coincide con lo observado en el cálculo de la distribución del campo fundamental. Debido a la discrepancia entre la predicción teórica y los resultados experimentales para incidencia normal, se procedió a estudiar la señal de GSA como función del ángulo de polarización para un ángulo de

incidencia de 10° .

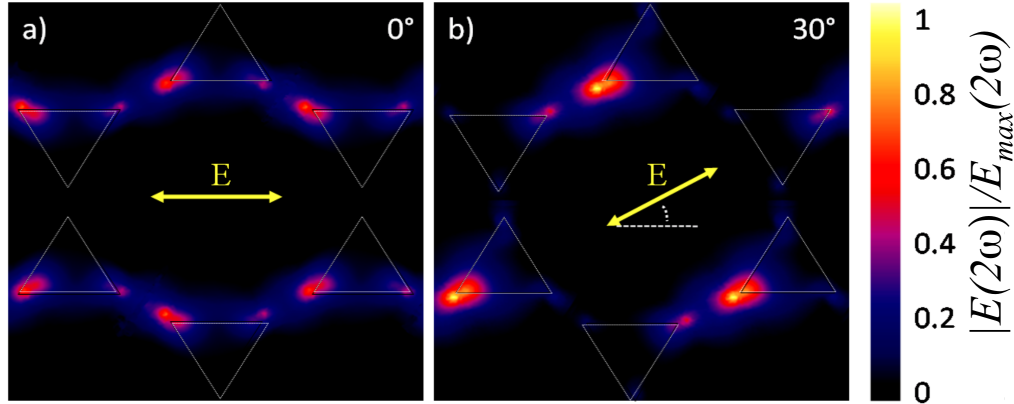


Figura 3.8: Distribución de campo eléctrico GSA calculado para la matriz de nanoprismas en un ángulo de incidencia de 5° para dos ángulos fundamentales de polarización de la luz: (a) 0° y b) 30° . El campo se muestra normalizado a su valor máximo $E_{max}(2\omega)$.

La figura 3.9(a) muestra los datos experimentales para la GSA como función de la polarización, esta vez para un ángulo de incidencia de 10° , y la misma potencia media de entrada de 88 mW empleada para los resultados en la figura 3.4b). Los datos muestran de nuevo la misma modulación de 6 picos, con un contraste de modulación más profundo que en el caso de incidencia normal, que va acuerdo con los resultados de la simulación que se muestran en la figura 3.6. Posteriormente se mantuvo fijo el ángulo de polarización en un valor para el cual se observó un máximo, marcado como b) en la figura 3.9(a), y se varió ahora el ángulo de incidencia, para la misma potencia promedio de entrada. La figura 3.9(b) muestra que la señal aumenta cuando aumentamos el ángulo de incidencia β , alcanza un máximo alrededor de los 10° , y luego comienza a decrecer.

Se muestra también en la figura 3.9(b) una simulación realizada para las mismas condiciones, que presenta una coincidencia cualitativa con el comportamiento observado en el experimento, mostrando un máximo bien definido, aunque en la simulación éste ocurre para un valor de β mayor, alrededor de 24° . Esta discrepancia de nuevo probablemente tiene que ver con el hecho de que las simulaciones se realizaron teniendo en cuenta una onda plana como haz de entrada, mientras que en los experimentos se utilizó un haz enfocado. Sin embargo, estos resultados para incidencia oblicua son consistentes con el hecho de que se observó una modulación de la señal con el ángulo de polarización cuando utilizamos un haz enfocado incluso para incidencia normal.

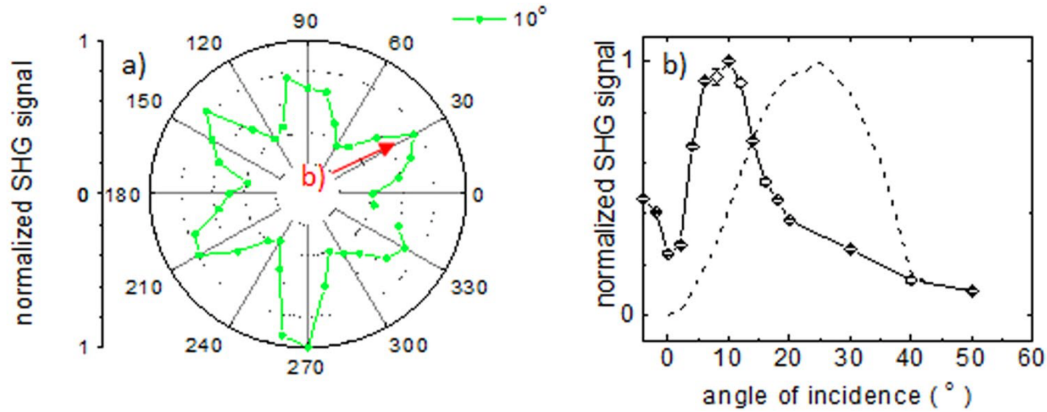


Figura 3.9: (a) Dependencia de la señal GSA con la polarización experimental para un ángulo de incidencia de $\beta = 10^\circ$, que muestra la simetría de 6 picos bien definida; y b) variación de la señal GSA medida (línea completa) con un ángulo de incidencia β , para un ángulo θ de polarización fija, en un ángulo máximo, punto (b) en (a). También se muestra en el inciso b) el resultado de simulaciones para las condiciones experimentales empleadas (línea punteada).

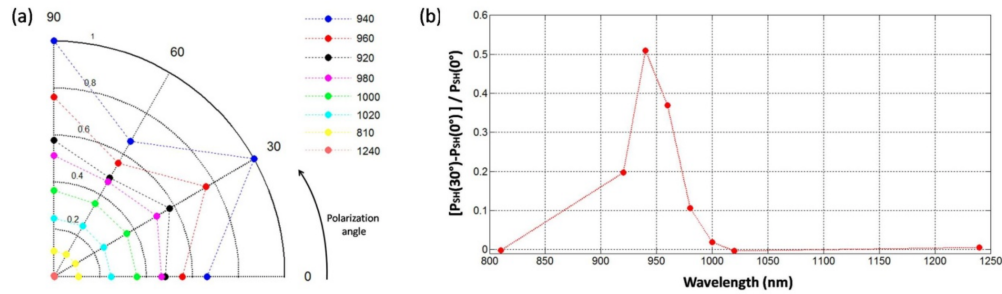


Figura 3.10: La dependencia espectral calculada del contraste GSA en función de la polarización para la incidencia oblicua (ángulo de 5°) alrededor de la resonancia dipolar, (a) muestra los valores de GSA simulados para unos pocos ángulos de polarización, 0° , 30° , 60° y 90° en varias longitudes de onda alrededor de la resonancia. La dependencia de la longitud de onda de la profundidad de modulación $(P_{GSA}(30^\circ) - P_{GSA}(0^\circ)) / P_{GSA}(0^\circ)$ se muestra en el inciso (b).

Es bien conocido que aparte del reforzamiento relacionado con la RPSL, la excitación no resonante también lleva a un reforzamiento del campo en las puntas afiladas de los nanoprismas. Ambos efectos conducen a la distribución de campo local que, en última instancia, determina la eficiencia de la GSA. Debido a esto, realizamos simulaciones del proceso de GSA para diferentes longitudes de onda a través de las resonancias

dipolar y cuadrupolar para la incidencia oblicua a 5° . La Figura 3.10(a) muestra las señales de la GSA calculadas para polarizaciones a 0° , 30° , 60° y 90° a longitudes de onda alrededor del la RPSL dipolar, que muestran en la mayoría de los casos la simetría de los 6 picos esperada, y una falta de modulación para las longitudes de onda alejadas de la resonancia [Raygoza et al., 2019].

La Figura 3.10(b) muestra el resultado del cálculo de la profundidad de modulación entre el máximo y el mínimo de señal, definida como $(P_{GSA}(30^\circ) - P_{GSA}(0^\circ)) / P_{GSA}(0^\circ)$, como función de la longitud de onda. La figura muestra que la modulación es máxima cerca de resonancia y decae fuertemente para longitudes de onda largas. Es importante mencionar que la señal en si también decae fuertemente conforme nos alejamos de la resonancia. Es interesante notar que la profundidad máxima de modulación parece ocurrir a longitudes de onda ligeramente más cortas que el pico de resonancia real, situado a 980 nm en la simulación. La exploración de las longitudes de onda alrededor de la resonancia cuadrupolar a 620 nm mostró una señal más fuerte sin variación apreciable con la polarización, incluso en las mismas condiciones de incidencia oblicuas.

En resumen, el estudio de la GSA como función de la polarización de entrada nos muestra que hay una relación estrecha entre la estructura nanoscópica del material y su respuesta no-lineal de segundo orden. Es importante mencionar que estos resultados fueron publicados en [Raygoza et al., 2019].

Capítulo 4

Respuesta no-lineal de tercer orden en un arreglo de nanoprismas de Ag

En esta tesis se estudió también la respuesta no-lineal de tercer orden de un material nanoestructurado que consiste de un arreglo hexagonal de nanoprismas de Ag fabricados por el método de litografía de nanoesferas. En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales de los estudios del barrido en z (técnica z -scan) para las contribuciones por absorción y refracción no-lineal a la respuesta, así como la separación de la componente electrónica rápida y la térmica lenta mediante una modificación a la técnica del z -scan. Todo esto se llevará a cabo en tres diferentes longitudes de onda del láser, para estudiar la dependencia de la respuesta óptica no-lineal de tercer orden con respecto a la longitud de onda a lo largo de la resonancia del plasmón de superficie localizado.

Las muestras se produjeron por el método de litografía de nanoesferas descrito en la sección 3.2 para los nanoprismas de Au en ese caso. En este caso, se evaporó plata (Ag), obteniéndose una muestra con los siguientes parámetros: se utilizaron nanoesferas de poliestireno con un diámetro de 521 nm . Ya listas las muestras, se realizaron mediciones para determinar la longitud, altura, y separación de los nanoprismas. La altura de las muestras se determinó tanto por medición con un perfilómetro como por microscopía de fuerza atómica AFM (*por sus siglas en inglés: Atomic Force Microscope*), dando una altura total de $h = 70 \pm 2\text{ nm}$. La distancia entre nanoprismas es de $d = 417 \pm 8\text{ nm}$ y la longitud lateral de los nanoprismas es de $L = 252 \pm 5\text{ nm}$ [Cesca et al., 2015]. Ver figura 3.2 inciso b).

La síntesis de estos materiales así como la obtención de los parámetros geométricos fueron realizados en el grupo de la Dra. Tiziana Cesca del Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia.

4.1. Espectro de absorción lineal de nanoprismas de Ag

El espectro de absorción correspondiente al arreglo de nanoprismas de plata se muestra en la figura 4.1. Se puede observar que cuenta con varios picos, los que están asociados con distintas resonancias del plasmón de superficie. Para la longitud de onda $\lambda = 828 \text{ nm}$, se tiene la máxima resonancia del plasmón de superficie, asociada en este caso a las oscilaciones dipolares de los electrones dentro de los nanoprismas; los otros picos a longitudes de onda más cortos, se asocian a resonancias multipolares de distinto orden [Cesca et al., 2015].

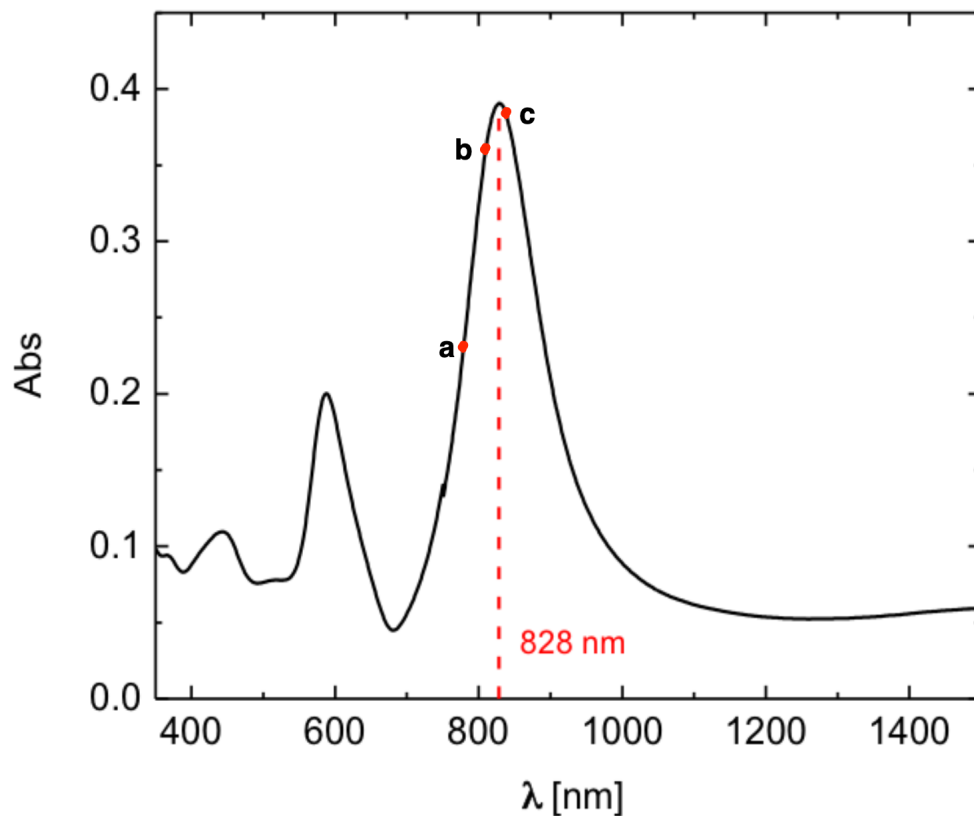


Figura 4.1: Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Ag depositados sobre sílice. La línea roja punteada muestra la longitud de onda de la resonancia del plasmón de superficie centrado a 828 nm . Los puntos a), b) y c) representan las longitudes de onda que se tomaron en el experimento (770 nm , 800 nm y 830 nm).

Mediante la sintonización del láser de Ti:zafiro, estudiamos la respuesta no lineal de los nanoprismas de Ag a diferentes longitudes de onda alrededor del pico de LSPR. Las longitudes de onda utilizadas fueron 770 nm , 800 nm y 830 nm , ya que es el rango

de sintonización del láser empleado para estos experimentos (sección 2.1). La respuesta no-lineal se estudió con la técnica de z-scan, (descrita previamente en la sección 2.2.2) considerando una transmitancia $S = 1$ para el z-scan abierto y una transmitancia de $S = 0.5$ para el z-scan cerrado. Las energías por pulso E_p e irradiancias pico I_0 utilizadas se muestran en la tabla 4.1. Éstas se calcularon considerando una duración del pulso de $t_p = 95 \text{ fs}$ y una cintura del haz de $\omega_0 = 28 \mu\text{m}$ ambos determinados en las secciones 2.1.1 y 2.1.2, como ya se comentó con anterioridad.

Nanoprismas de Ag	
Energía por pulso E_p	Irradiancia pico I_0
0.01 nJ	5 MW/cm ²
0.06 nJ	27 MW/cm ²
0.13 nJ	55 MW/cm ²
0.32 nJ	137 MW/cm ²
0.65 nJ	273 MW/cm ²
0.98 nJ	410 MW/cm ²
1.31 nJ	546 MW/cm ²

Tabla 4.1: Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.

Se hicieron experimentos para un arreglo de nanoprismas de Ag, para los cuales se lograron obtener los resultados para z-scan tanto para absorción como para refracción no lineales. A continuación se muestran los resultados para cada longitud de onda seleccionada.

4.2. Resultados de z-scan

4.2.1. Absorción no-lineal: z-scan abierto

Se estudió la absorción no-lineal en tres distintos puntos a lo largo de la resonancia del plasmón, los datos tomados fueron a 770 nm , 800 nm y 830 nm con las condiciones de sintonización del láser. A continuación se muestran los resultados de las trazas de z-scan abierto para cada λ estudiada.

- i) 770 nm . Dependencia de la respuesta de absorción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

La primer longitud de onda a la que se alineó el láser para tomar las mediciones de z-scan, fue de 770 nm , en el extremo inferior del rango de sintonía del láser, (punto a en la figura 4.1). Esta medición es tomada a una longitud de onda a la izquierda de la longitud de onda central del espectro, es decir, por arriba de resonancia. Para conocer el coeficiente de absorción no-lineal de los nanoprismas de Ag se hicieron experimentos de z-scan abierto para distintas irradiancias. En la figura 4.2 se muestran los resultados

para el z-scan abierto a distintas irradiancias con sus respectivos ajustes.

De las gráficas se puede observar la presencia de una combinación de absorción saturable y absorción inducida. Para intensidades (irradiancias) bajas el proceso dominante es saturación de absorción, con una componente de absorción inducida que se convierte en dominante para irradiancias altas. De aquí vemos claramente que existe una competencia entre los dos procesos de absorción no-lineal con una dependencia de la irradiancia de entrada complicada. Los ajustes en la figura 4.2 fueron realizados considerando la curva con dos procesos (absorción saturable e inducida), tomando los valores máximo y mínimo para cada irradiancia con la expresión $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$. Por lo que al tener dos procesos no tiene mucho sentido dar un valor de β como tal.

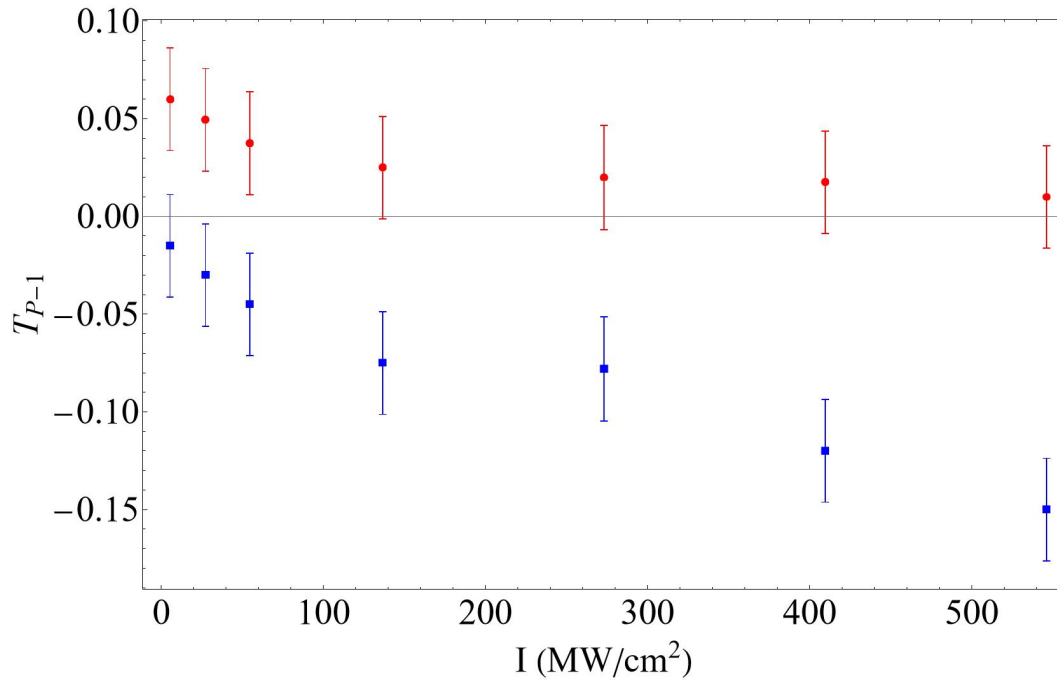


Figura 4.3: Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 770 \text{ nm}$, donde los puntos rojos representan el efecto de absorción no-lineal saturable y los puntos azules el de inducida.

Para visualizar la dependencia con la irradiancia, para cada conjunto de datos a una I_0 dada, se ajusta la suma de ambos procesos: absorción saturable e inducida y se gráfica el valor de $T_p - 1$ para cada proceso, positivo para absorción saturable y negativo para absorción inducida. En la figura 4.3 se muestra el resultado de esto, donde se puede ver la componente de absorción saturable crece rápidamente para valores pequeños de la irradiancia y luego va decreciendo al aumentar ésta, aunque no llega a desaparecer del todo. Por otro lado, la componente de absorción inducida va aumentando en valor ab-

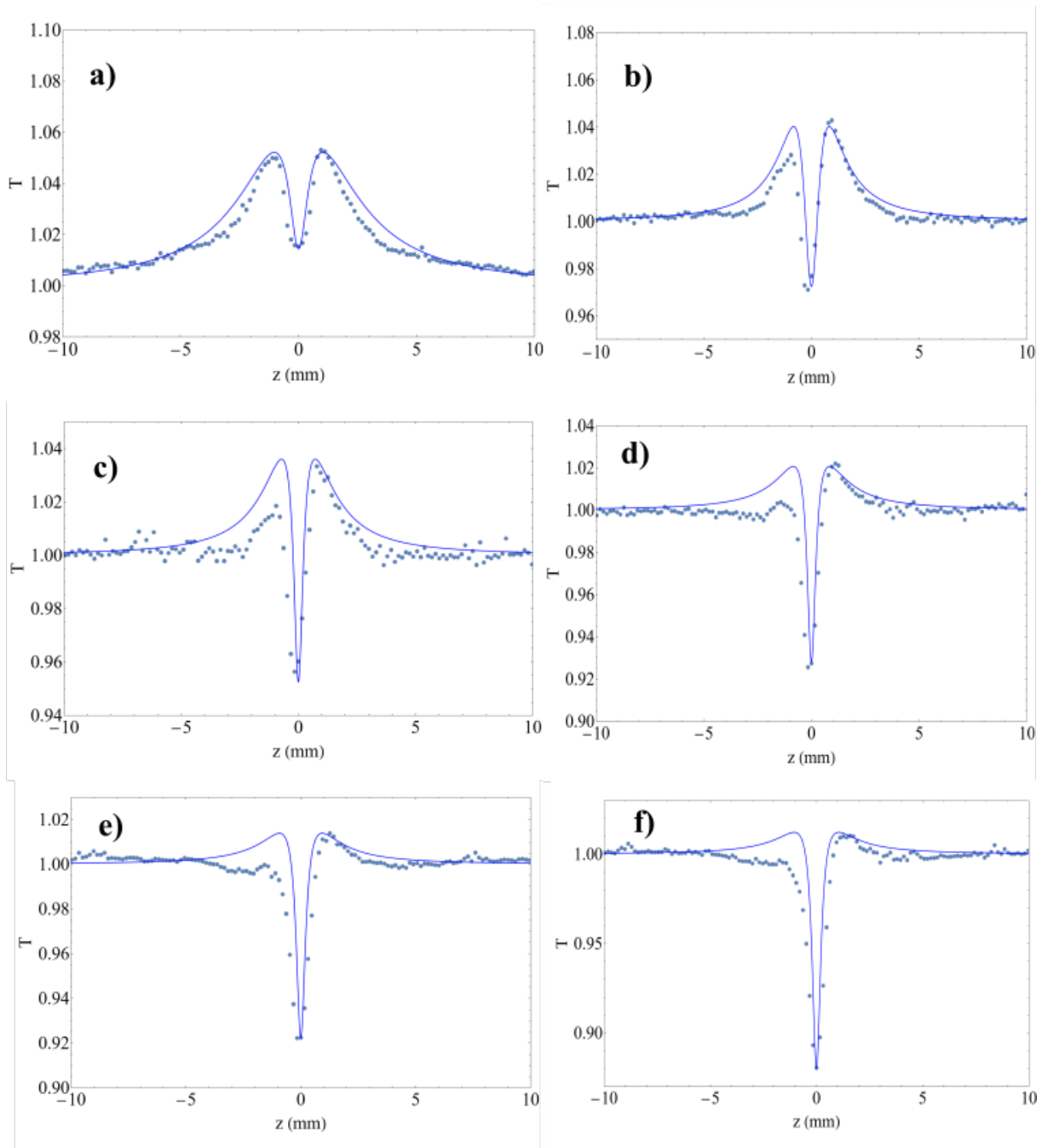


Figura 4.2: Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 770 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

soluto, llegando a un proceso de “saturación” observado para las irradiancias más altas. Este comportamiento probablemente puede explicarse como producto de la combinación de absorción desde el estado base y absorción de estados excitados [Genchi et al., 2020].

- ii) 800 nm. Dependencia de la respuesta de absorción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

En la figura 4.5 se muestran los resultados de las trazas del z-scan abierto con sus respectivos ajustes donde se puede observar una saturación de absorción consistente con el hecho de que la longitud de onda está ahora muy cerca del pico de absorción para la resonancia del plasmón de superficie localizada. Otra vez, para una irradiancia pequeña, se puede observar lo que parece una combinación de los dos procesos de absorción (saturable e inducida), la cual desaparece al incrementarse la irradiancia pico para todas las demás irradiancias, observándose solo absorción saturable.

Por último se muestra en la figura 4.4 la dependencia del $T_p - 1$ respecto a la irradiancia I_0 , donde se puede observar una saturación del efecto conforme aumenta la irradiancia. Para este caso podemos ajustar una línea para los valores más pequeños de I_0 y extraer el valor de β , el cual da como resultado $\beta = -350.381 \text{ cm/MW}$

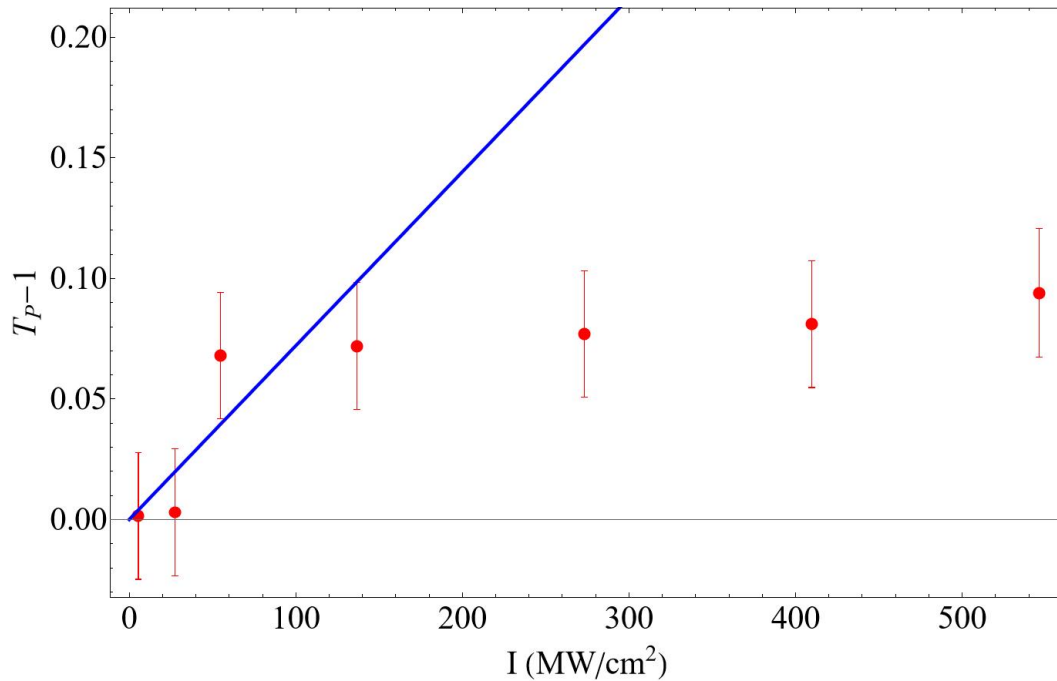


Figura 4.4: Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 800 \text{ nm}$.

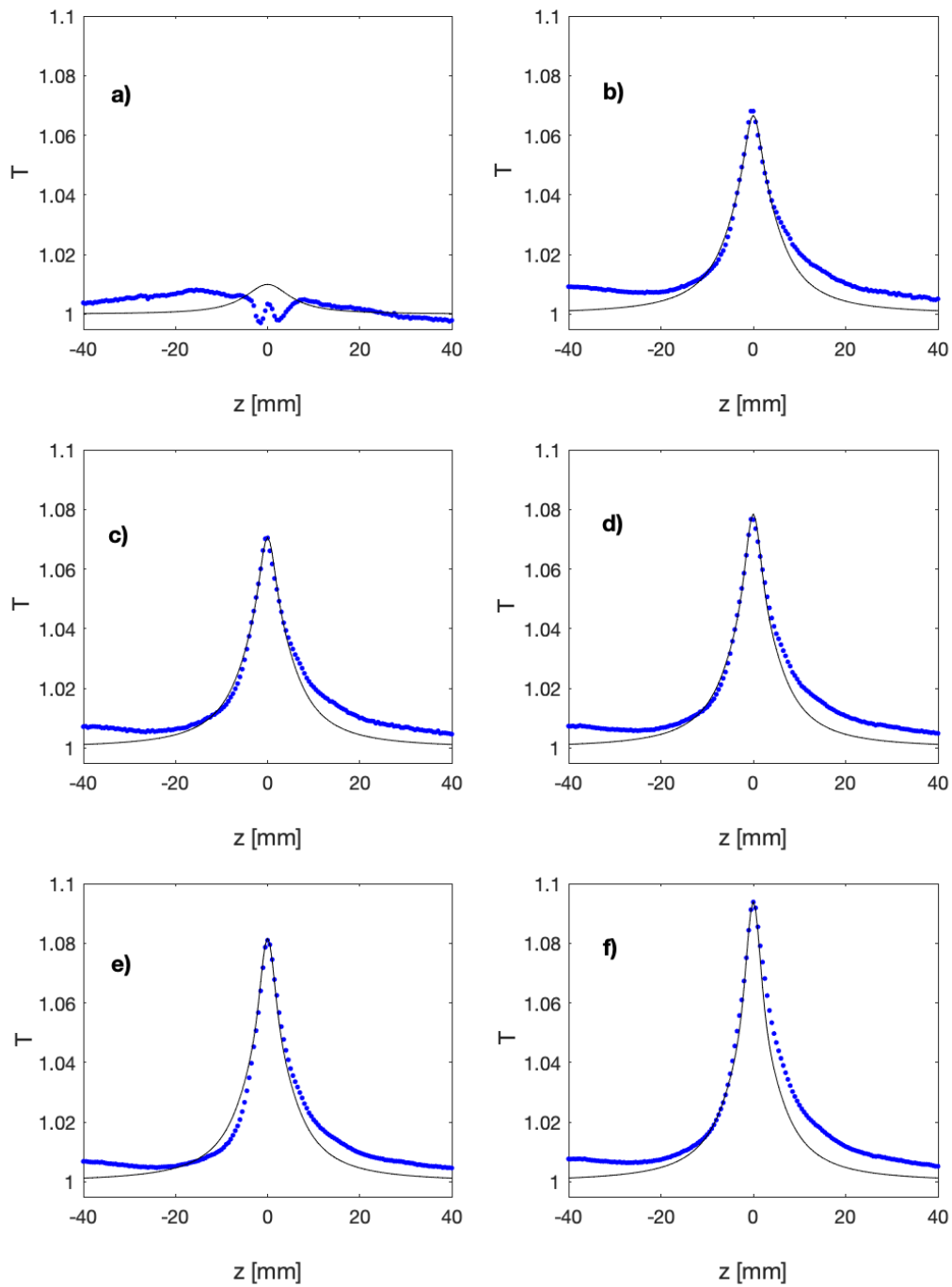


Figura 4.5: Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

iii) 830 nm . Dependencia de la respuesta de absorción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

La última longitud de onda a la que se alineó el láser para tomar las mediciones de z-scan, fue de 830 nm , la cual se muestra por el punto c en el espectro de absorción en la figura 4.1. De la figura se ve que esta medición se realiza a una longitud de onda a la derecha de la longitud de onda central del pico de absorción, es decir ligeramente por debajo de resonancia. En la figura 4.6 se muestran los resultados de absorción para el z-scan abierto a distintas irradiancias con sus respectivos ajustes donde se puede ver un comportamiento que va de una mezcla de absorción saturable e inducida para irradiancias pequeñas, a solo un proceso de absorción saturable para las irradiancias más altas empleadas. Para este caso, los ajustes también se realizan como en $\lambda = 770\text{ nm}$, en donde utilizamos el valor máximo y el mínimo de cada proceso para una irradiancia dada. En este último caso, parecería haber un proceso más de absorción saturable con una dependencia más suave con la irradiancia, ya que para z lejos del plano, los datos van por arriba del ajuste. Por último se muestra en la figura 4.7 la dependencia del $T_p - 1$ respecto a la irradiancia I_0 , donde se puede observar una dependencia lineal muy parecida para los dos efectos.

En la figura 4.8 se hace una comparación gráfica de los resultados de absorción no-lineal para las diferentes longitudes de onda λ . De la gráfica vemos que cuando estamos arriba de resonancia, tenemos la competencia de dos procesos de absorción no-lineal de signo contrario y conforme nos acercamos a resonancia vemos que la absorción saturable es el mecanismo dominante. Esto es interesante ya que implica que en el rango de $\lambda = 770\text{ nm} - 800\text{ nm}$, $Im\chi^{(3)}$ cambia de signo y la absorción no-lineal se vuelve cero, o a lo más, la suma de dos procesos con signo contrario y con valores de $Im\chi^{(3)}$ muy pequeños. La absorción no-lineal es en general un efecto deletéreo para las posibles aplicaciones, las cuales se basan en explotar las componentes de $Re\chi^{(3)}$

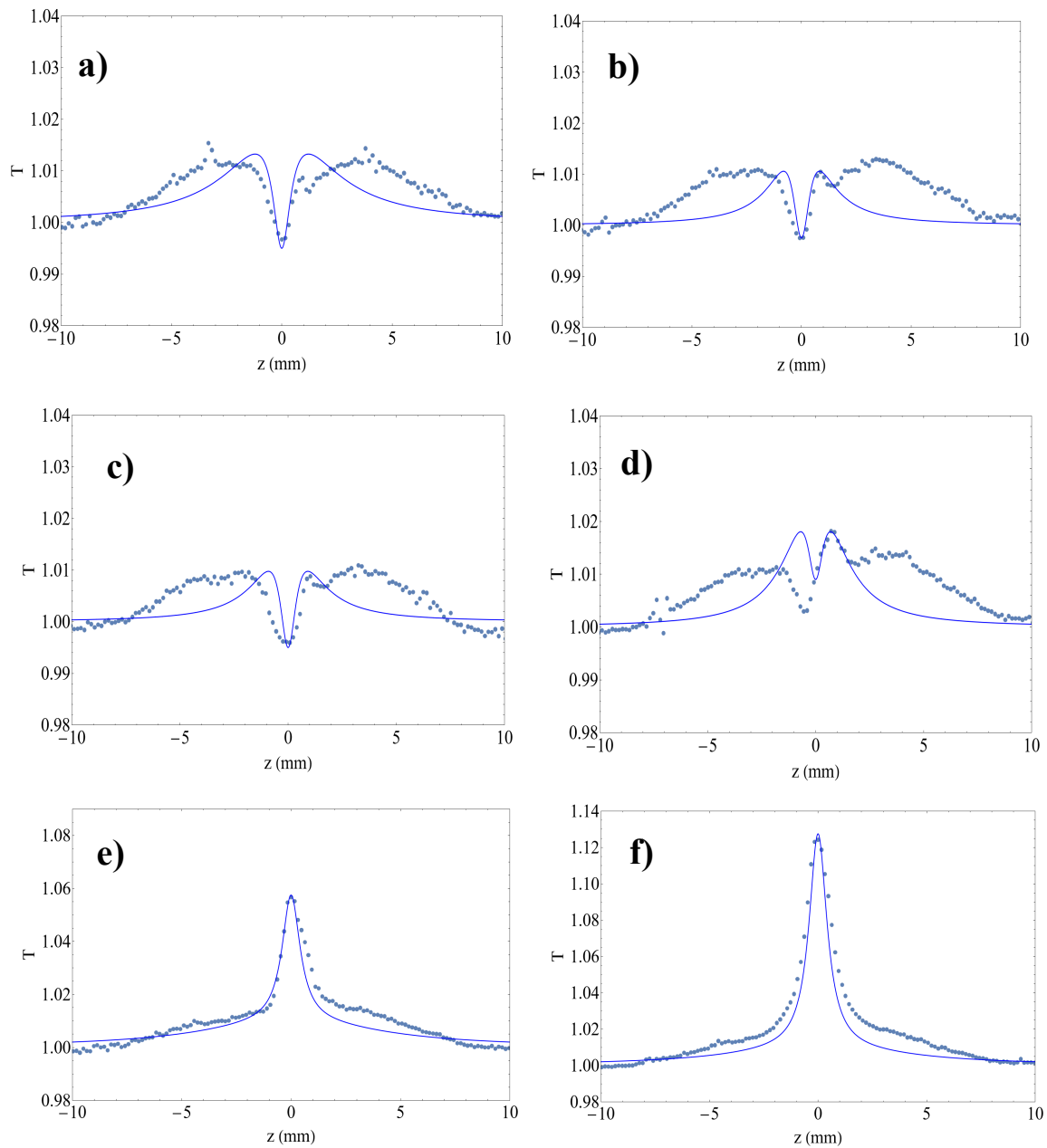


Figura 4.6: Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 830 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

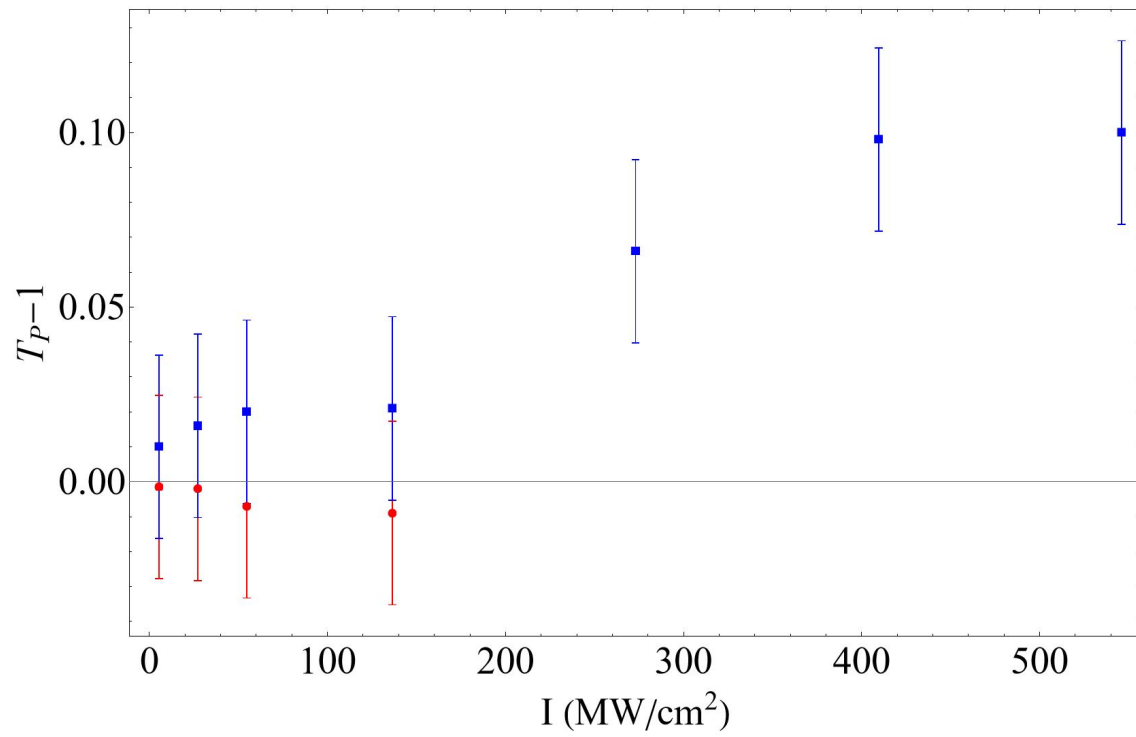


Figura 4.7: Dependencia de $T_p - 1$ con la irradiancia de entrada, para una $\lambda = 830 \text{ nm}$.

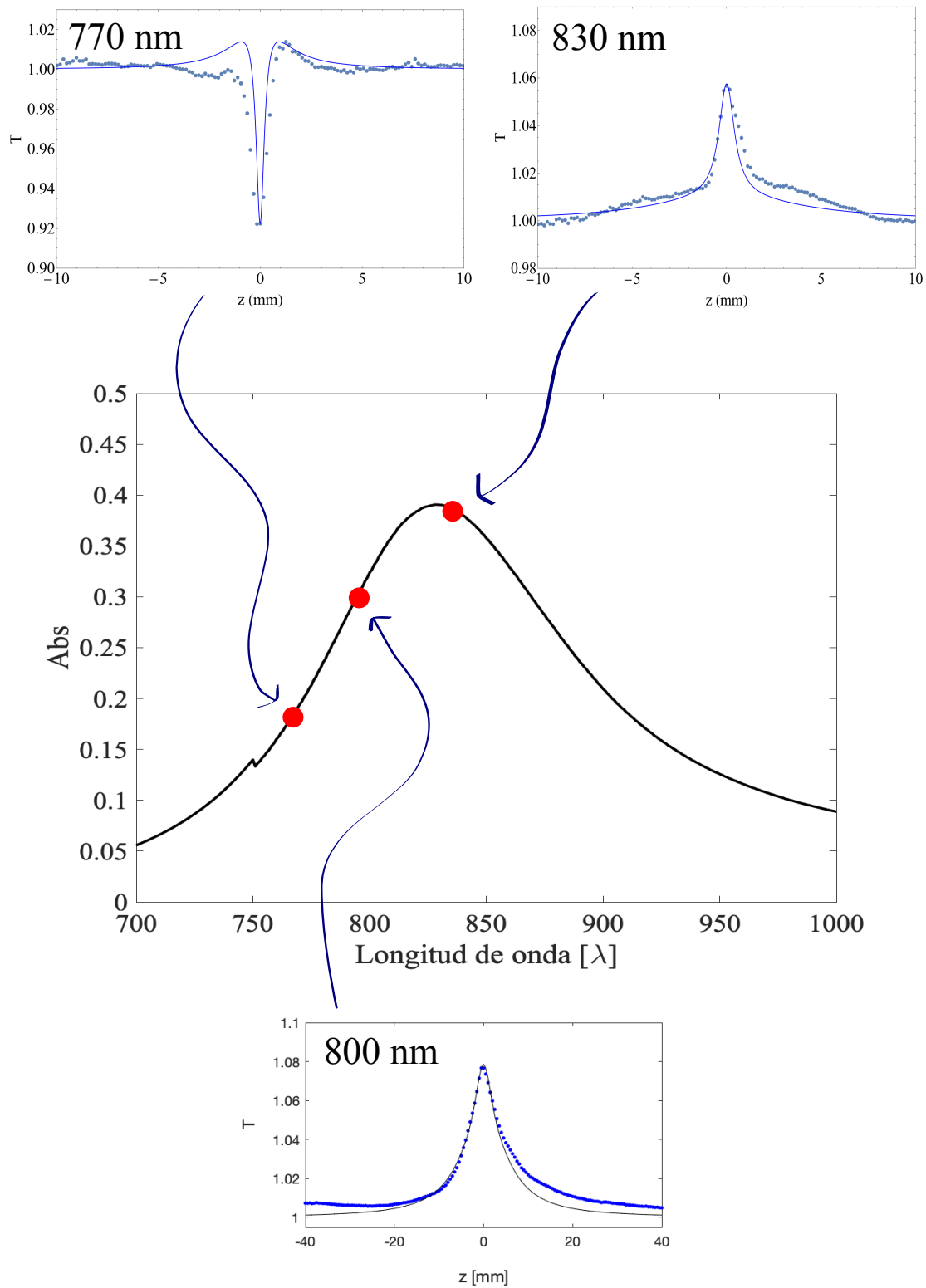


Figura 4.8: Representación gráfica de la dependencia espectral de la absorción no-lineal dominante medida a las diferentes longitudes de onda a una irradiancia $I_0 = 137 \text{ MW/cm}^2$

4.2.2. Refracción no-lineal: z-scan cerrado

De la misma manera, se estudió la dependencia de la refracción no-lineal correspondiente a la parte real de $\chi^{(3)}$ como función de las diferentes longitudes de onda alrededor de la resonancia. A continuación se muestran los resultados para cada λ tomada:

- i) 770 nm. Dependencia de la respuesta de refracción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

Se realizaron experimentos con la técnica de z-scan cerrado para obtener el índice de refracción no-lineal a distintas irradiancias. En la figura 4.9 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar un índice de refracción no-lineal negativo $n_2 < 0$ dado que se puede apreciar un pico seguido de un valle, y a medida que se incrementa la irradiancia pico, se nota el aumento en el cambio ΔT_{p-v} .

Con el fin de verificar si la respuesta óptica no-lineal se debe a procesos de tercer orden únicamente, o existen procesos de orden mayor, se procedió a realizar un estudio de los resultados obtenidos, analizando la dependencia del valor de ΔT_{p-v} medido, como función de la irradiancia pico I_0 . Para procesos provenientes puramente de $\chi^{(3)}$ se debería esperar una dependencia lineal de ΔT_{p-v} vs I_0 . En la figura 4.10 se muestran los resultados, donde se observa que éstos no tienen una dependencia exactamente lineal en I_0 , si no más bien muestran un proceso de “saturación” de la respuesta no-lineal bastante marcado, es decir que ΔT_{p-v} ya no crece linealmente con I_0 e incluso parecería llegar a un valor límite. Esto indica la presencia de procesos de orden mayor, o la competencia de dos procesos diferentes lo que es consistente con el hecho de que la absorción no-lineal muestra también la presencia de estos dos procesos.

Los datos a baja irradiancia, donde se espera una respuesta aproximadamente lineal, se usan para hacer un ajuste, mostrado en la figura 4.10, el cual se puede obtener a través de la pendiente del ajuste un valor para el índice de refracción no-lineal $n_2 = -4.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Es importante señalar que este valor de n_2 solo es válido a pequeñas irradiancias.

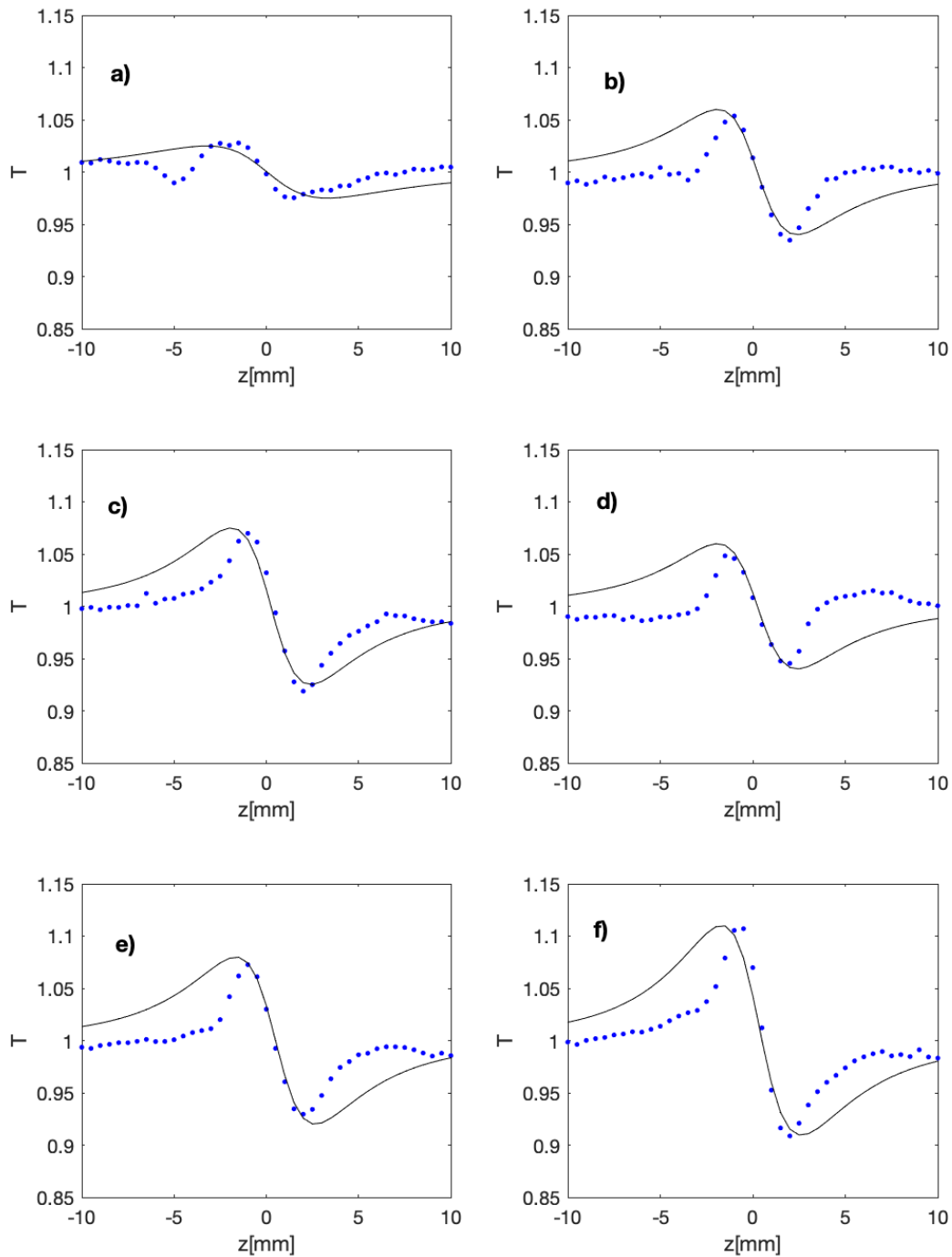


Figura 4.9: Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 770 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

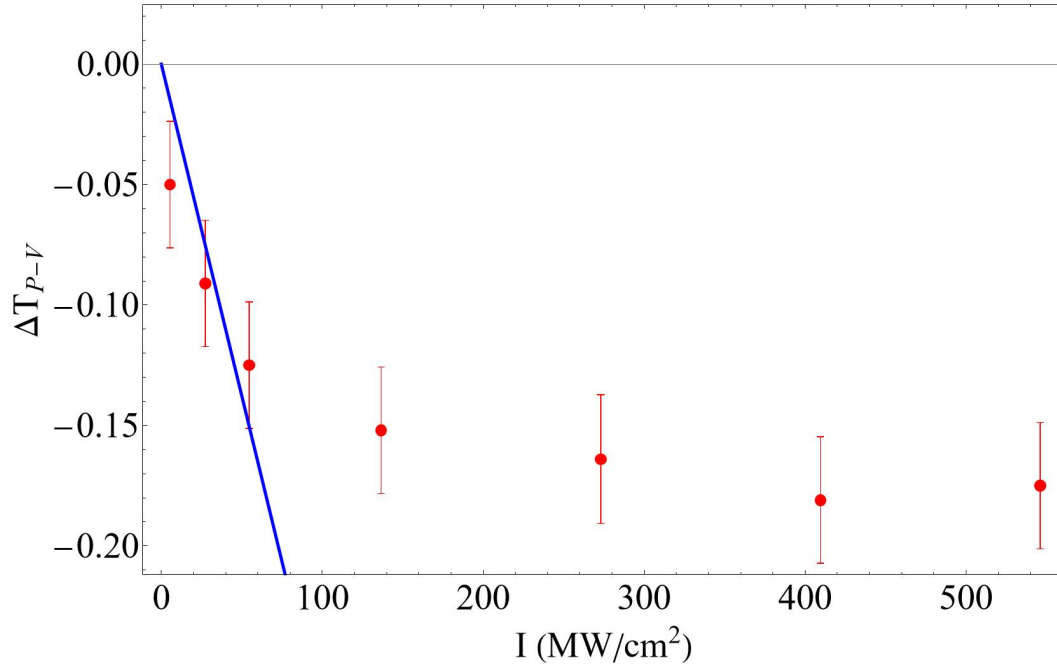


Figura 4.10: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag, tomados a una $\lambda = 770 \text{ nm}$.

- ii) 800 nm . Dependencia de la respuesta de refracción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

Se realizaron experimentos con la técnica de z-scan cerrado para estudiar la contribución por refracción no-lineal a la respuesta a esta longitud de onda. En la figura 4.11 se muestran los resultados. En este caso se puede observar la traza de un índice de refracción no-lineal positivo $n_2 > 0$, un valle seguido de un pico, y a medida que se incrementa la irradiancia incidente, se nota el aumento en el cambio ΔT_{p-v} el cual se mantiene positivo en todos los casos.

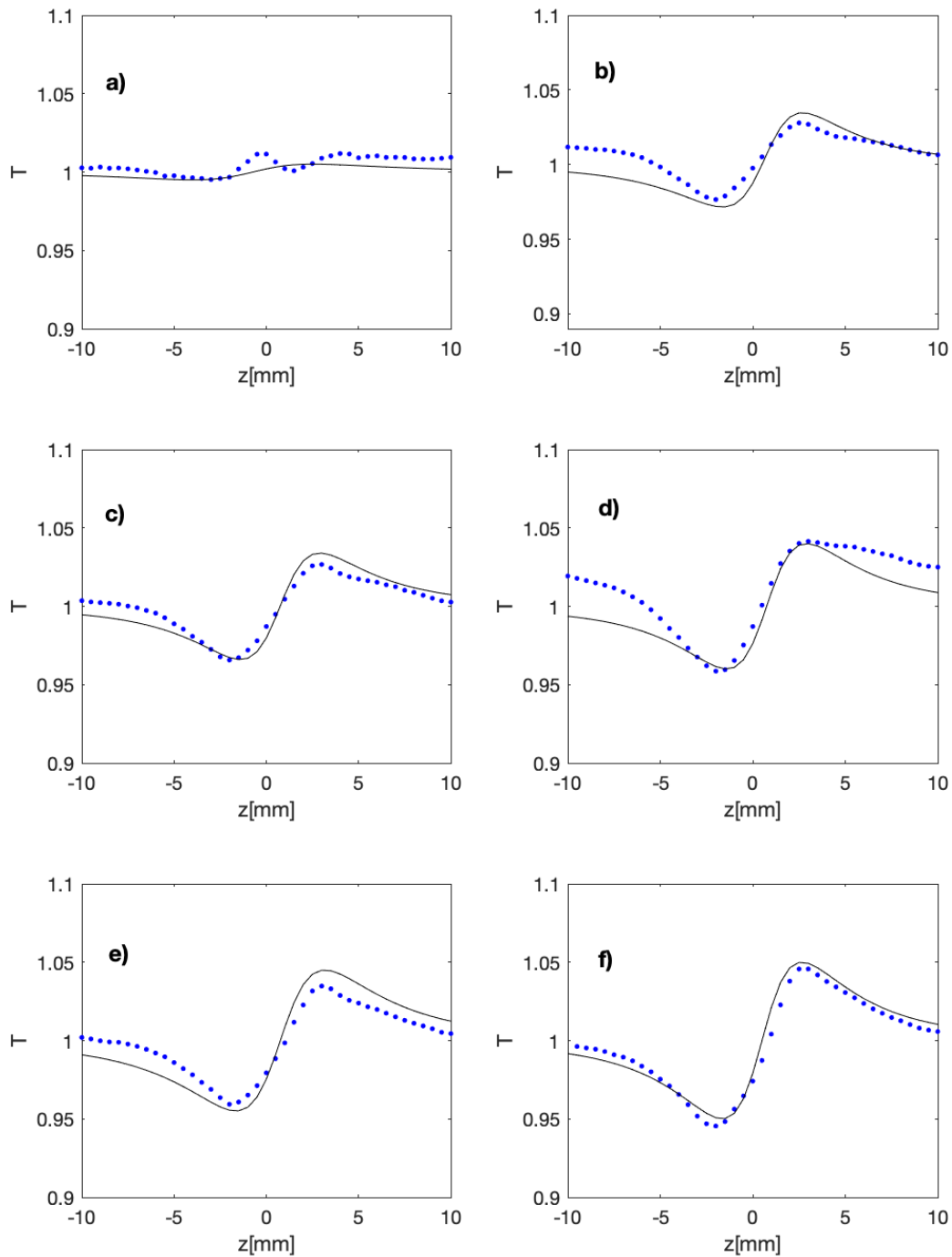


Figura 4.11: Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

Otra vez, con el fin de verificar si la respuesta óptica no-lineal se debe a procesos de tercer orden únicamente, o existen procesos de orden mayor al tercero, se procedió a realizar un estudio de la respuesta de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico I_0 . Para procesos puramente provenientes de $\chi^{(3)}$ se debería esperar una dependencia lineal de ΔT_{p-v} vs I_0 . En la figura 4.12 se muestran los resultados, donde se observa que éstos no tienen una dependencia lineal en I_0 , si no más bien parecen mostrar un proceso de “saturación” muy rápido de la respuesta no-lineal para irradiancias pico de entrada mayores a 100 MW/cm^2 , es decir el cambio de transmitancia ya no crece linealmente con la irradiancia, y de hecho parece llegar a un valor límite. Esto es consistente con lo observado en el caso de la absorción no-lineal mediante el z-scan abierto, como se ve en la figura 4.5. Otra vez, esto indica que no tenemos un proceso puramente de tercer orden y la influencia de no-linealidades de orden mayor se vuelven importantes. Esto se podría explicar también en base a un modelo de 3 niveles, como se ha hecho con éxito en otros materiales [Genchi et al., 2020].

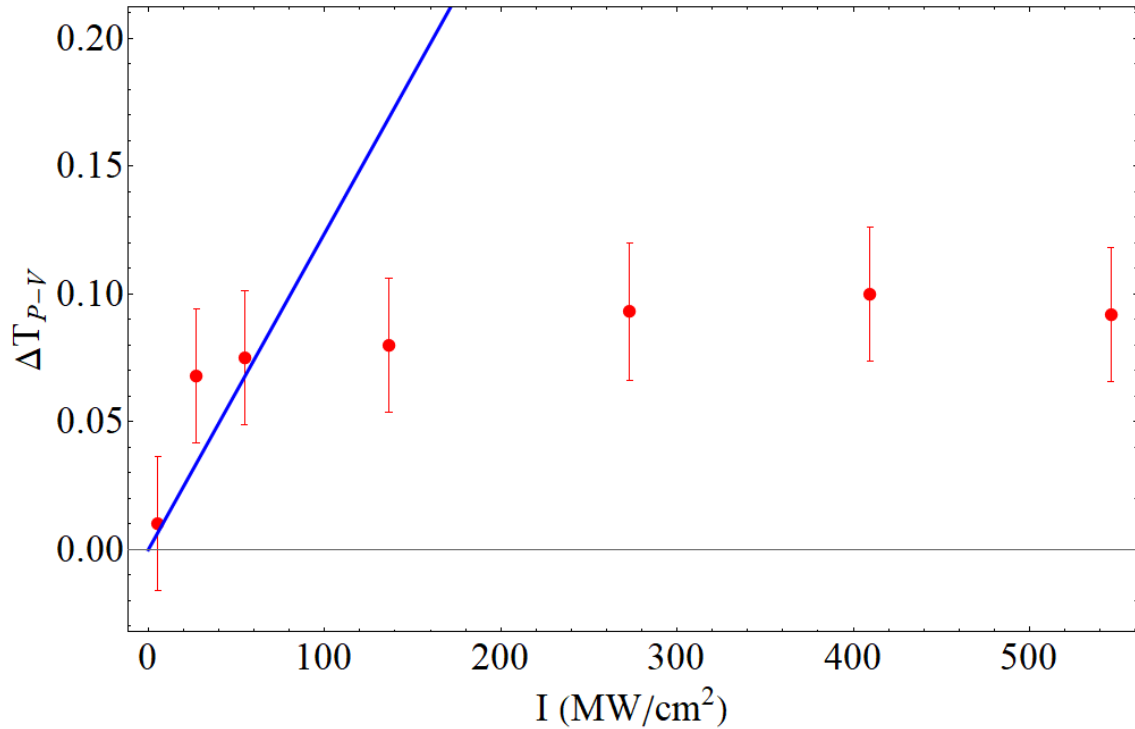


Figura 4.12: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag, tomados a una $\lambda = 800 \text{ nm}$

Los datos a baja irradiancia, donde se espera una respuesta aproximadamente lineal, se usan para hacer un ajuste, mostrado en la figura 4.12, el cual se puede obtener a través de la pendiente del ajuste un valor para el índice de refracción no-lineal de $n_2 = 2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$.

iii) 830 nm . Dependencia de la respuesta de refracción no-lineal con la irradiancia de entrada I_0 .

Por último se realizaron experimentos con la técnica de z-scan cerrado para obtener el índice de refracción no-lineal a la longitud de onda más larga que podemos generar, $\lambda = 830\text{ nm}$. En la figura 4.13 se muestran los resultados a bajas irradiancias, se puede observar un índice de refracción no-lineal negativo $n_2 < 0$, y a medida que se incrementa la irradiancia, se nota un cambio de signo de la no-linealidad, a $n_2 > 0$ para las irradiancias más altas.

Con el fin de verificar si la respuesta óptica no-lineal se debe a procesos de tercer orden únicamente, o existen procesos de orden mayor a tres, se procedió a realizar un estudio de la respuesta de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico I_0 . Para procesos puramente provenientes de $\chi^{(3)}$ se debería esperar una dependencia lineal de ΔT_{p-v} vs I_0 .

La figura 4.14 muestra el valor de ΔT_{p-v} vs irradiancia de entrada, donde se observa este cambio de signo. Aquí vemos claramente que tenemos una respuesta no-lineal complicada, que se puede ver de distintas formas; una es la competencia de dos procesos, en este caso con signos opuestos para n_2 y diferente dependencia con I_0 . Otra forma es ver la respuesta como conteniendo términos de orden mayor, debidos a $\chi^{(5)}$ incluso $\chi^{(7)}$. Finalmente, se puede ver a la respuesta como producto de las transiciones entre el estado base y dos estados excitados, a través de la absorción de estados excitados [Genchi et al., 2020].

En resumen, para el z-scan abierto observamos dos procesos: Absorción saturable y absorción inducida a una longitud de onda corta $\lambda = 770\text{ nm}$ (arriba de resonancia); Absorción saturable para $\lambda = 800\text{ nm}$ y $\lambda = 830\text{ nm}$, ambas cerca de resonancia (y por debajo de ella). Teniendo la componente $|Im\chi^{(3)}|$ máxima en resonancia. Se espera que cambie de signo por arriba y por debajo de resonancia, el resultado a $\lambda = 770\text{ nm}$ indica que se está cerca de este punto [Genchi et al., 2020]. La absorción de estados excitados en un modelo de tres niveles ha sido usado en otros materiales para explicar el comportamiento similar en otros materiales nanoestructurados [Genchi et al., 2020].

Para el caso del z-scan cerrado se muestra un cambio de signo n_2 , de negativo $\lambda = 770\text{ nm}$, a positivo $\lambda = 800\text{ nm}$. Se espera que cambie de signo al ir de un lado a otro de resonancia, lo cual observamos (ver figura 4.15). La respuesta muestra una fuerte “saturación” con la intensidad, que también es de esperar para una interacción tan cerca de resonancia. El régimen para la longitud de onda más corta, resulta interesante desde el punto de vista de aplicaciones, ya que la absorción no lineal se va prácticamente a cero, mientras que la refracción no-lineal es finita.

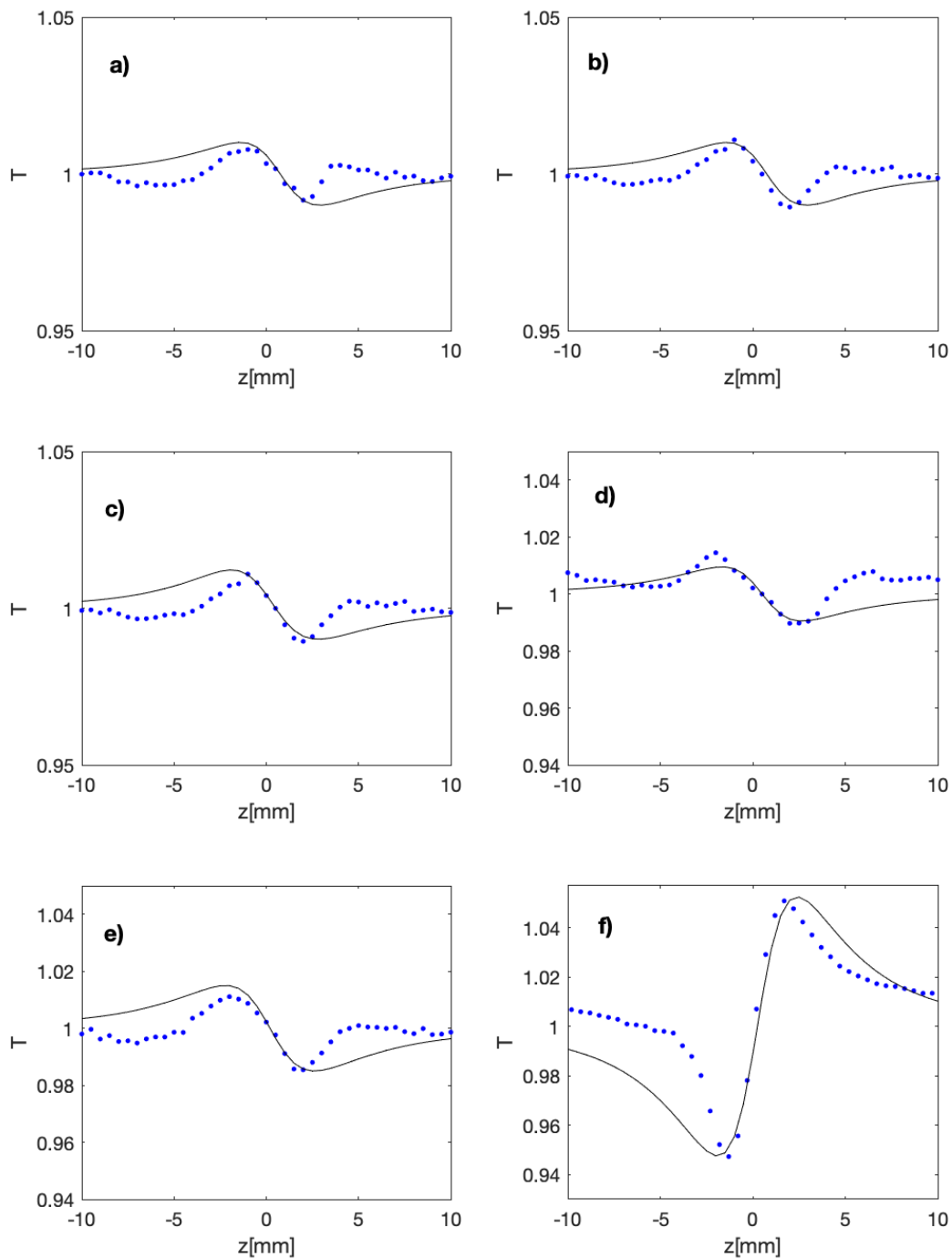


Figura 4.13: Resultados del barrido en z cerrado para distintas irradiancias pico, tomadas a una $\lambda = 800 \text{ nm}$. Los puntos muestran los datos experimentales, y las líneas los ajustes realizados para las irradiancias: a) 5 MW/cm^2 , b) 27 MW/cm^2 , c) 55 MW/cm^2 , d) 137 MW/cm^2 , e) 273 MW/cm^2 y f) 410 MW/cm^2 .

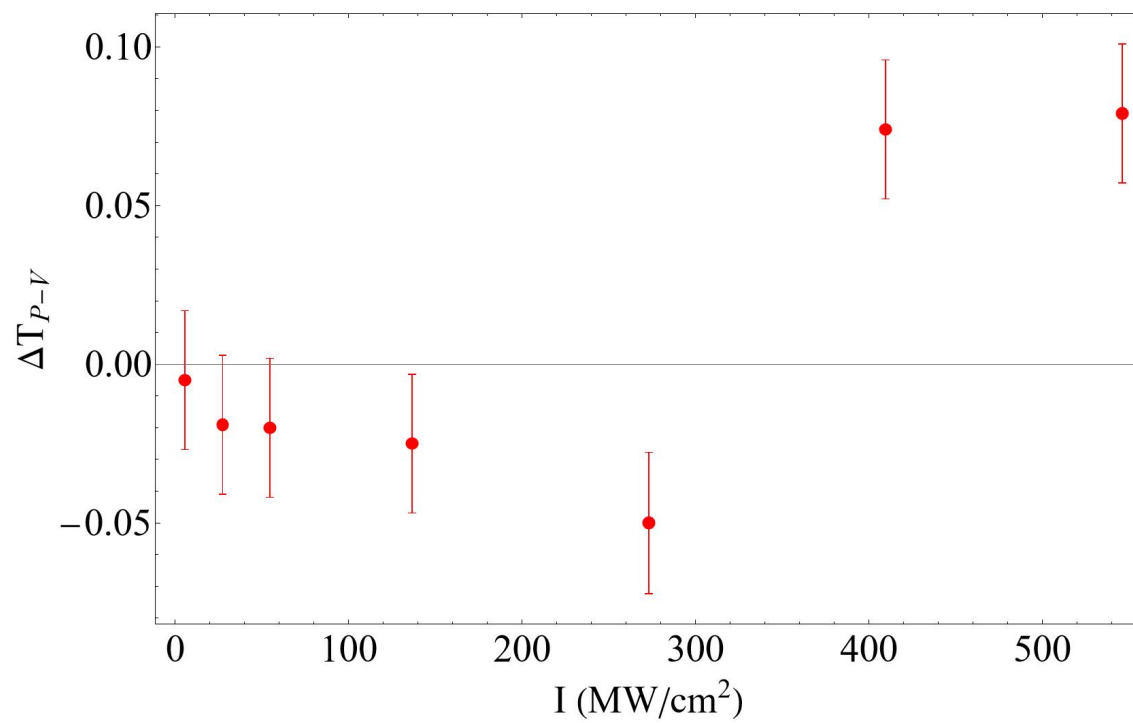


Figura 4.14: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag.

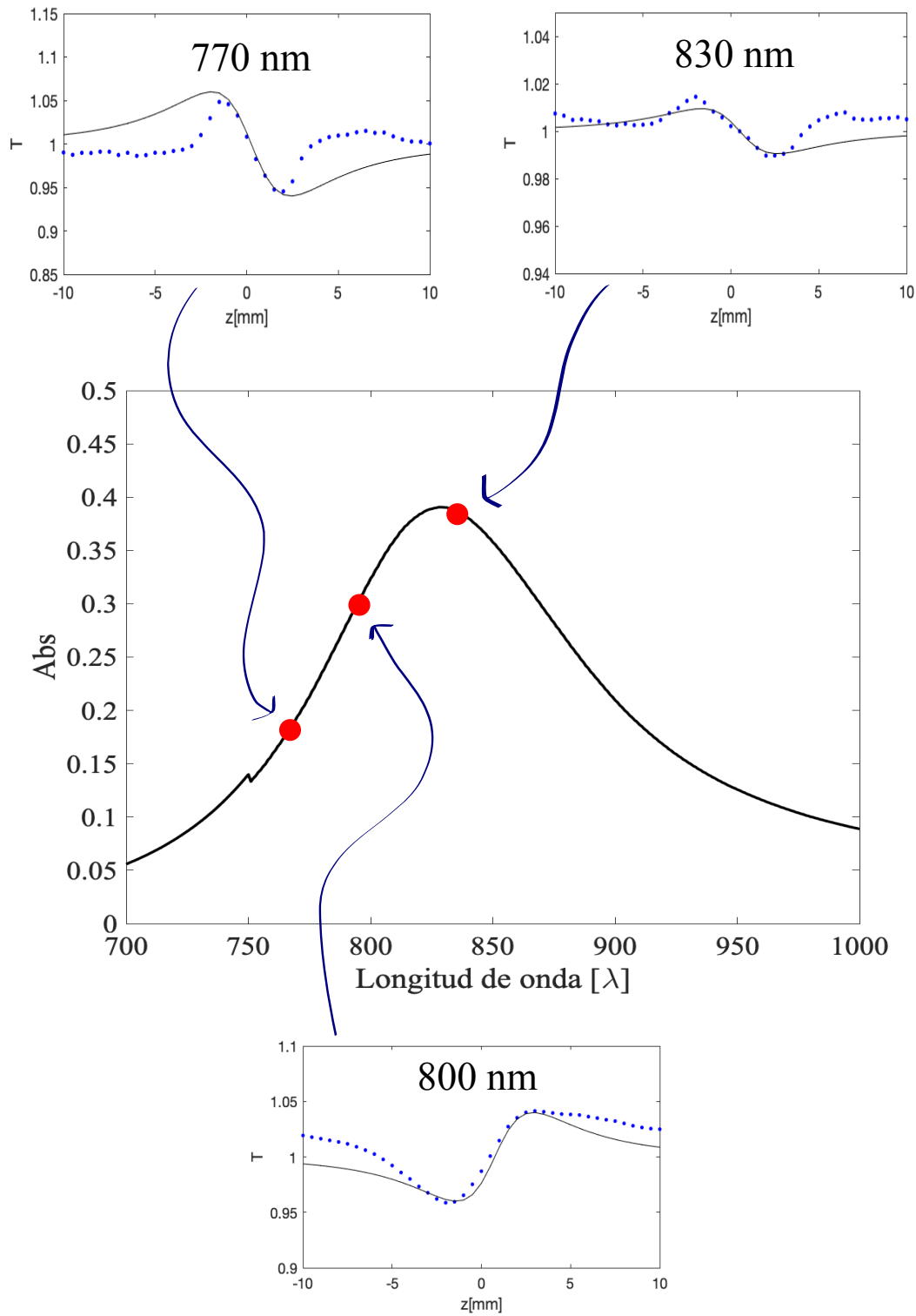


Figura 4.15: Representación gráfica de la dependencia espectral de la refracción no-lineal dominante medida a las diferentes longitudes de onda a una irradiancia $I_0 = 137MW/cm^2$.

4.2.3. Parámetro de desempeño

En un material óptico no-lineal, la luz intensa que se propaga en él altera las partes real e imaginaria de las componentes de la susceptibilidad. La parte real de la respuesta no-lineal modifica la fase de la luz, mientras que la parte imaginaria describe los cambios en absorción del material. Estas propiedades que dependen con la intensidad de la luz, proveen las bases para los procesos de conmutación puramente óptica de señales sin necesidad del uso de señales con interfases electrónicas. En este sentido, la óptica no-lineal puede ser capaz de procesar señales sin requerimientos externos electrónicos, mecánicos o de control térmico [Brzozowski and Sargent, 2007]. Por lo que se considera que la óptica no lineal puede utilizarse potencialmente en el procesamiento ultra-rápido de señales.

Por otro lado, es posible considerar a un material óptico no-lineal como útil para aplicaciones en dispositivos de procesamiento óptico de señales, cuando se satisfacen simultáneamente las siguientes condiciones:

- *El tiempo de excitación del efecto no-lineal en el material debe ser menor que el ancho temporal del pulso utilizado.*
- *La suma de los tiempos de excitación y relajación debe ser menor que el tiempo de espaciamiento entre los pulsos.*

Adicionalmente, otros requerimientos que evalúan un material no-lineal ultra-rápido son los parámetros de desempeño los que se han definido para decidir si el efecto de refracción no-lineal es lo suficientemente fuerte en comparación con la absorción lineal y no-lineal de un material. Uno de los parámetros que se calculó, considera que el efecto de la absorción lineal debe ser débil comparado con el efecto de refracción no-lineal. Para cuantificar este parámetro, Stegeman sugiere el uso del parámetro adimensional [Stegeman, 1993]:

$$W = \frac{\Delta n_{max}}{\alpha_0 \lambda}, \quad (4.1)$$

donde Δn_{max} es el cambio máximo inducido en el índice de refracción a la longitud de onda λ y α_0 es el coeficiente de absorción lineal de la muestra. Lo que el parámetro W describe, es el cambio de fase producido por unidad de longitud de absorción lineal del material.

Para que un material tenga potencial en aplicaciones de procesamiento completamente óptico de información, se requiere que el parámetro W sea mayor que cierto valor lumbral, el cual depende del dispositivo específico a utilizar. Podemos decir que $W > 1$, lo que indicará que se puede lograr el cambio en fase necesario para hacer una operación de conmutación óptica sin perder mucha potencia. Esto es importante ya que esto permitirá utilizar dispositivos en cascada [Eason and Miller, 1993].

Para conocer el parámetro de desempeño para la muestra de nanoprismas en las diferentes longitudes de onda que aquí se estudiaron, se proporciona la tabla 4.2, en donde se presentan el valor del coeficiente de absorción α_0 , el valor experimental para el índice de refracción no-lineal n_2 y el valor de W calculado.

Con base a estos resultados, se puede decir que la muestra de nanoprismas en las diferentes longitudes de onda medidas, no resultaría un buen candidato para aplicaciones de procesamiento óptico de señales, ya que no cumple con los requerimientos de W . Esto nos muestra que el régimen resonante no es el mejor para buscar la respuesta no-lineal útil, ya que la absorción es alta, la longitud de absorción ($L = 1/\alpha_0$) es sumamente corta y tenemos una fuerte saturación de la respuesta óptica no-lineal. Se debe buscar un régimen alejándose de la resonancia, en que α_0 disminuya y n_2 se mantenga relativamente grande.

Nanoprismas de Ag			
λ (nm)	α_0 (cm ⁻¹)	n_2 (cm ² /MW)	W
770	79000	-0.0181379	0.036
800	52000	0.0029	0.02
830	42000	-0.000858214	0.028

Tabla 4.2: Coeficientes ópticos lineales y no-lineales, así como el parámetro de desempeño W calculado.

4.3. Separación de la componente térmica y electrónica de la respuesta óptica no-lineal

Al trabajar en resonancia, como se hace con la muestra de nanoprismas, puesto que las muestras tienen una absorción que puede ser grande, se puede generar calentamiento que puede llevar a posibles efectos no-lineales térmicos. La absorción de la luz en el material provoca un calentamiento de éste, el cual provoca a su vez un cambio en la densidad del material. Puesto que el índice de refracción es función de la densidad, este calentamiento provoca un cambio en el índice de refracción del material. El efecto neto es que el índice de refracción n cambia linealmente con la irradiancia I , lo que constituye un proceso de refracción no-lineal. Los experimentos de z-scan normalmente son llevados a cabo con láseres de pulsos ultra cortos de baja energía por pulso, que permite observar una respuesta electrónica, sin excitar efectos de origen térmico. Sin embargo estos láseres usualmente funcionan a tasas muy altas de repetición, típicamente del orden de 100 MHz.

El efecto de lente térmica que se produce por láseres de alta repetición ha sido reportado en varias ocasiones. La luz que pasa por una muestra es absorbida parcialmente y convertida en calor, a través de [Kamada et al., 2003]:

$$Q(r) = \alpha I_0 \Delta t \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (4.2)$$

donde, $Q(r)$, es el calor producido radialmente con distribución Gaussiana con respecto al eje del haz en la muestra, α es el coeficiente de absorción de la muestra, que puede ser tanto lineal como no-lineal, I_0 es la intensidad en el centro del haz y Δt es la duración del pulso. Como ya se mencionó, este cambio de temperatura provocará un cambio en densidad y por lo tanto un cambio en el índice de refracción.

El cambio de temperatura presenta dos tiempos característicos, uno de subida, al comenzar la irradiación y uno de bajada, al terminar ésta. Para pulsos de femtosegundos, el aumento de temperatura asociado al tiempo de subida τ_{subida} dado por $\tau_{subida} = w/v_s$, donde v_s es la velocidad del sonido en el material, y w es el radio de la superficie iluminada, normalmente va en el régimen de μs a ms , por lo que no afecta la propagación del pulso, es decir, los cambios en temperatura suceden mucho después de que el pulso pasó por la muestra. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el calor se disipa por el proceso de difusión térmica, que tiene un tiempo característico dado por:

$$t_c = w^2 \rho C / 4\kappa, \quad (4.3)$$

donde ρ es la densidad, C es la capacidad calorífica a volumen constante ($J/cm^3 K$) y κ es la conductividad térmica (W/mK) del material. Como consecuencia de que los láseres de femtosegundos tienen una alta tasa de repetición, un pulso puede experimentar un cambio de temperatura producido por la acumulación de calor de los pulsos anteriores. En este caso, cuando el tiempo entre pulsos sea menor que t_c , tendremos efectos térmicos interpulso, los cuales hay que cuantificar.

En el caso del láser utilizado, un Ti:zafiro de alta repetición ($76 MHz$), es posible tener efectos térmicos por el efecto acumulativo entre pulsos, puesto que el tiempo entre pulsos es de $11 ns$, en comparación con el tiempo de difusión t_c que para el SiO_2 sería de $t_c = 0.613 ms$, el cual es mucho más largo que el tiempo entre pulsos. Para poder discriminar los efectos térmicos de los electrónicos en nuestro sistema, se utilizó una modificación a la técnica del z-scan, consistente en introducir un cortador de haz (*chopper*) en el sistema de z-scan [Can Uc et al., 2013]. Este cortador de haz permite mantener una irradiancia pico I_0 constante del pulso, y a su vez, cambiar el calor acumulado en el material al cambiar su frecuencia. En la figura 4.16 se puede observar la modificación del z-scan al agregar un cortador de haz que modula el láser y es colocado en el foco de dos lentes. La razón de esto es hacer que el tiempo de subida y bajada del ciclo del cortador sea lo más corto posible.

Para el caso en que se utiliza todo el tren de pulsos, equivalente a una frecuencia del chopper de $0 Hz$, se tiene el valor máximo del efecto térmico, y por tanto se tiene la suma de ambos efectos, térmico y electrónico. Conforme la frecuencia aumenta, el

efecto térmico disminuye, quedando únicamente el efecto electrónico. Restando la contribución del efecto electrónico a la suma de los efectos a menor frecuencia, se obtiene la contribución del efecto térmico.

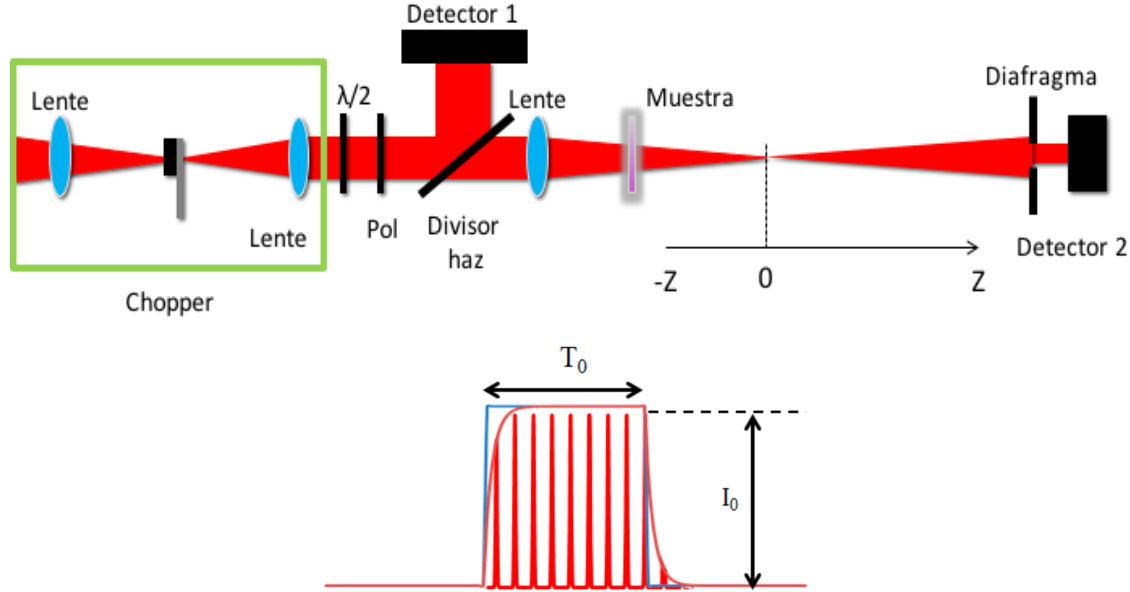


Figura 4.16: Modificación del sistema de z-scan agregando un cortado de haz, donde el cortador de haz modula el láser y es ubicado en el foco del telescopio Kepleriano.

i) Resultados de la dependencia de ΔT_{p-v} con la frecuencia, tomados a una $\lambda = 770 \text{ nm}$.

En la figura 4.17 se muestran los resultados obtenidos de la muestra de nanoprismas de Ag, tomada a una longitud de onda $\lambda = 770 \text{ nm}$. Aquí se puede ver que el valor de ΔT_{p-v} va aumentando conforme se aumenta la frecuencia del cortado del haz, llegando a un valor límite para frecuencias mayores a 400 Hz . Esto indica que tanto el efecto térmico n_2^{term} y el electrónico n_2^{elec} son de signo negativo.

Otro autores han calculado cómo es el cambio en la señal del z-scan como función de la posición y del tiempo para un pulso del chopper [Falconieri, 1999]:

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \vartheta(1) \times \tan^{-1} \left(\frac{2\zeta}{[9 + \zeta^2] \frac{t_c(\zeta)}{2t} + 3 + \zeta^2} \right). \quad (4.4)$$

donde $\zeta = z/z_0$ es la posición de la muestra normalizada al rango de Rayleigh del haz enfocado $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, ω_0 la cintura del haz y λ la longitud de onda; $\vartheta(1)$ es la fuerza de la lente térmica para una absorción lineal, y $t_c(\zeta) = \omega(z)(4D)$ es el tiempo térmico característico, el cual depende de la posición de la muestra. Podemos usar esta expresión

para $t = T$ el periodo del chopper, y buscando el máximo y el mínimo para calcular ΔT_{p-v} para cada T . El ajuste a los datos se muestra en la figura 4.17 con la línea continua, de la expresión 4.4 obtenemos la constante de tiempo igual a $t(\zeta) = 100 \text{ ms}$.

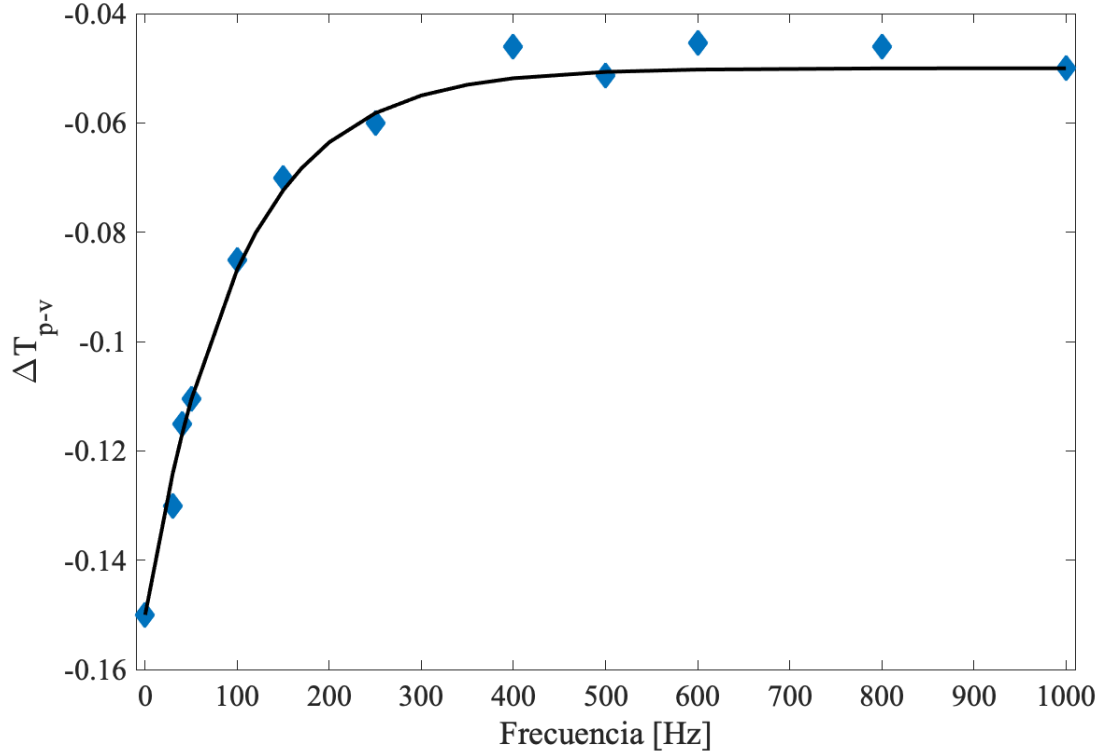


Figura 4.17: Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 770 \text{ nm}$.

Para calcular el índice de refracción no-lineal n_2 cuando se tienen ambas contribuciones (electrónica y térmica), se toma en cuenta el valor de ΔT_{p-v} para frecuencia 0 Hz , la cual es igual a $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}} = -4.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Ahora, para calcular n_2 con la contribución únicamente electrónica, se utiliza el valor de ΔT_{p-v} para la mayor frecuencia, o en su defecto, cuando éste se haya estabilizado ($600 \text{ Hz} - 1000 \text{ Hz}$), del cual se obtiene $n_2^{\text{electrónica}} = -1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Restando $n_2^{\text{electrónica}}$ a la suma $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}}$ se obtiene la contribución térmica, dando como resultado $n_2^{\text{térmica}} = -2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$

ii) Resultados de la dependencia de ΔT_{p-v} con la frecuencia, tomados a una $\lambda = 800 \text{ nm}$.

En la figura 4.18 se muestran ahora los resultados obtenidos a una longitud de onda igual a 800 nm y el ajuste obtenido de la expresión 4.4 con un tiempo característico

$t(\zeta) = 190 \text{ ms}$, mostrando el valor de ΔT_{p-v} como función de la frecuencia del cortador de haz. En este caso se puede observar un aumento de el valor ΔT_{p-v} a medida que la frecuencia aumenta, estabilizándose alrededor de los 400 Hz .

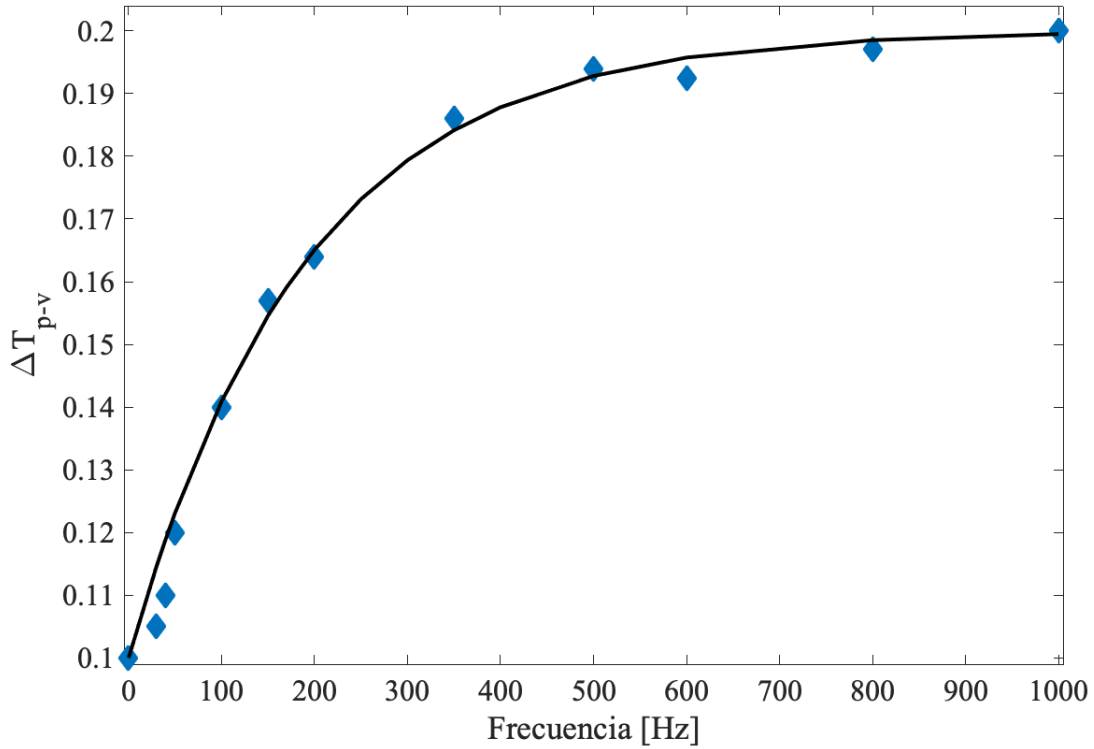


Figura 4.18: Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 800 \text{ nm}$.

Para calcular el índice de refracción no-lineal n_2 cuando se tienen ambas contribuciones (electrónica y térmica), se toma en cuenta el valor de ΔT_{p-v} para frecuencia 0 Hz , la cual es igual a $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Ahora, para calcular n_2 con la contribución únicamente electrónica, se utiliza el valor de ΔT_{p-v} para la mayor frecuencia, o en su defecto, cuando éste se haya estabilizado ($600 \text{ Hz} - 1000 \text{ Hz}$), del cual se obtiene $n_2^{\text{electrónica}} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Restando $n_2^{\text{electrónica}}$ a la suma $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}}$ se obtiene la contribución térmica, dando como resultado $n_2^{\text{térmica}} = -4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Esto implica que en esta longitud de onda, ambas contribuciones tiene ahora signo contrario, lo cual es consistente con los resultados obtenidos anteriormente en las mediciones de z-scan cerrado.

- iii) Resultados de la dependencia de ΔT_{p-v} con la frecuencia, tomados a una $\lambda = 830 \text{ nm}$.

En la figura 4.19 se muestran los resultados obtenidos y el ajuste obtenido de la expresión 4.4 con un tiempo característico $t(\zeta) = 170 \text{ ms}$, mostrando el valor de ΔT_{p-v} como función de la frecuencia del cortador de haz. Se puede observar una disminución del valor ΔT_{p-v} a medida que la frecuencia aumenta, estabilizándose alrededor de los 600 Hz .

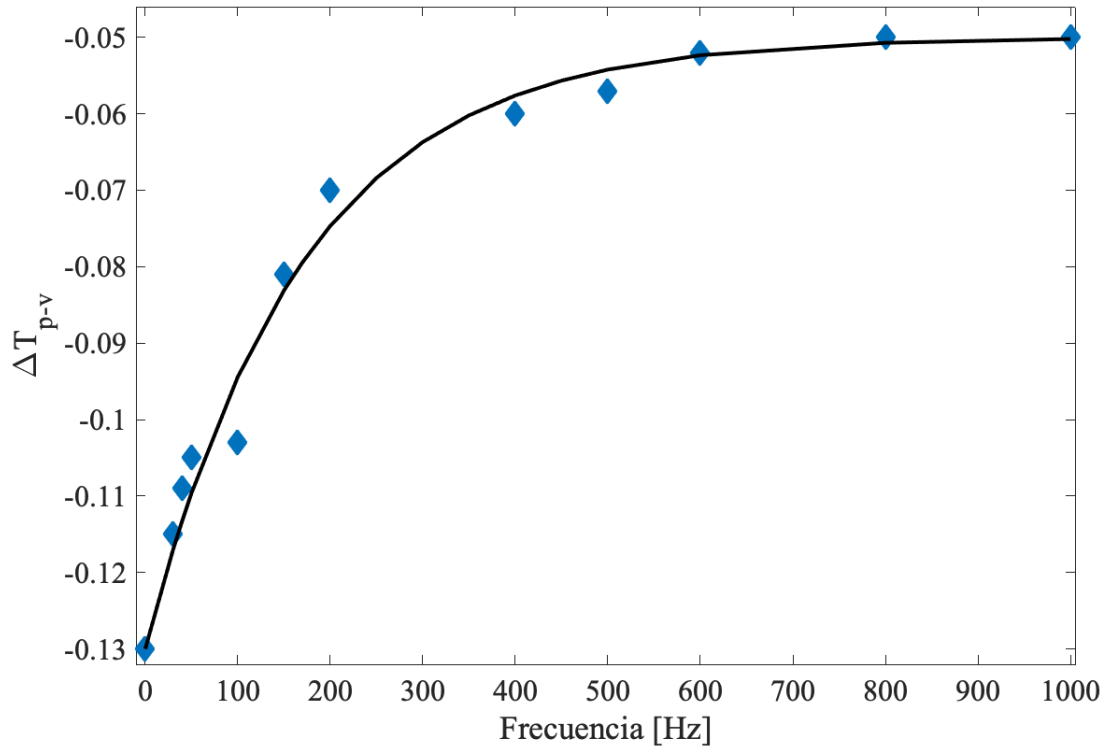


Figura 4.19: Resultados obtenidos a distintas frecuencias y el ajuste obtenido para una $\lambda = 830 \text{ nm}$.

Para calcular el índice de refracción no-lineal n_2 cuando se tienen ambas contribuciones (electrónica y térmica), se toma en cuenta el valor de ΔT_{p-v} para frecuencia 0 Hz , la cual es igual a $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}} = -3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Ahora, para calcular n_2 con la contribución únicamente electrónica, se utiliza el valor de ΔT_{p-v} para la mayor frecuencia, o en su defecto, cuando éste se haya estabilizado ($600 \text{ Hz} - 1000 \text{ Hz}$), del cual se obtiene $n_2^{\text{electrónica}} = -9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Restando $n_2^{\text{electrónica}}$ a la suma $n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}}$ se obtiene la contribución térmica, dando como resultado $n_2^{\text{térmica}} = -2.79 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{MW}$. Otra vez mostrando que para esta longitud de onda los efectos térmico y electrónico tienen el mismo signo, lo cual sigue siendo consistente con los resultados anteriores de z-scan cerrado.

Capítulo 5

Estudio de la respuesta óptica no lineal de tercer orden en vidrios dopados de tierras raras

En este capítulo se presenta el estudio de la respuesta óptica no-lineal de tercer orden de un vidrio de alto índice de refracción de Te-Ge-Pb, para muestras dopadas con tierras raras y otra sin dopar. La respuesta no-lineal de tercer orden se estudió para conocer las contribuciones de refracción y absorción no-lineales, para lo cual, se realizaron experimentos de z-scan abierto y cerrado.

5.1. Introducción

Las propiedades ópticas de los sólidos dopados con iones de tierras raras REI (por sus siglas en inglés: Rare Earth Ions) han atraído gran atención durante más de cinco décadas y el estudio de sus propiedades de fotoluminiscencia (PL) sigue siendo un área de investigación muy activa [Simon and Weder, 2012]. Una lista de aplicaciones fotónicas de estos materiales incluye su uso como láseres de estado sólido, sensores de temperatura, convertidores ascendentes de frecuencia, amplificadores ópticos y pantallas a todo color [Monguzzi and Meinardi, 2014]. Dado que varias transiciones REI de interés práctico se inician desde un nivel excitado con una pequeña brecha de energía hasta el nivel de energía más bajo más cercano, se requieren materiales anfitriones con una energía de corte del fonón pequeña para minimizar las pérdidas no radiativas y obtener una alta eficiencia cuántica de PL. Los vidrios de óxidos de metales pesados presentan esta característica y la búsqueda para mejorar sus propiedades de PL sigue siendo muy actual [Camilo et al., 2015]. Un enfoque importante para aumentar las características de PL de los vidrios dopados con REI consiste en la nucleación de nanopartículas metálicas (NP) dentro de la matriz de vidrio. Varios autores demostraron que diferentes composiciones de vidrio que contienen NP metálicas pueden presentar propiedades de PL mejoradas cuando las frecuencias ópticas del haz de excitación y/o la luz emitida están cerca de

la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) de las Nanopartículas.

Los iones de tierras raras ópticamente activos, juegan un papel crucial en la tecnología de iluminación y los campos de visualización óptica debido a los colores de emisión. Entre varios materiales amorfos dopados con tierras raras, los fosfatos de óxido y oxifluoruro son materiales anfitriones láser prometedores porque pueden acomodar un mayor contenido de iones de tierras raras y siguen siendo amorfos en comparación con otros sistemas de vidrio [Pan et al., 1996]. Sus propiedades estructurales y ópticas se caracterizaron utilizando diferentes técnicas espectroscópicas en relación con aplicaciones prácticas, como una fuente de vidrio que emite luz visible o en el infrarrojo cercano [Pisarska et al., 2014]. Las investigaciones sobre las propiedades de excitación y luminiscencia de los iones de tierras raras en los vidrios son esenciales para diseñar dispositivos ópticos como láseres de estado sólido, pantallas a color, convertidores ascendentes y amplificadores de fibra óptica. Estos iones de tierras raras todavía se utilizan ampliamente, especialmente para la emisión de rojo y verde en la tecnología moderna de iluminación y visualización de estado sólido. Por otro lado, el ancho de línea de luminiscencia y la vida útil medida se examinan para la transición láser en el NIR, en demanda para los amplificadores ópticos de banda ancha que operan en la tercera ventana de telecomunicaciones [Pisarska et al., 2014].

Entre los sistemas vítreos de interés actual, los vidrios de óxido de germanio dopados con REI han demostrado ser altamente luminiscentes y su comportamiento puede mejorarse mediante la inclusión de Nanopartículas metálicas en la matriz de vidrio. Estos vidrios se caracterizan por tener altos índices de refracción lineales y no lineales, una amplia ventana de transparencia desde la región visible a la infrarroja, además de una gran estabilidad frente a la desvitrificación que los hacen apropiados para la fabricación de dispositivos fotónicos [Camilo et al., 2015]. A diferencia de los sistemas de vidrio de fosfato sin plomo, las investigaciones de luminiscencia del infrarrojo cercano [Brito et al., 2007] y visible de los vidrios de fosfato de plomo dopado con tierras raras están menos documentadas en la literatura. Sobre la base de los parámetros térmicos y espectroscópicos obtenidos para los iones de tierras raras, se puede concluir que los vidrios de fosfato de plomo presentan propiedades termo-ópticas y ópticas no-lineales interesantes [Santos et al., 2010]. Generalmente, la incorporación de PbO a los vidrios de fosfato aumenta los índices de refracción del huésped, lo que es útil para la fabricación de fibras micro-estructuradas. Existe poco trabajo en el estudio de las propiedades ópticas no-lineales de este tipo de materiales, lo cual es interesante ya que su alto índice de refracción, puede correlacionarse con coeficientes no-lineales altos.

En este capítulo vamos a estudiar las propiedades ópticas no-lineales de vidrios de Te, Ge y Pb, los cuales fueron fabricados en el Laboratorio de Tecnología de Materiales Fotónicos y Optoelectrónicos, en la Facultad de Tecnología de Sao Paulo, Brasil bajo la dirección de la doctora Luciana Kassab.

5.2. Fabricación de las muestras por el Método de enfriamiento por fusión (Melt-quenching Method)

El templado de la masa fundida es la técnica tradicional de fabricación de vidrio e incluye la mezcla de ingredientes, el calentamiento a una temperatura generalmente superior a 1300°C y el enfriamiento rápido de la masa fundida de vidrio para obtener una frita de vidrio (*glass frit, en inglés*) [Khurshid et al., 2019].

La técnica de enfriamiento por fusión es la técnica más común para la producción de vidrio bioactivo. El procedimiento incluye la fusión de óxidos de sílice, calcio, fosfato y sodio a temperaturas mayores de 1300°C en un crisol de platino y enfriado en un molde de grafito (para varillas o monolitos) o en agua (frita). Primero, los materiales se muelen en forma de polvo mediante un molino de bolas. Luego, la mezcla molida se funde en un horno y el material derretido se vierte en moldes para producir barras/cilindros o cualquier otra forma deseada. Las placas de cobre también se pueden utilizar para obtener las fritas con el fin de obtener el enfriamiento de la masa fundida en el aire. Para eliminar las tensiones internas de los vidrios, se requiere recocer el vidrio templado a 500°C . El lote de vidrio se precalienta para evaporar el agua de hidratación o los grupos hidroxilo. En el método de enfriamiento por fusión, el contenido de sílice debe ser mayor a 60 % molar para obtener una unión del cristal [Khurshid et al., 2019].

Para las muestras utilizadas en los experimentos, la composición inicial para formar la matriz fue: $\text{Te-40GeO}_2\text{-60PbO}$. Las especies de dopaje fueron, Yb^{3+} (5.0 % en peso) y Er^{3+} (0.5 % en peso). Se prepararon dos muestras diferentes con la misma composición inicial, pero una sin el dopaje de tierras raras como testigo [Camilo et al., 2015]. Los reactivos se fundieron en un crisol de alúmina durante 1 hora a 1200°C , se inactivaron en un molde de latón precalentado, se recocieron a 420°C durante 1 hora (para evitar tensiones internas), para posteriormente ser enfriadas a temperatura ambiente dentro del horno. Después de este procedimiento, las muestras fueron pulidas y cortadas para tener caras paralelas y un espesor de 2.0 mm .

Se estudiaron dos tipos de muestras, una matriz donde solo se consideran los elementos de Te, Ge y Pb, como un vidrio con alto índice de refracción, y una matriz similar pero dopada con tierras raras de Er e Yb. En la siguiente sección se muestran sus propiedades de absorción lineal.

5.3. Espectro de absorción lineal de vidrios (Te-Ge-Pb) dopados con Er^{3+} e Yb^{3+}

El espectro de absorción correspondiente a las muestras de vidrios dopados con tierras raras descrita anteriormente, se muestra en la figura 5.1, para diferentes concentraciones de dopantes. La línea naranja presenta los datos de la muestra a estudiar. Se puede observar que dadas las componentes de REI, el espectro cuenta con varios picos en el espectro de absorción, donde el principal está centrado alrededor de 980 nm correspondiente a la transición $^4I_{11/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Er^{3+} y un pico a 1550 nm correspondiente a la transición $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ del mismo ion Er^{3+} . Existen dos transferencias de energía, ya que el Yb^{3+} se suele usar como ion donador de energía (ion que absorbe la energía y se la transfiere a otros iones) cuando la longitud de onda de excitación es de 980 nm , ya que éste es capaz de absorber esta longitud de onda, mientras que el Er^{3+} es el responsable de la emisión visible de los tres colores primarios. La mayoría de los mecanismos que producen conversión ascendente involucran alguna combinación de procesos de absorción de energía de excitación y procesos de transferencia de energía no radiativa [Yasaka and Kaewkhao, 2015].

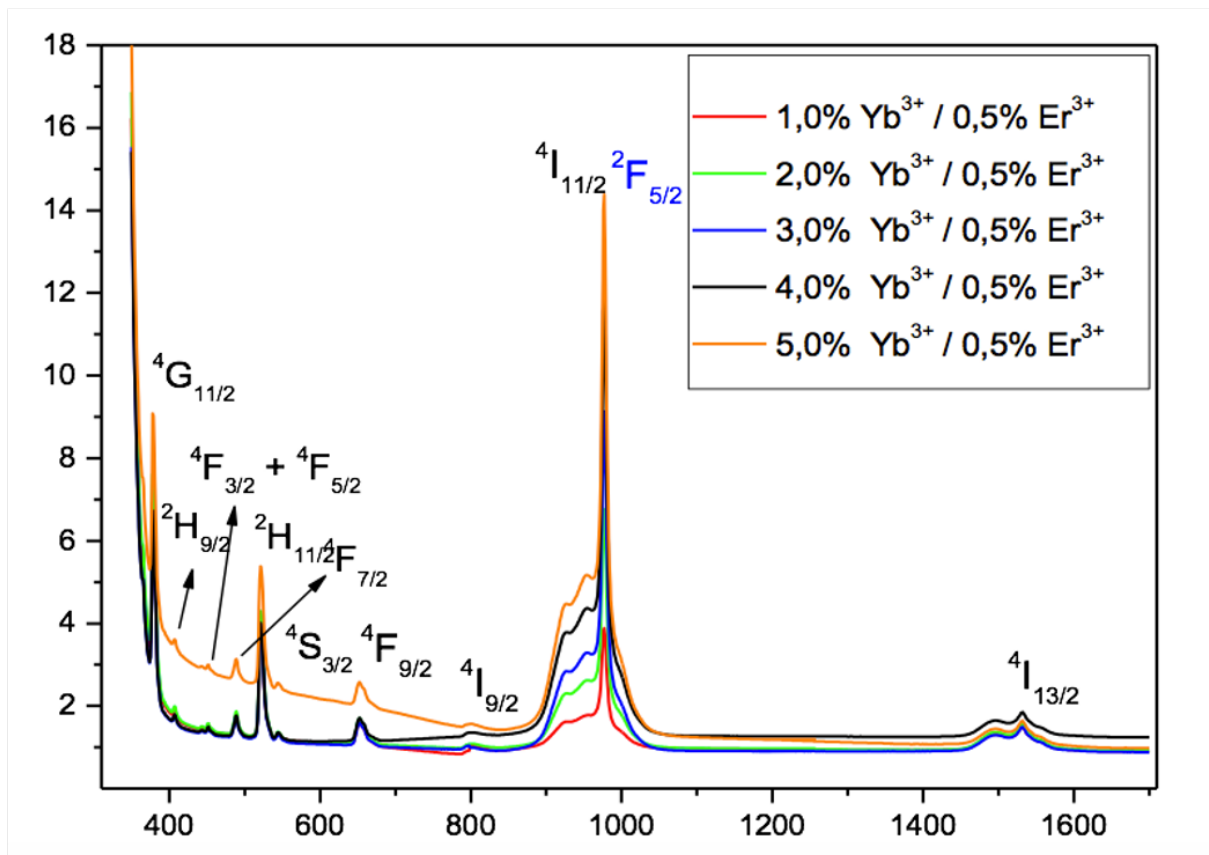


Figura 5.1: Espectro de absorción lineal de una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb, dopados con tierras raras.

En la figura 5.2 se muestra ahora el espectro correspondiente a la segunda muestra de vidrios de Te-Ge-Pb, en este caso sin dopar, donde se puede apreciar solamente el espectro del material del vidrio, ya que es una muestra transparente, con una orilla de absorción situada alrededor de los 350 nm .

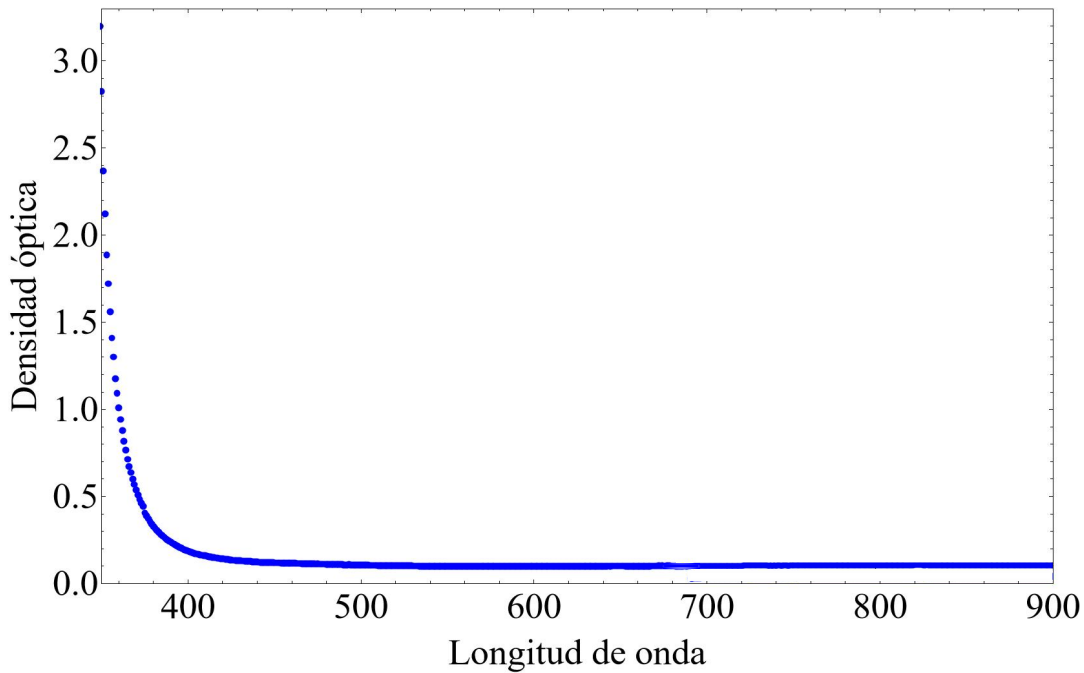


Figura 5.2: Espectro de absorción lineal de una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb.

En este capítulo se estudiaron las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden con la técnica de barrido en z , ya descrita anteriormente la sección 2.2.2. Se utilizaron dos muestras como se mencionó arriba, una es la matriz de Te-Ge-Pb sin dopar y la otra es dopada con tierras raras (Erbio e Iterbio). A continuación se muestran los resultados obtenidos. La técnica de z -scan se utilizó en su variante abierta para estudiar la contribución por absorción no-lineal a la respuesta y la variante cerrada para estudiar la refracción no-lineal.

Las energías por pulso E_p e irradiancias pico I_0 utilizadas en los experimentos se muestran en la tabla 5.1. Éstas se calcularon considerando una duración del pulso de $t_p = 95\text{ fs}$ y una cintura del haz de $\omega_0 = 28\text{ }\mu\text{m}$ ambos determinados en las secciones 2.1.1 y 2.1.2, como ya se comentó con anterioridad.

Matriz Te-Ge-Pb	
Energía por pulso E_p	Irradiancia pico I_0
0.05 nJ	4 MW/cm ²
0.1 nJ	8 MW/cm ²
0.22 nJ	17 MW/cm ²
0.32 nJ	25 MW/cm ²
0.6 nJ	46 MW/cm ²

Tabla 5.1: Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.

5.4. Resultados de las componentes no-lineales de tercer orden para la matriz de Te-Ge-Pb sin dopar

Se estudió también una muestra de vidrios de Te-Ge-Pb, en este caso, sin dopar. Se realizaron de igual manera experimentos de z-scan tanto en la modalidad abierto y cerrado. A continuación se muestran los resultados.

5.4.1. Absorción no-lineal: Resultados z-scan abierto

Se estudió la absorción no-lineal a una longitud de onda igual a 806 nm. En las figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos del z-scan abierto para las diferentes irradiancias incidentes. Ya que el efecto de absorción no-lineal es muy pequeño comparado con la anterior, con cambios en transmitancia del orden de 1 a 3 % solamente, no se realizó un buen ajuste a los datos experimentales.

En contraste con la muestra dopada, vemos que en este caso el material permanece casi transparente y el efecto de absorción saturable es casi inexistente. Incluso a las irradiancias mas grandes utilizadas no hay indicación de una señal claramente discernible. Esto nos permite establecer que la irradiancia de saturación I_s es mayor que la máxima irradiancia medida, al menos en lo que alcanzamos a observar.

5.4.2. Refracción no-lineal: Resultados z-scan cerrado

La refracción no-lineal se estudió usando el z-scan cerrado como en el caso anterior. El resultado de la razón cerrado/abierto para las distintas irradiancias tomadas se muestra en la figura 5.4. Para irradiancias de entrada $\geq 8 \text{ MW/cm}^2$ podemos observar la presencia de una refracción no-lineal muy débil, de signo negativo. Parece haber una señal, pero sumamente deformada. Esto puede ser debido a una mala calidad de la superficie de la muestra, e incluso una falta de paralelismo entre sus caras.

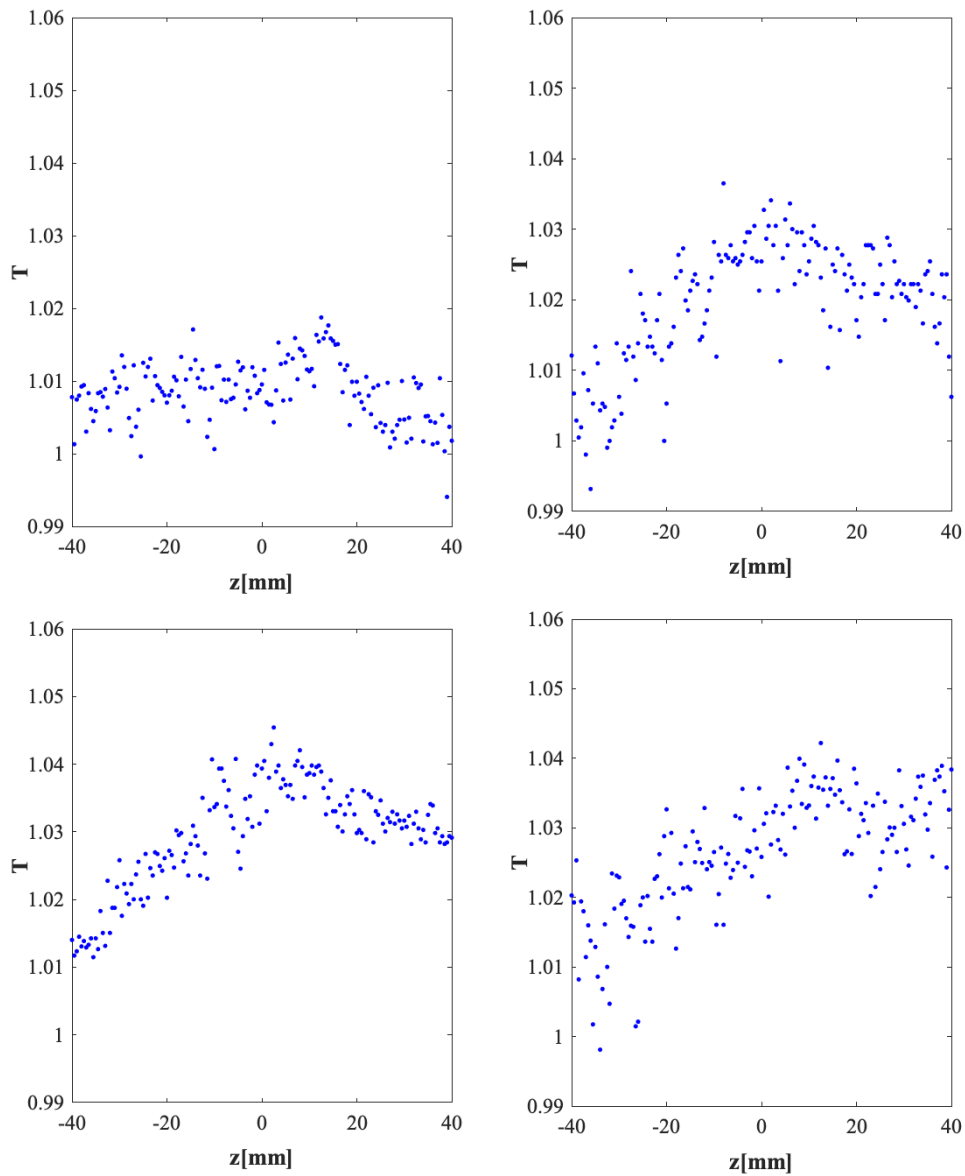


Figura 5.3: Resultados z-scan abierto, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un coeficiente de absorción β de signo negativo, correspondiente a una absorción saturable con un efecto muy pequeño.

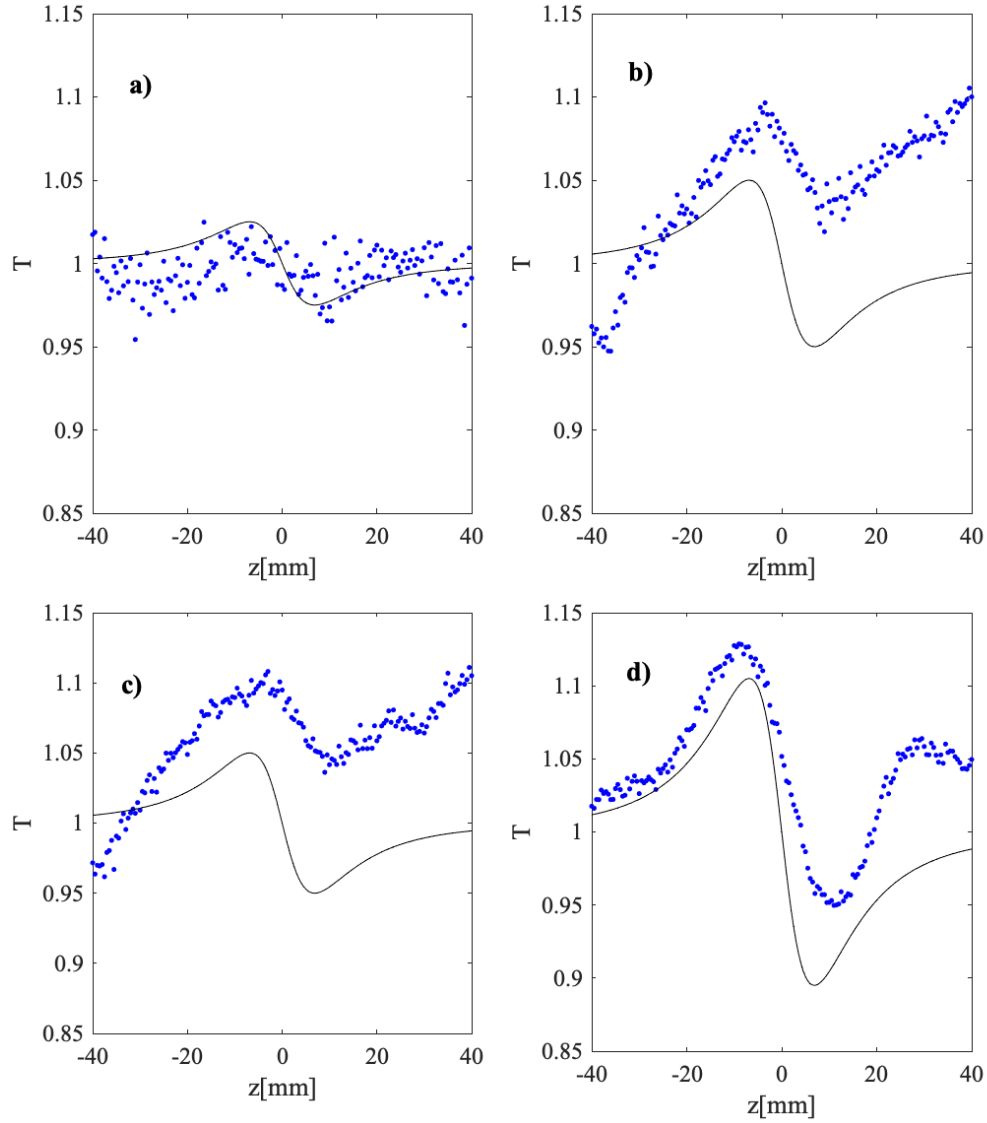


Figura 5.4: Resultados z-scan cerrado, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un índice de refracción no-lineal n_2 de signo negativo.

De igual manera, se procedió a graficar el cambio de transmitancia ΔT_{p-v} como función de la irradiancia. De la figura 5.5 se puede observar otra vez, que existe una “saturación” del efecto a bajas irradiancias, ya que el ΔT_{p-v} no parece crecer después de los 20 MW/cm^2 . Del valor de la pendiente se obtuvo el valor del índice de refracción no-lineal como en el caso anterior, dando como resultado $n_2 = -2.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{MW}$.

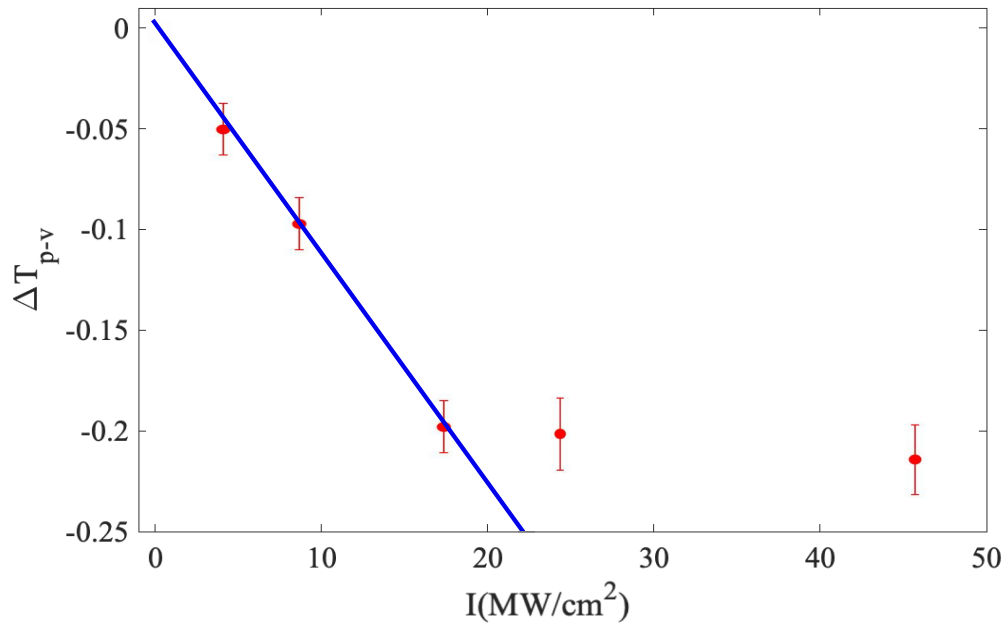


Figura 5.5: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopada con tierras raras.

5.5. Resultados de z-scan para la matriz de Te-Ge-Pb dopados con Er - Yb (0.5 % - 5 %)

Se estudió una muestra con la misma matriz de Te-Ge-Pb dopada con tierras raras. El dopaje de esta muestra consiste de Erblio e Iterbio a 0.5 %, y 5 % respectivamente. Se realizaron de igual manera experimentos de z-scan tanto en la modalidad abierto y cerrado. A continuación se muestran los resultados.

5.5.1. Absorción no-lineal: Resultados z-scan abierto

Se estudió la absorción no-lineal a una longitud de onda igual a 806 nm. En las figura 5.6 se muestran los resultados obtenidos del z-scan abierto para las diferentes irradiancias incidentes junto con sus ajustes.

De la figura, podemos observar que las trazas muestran una coeficiente de absorción β negativo, correspondiente a un efecto de absorción saturable, es decir, una transmitancia que aumenta con la irradiancia. Este efecto parece saturarse rápidamente, ya

que el cambio en transmitancia no crece apreciablemente al aumentar la irradiancia de entrada. Se puede observar que tenemos un efecto grande de $T_p - 1$, casi del 30%, absorción saturable de los resultados para todas las irradiancias medidas y el cambio medido no parece cambiar con la irradiancia.

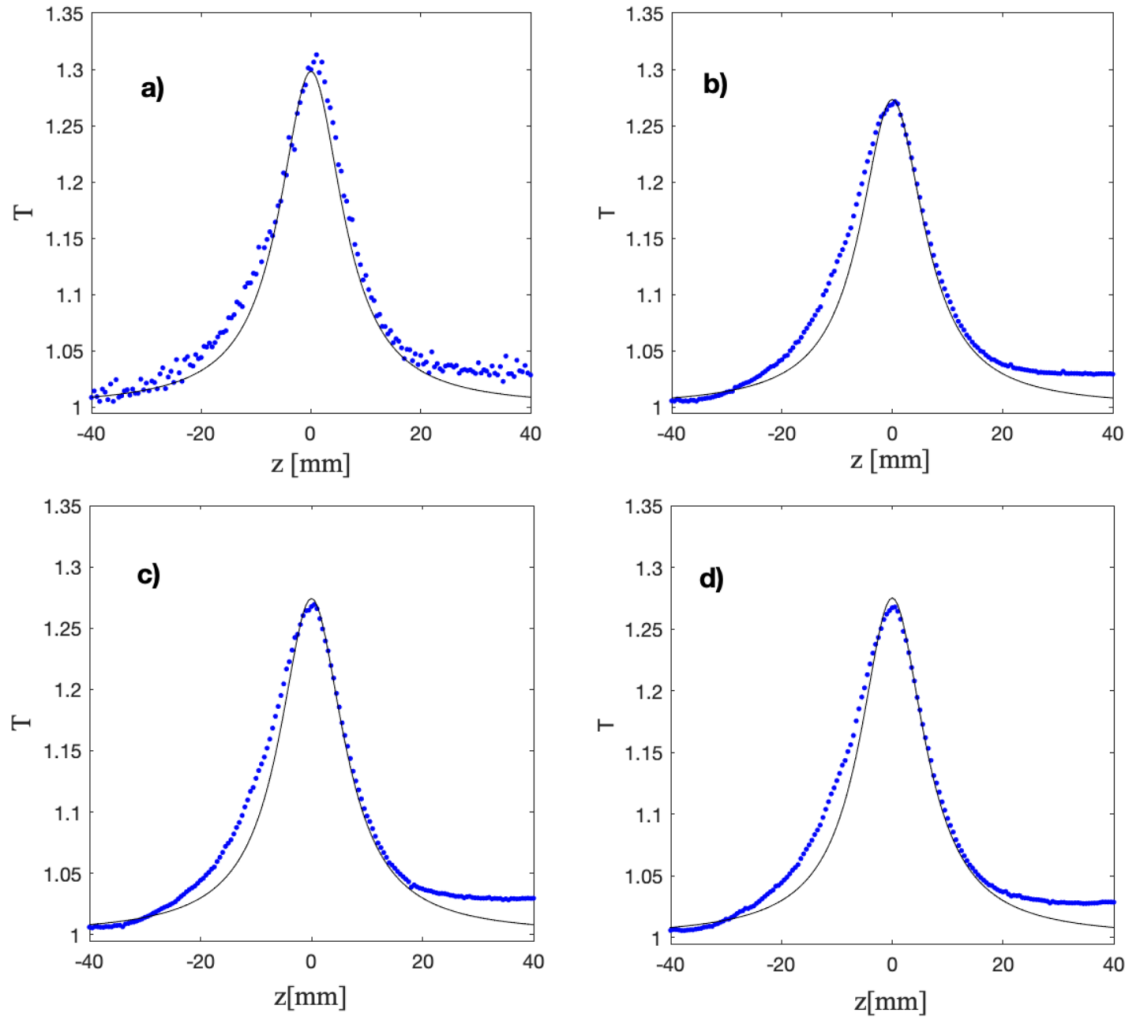


Figura 5.6: Resultados z-scan abierto, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las irradiancias: a) 4 MW/cm^2 , b) 8 MW/cm^2 , c) 17 MW/cm^2 y d) 25 MW/cm^2 . Se observa un coeficiente de absorción β de signo negativo, correspondiente a una absorción saturable.

Como en los otros casos, se realizó también un estudio de la dependencia de $T_p - 1$ respecto a la irradiancia. De la figura 5.7 se puede observar que existe una “saturación” del efecto a bajas irradiancias ya que el valor $T_p - 1$ no parece cambiar gran cosa con la irradiancia, lo que nos dice que puede haber una influencia muy fuerte de ordenes

mayores. En este caso, no se puede hacer un buen ajuste a los datos, por lo que tampoco podemos dar un valor de β como tal.

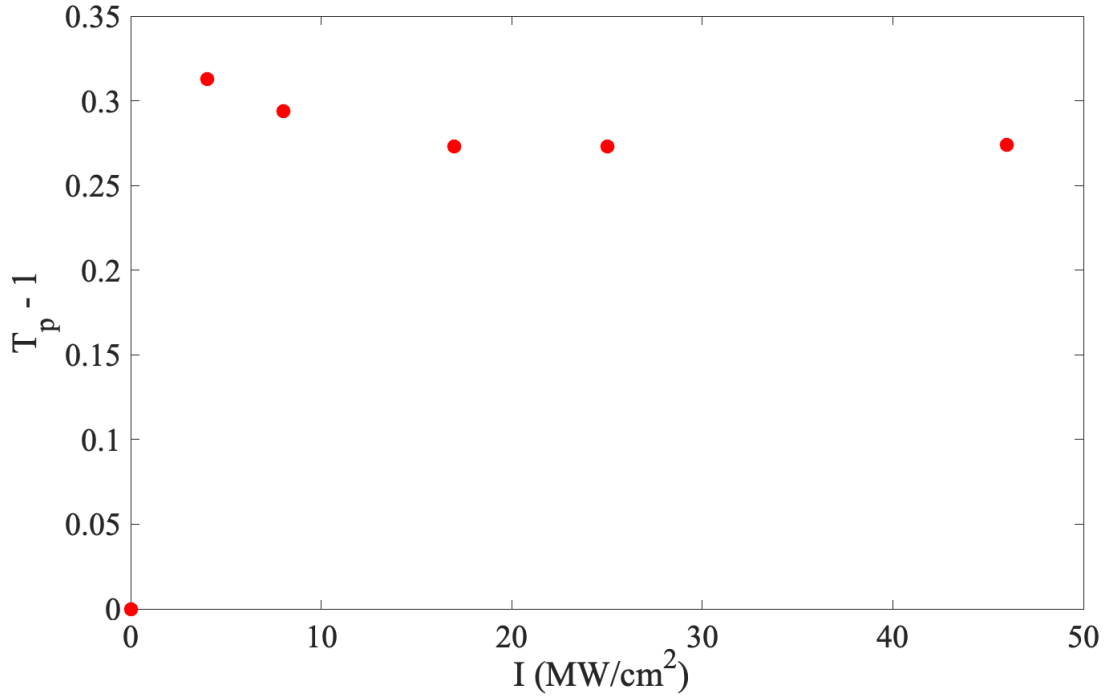


Figura 5.7: Variación de $T_p - 1$ como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopados con tierras raras.

5.5.2. Refracción no-lineal: Resultados z-scan cerrado

La refracción no-lineal de la muestra dopada con tierras raras, se estudió usando el z-scan cerrado. Debido a que el material presenta absorción no-lineal, la respuesta observada será una combinación de la absorción y refracción no-lineal, por lo que es necesario eliminar la contribución de la primera en las mediciones realizadas en z-scan cerrado. Como ya se ha explicado antes, para lograr esto se hace la división de los datos obtenidos en z-scan cerrado entre los obtenidos para el el z-scan abierto. El resultado de las divisiones para las distintas irradiancias tomadas se muestra en la figura 5.8 donde se puede observar que el material presenta una no-linealidad negativa $n_2 < 0$, puesto que se obtiene un máximo pre-focal seguido de un mínimo post-focal.

De la gráfica, se observan variaciones del valor de ΔT_{p-v} para las diferentes irradiancias empleadas, para visualizarlo mejor se procedió a graficar el cambio de transmitancia ΔT_{p-v} como función de la irradiancia.

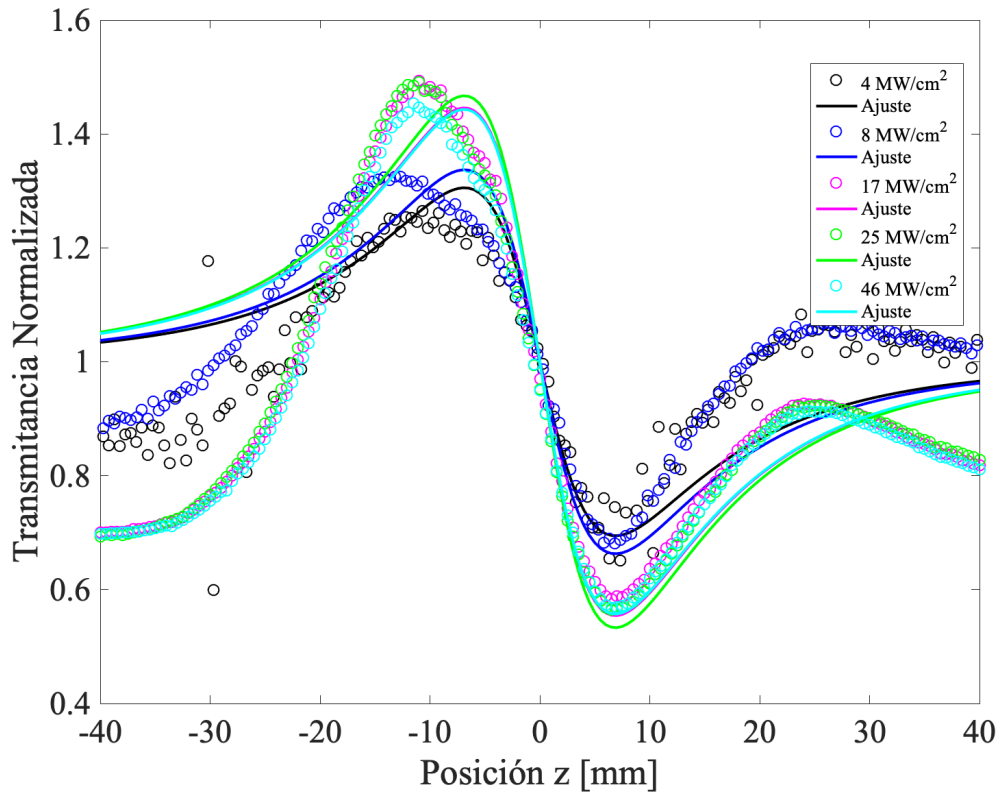


Figura 5.8: Resultados para z-scan cerrado, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes para las distintas irradiancias. Se observa un índice de refracción n_2 de signo negativo.

De la figura 5.9 se puede observar otra vez, que existe una “saturación” del efecto a bajas irradiancias, ya que el ΔT_{p-v} no parece crecer después de los 20 MW/cm^2 . Los datos a baja irradiancia, donde se espera una respuesta aproximadamente lineal, se usan para hacer un ajuste, mostrado en la figura 5.9, el cual se puede obtener a través de la pendiente del ajuste un valor para el índice de refracción no-lineal $n_2 = -6.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{MW}$.

El hecho de que observemos una saturación de la respuesta para valores pequeños de la irradiancia de entrada tanto en la componente de absorción no-lineal como en la de refracción no lineal implica la existencia de no linealidades de orden mayor. Se necesitan más estudios para entender mejor cuáles son las diferentes contribuciones a la respuesta no-lineal. Esto se podría explicar también en base a absorción de estados excitados, como se ha hecho con éxito en otros materiales [Genchi et al., 2020].

La saturación de la respuesta observada puede ser una limitante seria a la posible aplicabilidad de estos materiales en la implementación de dispositivos ópticos de con-

mutación de señales, ya que existe un valor máximo del cambio de índice de refracción, que se puede lograr independientemente de cuanto se aumente la irradiancia. Este valor puede no ser suficiente para lograr el cambio de fase necesario.

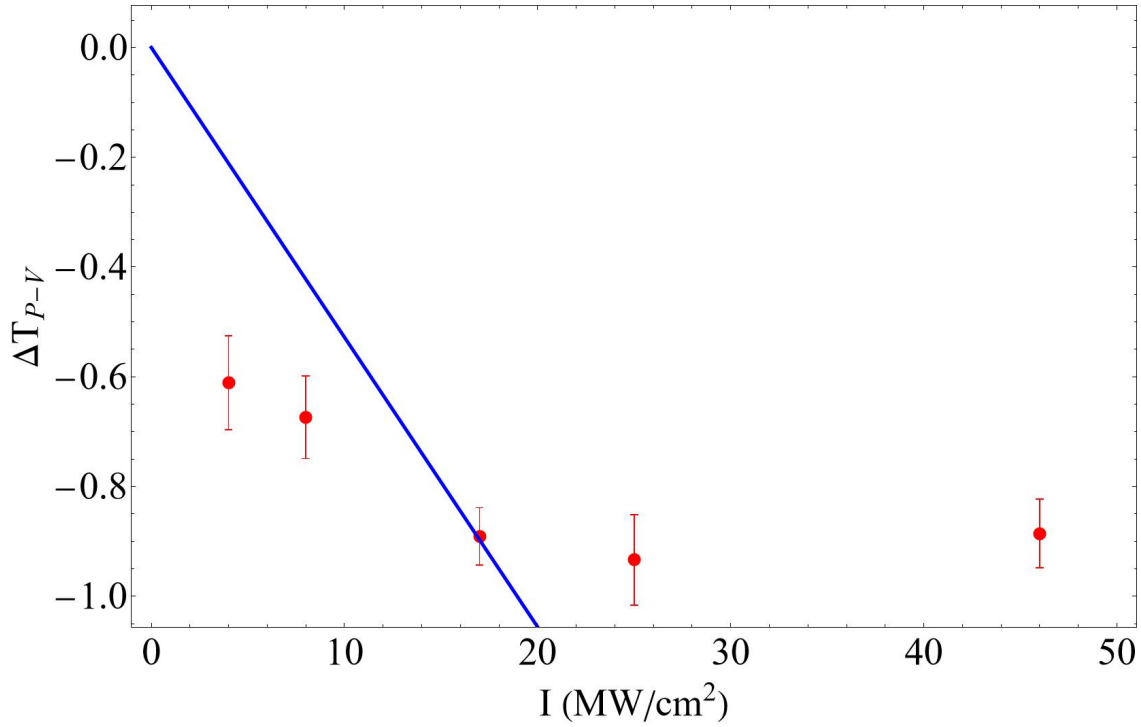


Figura 5.9: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de vidrios de Te-Ge-Pb dopados con tierras raras.

5.5.3. Parámetro de desempeño

Se realizó también el cálculo del parámetro W descrito en la sección 4.2.3 para las dos muestras de vidrios de Te-Ge-Pb. A continuación se muestran los resultados en la tabla 5.2

Muestra	α_0 (cm ⁻¹)	n_2 (cm ² /MW)	W
No dopada	400	-6.68×10^{-6}	27
Dopada	2000	-2.07×10^{-7}	1.24

Tabla 5.2: Coeficientes ópticos lineales y no-lineales, así como el parámetro de desempeño W calculado.

Con base a estos resultados, se puede decir que la muestras de vidrios, tanto la

dopada como la no dopada a pesar de mostrar una fuerte saturación de la respuesta no-lineal, resultarían de alguna manera en buenas candidatas para aplicaciones de procesamiento óptico de señales, ya que cumplen con los requerimientos de W.

Capítulo 6

Escritura de rejillas de difracción por daño óptico en nanopartículas elongadas de Ag

En este capítulo se muestra una aplicación de la microscopía de barrido láser para procesar materiales compuestos por nanopartículas metálicas. El capítulo se inicia con una breve descripción de los antecedentes y aplicaciones de este tipo de materiales. Después se muestra el sistema de microscopía de barrido láser implementado para estos fines y posteriormente se presentan los resultados obtenidos de la escritura y monitoreo de patrones para rejillas de difracción en una muestra de nanopartículas alargadas de plata embebidas en una matriz de sílice. Asimismo se dará a conocer la caracterización de la rejilla, es decir, su separación, longitud y sus ángulos de difracción.

6.1. Introducción

El estudio de la óptica no-lineal en guías de onda embebidas en dieléctricos ha sido fuente de un fuerte interés para implementar aplicaciones como interconexiones ópticas, dispositivos de conmutación e incluso fuentes de fotones para sistemas de procesamiento cuántico de información. Si bien las técnicas en propagación de espacio libre permiten acceder a las propiedades no-lineales en materiales nanoestructurados de forma sencilla, los medios guiados presentan grandes ventajas en la utilización de dichos efectos en las aplicaciones.

Uno de estos potenciales se encuentra en el incremento de la longitud de interacción con el medio. En esquemas de propagación en espacio libre, la interacción del campo eléctrico con el medio no-lineal está confinada al grosor del material nanoestructurado, típicamente de nanómetros o unos cuantos micrómetros. Para una guía de onda construida mediante estos materiales, ésta longitud de interacción puede ser de milímetros o incluso centímetros, haciendo posible observar efectos no-lineales a intensidades mucho

más bajas que las necesarias para materiales en bulto. La segunda ventaja se da en el confinamiento del campo eléctrico dentro de la guía de onda. En un esquema de espacio libre, la intensidad de entrada depende directamente de la cintura del haz enfocado por el sistema de óptica geométrica utilizado. Un valor típico de la cintura de haz en este tipo de experimentos es de $35\ \mu\text{m}$. En el caso de medios guiados, la intensidad en el medio dependerá directamente del modo de propagación excitado. El radio de este modo se encuentra típicamente en el rango de las dimensiones de la guía que pueden ser de $2\ \mu\text{m}$ o menor, por lo que una guía para una potencia promedio dada se podrá obtener irradiancias pico mucho mayores a la que se obtendrían en espacio libre. Los dos aspectos anteriores tiene como consecuencia neta el decremento en la energía por pulso requerida para la estimulación de efectos no lineales como lo son la automodulación de fase, mezclado de cuatro ondas o refracción no-lineal. La utilización de materiales nanoestructurados en dieléctricos para la generación de guías de onda presenta a su vez potenciales adicionales en comparación con otro tipo de materiales.

Los materiales nanoestructurados compuestos de nanopartículas metálicas han sido de gran interés en años recientes debido a la posibilidad de utilizar sus propiedades ópticas no-lineales en el diseño de nuevos nanodispositivos fotónicos [Matsui, 2005]. De manera particular, [Rocha-Mendoza et al., 2011] y [Rangel-Rojo et al., 2009] han estudiado las propiedades ópticas no-lineales de segundo y tercer orden de nanopartículas elongadas y esféricas de plata (NPs-Ag) incrustadas en sílice (SiO_2) mediante experimentos de GSA y z-scan. Para el caso de NPs-Ag elongadas, las propiedades ópticas lineales y no-lineales dependen fuertemente de la geometría, tamaño y distribución de las nanopartículas, así como de la polarización de la luz incidente. Estas características hacen a estos materiales atractivos para la fabricación de guías de onda con propiedades ópticas lineales y no-lineales.

Una técnica comúnmente utilizada para la fabricación de NPs-Ag elongadas es la de implantación de iones metálicos en matrices dieléctricas [Oliver et al., 2006]. Este método de fabricación ofrece un buen control sobre el tamaño, concentración y profundidad de formación de las nanopartículas. Sin embargo, a pesar de ser un método ampliamente usado en la fabricación de nanopartículas metálicas o capas delgadas de las mismas, usarlo para fabricar patrones de estructuras fotónicas de guiado representa un cierto grado de dificultad experimental. Una alternativa fácil para producir patrones de guías de onda en este tipo de muestras, es mediante la escritura directa usando láseres de pulsos ultra cortos en el régimen de fs ($\sim 10^{-15}$ segundos) a través de un sistema de microscopía no-lineal [Licea-Rodríguez et al., 2014]. En esta técnica se utiliza el daño para la fabricación y caracterización de guías de onda en materiales con propiedades ópticas no-lineales de segundo orden tales como el niobato de litio [Thomson et al., 2006], pero en estos casos las energías utilizadas son muy altas, del orden de cientos de nJ , y emplean sistemas de amplificación de pulsos de fs que son muy costosos.

Una aplicación interesante de realizar rejillas de difracción, es su potencial uso para

acoplar luz a guías de onda, lo que es bien conocido ya que soluciona los problemas de pérdida de energía por acoplamiento con fibra óptica y no requiere de un pulido de facetas y permite la prueba a escala de oblea de circuitos integrados fotónicos porque la luz se pueda acoplar dentro y fuera de la superficie del chip [Taillaert et al., 2006].

En este contexto, una parte del trabajo que se presenta en esta tesis consiste en utilizar un sistema de microscopía no-lineal para escribir y caracterizar patrones en forma de guías de onda en muestras que contienen NPs-Ag elongadas incrustadas en sílice. Se mostrará que para lograr esto se utilizan pulsos de fs con energías de tan sólo un par de nJ , las cuales se obtienen fácilmente con osciladores de Ti:Zafiro, evitando en este sentido modificaciones estructurales del material en bulto debidas a procesos de calentamiento inducidos por el mismo láser, lo cual también ha sido utilizado para la fabricación de guías de onda [Gattass and Mazur, 2008]. En pocas palabras se propone el uso de un sistema de microscopía no-lineal para escribir y monitorear, de una manera fácil y versátil, diferentes patrones de estructuras fotónicas de guiado [Licea-Rodríguez et al., 2014]. Se ilustrará en particular la formación de rejillas de difracción.

6.2. Fabricación de las muestras

Para este estudio se utilizó una muestra de nanopartículas de Ag alargadas embebidas en sílice alineadas con su eje a 45° con respecto a la normal de la superficie. Se utilizó la técnica de implantación de iones descrita a continuación.

6.2.1. Nanopartículas embebidas por implantación de iones

Esta técnica consiste en implantar iones en la superficie de un material sólido a distintas energías con el fin de penetrar hasta una profundidad predeterminada. Para lograr esto, se requiere de una fuente de iones, la cual produce los iones del elemento deseado, y mediante un acelerador los iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía y son dirigidos a una cámara donde los iones impactan sobre el sustrato. La distancia de penetración es función de la energía de los iones así como de la composición del sustrato y la especie del ion. Es necesario tomar en cuenta al implantar iones qué tipo de material se quiere implantar, el sustrato al que se quiere bombardear, la dosis de implantación y la energía de la implantación. Al manipular estos parámetros de control, se puede manipular la estructura del material resultante y por lo tanto las propiedades ópticas. Mediante la dosis y la energía de implantación es posible controlar la densidad de iones en el sustrato y la profundidad de penetración de los iones en el material, respectivamente. La dosis, o también llamada Fluencia se puede definir como la cantidad de iones implantados por unidad de área ($iones/cm^2$).

Los iones extraídos de la fuente generadora son acelerados bajo la influencia de un

campo eléctrico y se hacen incidir en un material que será el sustrato. Los iones llegan al sustrato en forma de un haz que se puede enfocar para realizar un barrido sobre la superficie del sustrato. Al entrar al blanco, los iones son desacelerados e interactúan con los núcleos y los electrones de los átomos que forman el material para finalmente detenerse a una profundidad dada. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico en una atmósfera reductora para que los iones coalescan y formen las nanopartículas.

Nanopartículas esféricas

Para la fabricación de nanopartículas esféricas mediante la implantación de iones, la muestra es irradiada con un haz de iones metálicos con energías de implantación que van desde 1 KeV hasta 5 MeV (ver figura 6.1a). Estas energías permiten que los iones penetren dentro de la matriz y que no queden en la superficie (ver figura 6.1b) [Townsend et al., 1994]. Al impactarse los iones en la matriz, ésta sufre daños en su estructura cristalina, lo que se corrige mediante un tratamiento térmico.

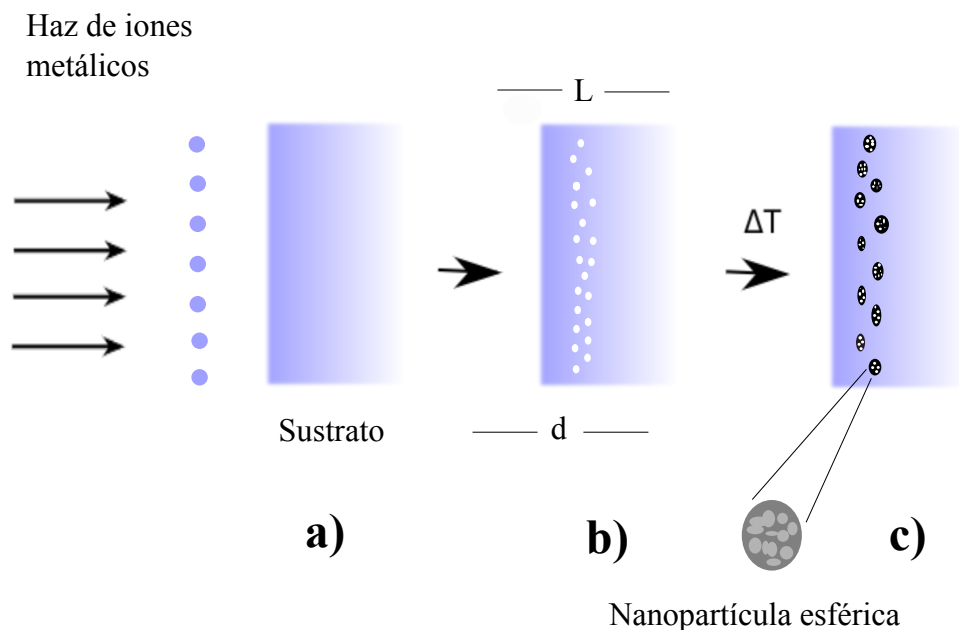


Figura 6.1: Esquema de implantación iónica para la generación de nanopartículas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación está denotada por d , mientras que L es el espesor de la capa implantada. ΔT es el cambio de temperatura que promueve la recuperación de la estructura cristalina de la matriz y la nucleación de las nanopartículas.

Al usar iones de Ag en matrices de SiO_2 se producen una gran cantidad de enlaces rotos y cambios en la composición local, que introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida de 9 eV entre la banda de valencia y de la conducción del SiO_2 . Estos enlaces rotos producen una degradación en las propiedades ópticas del material; por otro lado, sirven como centros de nucleación y contribuyen a la formación de nanocúmulos durante el proceso térmico. El tratamiento térmico promueve la recuperación de la estructura cristalina, y también permite la nucleación de los iones implantados, y con ello la formación de nanopartículas (ver figura 6.1c). Como resultado, obtenemos un nano-composito metálico de calidad óptica [Oliver et al., 2002].

Nanopartículas alargadas

Un aspecto interesante a estudiar de las nanopartículas metálicas, es la dependencia de las propiedades ópticas con la geometría de las nanopartículas. Una geometría de nanopartículas que ha mostrado tener propiedades ópticas interesantes es la de tipo elipsoidal o alargadas. Las nanopartículas elipsoidales han sido sintetizadas por varios métodos. Sin embargo, aunque éstas nanopartículas son altamente anisotrópicas, en muchos casos son orientadas de manera aleatoria y el resultado es un material macroscópicamente isotrópico.

La técnica de implantación de iones tiene la ventaja de preservar la dependencia de las propiedades ópticas macroscópicas con la geometría de la nanopartícula, ya que con ésta técnica se pueden producir arreglos de nanopartículas alineadas en una dirección preferencial. Esto traslada la anisotropía de las nanopartículas al nivel macroscópico. Por consiguiente, el material resultante presenta una fuerte dependencia de sus propiedades ópticas lineales y no-lineales con la polarización. La formación de las nanopartículas elipsoidales, mediante el proceso de implantación de iones, se obtiene mediante un doble proceso de implantación [Oliver et al., 2006], el cuál consiste en: implantar los iones metálicos en matrices que consisten en placas de sílice de alta pureza a temperatura ambiente con irradiación normal a la superficie de las placas. Posteriormente, las muestras son expuestas a tratamiento térmico con el fin de obtener nanopartículas con geometría esférica, como se describió en la sección anterior.

Para inducir la deformación de las nanopartículas, las muestras son sometidas a una segunda irradiación de iones en este caso de Si , con una energía superior a la primera implantación iónica, a un ángulo $\theta = 0$ con respecto a la superficie de la muestra. Se utilizan iones de Si para la deformación de las nanopartículas debido a que estos prácticamente no cambian las propiedades físicas del sustrato que se usa (SiO_2). Los resultados, después del segundo proceso de implantación, revelan la formación de nanopartículas elipsoidales o alargadas alineadas, con una orientación del eje mayor de la nanopartícula en dirección de la segunda irradiación iónica. El esquema del proceso de implantación, puede verse en la figura 6.2. Por otro lado, cuando se tiene una co-

lección de nanopartículas metálicas orientadas en una dirección preferencial, es posible distinguir las diferentes resonancias y obtener diferentes espectros de absorción con diferentes polarizaciones de la luz. El resultado de tener una respuesta birrefringente es también interesante para aplicaciones de guiado de luz y conmutación óptica de señales.

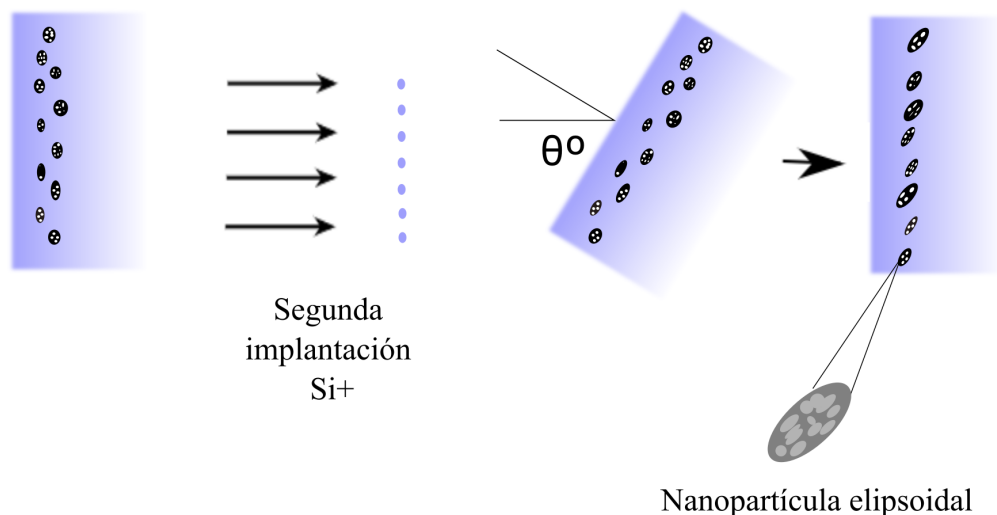


Figura 6.2: Esquema de fabricación de nanopartículas alargadas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación d y el espesor de la capa metálica L , dependen de los parámetros de control de la primera implantación para la formación de las nanopartículas esféricas. La deformación de las nanopartículas se hace mediante una segunda implantación usando iones de Si .

Para la fabricación de las muestras de nanopartículas de Ag embebidas en sílice, la muestra de sílice fue bombardeada con energías de implantación en el rango de $2 - 9 MeV$. La razón de esto es que para una energía dada se obtiene una distribución muy angosta, ($300 nm$ de espesor), por lo tanto se usan varias energías para lograr una distribución más ancha. La fluencia utilizada para cada implantación fue de $3 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$ para la muestra 1 y de $2.4 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$ para la muestra 2. El tratamiento térmico fue a $600^\circ C$ durante una hora en una atmósfera de N_2 para ambas muestras. Por último, en la segunda implantación de iones de Si , las muestras fueron bombardeadas a una energía de $8 MeV$ y un ángulo de 45° , con la diferencia que para la muestra 1 se utilizó una fluencia de $3 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$ y para la muestra 2, una de $1 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$. Estas muestras fueron fabricadas en el acelerador Pelletron en el IFUNAM a cargo de la Dra. Alicia Oliver. El resultado son muestras que contienen nanopartículas alargadas de Ag orientadas a 45° .

6.3. Arreglo experimental

Para realizar la escritura de patrones utilizando el láser, se utilizó el arreglo experimental descrito en la sección 2.3. A continuación se explica de manera detallada cómo se realizar dicha escritura de patrones sobre las NPs-Ag en tres pasos:

- 1) El plano de la capa delgada de NPs-Ag es ubicado midiendo la señal de GSA que de ahí se origina [Rocha-Mendoza et al., 2011]. La señal es maximizada, mientras se van adquiriendo las imágenes de la muestra, rotando la polarización del láser y ajustando el foco (dirección z) utilizando el sistema de enfoque del microscopio.
- 2) Los patrones en forma de guía de onda son escritos usando una energía por pulso de 1 nJ (equivalente a una potencia promedio de 70 mW). La escritura se puede realizar de dos maneras: escaneando el haz en una línea usando los espejos galvanométricos o bien, para escalas grandes (del orden de milímetros), trasladando manualmente la muestra sobre el punto focal del láser moviendo la platina xy del microscopio. Esta última fue la que se utilizó en nuestro caso, ya que la longitud de la muestra es de aproximadamente 4 mm . Cada línea fue escrita moviendo la platina del microscopio hacia adelante y hacia atrás (ida y vuelta) con una velocidad de alrededor de 4 mm/s .
- 3) Finalmente, los patrones escritos son evaluados mediante imágenes tomadas por un microscopio en contraste de fase como se muestran en los resultados.

6.4. Resultados de las muestras de nanopartículas alargadas

Para la escritura de rejillas, se utilizaron dos muestras de nanopartículas de plata con parámetros similares, descritas anteriormente, a continuación se muestran los resultados obtenidos para cada muestra.

6.4.1. Resultados de la muestra 1

Para la escritura de las rejillas en la muestra 1 se utilizaron los parámetros descritos en la tabla 6.1, resultando en 4 distintas rejillas. Los parámetros de grosor y espaciamiento fueron medidos de las imágenes de microscopio mostradas en la figura 6.4, tomadas con la ayuda de un microscopio marca Olympus BX41 con objetivos de contraste de fase y polarización cruzada.

De la figura 6.3 podemos observar que las rejillas fabricadas son muy tenues y para obtener un mejor resultado se tuvo que elevar la potencia al máximo posible y con un tiempo por punto de 3 ms . Las imágenes fueron tomadas con luz polarizada en la dirección p , donde la zona dañada se vuelve visible, esta transmisión en la zona de los

Parámetros para la muestra 1					
Rejilla	E_p (nJ)	Espaciado (μm)	Grosor (μm)	Tiempo (ms)	Repeticiones
1	0.80	3.6	2.89	1	1
2	0.81	2.70	3.24	1	2
3	0.85	3.6	3.71	0.5	5
4	1.05	3.00	2.88	3	5

Tabla 6.1: Parámetros utilizados para la escritura de rejillas de la muestra 1.

canales escritos significa que no hay absorción plasmónica y por lo tanto ha ocurrido una modificación estructural en el compuesto de NPs-Ag. Dado que la capa delgada de NPs-Ag esta embebida a una profundidad de $1 \mu m$ dentro de la matriz vítrea, entonces el daño no puede ser debido a un proceso de ablación ya que no hay manera de que las nanopartículas sean expulsadas hacia afuera del sustrato [Licea-Rodríguez et al., 2014]. De hecho, lo más probable es que la nanopartícula se desintegre y regrese a ser iones como en su inicio, como se ha demostrado cuando se usan pulsos de ns en el ultravioleta [Crespo-Sosa et al., 2007].

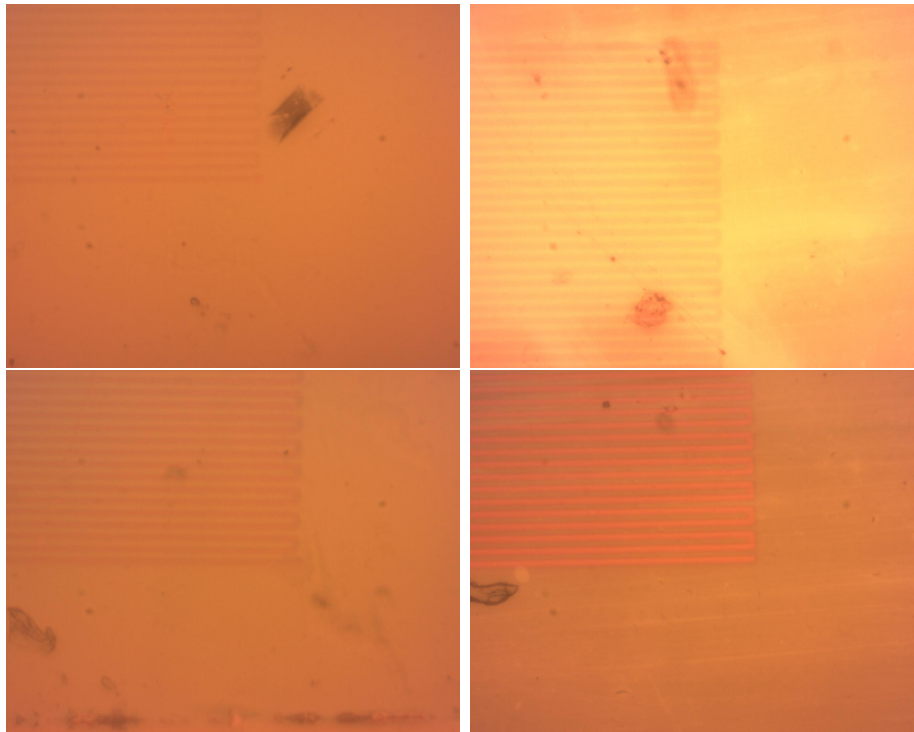


Figura 6.3: Imágenes de microscopio marca Olympus BX41, usando objetivos de contraste de fase, que muestran las rejillas realizadas con los parámetros de la tabla 6.1.

6.4.2. Resultados de la muestra 2

Para la muestra 2, se realizaron 6 distintas rejillas, tratando de optimizar el sistema hasta encontrar los parámetros ideales para la mejor escritura posible. A igual que en el caso anterior, se corroboraron los parámetros de grosor y espaciamiento con el microscopio Olympus. En la tabla 6.2 se muestran los valores para cada rejilla.

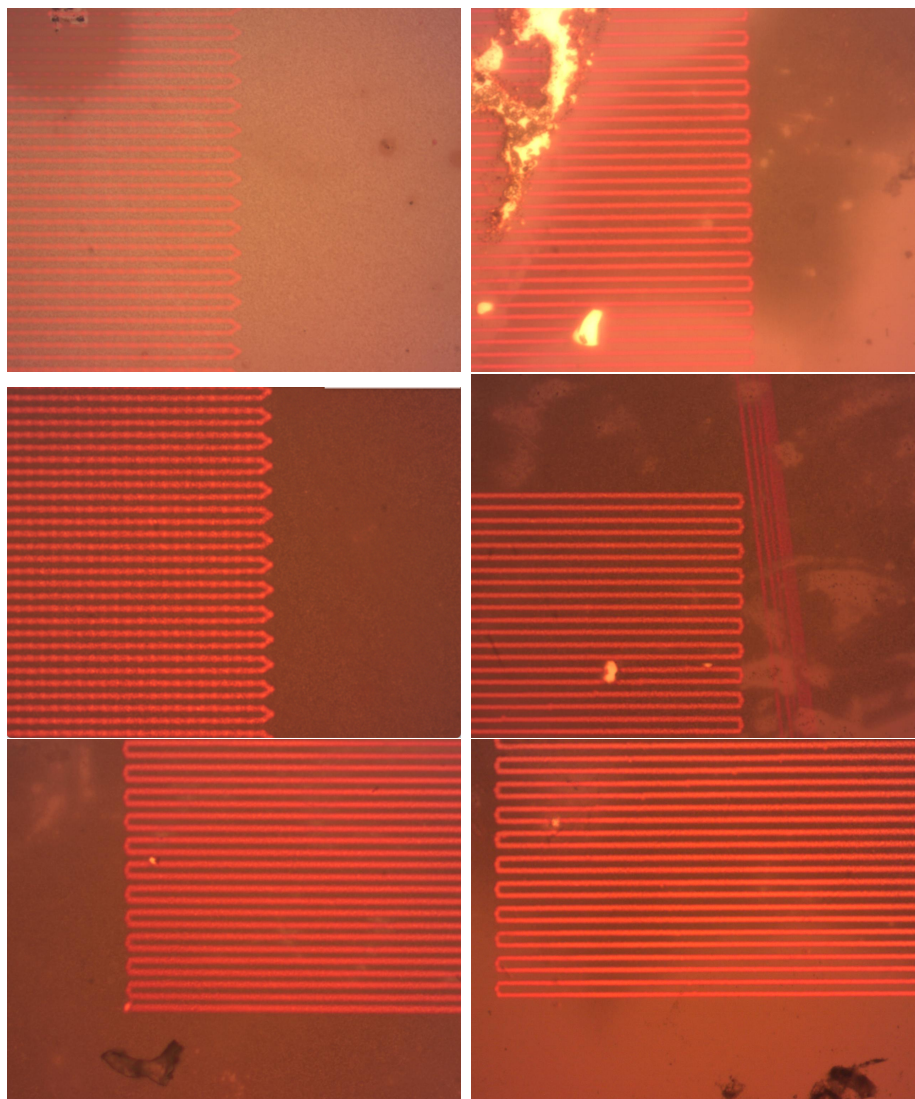


Figura 6.4: Imágenes de microscopio marca Olympus BX41, usando objetivos de contraste de fase, que muestran las rejillas realizadas con los parámetros de la tabla 6.2.

En la figura 6.4 tenemos las imágenes resultantes de la escritura de las rejillas descritas en la tabla 6.2. Podemos observar que estas rejillas lucen mucho mejor que la muestra 1 y la energía por pulso utilizada es menor que en la muestra anterior al igual que el tiempo por punto.

Parámetros para la muestra 2					
Rejilla	E_p (nJ)	Espaciado (μm)	Grosor (μm)	Tiempo (ms)	Repeticiones
1	0.80	3.6	3.6	0.1	1
2	0.82	3.78	2.52	0.5	2
3	0.84	3.7	3.4	0.1	5
4	0.89	3.96	2.89	0.5	5
5	0.97	2.52	3.6	0.5	5
6	0.98	3.78	2.35	0.5	5

Tabla 6.2: Parámetros utilizados para la escritura de rejillas.

6.4.3. Estudio de las propiedades de difracción

Se realizaron también experimentos con algunas de las mejores rejillas escritas, estos experimentos constan en introducir luz de un láser He-Ne a incidencia normal para observar el patrón de difracción producido por la rejilla. De esta manera podemos usar la teoría de difracción para inferir el esparcimiento del patrón de franjas y comparar el resultado con las medidas tomadas por microscopía.

La luz transmitida por todas las rendijas solo hará interferencia constructiva en direcciones bien definidas, las que llamaremos modos de difracción, como se muestra en la figura 6.5. La superposición de las ondas difractadas llegan en fase a la pantalla cuando la diferencia de camino óptico entre ellas es $d \sin \theta_{m'}$, resultando en interferencia constructiva. Generalizando para el máximo de interferencia de orden m -ésimo, se cumple la relación [Hecht and Zajac, 2000].

$$d \sin \theta_{m'} = m' \lambda. \quad (6.1)$$

donde $\theta_{m'}$ corresponde al ángulo de interferencia del m -ésimo máximo de interferencia, d es el espaciamiento de la rejilla (figura 6.5), m es un número entero que se denomina el orden de difracción y λ la longitud de onda del láser He-Ne.

A partir de esta información, se encontró la separación de las rejilla, como se muestra en la figura 6.5, iluminando las muestras con un haz de luz láser He-Ne que emite a una longitud de onda de 632 nm , el cual al incidir con la superficie de la rejilla, ésta presentará órdenes de difracción. Al medir la distancia desde la muestra hacia la pantalla de medición y la distancia de los órdenes de difracción desde el orden cero hacia el orden 1, podemos calcular el ángulo para el primer orden difractado y posteriormente calcular la separación d .

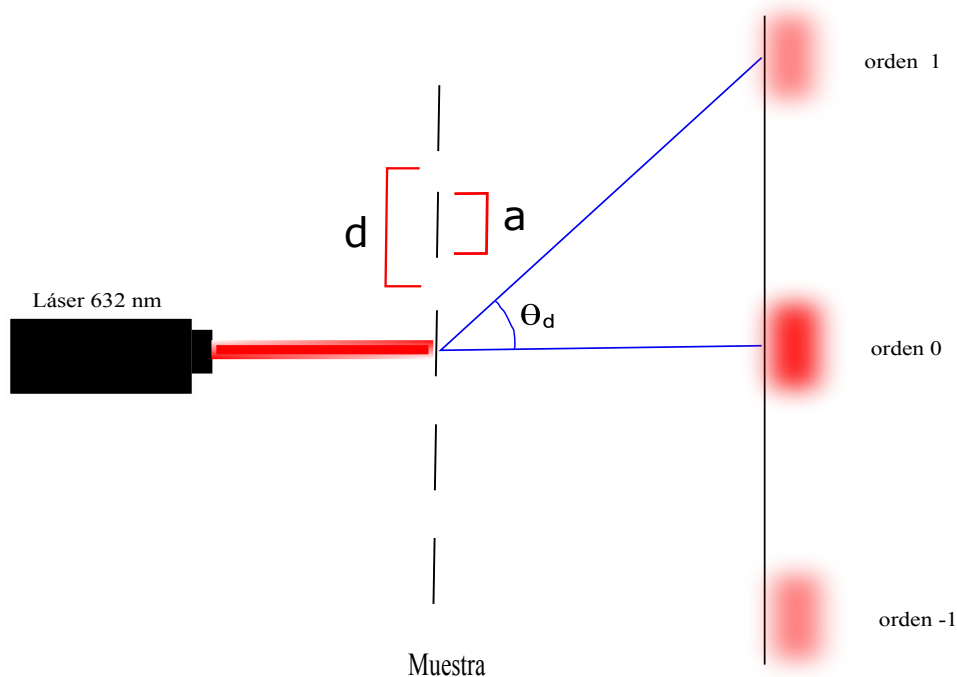


Figura 6.5: Esquema de arreglo experimental para medición de la distancia angular de los órdenes de difracción y poder estimar el periodo de la rejilla.

Los resultados de los cálculos para la muestra 1 y 2, se observan en las tablas 6.3 y 6.4 respectivamente, mostrando un par de rejillas para cada muestra, siendo los resultados similares a los medidos con el microscopio en las tablas 6.1 y 6.2 del espaciado de las rendijas. También se calculó el ángulo de difracción del primer orden, siendo similar en todas las rejillas medidas, aproximadamente de 6° . Por último, se midió la eficiencia E de las rejillas seleccionadas, esto se hace dividiendo la potencia de salida entre la de entrada ($E = P_s/P_e$). En este caso, podemos ver de las tablas que la eficiencia es muy similar para todos los casos.

Resultados muestra 1				
Rejilla	θ_1	Separación d (μm)	Espaciado (μm)	Eficiencia (%)
3	5.91°	6.84	3.42	26.2
4	6.02°	5.8	2.9	26.3

Tabla 6.3: Resultados obtenidos de las propiedades de difracción.

Dado que la separación y el ancho de las rejillas medidas con el microscopio son muy similares, podemos determinar que $a \simeq d/2$. De las tablas 6.3 y 6.4 podemos

Resultados muestra 2				
Rejilla	θ_1	Separación d (μm)	Espaciado (μm)	Eficiencia(%)
1	5.77°	6.32	3.16	26.1
3	5.89°	6.18	3.09	26.1

Tabla 6.4: Resultados obtenidos de las propiedades de difracción.

observar los valores tanto de la separación de centro a centro de las rendijas d , así como el espaciado entre rendija o su grosor a , las cuales son muy similares a lo medido por el microscopio en las tablas 6.1 y 6.2. En resumen, se pudieron realizar rejillas produciendo un devastamiento en las nanopartículas de Ag con aproximadamente $1 nJ$ de energía. Las rejillas cuentan con un grosor y un espaciado similar y con una eficiencia del 26 %, la cual es alta.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

7.1. Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudiaron diferentes aspectos de la respuesta óptica no-lineal tanto de segundo como tercer orden de materiales nanoestructurados, incluida la modificación permanente de estos, para la “escritura” directa de distintos dispositivos fotónicos. Los materiales bajo estudio fueron arreglos ordenados de nanoprismas de oro y de plata, vidrios de Te-Ge-Pb dopados con tierras raras y nanopartículas elongadas de Ag embebidas en sílice. El estudio de estas propiedades fue realizado utilizando técnicas dependiendo del aspecto de la respuesta que se deseaba estudiar. Se usaron las técnicas de: Generación de Segundo Armónico (GSA), barrido en z (z-scan), y fabricación de rejillas por daño óptico. A continuación se desglosan las conclusiones obtenidas para cada uno de los estudios realizados.

Por un lado, se estudió la respuesta no-lineal de segundo orden, a través de la Generación de Segundo Armónico (GSA) en arreglos de nanoprismas metálicos (Au). En este caso se quería explorar la relación entre la respuesta no-lineal de segundo orden, fuertemente dependiente de la simetría del material y la estructura nanoscópica del material. A pesar de que los constituyentes del material son centrosimétricos, la existencia de interfaces a nivel nanoscópico rompe la simetría del sistema y permite la observación de estos efectos. Experimentalmente encontramos una señal que mostraba una modulación importante cuando se variaba la polarización del haz fundamental. Esta variación tenía una periodicidad de 60° , la que podemos correlacionar con la geometría nanoscópica del material, que tiene una simetría hexagonal. Esto se explica considerando el efecto de nanoantena que se obtiene cuando la polarización apunta en cada uno de los ejes de simetría del material. Estudios teóricos demostraron que aunque a incidencia normal no se esperaba observar tal modulación, para incidencia oblicua sí se observa la modulación aún para ángulos pequeños. La razón de esta discrepancia se debe a que los cálculos se hicieron considerando una onda plana, mientras que el experimento fue con un haz enfocado, el cual tiene una distribución de ángulos de incidencia. Esto fue corroborado al hacer medidas para un ángulo de incidencia distinto de cero, los cuales

coinciden con los cálculos realizados. Una simulación del proceso para diferentes longitudes de onda, muestra que efectivamente la señal es reforzada por la resonancia del plasmón de superficie. Estos estudios nos permiten obtener información de la estructura nanoscópica del material a partir de medidas macroscópicas, lo que puede ser una técnica útil de diagnóstico de materiales nanoestructurados. En este caso se cumplió el objetivo propuesto y se publicó un artículo de este trabajo.

Se estudió también la respuesta óptica no-lineal de tercer orden de los mismo arreglos de nanoprismas pero con metal de Ag, resolviendo ahora las contribuciones por absorción y refracción no-lineal a la respuesta mediante la técnica de z-scan. Para estudiar la influencia de la LSPR en la respuesta no-lineal, se hicieron varias medidas a diferentes longitudes de onda dentro del rango de sintonía del láser de Ti:zafiro. Los estudios muestran, para el caso del z-scan abierto que da información sobre la absorción no-lineal, la presencia de los siguientes procesos: Una mezcla de absorción saturable y de absorción inducida a una longitud de onda corta $\lambda = 770 \text{ nm}$ (para arriba de resonancia); Absorción saturable para $\lambda = 800 \text{ nm}$ y $\lambda = 830 \text{ nm}$, ambas cerca de resonancia (y por debajo de ella). Para el caso del z-scan cerrado que da información sobre la refracción no-lineal, se muestra un cambio de signo n_2 , de negativo ($\lambda = 770 \text{ nm}$), a positivo ($\lambda = 800 \text{ nm}$), y que vuelve a cambiar a negativo en $\lambda = 830 \text{ nm}$, únicamente para irradiancias bajas, ya que en esta longitud de onda también existe un cambio de signo de n_2 que depende con la irradiancia. Se espera que cambie de signo al ir de un lado a otro de resonancia, lo cual observamos. La respuesta muestra una fuerte “saturación” con la intensidad, lo que también es de esperar para una interacción tan cerca de resonancia. El régimen para la longitud de onda más corta, resulta interesante ya que la absorción no-lineal se va prácticamente a cero, mientras que la refracción no-lineal permanece finita. Esto es importante porque la mayoría de las aplicaciones potenciales están basadas en la refracción no-lineal y para las cuales la absorción no-lineal constituye un efecto adverso como ya se explicó. Para evaluar el potencial de los materiales en las aplicaciones propuestas; se calculó el parámetro de desempeño W , que considera que el efecto de la absorción lineal debe ser débil comparado con el efecto de refracción no-lineal. Los números arrojados no están dentro de los valores adecuados, lo cual puede ser debido a la interacción en resonancia donde se espera una “saturación” muy fuerte de la respuesta no-lineal, como en el efecto que observamos. Por último, con esta muestra también se realizaron experimentos de z-scan agregando un cortador de haz (chopper) para poder separar las componentes térmica y electrónica de la respuesta no-lineal. En este caso, se cumplió el objetivo de estudiar las propiedades ópticas tanto lineales como no-lineales pero el material no cumple con lo necesario para las posibles aplicaciones.

Así mismo se estudió la respuesta no-lineal de tercer orden, de una matriz vítrea de Te-Ge-Pb cuando se encuentra dopada con tierras raras. Aunque la intención del dopaje era la de aprovechar el índice de refracción alto del material y de sus componentes de fotoluminiscencia, también resulta interesante ver qué efecto puede tener en la respuesta óptica no-lineal. Se realizaron experimentos de z-scan, resolviendo absorción

y refracción no-lineales, donde se observó que la muestra dopada presenta un índice de refracción no-lineal alto, al igual que su coeficiente de absorción a pesar de ser una muestra casi transparente. Observamos también una distorsión en las trazas de z-scan que puede ser debida a que la calidad de las caras de la muestra no era la mejor y que las caras no eran totalmente paralelas. Se evaluó también el potencial del material con los parámetros de desempeño, donde se pudo observar que resulta ser un buen candidato para las posibles aplicaciones de conmutación óptica. Para este caso, no se cumplieron los objetivos propuestos ya que la calidad de fabricación de las muestras no era la mejor y resultó complicado obtener buenos resultados.

Un aspecto importante es la posibilidad de producir dispositivos fotónicos basados en estos materiales. Para esto estudiamos la modificación permanente de materiales nanoestructurados haciendo daño con microscopía de barrido para producir rejillas de difracción. Hicimos algunas rejillas de difracción en muestras que contenían nanopartículas elongadas de Ag, aprovechando sus propiedades de absorción y de polarización. Se encontraron los mejores parámetros para realizar el daño en las muestras y poder formar estas rejillas. Posteriormente se procedió a estudiar sus propiedades de difracción en donde se midió el espaciado de las rendijas, su grosor, su ángulo de difracción y la eficiencia de la rejilla. Se pudo cumplir con el objetivo de realizar las rejillas de difracción en un material nanoestructurado, mas no se llevó a cabo el experimento para probar su desempeño en la aplicación de acoplar luz a guías de onda.

7.2. Aportaciones

Entre las principales aportaciones de éste trabajo se pueden mencionar:

1. Artículo publicado en 2019 en la revista Scientific Reports titulado “Polarization dependence of second harmonic generation from plasmonic nanoprism arrays”.

7.3. Trabajo a futuro

El desarrollo de esta tesis deja algunos aspectos por entender mejor a nivel básico y aplicado, y que permita la optimización del desempeño óptico de estos materiales. A continuación se realizan algunas propuestas:

- En arreglos de nanoprismas de Au, hacer simulaciones de variación de la señal de GSA respecto a la geometría de los nanoprismas cuando crece la cantidad de material depositado al ser fabricados.
- En arreglos de nanoprismas de Ag, entender mejor los mecanismos que generan la respuesta no-lineal mediante experimentos como el barrido en z en otras longitudes de onda y fuera de resonancia.

- En arreglos de nanoprismas de Ag, realizar experimentos con resolución temporal para conocer la duración de la respuesta no-lineal.
- Para los vidrios dopados de tierra raras, se necesita mejor la calidad de la caras y realizar nuevamente más experimentos de z-scan.
- Para el caso de las rejillas realizadas con microscopía de barrido, se necesita probar su desempeño en la aplicación de acoplar luz a guías de onda utilizando las rejillas.

Bibliografía

- [Agudo, 2005] Agudo, R. (2005). *Generación simultánea del segundo y tercer armónicos mediante cuasi-empatamiento de fases*. PhD thesis, CICESE.
- [Bloembergen and Ducuing, 1963] Bloembergen and Ducuing, J. (1963). Experimental verification of optical laws of nonlinear reflection. *Physics Letters*, 6:5–6.
- [Bloembergen et al., 1968] Bloembergen, N., Chang, R. K., Jha, S., and Lee, C. (1968). Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Physical Review*, 174(3):813.
- [Boardman, 1982] Boardman, A. D. (1982). *Electromagnetic surface modes*. John Wiley & Sons.
- [Bolger et al., 1993] Bolger, J., Kar, A., Wherrett, B., DeSalvo, R., Hutchings, D., and Hagan, D. (1993). Nondegenerate two-photon absorption spectra of znse, zns and zno. *Optics Communications*, 97(3–4):203–209.
- [Boyd, 2008] Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego.
- [Brito et al., 2007] Brito, T. B., Vermelho, M. V. D., Gouveia, E. A., de Araujo, M. T., Guedes, I., Loong, C.-K., and Boatner, L. A. (2007). Optical characterization of nd³⁺- and er³⁺-doped lead-indium-phosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, 102(4):043113.
- [Brzozowki and Sargent, 2007] Brzozowki, L. and Sargent, E. (2007). Springer handbook of electronic and photonic materials. *Springer*, pages 1075–1091.
- [Brzozowski and Sargent, 2007] Brzozowski and Sargent (2007). *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer.
- [Buist et al., 1998] Buist, Müller, Squier, and Brakenhoff (1998). Real time two-photon absorption microscopy using multi point excitation. *Journal of Microscopy*, 192(2):217–226.
- [Butcher and Cotter, 1991] Butcher, P. and Cotter, D. (1991). *The Elements of Non-linear Optics*. Cambridge University Press.

- [Camilo et al., 2015] Camilo, M., Silva, E., Kassab, L., Garcia, J., and de Araujo, C. (2015). White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped GeO_2 - PbO glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 644.
- [Can Uc et al., 2013] Can Uc, B. A., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., and Oliver, A. (2013). Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica. *Optical Materials Express*, 3(12):2012–2021.
- [Castro-Beltrán et al., 2011] Castro-Beltrán, R., Desirena, H., Ramos-Ortiz, G., De la Rosa, E., Lanty, G., Lauret, J. S., Romero-Servin, S., and Schülzgen, A. (2011). Third-order nonlinear optical response and photoluminescence characterization of tellurite glasses with different alkali metal oxides as network modifiers. *Journal of Applied Physics*, 110(8):083110.
- [Cesca et al., 2017] Cesca, T., García-Ramírez, E. V., Sánchez-Esquivel, H., Michieli, N., Kalinic, B., Gómez-Cervantes, J. M., Rangel-Rojo, R., Reyes-Esqueda, J. A., and Mattei, G. (2017). Dichroic nonlinear absorption response of silver nanoprisms arrays. *RSC Adv.*, 7:17741–17747.
- [Cesca et al., 2015] Cesca, T., Michieli, N., Kalinic, B., Sánchez-Espinoza, A., Rattin, M., Russo, V., Mattarello, V., Scian, C., Mazzoldi, P., and Mattei, G. (2015). Non-linear absorption tuning by composition control in bimetallic plasmonic nanoprisms arrays. *Nanoscale*, 7(27):12411–12418.
- [Ciracì, 2017] Ciracì, C. (2017). Current-dependent potential for nonlocal absorption in quantum hydrodynamic theory. *Physical Review B*, 95(24):245434.
- [Crespo-Sosa et al., 2007] Crespo-Sosa, A., Schaaf, P., Reyes-Esqueda, J. A., Seman-Harutinian, J. A., and Oliver, A. (2007). Excimer laser absorption by metallic nanoparticles embedded in silica. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(7):1890–1895.
- [Diaspro, 2001] Diaspro, A. (2001). *Building a Two-Photon Microscope Using a Laser Scanning Confocal Architecture*, pages 162–179. Springer New York, New York, NY.
- [Diaspro et al., 2005] Diaspro, A., Chirico, G., and Collini, M. (2005). Two-photon fluorescence excitation and related techniques in biological microscopy. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 38(2):97–166.
- [Diels and Rudolph, 1990] Diels, J. C. and Rudolph, W. (1990). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press.
- [Dong et al., 2007] Dong, G., Tao, H., Chu, S., Wang, S., Zhao, X., , Gong, Q., Xiao, X., and Lin, C. (2007). Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of GeS_2 - In_2S_3 chalcogenide glasses. *Optics Communications*, 270(2):373–378.

- [Eason and Miller, 1993] Eason, R. and Miller, A. (1993). *Nonlinear Optics in Signal Processing*. Number 1. Springer Netherlands.
- [Eguiluz and Quinn, 1976] Eguiluz, A. and Quinn, J. J. (1976). Hydrodynamic model for surface plasmons in metals and degenerate semiconductors. *Phys. Rev. B*, 14:1347–1361.
- [Falconieri, 1999] Falconieri, M. (1999). Thermo-optical effects in z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 1(6):662–667.
- [Flory et al., 2011] Flory, F., Escoubas, L., and Berginc, G. (2011). Optical properties of nanostructured materials: a review. *J. Nanophoton*, 5(1):052502.
- [Fuentes, 2013] Fuentes, C. G. (2013). *Construcción de un microscopio no lineal basado en la generación de segundo armónico para el estudio de la fibrogénesis in vitro del colágeno*. PhD thesis, CICESE.
- [Ganeev, 2013] Ganeev, R. (2013). *Nonlinear Optical Properties of Materials*. Springer Series in Optical Sciences. Springer Netherlands.
- [García-Arthur et al., 2003] García-Arthur, M., Rangel-Rojo, R., Jamasbi, N., and Mohebi, M. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, 49(3):258–263.
- [Gattass and Mazur, 2008] Gattass, R. R. and Mazur, E. (2008). Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, 2(4):219–225.
- [Genchi et al., 2020] Genchi, D., Rangel-Rojo, R., Bornacelli, J., Crespo-Sosa, A., Oliver, A., and Cesca, T. (2020). Spectral nonlinear optical response of ion-implanted Au and Ag nanoparticles in sapphire: A three-level model description. *Phys. Rev. Applied*, 14:044020.
- [Girkin, 2003] Girkin, J. M. (2003). Optical physics enables advances in multiphoton imaging. *Journal of Physics D Applied Physics*, 36(14):R250–R258.
- [Govorkov et al.,] Govorkov, S. V., Emelyanov, V. I., Koroteev, N. I., Petrov, G. I., Shumay, I. L., Yakovlev, V. V., and Khokhlov, R. V. Inhomogeneous deformation of silicon surface layers probed by second-harmonic generation in reflection. *Journal of the Optical Society of America B*, 6(6).
- [Haes et al., 2004] Haes, A. J., Zou, S., Schatz, G. C., and Van Duyne, R. P. (2004). Nanoscale Optical Biosensor: Short Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(22):6961–6968.

- [Hecht and Zajac, 2000] Hecht and Zajac, A. (2000). *Óptica*. Number 3ra. Pearson Addison Wesley.
- [Hooper et al., 2019] Hooper, D. C., Kuppe, C., Wang, D., Wang, W., Guan, J., Odom, T. W., and Valev, V. K. (2019). Second Harmonic Spectroscopy of Surface Lattice Resonances. *Nano Letters*, 19(1):165–172.
- [Ippen and Shank, 1975] Ippen, E. P. and Shank, C. V. (1975). Picosecond response of a high-repetition-rate cs₂ optical kerr gate. *Applied Physics Letters*, 26(3):92.
- [Johnson and Christy, 1972] Johnson, P. B. and Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379.
- [K. D. Singer, 1987] K. D. Singer, M. G. K. . J. E. S. (1987). *J. Opt Soc*. Number 6.
- [Kalpouzos et al., 1987] Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., and Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced kerr responses in liquid carbon disulfide. *The Journal Engineering Sciences*, 449(1936):2028–2030.
- [Kamada et al., 2003] Kamada, K., Matsunaga, K., Yoshino, A., and Ohta, K. (2003). Two-photon-absorption-induced accumulated thermal effect on femtosecond z-scan experiments studied with time-resolved thermal-lens spectrometry and its simulation. *Journal of the Optical Society of America B*, 20(3):529–537.
- [Kauranen and Zayats, 2012] Kauranen, M. and Zayats, A. V. (2012). Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11):737–748.
- [Khurshid et al., 2019] Khurshid, Z., Husain, S., Alotaibi, H., Rehman, R., Zafar, M. S., Farooq, I., and Khan, A. S. (2019). Chapter 18 - novel techniques of scaffold fabrication for bioactive glasses. In Kaur, G., editor, *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, pages 497–519. Woodhead Publishing.
- [Kim, 2008] Kim, S., J. J. K. Y. J. P. I. Y. K. Y. . K. S. W. (2008). High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature*, 453(7196):757–760.
- [Krasavin et al., 2016] Krasavin, A. V., Ginzburg, P., Wurtz, G. A., and Zayats, A. V. (2016). Nonlocality-driven supercontinuum white light generation in plasmonic nanostructures. *Nature Communications*, 7(1):11497.
- [Krasavin et al., 2018a] Krasavin, A. V., Ginzburg, P., and Zayats, A. V. (2018a). Free-electron optical nonlinearities in plasmonic nanostructures: A review of the hydrodynamic description. *Laser & Photonics Reviews*, 12(1):1700082.
- [Krasavin et al., 2018b] Krasavin, A. V., Ginzburg, P., and Zayats, A. V. (2018b). Free-electron optical nonlinearities in plasmonic nanostructures: A review of the hydrodynamic description. *Laser & Photonics Reviews*, 12(1):1700082.

- [Kurtz and Perry, 1968] Kurtz, S. K. and Perry, T. T. (1968). A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 39(8):3798–3813.
- [Licea-Rodriguez, 2014] Licea-Rodriguez, J. (2014). *Implementación de técnicas de microscopía no-lineal para el estudio de materiales biológicos y nanoestructurados*. PhD thesis, CICESE.
- [Licea-Rodríguez et al., 2014] Licea-Rodríguez, J., Rocha-Mendoza, I., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., and Oliver, A. (2014). Femtosecond laser writing over silver nanoparticles system embedded in silica using nonlinear microscopy. *Optical Materials*, 36(3):682 – 686.
- [Liu et al., 2017] Liu, X., Guo, Q., and Qiu, J. (2017). Emerging low-dimensional materials for nonlinear optics and ultrafast photonics. *Advanced Materials*, 29(14):1605886.
- [Maier, 2007] Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. United Kingdom: Springer.
- [Maiman, 1960] Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736):493–494.
- [Marino et al., 2018] Marino, G., Segovia, P., Krasavin, A. V., Ginzburg, P., Olivier, N., Wurtz, G. A., and Zayats, A. V. (2018). Second-Harmonic Generation from Hyperbolic Plasmonic Nanorod Metamaterial Slab. *Laser & Photonics Review*, 12(2):1700189.
- [Mathew et al., 2009] Mathew, M., Santos, S. I. C. O., Zalvidea, D., and Loza-Alvarez, P. (2009). Multimodal optical workstation for simultaneous linear, nonlinear microscopy and nanomanipulation: Upgrading a commercial confocal inverted microscope. *Review of Scientific Instruments*, 80(7):073701.
- [Matsui, 2005] Matsui, I. (2005). Nanoparticles for electronic device applications: A brief review. *Journal of Chemical Engineering of Japan - J CHEM ENG JPN*, 38:535–546.
- [Mayer et al., 1949] Mayer, M. G., Laboratory, L. A. S., and Commission., U. S. A. E. (1949). A simple method for the calculation of the equation of state.
- [Meredith and Buchalter, 1983] Meredith, G. R. and Buchalter, B. (1983). Solvent dependence of apparent third-order hyperpolarizability in paranitroaniline. *The Journal of Chemical Physics*, 78(4):1938–1945.
- [Meredith et al., 1983] Meredith, G. R., Buchalter, B., and Hanzlik, C. (1983). Third-order susceptibility determination by third harmonic generation. ii. *The Journal of Chemical Physics*, 78(3):1543–1551.

- [Michieli et al., 2017a] Michieli, N., Pilot, R., Russo, V., Scian, C., Todescato, F., Signorini, R., Agnoli, S., Cesca, T., Bozio, R., and Mattei, G. (2017a). Oxidation effects on the sers response of silver nanoprism arrays. *RSC Adv.*, 7:369–378.
- [Michieli et al., 2017b] Michieli, N., Pilot, R., Russo, V., Scian, C., Todescato, F., Signorini, R., Agnoli, S., Cesca, T., Bozio, R., and Mattei, G. (2017b). Oxidation effects on the sers response of silver nanoprism arrays. *RSC Adv.*, 7:369–378.
- [Mishina et al., 2003] Mishina, E. D., Sherstyuk, N. E., Barskiy, D. R., Sigov, A. S., Golovko, Y. I., Mukhorotov, V. M., De Santo, M., and Rasing, T. (2003). Domain orientation in ultrathin (ba,sr)tio₃ films measured by optical second harmonic generation. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6216–6222.
- [Monguzzi and Meinardi, 2014] Monguzzi, A. and Meinardi, F. (2014). Second-order photochemical upconversion in organic systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(8):1439–1442. PMID: 24494929.
- [Neira et al., 2015] Neira, A. D., Olivier, N., Nasir, M. E., Dickson, W., Wurtz, G. A., and Zayats, A. V. (2015). Eliminating material constraints for nonlinearity with plasmonic metamaterials. *Nature Communications*, 6(1):7757.
- [Oliver et al., 2002] Oliver, A., Cheang-Wong, J., Roiz, J., Rodríguez-Fernández, L., Hernández, J., Crespo-Sosa, A., and Muñoz, E. (2002). Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 191(1–4):333–336.
- [Oliver et al., 2006] Oliver, A., Reyes-Esqueda, J. A., Cheang-Wong, J. C., Román-Velázquez, C. E., Crespo-Sosa, A., Rodríguez-Fernández, L., Seman, J. A., and Noguez, C. (2006). Controlled anisotropic deformation of ag nanoparticles by si ion irradiation. *Phys. Rev. B*, 74:245425.
- [Olsson and Blumenthal, 2001] Olsson, B. and Blumenthal, D. (2001). Wdm to otdm multiplexing using an ultrafast alloptical wavelength converter. *IEEE Photonics Technology Letters*, 13(9):1005–1007.
- [Pan et al., 1996] Pan, Z., Morgan, S. H., Dyer, K., Ueda, A., and Liu, H. (1996). Host-dependent optical transitions of er³⁺ ions in lead-germanate and lead-tellurium-germanate glasses. *Journal of Applied Physics*, 79(12):8906–8913.
- [Pashcotta, 2008] Pashcotta, R. (2008). *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley VCH.
- [Pisarska et al., 2014] Pisarska, J., Sołtys, M., Żur, L., Pisarski, W. A., and Jayasankar, C. K. (2014). Excitation and luminescence of rare earth-doped lead phosphate glasses. *Applied Physics B*, 116(4):837–845.

- [Poornesh et al., 2009] Poornesh, P., Umesh, G., Hegde, P. K., Manjunatha, M. G., and Manjunatha, K. B. (2009). Studies on third-order nonlinear optical properties and reverse saturable absorption in polythiophene/poly (methylmethacrylate) composites. *Applied Physics B*, 97(1):117–124.
- [Rangel Rojo, 1990] Rangel Rojo, R. (1990). Notas del curso ondas electromagnéticas. *CICESE*.
- [Rangel Rojo, 1994] Rangel Rojo, R. (1994). *Picosecond Third-Order Nonlinearities in Organic Materials and Chalcogenide Glasses*. PhD thesis, Heriot-Watt University.
- [Rangel Rojo et al., 2000] Rangel Rojo, R., Matsuda, H., Kasai, H., and Nakanishi, H. (2000). Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *Journal of the Optical Society of America B*, 17(8):1376–1382.
- [Rangel-Rojo et al., 2009] Rangel-Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H., Kar, A., Rodríguez-Fernández, L., Cheang-Wong, J., Crespo-Sosa, A., López-Suárez, A., Oliver, A., Rodríguez-Iglesias, V., and Silva-Pereyra, H. (2009). Anisotropy in the nonlinear absorption of elongated silver nanoparticles in silica, probed by femtosecond pulses. *Optics Communications*, 282(9):1909–1912.
- [Rangel Rojo et al., 2009] Rangel Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H. T., Kar, A. K., Rodríguez Fernández, L., Cheang-Wong, C., J., Crespo Sosa, A., López Suárez, A., Oliver, A., Rodríguez Iglesias, V., and Silva Pereyra, H. G. (2009). Anisotropy in the nonlinear absorption of elongated silver nanoparticles in silica, probed by femtosecond pulses. *Optics Communications*, 282(9):1909–1912.
- [Raygoza, 2016] Raygoza, K. (2016). *Estudio de la respuesta óptica no-lineal de sistemas ordenados y desordenados de nano-compositos*. PhD thesis, CICESE.
- [Raygoza et al., 2019] Raygoza, K., Rocha-Mendoza, I., Segovia, P., Krasavin, A., Marino, G., Cesca, T., Michieli, N., Mattei, G., Zayats, A., and Rangel-Rojo, R. (2019). Polarization dependence of second harmonic generation from plasmonic nanoprism arrays. *Scientific Reports*, 9.
- [Reyna and de Araújo, 2017] Reyna, A. S. and de Araújo, C. B. (2017). High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites—a review. *Adv. Opt. Photon.*, 9(4):720–774.
- [Ridsdale et al., 2004] Ridsdale, A., Micu, I., and Stys, P. K. (2004). Conversion of the nikon c1 confocal laser-scanning head for multiphoton excitation on an upright microscope. *Appl. Opt.*, 43(8):1669–1675.
- [Ritchie and Wilems, 1969] Ritchie, R. H. and Wilems, R. E. (1969). Photon-plasmon interaction in a nonuniform electron gas. i. *Phys. Rev.*, 178:372–381.

- [Rocha-Mendoza et al., 2011] Rocha-Mendoza, I., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., and Oliver, A. (2011). Second-order nonlinear response of composites containing aligned elongated silver nanoparticles. *Opt. Express*, 19(22):21575–21587.
- [Rudnick and Stern, 1971] Rudnick, J. and Stern, E. (1971). Second-harmonic radiation from metal surfaces. *Physical review B*, 4(12):4274.
- [Russier, 2007] Russier, I., B. E. B. G. J. C. . B. F. (2007). Multipolar contribution of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles. *Physical Chemistry*, 111:9044–9048.
- [Russo et al., 2017] Russo, V., Michieli, N., Cesca, T., Scian, C., Silvestri, D., Morpurgo, M., and Mattei, G. (2017). Gold–silver alloy semi-nanoshell arrays for label-free plasmonic biosensors. *Nanoscale*, 9:10117–10125.
- [Rybczynski et al., 2003] Rybczynski, J., Ebels, U., and Giersig, M. (2003). Large-scale, 2d arrays of magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1–3):1–6.
- [Saha et al., 2012] Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X., and Rotello, V. M. (2012). Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chemical Reviews*, 112(5):2739–2779.
- [Sánchez-Esquivel et al., 2017] Sánchez-Esquivel, H., Raygoza-Sánchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Gemo, E., Michieli, N., Kalinic, B., Reyes-Esqueda, J. A., Cesca, T., and Mattei, G. (2017). Spectral dependence of nonlinear absorption in ordered silver metallic nanoprism arrays. *Scientific Reports*, 7(1):5307.
- [Santos et al., 2010] Santos, C. C., Guedes, I., Siqueira, J. P., Misoguti, L., Zilio, S. C., and Boatner, L. A. (2010). Third-order nonlinearity of Er³⁺-doped lead phosphate glass. *Applied Physics B*, 99(3):559–563.
- [Scalora et al., 2010] Scalora, M., Vincenti, M. A., de Ceglia, D., Roppo, V., Centini, M., Akozbek, N., and Bloemer, M. (2010). Second-and third-harmonic generation in metal-based structures. *Physical Review A*, 82(4):043828.
- [Segovia et al., 2015] Segovia, P., Marino, G., Krasavin, A. V., Olivier, N., Wurtz, G. A., Belov, P. A., Ginzburg, P., and Zayats, A. V. (2015). Hyperbolic metamaterial antenna for second-harmonic generation tomography. *Opt. Express*, 23(24):30730–30738.
- [Sheik-Bahae et al., 1990] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., and Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):760–769.

- [Shipway et al., 2000] Shipway, A. N., Katz, E., and Willner, I. (2000). Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *ChemPhysChem*, 1(1):18–52.
- [Silfvast, 1999] Silfvast, W. (1999). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, Cambridge UK.
- [Simon and Weder, 2012] Simon, Y. C. and Weder, C. (2012). Low-power photon upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers. *J. Mater. Chem.*, 22:20817–20830.
- [Sipe et al., 1980] Sipe, J., So, V., Fukui, M., and Stegeman, G. (1980). Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces. *Physical Review B*, 21(10):4389.
- [Stegeman, 1993] Stegeman, G. I. (1993). *Material figures of merit and implications to all-optical waveguide switching*, volume 1852. SPIE.
- [Sugita et al., 2017] Sugita, A., Yogo, H., Ono, A., and Kawata, Y. (2017). Polarization dependent second harmonic generations of equilateral triangular Au nanorods at localized surface plasmon resonances. In Tsai, D. P. and Tanaka, T., editors, *Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XV*, volume 10346, pages 143 – 147. International Society for Optics and Photonics, SPIE.
- [Sundararaman et al., 2014] Sundararaman, R., Narang, P., Jermyn, A. S., Goddard III, W. A., and Atwater, H. A. (2014). Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay. *Nature communications*, 5(1):1–8.
- [Sánchez-Esquivel et al., 2018a] Sánchez-Esquivel, H., Raygoza-Sanchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Kalinic, B., Michieli, N., Cesca, T., and Mattei, G. (2018a). Ultra-fast dynamics in the nonlinear optical response of silver nanoprism ordered arrays. *Nanoscale*, 10:5182–5190.
- [Sánchez-Esquivel et al., 2018b] Sánchez-Esquivel, H., Raygoza-Sanchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Kalinic, B., Michieli, N., Cesca, T., and Mattei, G. (2018b). Ultra-fast dynamics in the nonlinear optical response of silver nanoprism ordered arrays. *Nanoscale*, 10:5182–5190.
- [Taillaert et al., 2006] Taillaert, D., Laere, F. V., Ayre, M., Bogaerts, W., Thourhout, D. V., Bienstman, P., and Baets, R. (2006). Grating couplers for coupling between optical fibers and nanophotonic waveguides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(8A):6071–6077.
- [Tamayo Rivera, 2009] Tamayo Rivera, L. (2009). *Estudio de la dinámica de la respuesta no lineal en materiales orgánicos y materiales nanoestructurados. Tesis de doctorado en ciencias*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.

- [Tan et al., 1999] Tan, Y., Llano, I., Hopt, A., Würriehausen, F., and Neher, E. (1999). Fast scanning and efficient photodetection in a simple two-photon microscope. *Journal of Neuroscience Methods*, 92(1):123–135.
- [Teperik et al., 2013] Teperik, T. V., Nordlander, P., Aizpurua, J., and Borisov, A. G. (2013). Quantum effects and nonlocality in strongly coupled plasmonic nanowire dimers. *Optics express*, 21(22):27306–27325.
- [Thomson et al., 2006] Thomson, R. R., Campbell, S., Blewett, I. J., Kar, A. K., and Reid, D. T. (2006). Optical waveguide fabrication in z-cut lithium niobate (linbo3) using femtosecond pulses in the low repetition rate regime. *Applied Physics Letters*, 88(11):111109.
- [Torres-Torres et al., 2008] Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Crespo-Sosa, A., Alonso, J. C., and Oliver, A. (2008). Thermo-optic effect and optical third order nonlinearity in nc-si embedded in a silicon-nitride film. *Optics Express*, 16(22):18390–18396.
- [Townsend et al., 1994] Townsend, P., Chandler, P., and Zhang, L. (1994). *Optical Effects on Ion Implantation*. Cambridge University Press.
- [van Hasselt et al., 1990] van Hasselt, C. W., Verheijen, M. A., and Rasing, T. (1990). Vicinal si(111) surfaces studied by optical second-harmonic generation: Step-induced anisotropy and surface-bulk discrimination. *Phys. Rev. B*, 42:9263–9266.
- [Van Stryland et al., 1985] Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M., Soileau, M., Smirl, A. L., Guha, S., and Boggess, T. F. (1985). Two photon absorption, nonlinear refraction and optical limiting in semiconductors. *Optical Engineering*, 24(4).
- [Wang et al., 2017] Wang, K., Chen, L., Zhang, H., Hsiao, H.-H., Tsai, D. P., and Chen, J. (2017). Plasmon-enhanced optical nonlinearity for femtosecond all-optical switching. *Applied Physics Letters*, 111(18):181102.
- [Weaire et al., 1979] Weaire, D., Wherrett, B. S., Miller, D. A. B., and Smith, S. D. (1979). Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Optics Letters*, 4(10):331–333.
- [Wells et al., 2018] Wells, B., Bykov, A. Y., Marino, G., Nasir, M. E., Zayats, A. V., and Podolskiy, V. A. (2018). Structural second-order nonlinearity in plasmonic metamaterials. *Optica*, 5(12):1502–1507.
- [Wherrett et al., 1983] Wherrett, B., Smirl, A., and Bogges, T. (1983). Theory of degenerate four-wave-mixing in picosecond excitation-probe experiments. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19(4):680–690.

- [Wurtz et al., 2011] Wurtz, G. A., Pollard, R., Hendren, W., Wiederrecht, G. P., Gosztola, D. J., Podolskiy, V. A., and Zayats, A. V. (2011). Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality. *Nature Nanotechnology*, 6(2):107–111.
- [Yasaka and Kaewkhao, 2015] Yasaka, P. and Kaewkhao, J. (2015). Luminescence from lanthanides-doped glasses and applications: A review. pages 4–15.
- [Yu et al., 2008] Yu, B., Bykov, A., Qiu, T., Ho, P. P., Alfano, R. R., and Borrelli, N. (2008). Femtosecond optical kerr shutter using lead–bismuth–gallium oxide glass. *Optics Communications*, 215(4–6):407–411.
- [Zhang and Wang, 2017] Zhang, Y.-x. and Wang, Y.-h. (2017). Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: a review. *RSC Adv.*, 7:45129–45144.