

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Óptica con orientación en Optoelectrónica**

**Óptica no lineal y dispositivos fotónicos basados en
nanopartículas metálicas embebidas en diferentes medios**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:
Héctor Sánchez Esquivel

Ensenada, Baja California, México

2017

Tesis defendida por

Héctor Sánchez Esquivel

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortes

Dr. Anatoly Khomenko

Dra. Ma. Teresa Arias Flores



Dr. Pedro Negrete Regagnon

Coordinador del Programa de Posgrado en Óptica con orientación en Optoelectrónica

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Héctor Sánchez Esquivel © 2017

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor

Resumen de la tesis que presenta Héctor Sánchez Esquivel como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Óptica no lineal y dispositivos fotónicos basados en nanopartículas metálicas embebidas en diferentes medios

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de Tesis

En este trabajo de tesis, se presenta el estudio de la no linealidad de tercer orden de materiales nanoestructurados. Los materiales estudiados son nanocubos cóncavos de oro en agua destilada, nanopartículas esféricas de plata embebidas en una matriz de sílice y un arreglo ordenado de nanoprismas de plata depositados en sílice. Para el caso de las nanopartículas de oro, se utiliza la técnica de barrido en z con un láser de femtosegundos para resolver las contribuciones de absorción y refracción no lineal. Las muestras consisten en nanocubos de 30, 45 y 70 nm de lado. Los resultados muestran una contribución de absorción no lineal débil y un índice de refracción no lineal negativo y se determinaron las contribuciones electrónica y térmica a la respuesta obtenida. Para los arreglos de nanoprismas de plata, la respuesta no lineal fue estudiada utilizando de nueva también la técnica de barrido en z con pulsos de femtosegundos y picosegundos. La nanoestructura es un arreglo hexagonal de nanoprismas depositados sobre un sustrato dieléctrico. Se estudió la dependencia de la no linealidad con la longitud de onda, irradiancia y contribución térmica. 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, solamente se observa refracción no lineal positiva. La dinámica ultra-rápida de los nanoarreglos es estudiada mediante el uso de las técnicas resueltas en el tiempo de excitación y prueba y compuerta Kerr óptica. La respuesta temporal se encuentra en el orden de los picosegundos y consiste en dos procesos de signos opuestos y con tiempos de respuesta diferentes. Las aplicaciones de los materiales plasmónicos son estudiados mediante la fabricación de guías de onda ópticas. Los métodos de acoplamiento por prisma y luz esparcida son usados para estudiar la propagación lineal de las guías de onda, y los perfiles de los modos de propagación son calculados. Los efectos no lineales en las guías de onda son estudiados al acoplar un haz láser con pulsos de femtosegundos a la guía utilizando un sistema fibra-a-guía. Los efectos observados son absorción no lineal y automodulación de fase.

Palabras Clave: Óptica No lineal, Plasmónica, Guías de Onda, Nanomateriales, Fenómenos ultrarrápidos

Abstract of the thesis presented by Héctor Sánchez Esquivel as a partial requirement to obtain the degree of Doctor of Science in Optics.

Nonlinear optics and photonic devices based on metallic nanoparticles embedded in different media.

Abstract approved by:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Thesis Director

In this thesis, a study of the third order optical nonlinearities of nanostructured materials is presented. The materials studied are gold concave nanocubes in distilled water, spherical silver nanoparticles embedded in a silica matrix, and silver nanoprisms deposited on silica. For the case of the gold nanoparticles, the z-scan technique with a femtosecond laser source is employed to resolve the nonlinear absorption and refraction contributions to the response. The samples consist of 30, 45 and 70 nm side length gold nanocubes. The results show a weak nonlinear absorption contribution, and a negative nonlinear refractive index and the electronic and thermal contributions to the response were determined. For the silver nanoprism arrays, the nonlinear response was studied using also the z-scan technique with femtosecond and picosecond pulses. The nanostructure is a hexagonal array of nanoprisms on embedded in a silica substrate. The dependence of the nonlinearity with wavelength, irradiance and thermal variables are studied. For the nonlinear absorption, a combination of saturable absorption and induced absorption is found at different wavelengths and intensities. On the other hand, only positive nonlinear refraction is observed. The ultrafast dynamics of the nanoarrays are studied using the time resolved techniques excite-probe and optical Kerr gate. The temporal response is found to be in the order of picoseconds and consists of two processes of opposite sign and different response times. Applications of plasmonic materials are studied by fabricating optical waveguides. These waveguides are manufactured using an ion multi-implantation processes. Scattered light imaging and coupling prism methods are used to study the linear propagation properties of the waveguides, and the propagation modes profiles is calculated. The nonlinear effects on the waveguides was studied by coupling a femtosecond laser beam to the waveguides using a fiber-to-guide system. The effects observed are nonlinear absorption and self-phase modulation.

Keywords: **Nonlinear Optics, Plasmonics, Waveguides, Nanomaterials, Ultrafast phenomena**

Dedicatoria

A Teresa y Héctor, mis padres.

A Daniela, mi novia.

Agradecimientos

Este logro lo agradezco a mis padres, quienes primero me impulsaron y luego me apoyaron de manera incondicional a superarme. Sin ellos no sería nada. De mi padre agradezco especialmente inculcarme el amor a la ciencia, la buena música y el valor de la ética profesional. De mi madre, la disciplina del trabajo y la paciencia. A Daniela, mi novia, agradezco su amor, comprensión y paciencia a lo largo de este camino tan especial. Su confianza y apoyo ha sido un motor fundamental sin el cual la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

Agradezco de manera muy especial a mi asesor, el Dr. Raúl Rangel por su mentoría y apoyo durante 6 años de carrera. En especial agradezco el haber aprendido el significado del compromiso con la calidad, así como las satisfacciones del orgullo profesional. También agradezco las interminables anécdotas y la excelente amistad.

A los sabios miembros de mi comité de tesis, los Dres. María Teresa Flores, Víctor Ruiz y Anatoly Khomenko. Su interés, apoyo, comentarios y sugerencias en la realización de este trabajo han sido vitales para su buen término.

De manera inesperada, mi camino me llevó a trabajar la Dra. Tiziana Cesca quien en conjunto con el Dr. Giovanni Mattei agradezco la más cálida recepción, así como la invaluable colaboración durante y posterior a mi estancia académica en el grupo de Física de la Nanoestructura y Plasmónica en Padova, Italia. De manera similar agradezco a mis compañeros en el extranjero Carlo, Boris, Niccolò y las Valentinas, quienes me orientaron en las stradas italianas.

A los Dres. Santiago Camacho, Karina Garay, Israel Rocha y Carlos Torres, quienes siempre mostraron nada menos que bondad, amabilidad y apoyo hacia mí. A los Dres. Bonifacio Can, Jacob Licea, Paulina Segovia y Konstantinos Falaggis quienes más que compañeros, considero como mis amigos.

Un camino de vida me ha llevado a compartir una experiencia inigualable con el Dr. Luis Felipe Devia. Gracias por su amistad, confianza, optimismo y emprendimiento.

Al amable personal administrativo compuesto por Carmen Ochoa, Cruz Luzanilla y Marla Monjaráz quienes son el corazón latiente del departamento. Siempre me trataron de lo mejor. En especial agradezco la comida y los dulces oportunos.

A nuevos, viejos y más viejos amigos con los que he experimentado crecimiento laboral y personal. Todos excelentes personas, sus nombres son Alma, Munky, Gibraham, Chezpi, Lili, Éder, Mávita, Ricardo, Míriam, Aldo, Yahaira, Nayeli, Esaú, Cindy, René, Yasmín, Cecilia, Heriberto, Melissa, Pepe, Chema, Sandra, Diego, Daniel, Manuel, Jorge, Cynthia, Rodrigo, Roilhi, Anna y Ana. Al Dr. Marcos Plata por su apoyo técnico.

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado, así como por la beca mixta otorgada para la estancia realizada en la Università degli Studi di Padova, Italia.

Ensenada, Baja California, México. Junio 2017.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	III
Resumen en inglés	IV
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
Lista de figuras	X
Lista de tablas	XVIII
1. Introducción	1
1.1. Fenómenos ópticos no lineales de tercer orden	2
1.2. Materiales nanoestructurados para óptica no lineal	6
1.2.1. Efectos plasmónicos en nanopartículas	7
1.3. Aplicaciones en telecomunicaciones y procesamiento de datos	9
1.4. Objetivos de la tesis	12
1.4.1. Objetivos particulares	12
1.5. Estructura de la tesis	12
2. Técnicas Experimentales	14
2.1. Técnicas de estudio de la respuesta no lineal de materiales	15
2.1.1. Técnica de barrido en z	16
2.1.1.1. Cálculo de la traza de barrido en z cerrado	21
2.1.1.2. Barrido en z en presencia de absorción no lineal	28
2.1.2. Técnicas resueltas en el tiempo	33
2.1.2.1. Excitación y Prueba	33
2.1.2.2. Compuerta Kerr óptica	37
2.2. Caracterización de un láser de pulsos ultracortos	41
2.2.1. Caracterización temporal y de frecuencia	42
2.2.2. Perfil de intensidad y divergencia del haz	47
2.3. Caracterización de guías de onda	50
2.3.1. Determinación del índice de refracción efectivo	50
2.3.2. Sistema fibra-a-guía	51
3. Respuesta no lineal de nanopartículas cúbicas cóncavas	54
3.1. Síntesis y propiedades ópticas lineales	55
3.2. Barrido en z y respuesta óptica no lineal	57
3.3. Contribución electrónica y térmica a la respuesta no lineal	60
4. Respuesta no lineal de arreglos ordenados de nanoprismas	63
4.1. Síntesis y propiedades ópticas lineales	64
4.2. Caracterización lineal y estructural	64
4.3. Simulaciones FEM	65
4.4. Barrido en z en el régimen de picosegundos	68

Tabla de contenido (continuación)

4.4.1.	Dependencia de la absorción no lineal con la intensidad	69
4.5.	Modelo de tres niveles	70
4.5.1.	Dependencia de la respuesta no lineal con la longitud de onda	77
4.6.	Barrido en z y dinámica de la no linealidad en el régimen de femtosegundos	81
4.6.1.	Fabricación, caracterización y estudio de propiedades lineales	82
4.6.2.	Dependencia con intensidad de la no linealidad	83
4.6.3.	Estudio de la contribución térmica y electrónica a la respuesta no lineal	86
4.6.4.	Dinámica de la respuesta no lineal	88
4.6.5.	Resultados de la técnica de excitación y prueba	88
4.6.6.	Resultados de la técnica de compuerta Kerr óptica	89
5.	Guías de onda basadas en nanopartículas	92
5.1.	Multi-implantación iónica para generación de guías de ondas	93
5.2.	Preparación de las guías de onda	95
5.3.	Estudio de las propiedades lineales de guías de onda	98
5.4.	Cálculo del perfil de índice de refracción y modos de propagación en la guía.	100
5.4.1.	Distribución de iones implantados	101
5.4.2.	Medición de los índices efectivos	102
5.4.3.	Cálculo del perfil de índice de refracción y el modo de propagación	104
5.4.4.	Acoplamiento y efectos lineales y no lineales en la guía	106
6.	Conclusiones	112
6.1.	Conclusión general	115
6.2.	Trabajo a futuro	115
	Literatura citada	117
A.	Publicaciones	123

Lista de figuras

Figura	Página
1. Generación de tercer armónico. En a) se muestra un bosquejo de la configuración para la generación del tercer armónico, mientras que en b) se presenta un diagrama de niveles de energía en el que tres fotones de frecuencia ω son destruidos para generar uno de frecuencia 3ω	3
2. Mezclado de cuatro ondas. En este proceso no lineal, dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 son destruidos para generar dos fotones de frecuencias ω_i y ω_g . Las condiciones de empatamiento de fases y conservación de energía son importantes en este proceso.	4
3. Absorción de dos fotones. Dos fotones son absorbidos por el material, llevándolo a un estado excitado. Para lograr este proceso, los dos fotones tienen que estar en el mismo momento y el mismo lugar.	5
4. Ejemplos de nanomateriales. En a) se muestra una nanolámina en la cual solamente una de las dimensiones está en el rango de nanómetros, b) presenta nanopartículas elongadas con posición y orientación aleatorias y en c) se observa un arreglo ordenado de nanopartículas. La disposición de las nanopartículas tendrá efectos directos sobre su respuesta no lineal de tercer orden.	6
5. Ejemplos de excitaciones plasmónicas. En la figura a) se muestra la oscilación colectiva electrónica en una superficie con dimensiones mayores a la de la longitud de onda la cual corresponde a un plasmón polaritón de superficie (SPP), mientras que en la figura b) se puede observar que estas oscilaciones se encuentran confinadas a la superficie de la nanopartícula y corresponden a un plasmón de superficie localizado (LSP).	8
6. Esquema experimental de la técnica de <i>barrido en z</i> abierto, la razón entre el detector 2 y el 1 es una función de la posición de la muestra en z	17
7. Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de absorción no lineal: (a) absorción inducida, (b) absorción saturable.	18
8. Esquema experimental de la técnica de <i>barrido en z</i> cerrado, la transmitancia es además función de la transmitancia de la abertura.	19
9. Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de refracción no lineal: (a) n_2 positiva y (b) n_2 negativa.	20
10. Transmitancia de barrido en z calculada para no linealidad cúbica con ambas polaridades y una apertura pequeña.	26
11. ΔT_{pv} calculada como función de la distorsión de fase en el foco ($\Delta\Phi_0$). La sensibilidad decrece para aberturas más grandes ($S > 0$).	28

12.	Transmitancias de barrido en z abierto, calculadas para diferentes valores de β , la traza (b) representa una β mayor que la de (c), y (a) una β mayor a (b) y (c).	31
13.	Transmitancia de barrido en z cerrado en presencia de absorción de dos fotones: (a) es la traza obtenida mediante un barrido en z cerrado, (b) es la traza que presenta la contribución puramente absorptiva y (c) corresponde a la traza obtenida de dividir (a) entre (b) y que corresponde a solamente la respuesta refractiva.	32
14.	Arreglo experimental de la técnica de Excitación y Prueba. Tanto el pulso de excitación como el de prueba son generados después de hacer incidir el haz fuente por un BS. El pulso de excitación se enfoque sobre la muestra a un ángulo con el de prueba, el cual es retrasado al cambiar su camino óptico con una etapa de traslación motorizada. La señal es el cambio en transmitancia dependiente con la fase sensado por el haz de prueba.	34
15.	Trazas típicas de la técnica de excitación y prueba. La traza muestra el cambio relativo de la transmitancia $\Delta T_{pp}/T$ como función del retraso temporal del pulso de prueba. La traza azul corresponde al caso de absorción saturable, mientras que la roja, al de absorción inducida, para un tiempo de respuesta τ ligeramente mayor al de la duración del pulso.	36
16.	Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica. El polarizador $P_{2,OKG}$ actúa como analizador de la birrefringencia inducida sobre la muestra por el haz de excitación	37
17.	La señal Kerr inducida por el haz de excitación será máxima cuando los haces se encuentran a polarizaciones lineales con 45° de diferencia. Cuando existe traslape temporal, el haz de prueba tiene una polarización de salida ligeramente elíptica, que no será extinguida por el polarizador analizador.	38
18.	Trazas simuladas de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso del pulso de prueba, para procesos con diferentes tiempos de relajación.	40
19.	Espectro de un láser de Ti:Za de modos amarrados. El espectro tiene una distribución Gaussiana, con una longitud de onda central $\lambda_0 = 850$ nm y ancho espectral FWHM $\Delta\lambda = 27$ nm.	42
20.	El esquema del sistema de autocorrelación, donde se genera un retraso entre el pulso de interés.	43
21.	Traza de autocorrelación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro.	45
22.	Traza de Autocorrelación en interferencia que evidencia la presencia de <i>chirp</i> en el pulso.	46
23.	Esquema de la técnica de la navaja para la caracterización de la divergencia de un haz enfocado a lo largo del eje de propagación.	48

24.	Medición del perfil transversal del haz. En (a) se muestra el perfil de potencia mientras que (b) es la derivada de los resultados, junto con un ajuste teórico Gaussiano.	49
25.	El ajuste del modelo de divergencia de haces reales describe la divergencia del haz real, proporcionando datos útiles para el análisis de resultados del barrido en z.	50
26.	Arreglo óptico para determinación del índice efectivo de una guía planar mediante la técnica de acoplamiento por prismas. La línea continua representa la luz reflejada mientras que la punteada la luz guiada cuando se acopla a un modo de propagación.	51
27.	Esquemático del arreglo experimental fibra-a-guía. El sistema está compuesto por una cámara CCD que permite la medición de absorción por luz esparcida así como recolección de la luz transmitida mediante (a) fibra de desacople y (b) objetivo de microscopio.	52
28.	Imágenes SEM típicas para nanopartículas cúbicas cóncavas con a) 45 nm and b) 70 nm de lado	56
29.	Espectro de extinción de nanocubos cóncavos con diferentes longitudes de lado. Los nanocubos cóncavos con dimensiones laterales de 30, 45 y 75 nm fueron sintetizados químicamente, mientras que las semillas fueron caracterizadas sin ningún tipo de procesamiento químico.	57
30.	a) Traza de absorción no lineal obtenida al realizar el experimento de barrido en z abierto con una intensidad de entrada de $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$. La variable adimensional x es la posición relativa de la muestra dada por $x = z/z_0$. b) Muestra los resultados obtenidos al corregir la traza de barrido en z cerrada con la de baja intensidad y al realizar un ajuste teórico para la intensidad de entrada $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$	58
31.	Respuesta no lineal refractiva como una función de la Intensidad. Una relación lineal de la fase no lineal $ \Delta\Phi_0 $ con la intensidad se puede inferir para los distintos tamaños de nanopartículas.	59
32.	Se muestra la dependencia de los valores valle y pico como función de la frecuencia de chopper. Un ajuste exponencial puede ser derivado de los datos, lo que sugiere una integración de la carga térmica con la absorción del tren de pulsos.	61

33. (a) Proceso de manufactura de los MNPA. 1. Máscara coloidal formada por auto-ensamble de nanoesferas de PS en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica de Ag depositada sobre los intersticios de las nanoesferas; 3. Remoción de las nanoesferas; 4. Depositado de sputtering por magnetron de la capa protectora de sílice. (b) Geometría del arreglo de nanoprismas. Las definiciones de los parámetros relevantes del nanoarreglo son: el parámetro de red es a_0 (correspondiente al diámetro de nanoesfera), la distancia entre nanoprismas d , la longitud de los nanoprismas L y su altura h . (c) Imágen SEM en visión plano de los MNPA sintetizadas. 65
34. Absorción óptica de un arreglo de nanoprismas de Ag (altura $h = 70$ nm), mostrando una LSPR característica con una respuesta altamente definida de resonancias (1) dipolar y (2) cuadrupolar. 66
35. Mapas simulados del factor de reforzamiento del campo eléctrico local, en escala logarítmica, evaluado en el regimen dipolar (a) y cuadrupolar (b) de la respuesta LSPR. E_0 es la amplitud del campo eléctrico incidente. En (c) se muestra el espectro de absorción normalizado obtenido por simulaciones FEM. Las subfiguras muestran los mapas de la componente $\hat{x}$ del campo eléctrico E_x evaluados en las resonancias dipolares y cuadrupolares. 68
36. Barridos en z en apertura abierta para nanoprismas de Ag con 70 nm de altura, medidos en (a) resonancia cuadrupolar ($\lambda_Q = 511$ nm) y la (b) dipolar ($\lambda_D = 811$ nm). Los barridos fueron tomados a diferentes intensidades máximas, de acuerdo con la leyenda. Las líneas continuas son los mejores ajustes a los datos experimentales. 70
37. Dependencia de la NLA máxima dada por $T_p - 1$ tanto en la resonancia dipolar (cuadros rojos para datos experimentales y línea continua roja para el ajuste teórico) y la cuadrupolar (círculos verdes para datos experimentales y línea continua verde para el ajuste teórico). Mientras que el régimen cuadrupolar muestra una saturación temprana en bajas intensidades, la respuesta dipolar se satura a intensidades mayores. 71
38. Diagrama de niveles de energías para el modelo de tres niveles, mostrando los procesos de absorción y decaimiento posibles. El nivel $|1\rangle$ representa al estado base, el nivel $|2\rangle$ el estado excitado 2 y el nivel $|3\rangle$ un tercer nivel energético que se encuentra disponible para regímenes resonantes. 72
39. Barridos en z en apertura abierta para nanoprismas de Ag con altura de 40 nm, medidos a una misma intensidad $I_0 = 120$ MW/cm². La traza negra corresponde al barrido en z correspondiente a una longitud de onda de 770 nm, mientras que la roja, a una longitud de onda de 790 nm. El cambio de signo de la nolinealidad observada a intensidades similares indica la existencia de una longitud de onda de cancelación total de la absorción nolineal. 78

40. Dependencia con longitud de onda en la resonancia dipolar de la NLA de MNPA's con una altura de $h = 49$ nm. La figura (a) muestra el coeficiente no lineal β_0 , estimado a partir de los datos experimentales del barrido en z abierto. También se muestra el espectro de absorbancia lineal normalizado. La figura (b) muestra los resultados calculados en la ecuación 81; se muestra también el espectro de absorbancia lineal normalizada obtenido a partir de las simulaciones FEM. 78
41. Absorción óptica de un arreglo de nanoprismas de Ag con una altura $h = 90$ nm, mostrando una LSPR característica con una respuesta altamente definida de resonancias (1) dipolar y (2) cuadrupolar. 82
42. Resultados de la técnica de barrido en z para MNPA's con una altura $h = 70$ nm. La longitud de onda utilizada se encuentra dentro de la resonancia dipolar ($\lambda_0 = 800$ nm). Se presentan los resultados para (a) barrido en z abierto y (b) barrido en z cerrado. Las trazas fueron obtenidas para intensidades pico incrementales, como se indica en la leyenda. Las líneas sólidas representan las trazas simuladas mediante el modelo de tres-niveles, con parámetros de ajuste consistentes para todos los experimentos. 83
43. Resultados de barrido en z abierto (cuadros verdes, con $T_p - 1$) y cerrado (puntos rojos, con ΔT_{pv}). Se presenta el cálculo correspondiente mediante modelo de tres-niveles para el barrido en z abierto (línea verde continua) y cerrado (línea roja continua). El barrido en z abierto muestra un comportamiento de absorbedor inducido para intensidades pequeñas, mientras que transiciona a un absorbedor saturable para intensidades mayores a 200 MW/cm^2 . Es posible observar un efecto de saturación a intensidades menores para las trazas refractivas. 85
44. Diferencia en transmitancia de valle a pico ΔT_{pv} del barrido en z cerrado para MNPA's de Ag. Un ajuste exponencial puede ser obtenido para los datos experimentales, lo que sugiere una contribución térmica acumulada en el tren de pulsos continuo. Las contribuciones térmicas y electrónica son de signos opuestos, con la mayor parte de la contribución a la no linealidad ocurre debido a su respuesta ultrarápida puramente electrónica, correspondiente al nivel $A = 0.434$ 86
45. La señal de la técnica de excitación y prueba muestra la respuesta en transmitancia fraccional $\Delta T/T$ en las nanoestructuras estudiadas. Los puntos verdes representan los datos experimentales mientras que la línea roja continua, la respuesta calculada mediante la ecuación 49. Las líneas punteadas azul y negra representan las contribuciones de RSA y SA a la no linealidad. 89

46.	Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS_2 : se presentan tanto datos experimentales (puntos) como un ajuste numérico (línea continua) tomando en cuenta los tres procesos con tiempos de respuesta $\tau_1 = 12$ fs, $\tau_2 = 0.13$ ps y $\tau_3 = 2.1$ ps.	90
47.	Señal kerr medida en 70 nm de espesor de nanoprismas de Ag en MNPA's: se presentan tanto datos experimentales (puntos) como un ajuste numérico (línea continua) tomando en cuenta los un proceso con tiempo de respuesta $\tau_1 = 3.6$ ps.	91
48.	Esquema de una capa formada por múltiples implantaciones. Es posible fabricar capas de espesores mayores al realizar múltiples inserciones a diferentes energías	95
49.	Esquema de fabricación de guías de onda mediante multi-implantación de iones. Una cierta dosis de iones es acelerada a una energía e incrustados en un vidrio sustrato. Los iones se implantan múltiples veces desacelerándose en profundidades dadas por las energías de implantación. Un proceso térmico en una atmósfera reductora nuclea los iones para generar nanopartículas.	96
50.	Esquema de fabricación de guías de onda mediante multi-implantación iónica. a) Una guía de onda de canal conformada por nanopartículas embebida en el material. b) Proceso de fabricación de las guías de onda. Una mascarilla de dureza y grosor suficiente para detener los iones acelerados de Ag permite la implantación selectiva de los iones. En el recuadro, la orientación de las nanopartículas elongadas presentes en la muestra M5.	97
51.	Esquema de alargamiento de nanopartículas. El sustrato que contiene iones previamente implantados es bombardeado por iones acelerados de Silicio a un cierto ángulo. Estos iones generarán un alargamiento de las nanopartículas en dirección con el ángulo de incidencia. En nuestras muestras, este ángulo se mantuvo perpendicular a la superficie de implantación del sustrato.	98
52.	Micrografías en transmisión de las muestras M3 y M5 con nanopartículas esféricas y elongadas respectivamente previo a un proceso de pulido. a) Muestra M5 con nanopartículas elongadas con un objetivo de microscopio de 4X. b) M3 con nanopartículas esféricas con un objetivo de microscopio de 10X.	99

53. Espectro de absorción de muestras con guías de onda plana fabricadas por multi-implantación de Ag. La muestra M2 (línea roja continua) contiene nanopartículas esféricas y presenta una LSPR en $\lambda = 358$ nm con una absorbancia de 0.48. La muestra M4 (línea punteada azul) contiene nanopartículas elongadas a 0° tiene una LSPR en $\lambda = 392$ nm, con una absorbancia de 0.34. El corrimiento de la resonancia en la muestra M4 puede ser debido a la dispersión en alineación de las nanopartículas así como por la modificación en la geometría de las nanopartículas. 100
54. Densidad de iones implantados calculado mediante teoría de difusión. Las energías y dosis de implantación corresponden a la muestra M2. La distribución final de los iones sigue un perfil Gaussiano con una cierta curtosis. El perfil fue reconstruido mediante el software SRIM. 102
55. Resultados de la obtención de los índices efectivos en guías planares mediante Metricon. El valor del índice efectivo dependerá del ángulo de incidencia a la guía, del índice de refracción de la misma y de la polarización del haz incidente. En la gráfica a) se muestran los resultados correspondientes a la muestra M2, que contiene nanopartículas esféricas, mientras que la gráfica b) muestra los resultados correspondientes a la muestra M4, que contiene nanopartículas elongadas. Los valores de los índices efectivos se encuentran en la tabla 5. 103
56. Reconstrucción del perfil de índice de refracción para la muestra M2. Este perfil fue reconstruido a partir de la distribución de iones implantados y es capaz de soportar los modos de propagación con los índices efectivos obtenidos mediante Metricon. La guía presenta un grosor de $2 \mu\text{m}$ en FWHM. 105
57. Modelo matemático para el cálculo del campo eléctrico en la guía, mediante COMSOL. La figura a) presenta el mapa de índice de refracción del material, mientras que en la gráfica b) se muestran el mapa de elementos finitos de cálculo utilizado. 106
58. Modos guiados soportados. Campo eléctrico de los modos guiados que soporta una guía de onda de canal de $10 \mu\text{m}$ de ancho y características correspondientes a la muestra M2. La guía soporta cuatro modos. 107
59. Acoplamiento de la fuente de luz a las guías de onda de canal mediante fibra óptica. En la figura a) se muestra la alineación de la fibra óptica a la guía de onda. El acoplamiento a las guías fue comprobado al observar una figura de batimiento en intensidad presente en luz guiada (Figura b) pero no en luz esparcida (b). En la figura d) se muestra una imagen utilizada para el cálculo del coeficiente de absorción de la guía. La presencia de defectos en la guía puede ser útil como forma de referencia para evitar la saturación del sensor justo en la interfaz fibra-sustrato. 109

60. Cálculo del coeficiente de absorción en la guía para una guía de $10\ \mu\text{m}$ en la muestra M2. Se muestran la intensidad normalizada a lo largo de una línea recta en z . La distancia entre pixeles está dada por las dimensiones del pixel y la amplificación del microscopio. Es posible observar un cambio en la absorción de la guía, el cual aumenta al pasar de un régimen continuo a uno pulsado. Un mejor ajuste exponencial proveerá el parámetro de ajuste $\kappa \propto 1/\alpha$ correspondiente. 110
61. Espectros de absorción a la salida de una guía de onda de canal de $10\ \mu\text{m}$ de la muestra M2. Se presentan los espectros de absorción para diferentes intensidades en la guía. Es posible observar un ensanchamiento del espectro conforme se aumenta la intensidad dentro de la guía. Este ensanchamiento corresponde a $\Delta\lambda(I) = 8 \pm 2\ \text{nm}$ 111

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Relación entre anchos de autocorrelación, intensidad y campo eléctrico.	44
2.	Parámetros de ajuste para los datos correspondientes a las dos resonancias	76
3.	Parámetros calculados para modelo de tres niveles en el régimen de femtosegundos.	85
4.	Parámetros de fabricación para las muestras estudiadas.	97
5.	Índices de refracción efectivos en guías de onda planas fabricadas por multi-implantación	103

Capítulo 1. Introducción

La interacción entre un campo eléctrico y la materia puede ser descrita mediante la relación entre la polarización del medio $\tilde{\mathbf{P}}$ y el campo eléctrico incidente $\tilde{\mathbf{E}}$. Esta interacción es un gran objeto de estudio, da lugar a los distintos efectos ópticos y puede llegar a ser compleja. Para el caso de campos de baja intensidad, la relación será lineal y estará dada por:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{E}}, \quad (1)$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad óptica lineal del medio. La cantidad $\chi^{(1)}$ es compleja y por tanto puede ser decrita como $\chi^{(1)} = \text{Re}\{\chi^{(1)}\} + i \text{Im}\{\chi^{(1)}\}$, donde la parte real está relacionada con fenómenos de refracción, birrefringencia y dispersión, mientras que la parte imaginaria con los fenómenos de absorción. Estos fenómenos han llevado al desarrollo de tecnologías conocidas como telescopios, microscopios, láseres, entre otros.

Para el caso en el cual la intensidad del campo eléctrico sea grande, la relación con $\tilde{\mathbf{P}}$ puede llegar a ser más compleja. Esta relación se puede expresar como una serie de Taylor de $\tilde{\mathbf{E}}$, dada por (Butcher y Cotter, 1990):

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)}(\omega; \omega_1) \tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) : \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} + \dots \right), \quad (2)$$

donde ahora se ha considerado que $\chi^{(n)}$ para una $n > 1$ es un tensor complejo de rango $n+1$ llamado *susceptibilidad no lineal de n -ésimo orden* y depende de la frecuencia de los campos incidentes. Los efectos derivados de dichos tensores serán llamados efectos de n -ésimo orden, y permiten realizar operaciones lógicas no posibles en el régimen lineal.

Algunos ejemplos de efectos de segundo orden son la generación de segundo armónico, en la cual se genera un campo eléctrico de frecuencia 2ω a partir de un campo incidente de frecuencia ω . Este fenómeno involucra una interacción $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$, notación en la cual se indica que se generará un campo de salida con frecuencia 2ω a partir de dos haces de entrada con frecuencia ω . Otro ejemplo es la generación paramétrica de frecuencia, donde un campo de entrada de frecuencia ω_B puede generar dos campos a

frecuencias ω_s y ω_i llamados *señal* y *acompañante* respectivamente. La interacción responsable de este fenómeno es $\chi^{(2)}(-\omega_s; \omega_B, -\omega_i)$. En el caso de efectos de tercer orden, un ejemplo es la generación de tercer armónico, el cual tiene similitud con la generación de segundo armónico, con la particularidad que la frecuencia de salida será a una frecuencia de 3ω y la interacción $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Otro ejemplo es la mezcla de cuatro ondas degenerada (FWM, por sus siglas en inglés *Four wave mixing*), en el cual tres haces de frecuencia ω interactúan con el material no lineal para generar un cuarto haz a la misma frecuencia, pero con vector de onda k y por tanto, dirección. Este fenómeno está asociado con una interacción $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega)$. La refracción no lineal es uno de los fenómenos que han despertado mayor interés y tiene como consecuencia un cambio en el índice de refracción del material. Este fenómeno está asociado con $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Otro fenómeno de gran interés es el de absorción no lineal, en el que la absorción del material cambia con el campo incidente y está relacionado con $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ (Boyd, 2003).

1.1. Fenómenos ópticos no lineales de tercer orden

Los efectos ópticos no lineales de tercer orden tienen origen en la susceptibilidad $\chi^{(3)}$, la cual es una cantidad tensorial compleja tal $\chi^{(3)} = \text{Re}\{\chi^{(3)}\} + i \text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ en la que la parte real está relacionada con los cambios en el índice de refracción del material, mientras que la imaginaria, con los de absorción. Si bien los efectos derivados de $\chi^{(2)}$ requieren campos de intensidad menor, la naturaleza tensorial de la susceptibilidad tendrá como consecuencia que para materiales centrosimétricos $\chi^{(2)} \equiv 0$ y por tanto los primeros efectos no lineales observados serán debidos a $\chi^{(3)}$. Los estudios realizados en este trabajo se centran en la respuesta no lineal de tercer orden. Con el objetivo de tener en claro los mecanismos físicos que dan lugar a estos fenómenos, se presenta en esta sección una breve descripción de los procesos ópticos no lineales de tercer orden relevantes. Estos procesos pueden ocurrir de manera simultánea, usualmente de forma mutuamente perjudicial al efecto de interés, por lo que resulta importante tener un conocimiento de los mismos.

La *generación de tercer armónico* es un proceso análogo a la generación de segundo

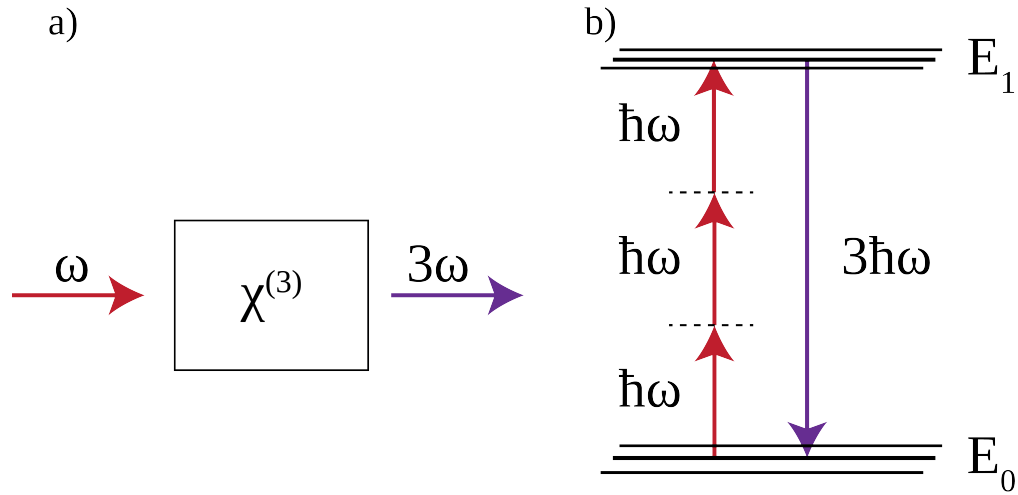


Figura 1: Generación de tercer armónico. En a) se muestra un bosquejo de la configuración para la generación del tercer armónico, mientras que en b) se presenta un diagrama de niveles de energía en el que tres fotones de frecuencia ω son destruidos para generar uno de frecuencia 3ω

armónico, en el cual un haz con frecuencia ω genera un haz de frecuencia 3ω y depende de la interacción $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Los fotones ω utilizados en este proceso son destruidos para crear un fotón 3ω tal como se muestra en la figura 1. Para que este proceso se lleve a cabo, los tres fotones tienen que estar presentes al mismo tiempo en el mismo lugar en el material.

La *mezcla de cuatro ondas no degenerada*, consiste en la aniquilación de dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 los cuales crean dos fotones de frecuencias ω_s y ω_i , cumpliendo siempre con las condiciones de conservación de energía y momento. Para cumplir con la conservación de energía, es posible notar que la relación entre las frecuencias de los fotones es $\omega_1 + \omega_2 = \omega_s + \omega_i$. Para el caso de la conservación de momento, se tiene que cumplir la condición de empatamiento de fases dada por $\Delta\tilde{\mathbf{k}} = \tilde{\mathbf{k}}_s + \tilde{\mathbf{k}}_i - \tilde{\mathbf{k}}_1 - \tilde{\mathbf{k}}_2 = 0$. Este proceso se asocia a una interacción de tipo $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_1, \omega_2, -\omega_i)$ y se muestra en su representación cuántica en la figura 2.

La *refracción no lineal* es un proceso en el cual se modifica el índice de refracción del material con la intensidad del campo incidente, y está dado en su caso más simple por:

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (3)$$

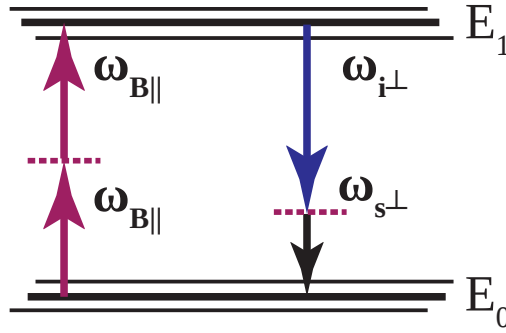


Figura 2: Mezclado de cuatro ondas. En este proceso no lineal, dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 son destruidos para generar dos fotones de frecuencias ω_i y ω_g . Las condiciones de empatamiento de fases y conservación de energía son importantes en este proceso.

donde n_0 es el índice de refracción lineal y n_2 se denomina como el índice de refracción no lineal, el cual está relacionado con $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$ con:

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

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. En este caso la interacción correspondiente es $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, -\omega)$.

La *absorción no lineal* es un efecto en que el coeficiente de absorción del material α se hace dependiente con la intensidad del campo incidente. Estrictamente, no todos los mecanismos de absorción no lineal son puramente de tercer orden, siendo únicamente así la ocurrida debido a *absorción de dos fotones* (TPA, por sus siglas en inglés *Two photon absorption*). En este mecanismo, dos fotones son absorbidos en el mismo instante y espacio por el material y lo llevan a un estado excitado estable. Esto provocará una absorción que aumenta con la cantidad de fotones incidentes, y por tanto una reducción en la transmitancia del material, tal como se presenta en la figura 3. En regímenes no-resonantes, se requiere de altas intensidades de entrada. Para el caso específico de la absorción de dos fotones, el coeficiente de absorción del material estará dado por:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (5)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal del material y β es el coeficiente de absor-

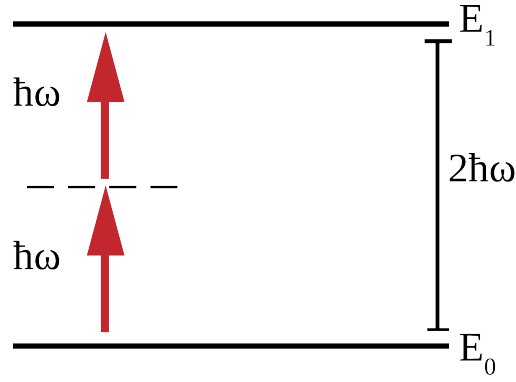


Figura 3: Absorción de dos fotones. Dos fotones son absorbidos por el material, llevándolo a un estado excitado. Para lograr este proceso, los dos fotones tienen que estar en el mismo momento y el mismo lugar.

ción de dos fotones. Para el caso de aplicaciones en telecomunicaciones, este efecto es usualmente perjudicial al desempeño de los dispositivos, por lo que usualmente se busca su cancelación. El coeficiente β está relacionado con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ y está dado por Butcher y Cotter (1990):

$$\beta \equiv \frac{3\pi}{\lambda \epsilon_0 n_0^2 c} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}, \quad (6)$$

donde λ es la longitud de onda del campo incidente.

La *absorción saturable* ocurre en regímenes no-resonantes, y consiste en la absorción de una gran cantidad de fotones a estados excitados. Si el tiempo de decaimiento del sistema de este estado excitado es menor al tiempo que toma provocar una transición de un fotón del estado base, entonces ocurrirá un fenómeno conocido como *blanqueamiento del estado base* en el cual se limitarán los electrones disponibles para excitación. Esto tiene como consecuencia una disminución en la absorción del material y por tanto un aumento en su transmitancia. En este caso el coeficiente de absorción del material no tendrá una dependencia con la intensidad I estrictamente de tercer orden y está dada por:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (7)$$

donde I_s es la intensidad de saturación del material.

En el caso específico de la absorción y refracción no lineal, los efectos no se manifies-

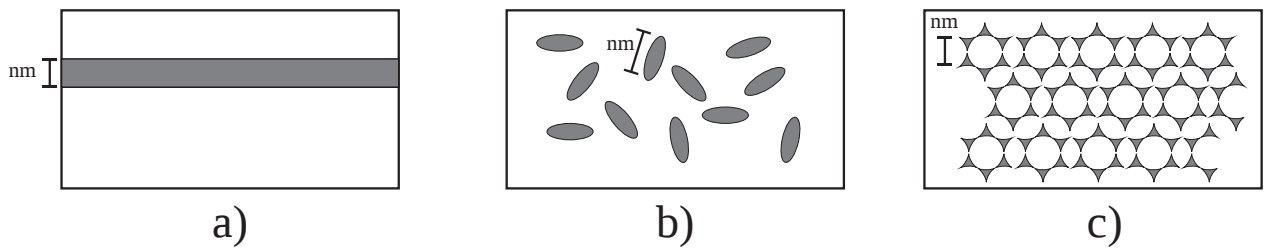


Figura 4: Ejemplos de nanomateriales. En a) se muestra una nanolamina en la cual solamente una de las dimensiones está en el rango de nanómetros, b) presenta nanopartículas elongadas con posición y orientación aleatorias y en c) se observa un arreglo ordenado de nanopartículas. La disposición de las nanopartículas tendrá efectos directos sobre su respuesta no lineal de tercer orden.

tan en una modificación en la longitud de onda sino como un cambio en las propiedades del material. Debido a esto, se les conoce como *auto-efectos*.

1.2. Materiales nanoestructurados para óptica no lineal

La búsqueda de materiales con características adecuadas para las aplicaciones ha llevado al estudio de la respuesta no lineal de tercer orden en una gran cantidad de sistemas. Algunos de estos materiales son cerámicas (Torres-Torres *et al.*, 2008), vidrios (Yu *et al.*, 2008), semiconductores (Bolger *et al.*, 1993), calcogenuros (Dong *et al.*, 2007), líquidos (Kalpouzios *et al.*, 1987), materiales orgánicos (Rangel-Rojo *et al.*, 2000), entre otros.

Dentro de los materiales que presentan un mayor potencial en su utilización en aplicaciones son los nanoestructurados. Estos materiales tienen como característica principal la posibilidad del diseño ad-hoc de sus propiedades ópticas. Un material nanoestructurado está definido como aquel en cual una o mas de sus dimensiones se encuentra en el rango de nanómetros, como se muestra en la figura 4.

Cuando estos materiales se encuentran posicionados en un medio o sustrato, se les conoce como nano-compositos. En el caso específico de nanopartículas, estas usualmente se encuentran embebidas o colocadas en un sustrato así como en líquidos coloidales. Los materiales utilizados en estas nanopartículas pueden ser orgánicos, semiconductores o metales y pueden estar inmersas en distintos medios. En el caso de aplicaciones ópticas, la utilización de nanopartículas embebidas tiene como ventaja la prevención de

modificación de las propiedades del material con variables como el ambiente, esfuerzos o torsión. En efectos no lineales, la susceptibilidad no lineal del sustrato se verá modificada en función de variables propias del nano-composito como son los materiales, tamaño, forma, densidad y distribución espacial (Rangel-Rojo *et al.*, 2009). Particularmente en nanopartículas metálicas embebidas en matrices dieléctricas, se ha demostrado que presentan una no linealidad relativamente grande, así como tiempos de respuesta ultracortos (Tamayo-Rivera, 2009). Estas características catapultan a estos materiales como potenciales candidatos a aplicaciones en conmutación óptica de señales, debido a la capacidad de diseño de la respuesta no lineal al modificar su tamaño, forma y densidad en el sustrato.

1.2.1. Efectos plasmónicos en nanopartículas

Las nanopartículas metálicas embebidas en medios dieléctricos tienen como particularidad la excitación óptica de los electrones libres en el metal. Maxwell-Garnet demostró que el coeficiente de absorción lineal para un nano-composito con inclusiones metálicas está determinado por (Meldrum *et al.*, 2009):

$$\alpha = p \frac{18\pi n_d^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2} = p \frac{\omega}{n_0 c} |f_1(\omega)|^2 \epsilon_2, \quad (8)$$

donde p es el porcentaje de llenado del nano-composito, n_d es el índice de refracción del dieléctrico, $\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ y ϵ_d es la constante dieléctrica del vidrio, la cual es puramente real. En la expresión 8 es posible notar un máximo cuando (Ricard *et al.*, 1985):

$$\epsilon_1(\omega_p) + 2\epsilon_d(\omega_p) = 0, \quad (9)$$

donde ω_p es la frecuencia en la cual ocurre esta resonancia. Cuando la igualdad en la ecuación 9 se cumple, los electrones libres en el metal se mueven en una oscilación resonante con campo incidente. Esta resonancia se encontrará localizada en la interface entre el dieléctrico y el metal. A este modo colectivo oscilatorio se le denomina como plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés *Surface plasmon resonance*) y es un objeto de estudio amplio.

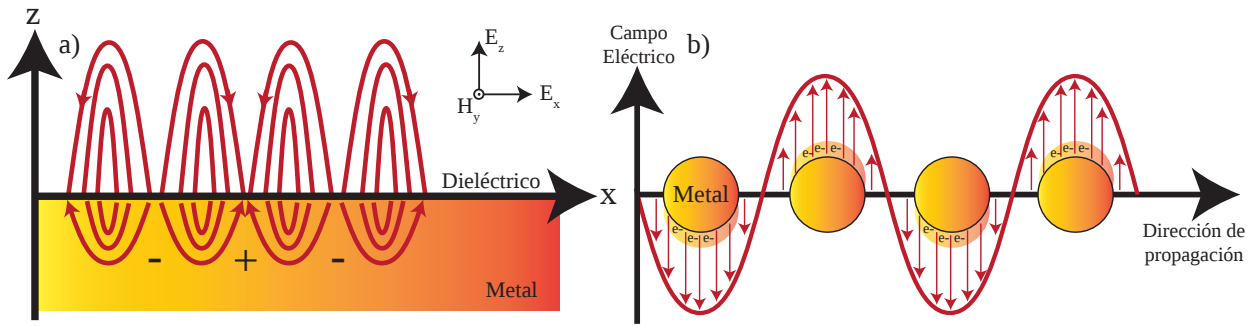


Figura 5: Ejemplos de excitaciones plasmónicas. En la figura a) se muestra la oscilación colectiva electrónica en una superficie con dimensiones mayores a la de la longitud de onda la cual corresponde a un plasmón polaritón de superficie (SPP), mientras que en la figura b) se puede observar que estas oscilaciones se encuentran confinadas a la superficie de la nanopartícula y corresponden a un plasmón de superficie localizado (LSP).

En el caso de una interfaz con dimensiones iguales o mayores a la longitud de onda, las excitaciones electromagnéticas se pueden propagar a lo largo de la interfaz dieléctrico-conductor y se les conoce como plasmón polaritón de superficie (SPP, por sus siglas en inglés *Surface plasmon polariton*) (fig. 5a). Conforme las dimensiones de la interfaz dieléctrico-conductor se reducen por debajo de la longitud de onda, el campo de acción de la excitación electromagnética es ahora comparable a las dimensiones de la partícula, por lo que ahora puede llegar a abarcar una gran parte o toda la interfaz. Para el caso específico de nanopartículas metálicas de dimensiones mucho menores a la longitud de onda del campo incidente, esta oscilación se encontrará localizada en la superficie de la nanopartícula por lo que se les denomina como plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés *Localized surface plasmon resonance*) (fig. 5b).

La resonancia del LSPR es consecuencia directa del contraste dieléctrico; las características espectrales de dicha resonancia están determinadas por las propiedades de conductividad de los medios involucrados. Para metales nobles, el plasmón de superficie tiene una resonancia bien definida en el espectro de absorción. Esto se traduce en un pico de absorción bien definido. Experimentalmente la frecuencia resonancia del plasmón ω_p tiene una dependencia directa con el tamaño de las nanopartículas, lo que implica una dependencia de la susceptibilidad lineal con el tamaño de las nanopartículas. La LSPR tiene una implicación aún mayor sobre la respuesta no lineal del nano-composito. Debido a la naturaleza puramente electrónica del movimiento del gas de electrones del plasmón, los tiempos de la respuesta no lineal en materiales plasmónicos son del orden de femto-

segundos.

En un material compuesto, el valor de la susceptibilidad de tercer orden efectiva del material $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ depende de la susceptibilidad de tercer orden del metal $\chi_{\text{met}}^{(3)}$, de la densidad de las nanopartículas y del contraste dieléctrico entre el metal y el sustrato. Para el caso de nanopartículas esféricas con tamaños pequeños en una distribución aleatoria, el reforzamiento estará descrito por (Haglund *et al.*, 1994):

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = p \left[\frac{3n_d}{\epsilon_1 + i\epsilon_2 + 2n_d^2} \right]^2 \chi_{\text{met}}^{(3)} + \chi_{\text{diel}}^{(3)} \equiv p_1^2 |f_1|^2 \chi_{\text{met}}^{(3)} + \chi_{\text{diel}}^{(3)}, \quad (10)$$

donde $\chi_{\text{diel}}^{(3)}$ es la susceptibilidad de tercer orden del metal y el dieléctrico respectivamente y f_1 es un factor de corrección del campo local. El factor f_1 está dado por:

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (11)$$

Dada la susceptibilidad no lineal de un metal puro, es posible utilizar esta expresión para obtener el valor de $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ del material compuesta para cualquier proporción entre metal y dieléctrico.

En el caso en que dos o más nanopartículas se encuentren en cercanía, podrá ocurrir además un reforzamiento mayor del campo debido a un acoplamiento eficiente de los campos. A este fenómeno se le conoce como nano-antenas y ha llevado a fuertes reforzamientos en los efectos no lineales de materiales nanoestructurados (Cesca *et al.*, 2017).

1.3. Aplicaciones en telecomunicaciones y procesamiento de datos

En la actualidad, la capacidad de procesamiento de información es un motor de cambio social y crecimiento económico y tecnológico (Keyes, 2006). En los años 80, se comenzó a reconocer una limitación fundamental en el uso de la electrónica como conducto al incremento en la velocidad de procesamiento de información. Debido a esto, se ha propuesto la tecnología óptica como una alternativa para el futuro de las telecomunicaciones,

al tomar ventaja de las altas frecuencias y características de la luz (Najafi, 1992; Olsson y Blumenthal, 2001). Algunas otras propuestas incluyen también a la tecnología óptica como una alternativa al aumento en la capacidad de procesamiento de información, la cual se prevee sea limitada en su crecimiento en los próximos años (Jain y Pratt, 1976; Waldrop, 2016).

Las propiedades de materiales no lineales de tercer orden son especialmente atractivos para estas aplicaciones debido a que presentan una dependencia de sus propiedades con la intensidad del campo incidente, i.e. la luz controla su propia propagación. La utilización de estas características han llevado al desarrollo de dispositivos fotónicos como son: conmutadores, limitadores, mezcladores, moduladores, almacenamiento y dispositivos lógicos. todos ópticos (Camacho *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2003; Inouye *et al.*, 2000). Esto ha tenido como resultado un gran interés en aplicaciones en sistemas de transmisión y procesamiento de información en telecomunicaciones.

Los sistemas tradicionales de conmutación de señales ópticas requieren de una conversión a lógica electrónica para la toma de decisiones de enrutamiento y conmutación. Esto implica que la velocidad de transmisión total de una señal se ve limitada no por la velocidad de propagación de la misma, sino de la de conmutación de los dispositivos electro-ópticos. En adición al problema de enrutamiento, la utilización de protocolos estándar en el manejo de bits conlleva un proceso de codificación de la señal. Esto usualmente se realiza mediante la modificación de un haz laser al variar su forma, velocidad, fase y niveles de potencia de los pulsos transmitidos en cada punto de enrutamiento. Para remediar estas problemáticas, una aplicación que ha generado gran interés en los últimos años es la conmutación puramente óptica de señales. Esta aplicación se basa en la utilización de la interacción de dos haces de luz del medio no lineal en el cual se propagan. La interacción entre estos haces puede llegar a ser del orden de femtosegundos, por lo que las frecuencias potenciales se encuentran en el orden de THz, muy por encima de los límites actuales de procesamiento electrónico. Una de las consecuencias de esta y otras aplicaciones similares es la eliminación de las interfaces electro-ópticas, aumentando consigo la capacidad de los dispositivos ópticos (Brzozowski y Sargent, 2007).

Para poder llevar a cabo estas aplicaciones, los materiales utilizados requieren de ca-

racterísticas específicas, como lo son una no linealidad de gran magnitud y un tiempo de respuesta ultracorto, además de una alta factibilidad en su implementación en arquitecturas estándar. Como ejemplo, en el caso de multiplexado óptico en el dominio del tiempo (OTDM, por sus siglas en inglés), este consiste en el multiplexado de señales en un solo medio guiado, realizando un entrelazado de las señales propagadas por la guía. La implementación de esta técnica requiere la realización de una conmutación ultra-rápida de señales (Olsson y Blumenthal, 2001). Con el objetivo de mantener una compatibilidad con las tecnologías maduras actuales, existe un gran interés en la implementación de estas técnicas puramente ópticas en guías de canal en materiales dieléctricos. Las ventajas de las guías de ondas de canal en comparación con otros medios guiados como fibras ópticas son múltiples, siendo las principales la confiabilidad, facilidad de manejo y cuidado, facilidad de fabricación mediante procesos de manufactura existentes y compatibilidad espacial con los sistemas actuales. Otros intereses con fines aplicados del estudio de las propiedades ópticas no lineales en telecomunicaciones se hacen presentes incluso en tecnologías ya maduras. Tal es el caso de la cancelación de la absorción no lineal, la cual es considerada como un efecto pernicioso al nivel de señal generada por un láser de alta potencia en un medio guiado.

En este trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas no lineales en materiales formados con nanopartículas metálicas, arreglos de nanoprismas metálicos y guías de onda formadas por implantación de nanopartículas. El objetivo primordial de estos estudios es encontrar materiales y configuraciones útiles para la implementación de dispositivos ópticos para telecomunicaciones y procesamiento de señales. Los estudios de las propiedades ópticas no lineales fueron llevado a cabo con el uso de una serie de láseres de Ti:Zafiro de femtosegundos en el laboratorio de Pulsos Ultra-Cortos y Procesamiento de Materiales del Departamento de Óptica en CICESE, así como con un láser sintonizable de picosegundos en el laboratorio del grupo de nanomateriales del Instituto de Física y Astronomía Galileo Galilei ubicado en Padova, Italia.

1.4. Objetivos de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de los efectos no lineales de tercer orden en distintos materiales nanoestructurados así como su aplicación en sistemas compatibles con dispositivos de conmutación óptica de señales.

1.4.1. Objetivos particulares

1. Estudiar la respuesta puramente óptica de respuesta no lineal de nanomateriales en función de sus geometría y dimensión.
2. Estudiar la respuesta de sistemas ordenados de nanoprismas de plata, resolviendo su contribuciones por refracción y absorción no lineal.
3. Estudiar de la dependencia temporal de la respuesta no lineal en nanoprismas de plata.
4. Fabricación de guías de onda de canal para el estudio de sus propiedades lineales y no lineales de tercer orden.

1.5. Estructura de la tesis

La estructura del presente trabajo está compuesta de 6 capítulos. En el capítulo 1, se presenta una breve introducción y motivación de la óptica no lineal en general así como de la de tercer orden y efectos relacionados. Se hace una presentación de los materiales ideales en pos de aplicaciones en ámbitos de telecomunicaciones y procesamiento de señales.

En el capítulo 2, se describen las distintas técnicas experimentales utilizadas para el estudio de las propiedades no lineales de los materiales como son las técnicas de barrido en z abierto y cerrado, excitación y prueba y compuerta Kerr óptica. Se presentan además las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de la duración, divergencia y contenido espectral de las distintas fuentes de pulsos ultracortos utilizadas.

Finalmente, se describe el sistema de acoplamiento mediante fibra óptica de un láser de propagación libre a una guía de onda de canal, así como la técnica de caracterización por luz esparcida.

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la respuesta electrónica en nanocubos cóncavos de oro de diferentes tamaños.

En el capítulo 4, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la respuesta no lineal de tercer orden de arreglos ordenados de nanoprismas de plata embebidos en sílice. En este estudio se muestran dependencias con intensidad, frecuencia, carga térmica así como la duración temporal de la respuesta no lineal de los materiales.

En el capítulo 5, se describe la fabricación de muestras que contienen guías de onda formadas a partir de implantación selectiva de nanopartículas metálicas. Se describe también el proceso de reconstrucción del perfil de índice de refracción así como el cálculo de los modos guiados en la guía. Se presenta también, la presencia de efectos no lineales en una de las guías implantadas.

Finalmente en el capítulo 6, se presenta un resumen y se realizan conclusiones de los experimentos realizados en este trabajo de tesis.

Capítulo 2. Técnicas Experimentales

La caracterización de la respuesta no lineal no es un proceso simple. La susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ es un tensor de rango 4 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 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 y Cotter, 1990). 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 y 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.

Además de las técnicas para estudio de óptica no lineal, existen otras técnicas para el estudio de las propiedades lineales de materiales tanto en esquemas de guía de onda como de propagación libre. En específico, el cálculo del índice de refracción efectivo de una guía de onda es de especial interés, ya que determina el contraste dieléctrico con el sustrato y por tanto, el grado de confinamiento del modo propagado. Un confinamiento grande en una guía de onda resulta atractivo para aplicaciones no lineales al incrementar la intensidad pico, y por tanto reducir la potencia o distancia requeridas para la activación de los efectos no lineales.

2.1. Técnicas de estudio de la respuesta no lineal de materiales

En el desarrollo de este trabajo, se utilizaron tres técnicas experimentales para el estudio de la respuesta óptica no lineal de los materiales. La primera técnica presentada es la del barrido en z , la cual ofrece de manera sencilla y rápida información completa acerca de la magnitud y signo del índice de refracción no lineal n_2 (relacionado con $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$) y el coeficiente de absorción no lineal β (relacionado con $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$) (Sheik-Bahae *et al.*, 1990).

Debido al potencial de los efectos ópticos no lineales en aplicaciones ultrarrápidas, es además de especial interés el estudio de la dinámica de la respuesta de un material a campos intensos. Para obtener esta información es común recurrir a técnicas conocidas como *resueltas en el tiempo*. Dentro de estas técnicas, las de *excitación y prueba y compuerta Kerr óptica* se eligieron debido a su completez en información en relación a su facilidad de implementación. La técnica de excitación y prueba se basa en separar el pulso fundamental en dos mediante un divisor de haz. Esta separación se realiza de tal manera que tenga como resultado que uno de los pulsos sea mucho más intenso que el otro (mínimo 10:1), pero manteniendo la coherencia entre ellos, además de la misma forma temporal del pulso. Al pulso intenso se le llama “excitación”, mientras que al débil se le denomina “prueba”. Ambos pulsos se hacen incidir en una misma área de la muestra a un ángulo pequeño, siendo la excitación la que induzca los cambios no lineales dentro de la muestra, mientras que la prueba es la que experimenta o sensa los cambios generados por la excitación (Rangel Rojo, 1994). Cuando ambos pulsos inciden al mismo tiempo sobre la muestra, i.e. existe un traslape temporal máximo y por tanto, el efecto no lineal experimentado por el pulso de prueba también es máximo, mientras que cuando el pulso de prueba incide antes o después de la respuesta del material al pulso de excitación, el efecto es mínimo. Bajo este concepto, es posible realizar un barrido del traslape temporal al cambiar la longitud de camino óptico del pulso de prueba. Cuando las longitudes de camino óptico de los pulsos son iguales, se obtendrá un máximo traslape temporal, por lo que se observará un máximo en la respuesta, mientras que al retrasar el haz de prueba, se observará como el material regresa a su estado inicial. La señal obtenida proporcionará información acerca de los tiempos de vida de los procesos de absorción no lineales

del material.

En el caso de la compuerta Kerr óptica, el concepto y el arreglo experimental son muy similares, estando la diferencia principal en que la señal no lineal obtenida depende de la birrefringencia del material, la cual es inducida por el pulso intenso. En específico, el haz de excitación ahora se mantiene en una polarización paralelo al plano de incidencia s , mientras que la polarización del pulso de prueba se posiciona a $\pm 45^\circ$ con respecto al de excitación. El pulso de prueba se hace entonces incidir sobre un polarizador colocado a $\mp 45^\circ$ con respecto a la polarización s . En el caso lineal o de cero traslape temporal la señal es mínima sin embargo, conforme el traslape aumenta, el pulso de prueba experimenta una birrefringencia inducida por el pulso de excitación, generando una ligera elipticidad en la polarización del haz de prueba. Finalmente, la componente perpendicular generada por la elipticidad es transmitida por el polarizador y la señal se detectada (Ippen y Shank, 1975).

2.1.1. Técnica de barrido en z

El barrido en z se basa en la traducción de cambios en intensidad y fase derivados de la propagación no lineal dentro de la muestra, a cambios en transmitancia medidos por un detector en el campo lejano (Sheik-Bahae *et al.*, 1990). Estos cambios de fase e intensidad no lineales, se inducen al variar la intensidad incidente al desplazar la muestra sobre el eje de propagación de un haz Gaussiano fuertemente enfocado (eje z , de donde se obtiene el nombre de la técnica, enfocamiento en el rango de μm).

Existen dos variantes del barrido en z . La primera es el *barrido en z abierto*, en la cual se mide el cambio de transmitancia directamente sin abertura. Estos cambios sólo pueden ser resultado de las contribuciones de absorción no lineal para cualquier posición de la muestra en z . En la segunda variante llamada *barrido en z cerrado*, se mide el cambio de transmitancia a través de una abertura colocada en el campo lejano. Para este caso, la distorsión del frente onda producida por la contribución de la refracción no lineal logra que la muestra se comporte como una lente inducida de longitud focal variable. El principal efecto sobre el campo eléctrico generado a la salida de la muestra por la lente inducida, es el cambio en la divergencia del haz en el plano de la abertura, por lo

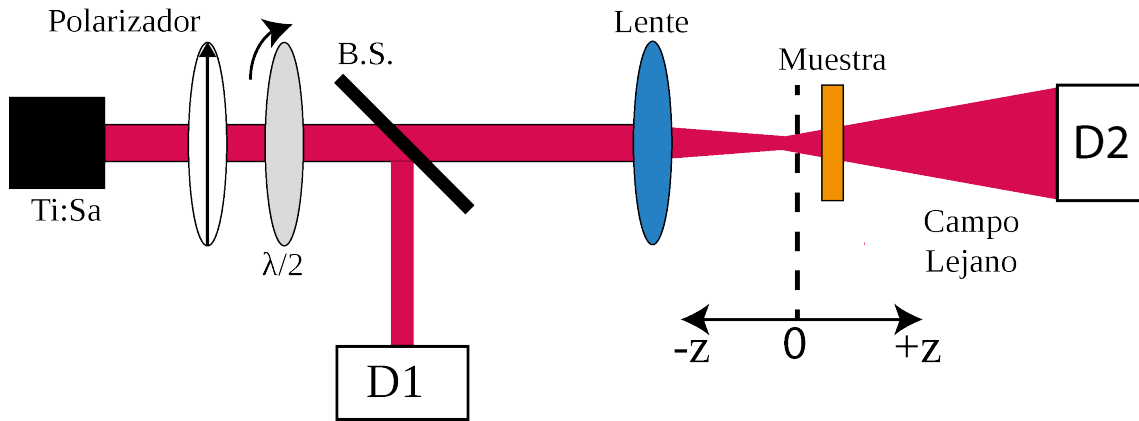


Figura 6: Esquema experimental de la técnica de *barrido en z* abierto, la razón entre el detector 2 y el 1 es una función de la posición de la muestra en z .

que la transmitancia se verá modificada con respecto al caso lineal. En esta variante, los cambios en transmitancia pueden ser producidos tanto por la contribución de refracción no lineal como por la de absorción no lineal. Para el estudio teórico del z -scan, usualmente se impone la condición de muestra ópticamente delgada, en la que la muestra debe tener un espesor menor a la distancia de Rayleigh del sistema, con el fin de despreciar cambios del haz dentro de la muestra (Van Stryland *et al.*, 1985).

En la figura 6 se muestra el arreglo experimental de la técnica de barrido en z abierto. El detector 1 se utiliza para medir la irradiancia del pulso incidente y además como control para corregir variaciones del sistema láser, mientras que en el detector 2 se coloca en el campo lejano de tal manera que recolecte toda la luz transmitida después la muestra. La irradiancia del haz enfocado es máxima en el plano focal, decreciendo hacia fuera del mismo en forma simétrica. Si la muestra presenta absorción no lineal, ésta cambiará la transmitancia en función de su posición con respecto al plano focal.

Existen dos posibilidades en el cambio de transmitancia debido a la presencia de absorción no lineal. La primera posibilidad es que la transmitancia aumente con la intensidad, evidenciado por un pico en la traza del barrido en z , lo que se conoce como saturación de absorción. Algunos mecanismos han sido propuestos para explicar este efecto, siendo uno de los principales el de la población de estado excitado, en condiciones cerca de la resonancia, en el cual una parte importante de la población es llevada a un estado excitado. Este *blanqueamiento del estado base* se traduce en una disminución de absorción y por ende, un incremento en la transmitancia en la zona de alta intensidad en el barrido

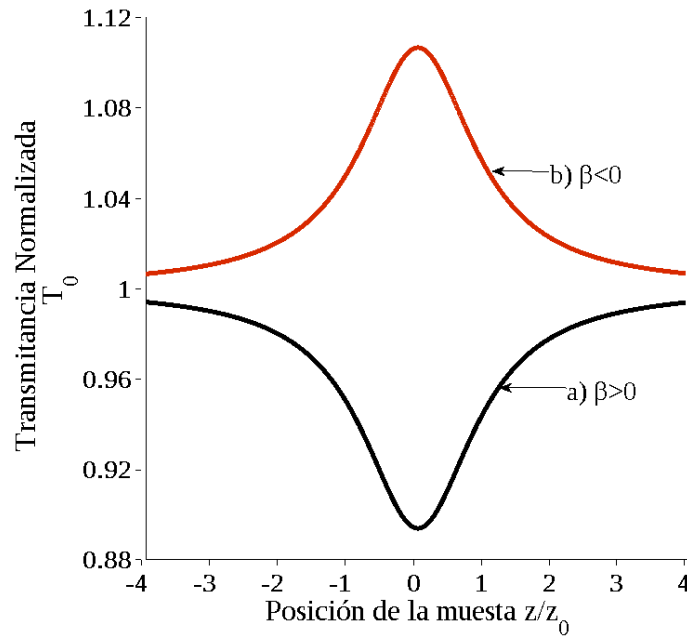


Figura 7: Comportamiento de la transmitancia debido a la presencia de absorción no lineal: (a) absorción inducida, (b) absorción saturable.

en z .

Otro caso es cuando la transmitancia observada en el barrido en z disminuye con el aumento de intensidad, a su vez evidente por un valle en la región del plano focal, como se observa en la figura 7a). Este fenómeno se conoce como absorción inducida, absorción saturable inversa (RSA, por sus siglas en inglés *Reverse saturable absorption*) o absorción multifotónica, nombres que serán dados de acuerdo al mecanismo involucrado en el aumento de la absorción. El proceso típico es la absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés *two photon absorption*), caso específico de la absorción multifotónica, en el que la disminución de la transmitancia cerca del plano focal es provocada por la transición de un electrón del estado base a un estado excitado al absorber simultáneamente dos fotones con mínimo la mitad de la energía de la transición..

Es posible también, que existan sistemas con dependencias de la intensidad más complicadas, en los cuales un material pueda comportarse por ejemplo como un absorbente saturable a bajas intensidades mientras que experimente absorción inducida para intensidades altas. En dichos casos esta dependencia con la intensidad se podrá dilucidar en la evolución de la traza de barrido en z abierto.

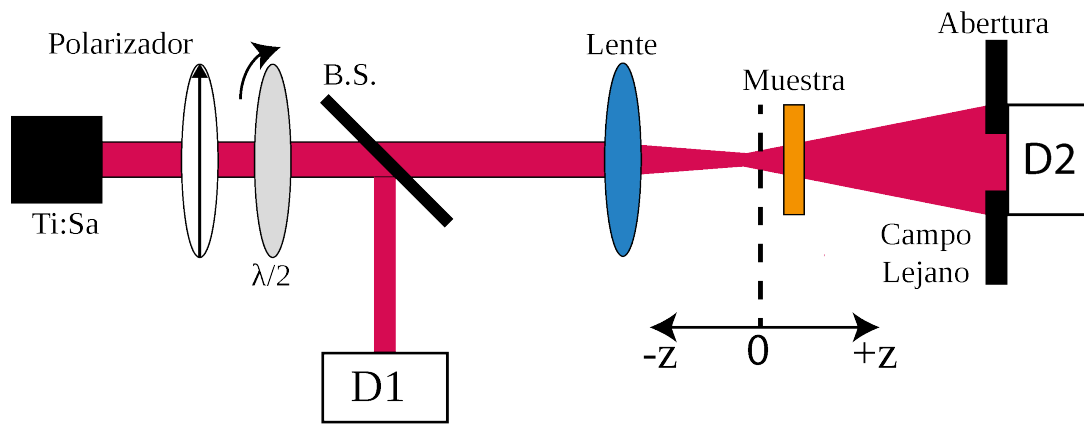


Figura 8: Esquema experimental de la técnica de *barrido en z* cerrado, la transmitancia es además función de la transmitancia de la abertura.

En la figura 8 se muestra el arreglo experimental de la técnica de barrido en z cerrado. En esta variante, se agrega una abertura que permite traducir los cambios en curvatura del frente de onda provocados por la respuesta no lineal de la muestra a cambios en irradiancia recolectados en el sensor. Se puede entender mejor el comportamiento de esta variante y su relación con la refracción no lineal de la muestra mediante un ejemplo cualitativo. Se inicia por asumir un material con índice de refracción no lineal positivo. Al iniciar el barrido desde una distancia lejana al plano focal (z negativa), la intensidad del haz es baja y el comportamiento no lineal es despreciable por lo que la transmitancia (D_2/D_1) se mantiene relativamente constante. Al acercarse la muestra al eje focal, la intensidad del haz Gaussiano aumenta, provocando un efecto de autoenfocamiento. El autoenfocamiento positivo tiende a hacer converger al haz, acercando el plano focal a la muestra, divergiendo más en el plano de la abertura y por tanto disminuyendo la transmitancia través de la abertura. Mientras la muestra se traslada en z , el efecto aumenta con la intensidad, generando un valle en la transmitancia. En el plano focal, el radio de curvatura de un haz Gaussiano se vuelve infinito, por lo que se no hay cambios en la curvatura del frente de onda y por tanto, el efecto de autoenfocamiento. Esto se traduce como un cruce de la transmitancia por uno.

Posteriormente, aún en la zona de alta intensidad de z positiva, el mismo efecto de autoenfocamiento provoca una convergencia mayor del haz en la apertura, aumentando la transmitancia observada. Al continuar el barrido y alejarse del eje focal (z positiva), la transmitancia se vuelve lineal debido a la disminución en irradiancia al alejarse del plano

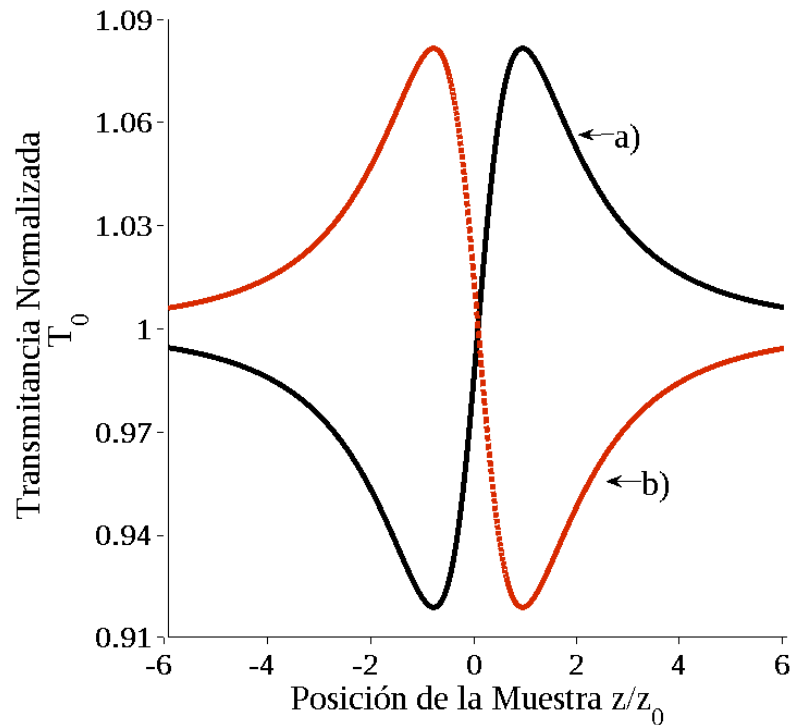


Figura 9: Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de refracción no lineal: (a) n_2 positiva y (b) n_2 negativa.

focal.

Así es pues, como un mínimo en transmitancia prefocal (valle) seguido de un máximo en transmitancia postfocal (pico) son características de refracción no lineal positiva, como se muestra en la figura 8a). Caso contrario, para una refracción no lineal negativa se observará una traza caracterizada por un pico prefocal seguido de un valle postfocal. Para el caso de que el cambio de índice de refracción sea debido a efectos puramente de tercer orden, tanto el valle como el pico se encuentran a una misma distancia del plano focal, como se observa en la figura 9b). En la figura 9 se presentan dos trazas típicas de barrido en z cerrado puramente refractivo, en estas se pueden observar como el orden del pico y el valle cambian con el signo de n_2 . En caso de encontrarse en presencia de absorción no lineal, la traza se modificará, acentuándose el pico y suprimiéndose el valle en presencia de absorción saturable, y viceversa en presencia de absorción inducida.

Para describir cuantitativamente el barrido en z puramente refractivo considerando solo fenómenos de tercer orden, se requiere analizar la propagación del campo eléctrico en diferentes etapas. Primero se hace incidir un haz perfectamente Gaussiano a la muestra

cuyo radio dependerá de la posición. Posteriormente se calcula la propagación no lineal dentro de la misma, ya sea de forma numérica o mediante aproximaciones analíticas. Después se calcula la propagación del haz desde la muestra hasta el plano de la abertura para finalmente obtener el perfil de intensidad y de ahí la transmitancia a través de la abertura.

2.1.1.1. Cálculo de la traza de barrido en z cerrado

Asumiendo que se tiene un haz Gaussiano TEM_{00} con un radio en su cintura de w_0 viajando en dirección de $+z$, es posible describir el campo E como (Silfvast, 2004):

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} e^{\left(-\frac{r^2}{w(z)} - i \frac{kr^2}{2R(z)}\right)} e^{-i\phi(z,t)}, \quad (12)$$

donde $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ es el radio del haz como función de la posición z , $R(z) = z(1 + z_0^2/z^2)$ es el radio de curvatura del frente de onda en z , $z_0 = kw_0^2/2$ es la longitud de difracción del haz o longitud de Rayleigh, $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda y λ es la longitud de onda del láser, todo en el espacio libre. $E_0(t)$ representa el campo eléctrico en el foco y contiene a la envolvente temporal del pulso láser, y el término $e^{-i\phi(z,t)}$ contiene todas las contribuciones a la variación de fase axial.

Cuando la muestra es tan delgada como para que los cambios en el diámetro del haz debido a efectos de difracción y refracción no lineal locales puedan ser ignorados, se le considera como un medio ópticamente delgado (Van Stryland *et al.*, 1985). En este caso, el proceso de auto-refracción es referido como auto-acción externa. Esto implica que $L \ll Z_0$ para refracción lineal y $L \ll Z_0/\Delta\phi(0)$ para la no lineal. En la mayoría de los casos experimentales, este criterio se cumple debido a que $\Delta\phi$ es pequeña. Además, se ha encontrado experimentalmente que el segundo criterio es más estricto de lo necesario, y $L < z_0$ es suficiente. Esta suposición simplifica mucho el problema, pudiendo obtener la amplitud $\sqrt{I}$ y la fase ϕ del campo eléctrico como función de z' , la distancia recorrida por haz dentro la muestra y no z , la posición de la muestra. Usando la aproximación de una envolvente de variación lenta (SVEA por sus siglas en inglés *Slowly varying envelope approximation*) (Van Stryland *et al.*, 1985), el campo se gobierna por una par de ecuaciones

simples que describen la propagación en el medio:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (13a)$$

y

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz'} = -\alpha(I)I(z, r, t), \quad (13b)$$

donde $\alpha(I)$ incluye los términos de absorción lineal y no lineal de acuerdo con la expresión 5) Las ecuaciones 13a y 13b se resuelven de forma numérica para obtener el cambio de fase $\Delta\phi$ en la salida de la muestra para una posición z dada. Para el caso puramente refractivo, en el que existe ausencia de absorción no lineal, la expresión 5 es ahora $\alpha = \alpha_0$, por lo que la ecuación 13b ahora es:

$$I(z' = L) = I(z' = 0)e^{-\alpha_0 L}, \quad (14)$$

donde $I(z' = 0) = I(z, r, t)$ del haz Gaussiano. Sustituyendo $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ en la ecuación 13a e integrando con respecto a z' , se obtiene el cambio de fase no lineal $\Delta\phi_{NL}$ provocado por el material, dado por:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = kn_2 \frac{\eta_0 \epsilon_0 c}{2} |E(z, r, t)|^2 \left[\frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right], \quad (15)$$

con

$$|E(z, r, t)|^2 = |E_0(t)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}}. \quad (16)$$

Entonces, se tiene una expresión más conveniente para $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = \Delta\phi(z, t) e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}}, \quad (17)$$

siendo:

$$\Delta\phi(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (18)$$

el cambio de fase con respecto a la posición y $\Delta\Phi_0(t)$ el cambio de fase máximo, el cual

está localizado sobre el eje en el plano focal, definido como:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}, \quad (19)$$

donde L_{eff} es el espesor efectivo de la muestra dado por:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}, \quad (20)$$

con L la longitud de la muestra. Aquí, $\Delta n_0(t) = n_2 I_0(t)$ con $I_0(t)$ siendo la irradiancia sobre el eje de propagación en el plano focal, i.e. para $r = 0$, y $z = 0$. Por los resultados de las ecuaciones 14 y 17, el campo eléctrico emergente de la muestra $E(z')$, contiene ahora la distorsión de fase no lineal:

$$E(z') = E_{sal} = E(z, r, t) e^{-\alpha_0 L/2} e^{i\Delta\phi_{NL}\phi(z, r, t)}, \quad (21)$$

donde la componente no lineal provocará que el haz se propague en forma diferente a la de un haz completamente Gaussiano. Esta propagación provoca un cambio en la forma del perfil de intensidad del haz.

Una vez en el espacio libre entre la muestra y la abertura, el cálculo de la difracción del haz se puede realizar utilizando el formalismo de Huygens-Fresnel. El campo en la abertura E_{ab} está dado por (Rangel-Rojó *et al.*, 1997):

$$E_{ab}(z + d, r, t) = \frac{2\pi}{\lambda d} e^{i\frac{\pi r^2}{\lambda d}} \int_0^\infty r' dr' E_{sal}(z, r', t) e^{-i\frac{\pi r'^2}{\lambda d}} J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d}\right), \quad (22)$$

que corresponde a una transformada de Hankel de orden cero.

Para ciertos modelos teóricos, la aproximación de la integral en la ecuación 22 converge con la solución. Para otros modelos, dicha integral es abierta y tendrá que ser resuelta numéricamente. Una aproximación común para calcular el campo en la abertura E_{ab} es la *Descomposición Gaussiana* (Weaire *et al.*, 1979). En esta aproximación, el campo eléctrico complejo en el plano emergente de la salida de la muestra se descompone en una sumatoria de haces Gaussianos mediante la expansión de series de Taylor del

término de fase no lineal $e^{i\Delta\phi(z,r,t)}$ en la ecuación 21. Esto resulta en:

$$e^{i\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/w^2(z)}. \quad (23)$$

Sustituyendo la ecuación 23 en la expresión 21, se obtiene:

$$E_{sal}(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} e^{-\alpha_0 L/2 - i\phi(z,t)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \dots e^{-\frac{(2m+1)r^2}{w^2(z)} - i\frac{kr^2}{2R(z)}}. \quad (24)$$

Cada haz Gaussiano puede ser propagado usando el formalismo ABCD (Yariv, 1989). Definimos entonces d como la distancia de propagación en el espacio libre desde la muestra hasta el plano de abertura y $g = 1 + d/R(z)$ como un parámetro de propagación dado por las siguientes ecuaciones:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1}, \quad (25)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}, \quad (26)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \quad (27)$$

y

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right]. \quad (28)$$

Al incluir estas componentes Gaussianas individuales en conjunto con la curvatura inicial del haz enfocado, es posible derivar el patrón del campo eléctrico resultante:

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r=0, t) e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \dots e^{-\frac{r^2}{w_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m}, \quad (29)$$

con

$$E(z, r = 0, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} e^{-i\phi(z,t)}. \quad (30)$$

Debido a que la expresión 30 converge rápidamente para cambios pequeños de fase, generalmente son necesarios solo unos cuantos términos de la sumatoria en la ecuación 29. La potencia transmitida a través de la abertura se obtiene integrando espacialmente la intensidad en la abertura ($|E_{ab}(r, t)|^2$), a lo largo del radio de la abertura r_a , obteniéndose:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_{ab}(r, t)|^2 r dr. \quad (31)$$

En el caso de láseres pulsados, tomando en cuenta la variación temporal del pulso, la transmitancia del barrido en z normalizada $T(z)$ se puede calcular como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (32)$$

donde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ es la potencia de entrada en la muestra y $S = 1 - e^{-2r_a^2/w_a^2}$ es la transmitancia lineal de la abertura, con w_a denotando el radio del haz en la abertura en el régimen lineal (sin sufrir modificaciones).

En la figura 10 se muestra el resultado de la simulación de la transmitancia de un barrido en z para una muestra que presenta una no linealidad cúbica de ambos signos ($\Delta\Phi_0 = \pm 0.3$) y una abertura pequeña ($S = 0.01$). Se puede observar como existe un valle seguido de un pico (VP) para una no linealidad positiva y un pico-valle (PV) para una no linealidad negativa. Es importante notar que para un $\Delta\Phi_0$ dado, la magnitud y forma de $T(z)$ no dependen de la longitud de onda del láser o de la distancia d , mientras se cumpla la condición ($d \gg z$).

En la figura 11 se muestra la dependencia de ΔT_{pv} con $\Delta\Phi_0$ y con el radio de la abertura. Una abertura pequeña se traducirá en una ΔT_{pv} mayor, por lo que es recomendable trabajar con aberturas pequeñas. Al remover la abertura ($S = 1$), el efecto desaparece y $T(z) = 1$ para efectos puramente refractivos.

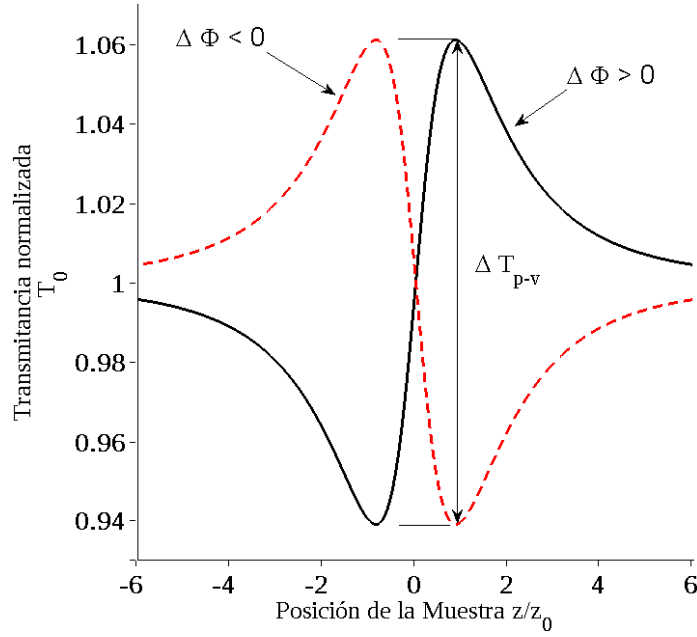


Figura 10: Transmitancia de barrido en z calculada para no linealidad cúbica con ambas polaridades y una apertura pequeña.

En el caso de una no linealidad cúbica y para $|\Delta\Phi_0|$ pequeñas, solo los primeros dos términos de la sumatoria en la ecuación 24 son necesarios. Debido a esto, la transmitancia normalizada de un barrido en z cerrado se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 T(z, \Delta\Phi_0) &= \frac{|E_{ab}(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_{ab}(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2} \\
 &= \frac{|(g + id/d_0)^{-1} + i\Delta\phi_0(g + id/d_1)^{-1}|^2}{|(g + id/d_0)^{(-1)}|^2}.
 \end{aligned} \tag{33}$$

La condición de campo lejano $d \gg z_0$ puede ser usada para simplificar aún más la ecuación 33, resultando en una transmitancia normalizada que es independiente de la geometría:

$$T(z, \Delta\Phi_0) \simeq 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \tag{34}$$

donde $x = z/z_0$. En este trabajo se utilizó esta expresión para analizar los resultados obtenidos de las pruebas experimentales. La posición del pico y el valle obtenidos en el barrido en z cerrado pueden ser calculados al resolver la ecuación $dT(z, \Delta\Phi_0)/dz = 0$. Las soluciones a esta ecuación se encuentran en:

$$x_{p,v} \simeq \pm 0.858. \tag{35}$$

Tanto el pico como el valle se localizan a la misma distancia con respecto al plano focal, donde la separación entre el pico y el valle es:

$$\Delta Z_{p-v} \approx 1.7z_0. \quad (36)$$

Esta aproximación resulta muy útil cuando no se conoce la longitud de Rayleigh del sistema. En este trabajo, se caracterizó el sistema experimental, obteniendo la longitud de Rayleigh como se describe en el capítulo IV, pero la expresión dada en la ecuación 36 es útil cuando dicha caracterización no se ha realizado. Para distorsiones de fase mayores ($|\Delta\Phi_0| > 1$), la simetría con respecto al plano focal se pierde, moviéndose hacia $\pm z$ con $\pm\Delta\Phi_0$, pero manteniendo la distancia entre el pico y el valle casi constante.

Más aún, sustituyendo en la ecuación 34 los valores de las soluciones de x encontrados en la ecuación 35, el cambio de transmitancia pico-valle es:

$$\begin{aligned} \Delta T_{p-v} &= \frac{8|x_{p,v}|}{(x_{p,v}^2 + 9)(x_{p,v}^2 + 1)} \Delta\Phi_0 \\ &= 0.406\Delta\Phi_0, \end{aligned} \quad (37)$$

donde ΔT_{pv} es la diferencia de la transmitancia normalizada entre el pico y el valle. Esta relación aproximada se mantiene dentro de un margen de error de 0.5 % para $|\Delta\Phi_0| \geq \pi$.

En la figura 11 se observa que ΔT_{pv} mantiene una relación lineal con $|\Delta\Phi_0|$ para diferentes aberturas. Para aberturas mayores, el coeficiente lineal 0.406 decrece de tal manera que con $S = 0.5$, este es $\simeq 0.34$ y para $S = 0.7$, se reduce a $\simeq 0.29$. Mediante un ajuste numérico, la siguiente relación puede ser usada para incluir estas variaciones:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (38)$$

para $|\Delta\Phi_0| \leq \pi$, manteniéndose un error de $\pm 2\%$. Esto significa que conociendo S y ΔT_{pv} , y sin conocer z_0 ni d , es posible obtener una muy buena estimación del índice de refracción no lineal n_2 después de realizar un barrido en z .

A lo largo de este trabajo, tanto los cálculos del barrido en z tanto cerrado como abierto

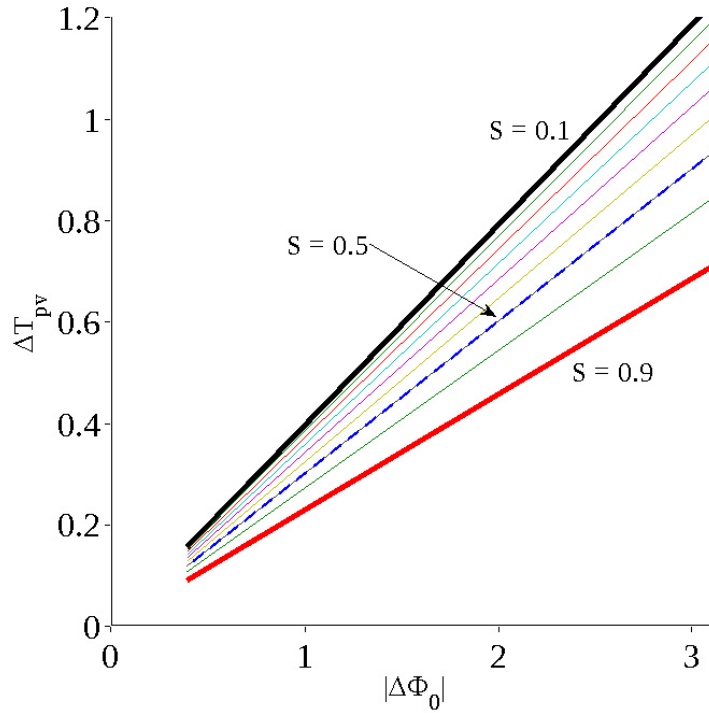


Figura 11: ΔT_{pv} calculada como función de la distorsión de fase en el foco ($\Delta\Phi_0$). La sensibilidad decrece para aberturas más grandes ($S > 0$).

se realizaron por distintos métodos, dependiendo del grado del modelo teórico que determina $\alpha(I)$ y $\Delta n(I)$. Para los casos más simples, la aproximación descrita en la ecuación 38 es suficiente, mientras que para otros fue necesario realizar el cálculo numérico de la ecuación 22.

2.1.1.2. Barrido en z en presencia de absorción no lineal

En el caso de la presencia de absorción no lineal, la traza del barrido en z cerrado se ve modificada. Una vez determinada la contribución por absorción no lineal, es posible extraer la contribución refractiva, utilizando un método en el cual la técnica de barrido en z abierto puede ser usada para determinar los parámetros correspondientes a la absorción no lineal. La presencia de una respuesta no lineal refractiva grande en un material se asocia comúnmente a una transición resonante de naturaleza mono o multifotónica. La absorción no lineal que emerge en estos materiales debido a absorción multifotónica directa, saturación de absorción de un solo fotón o absorción dinámica de portadores libres, tiene fuertes efectos en las mediciones de la refracción no lineal mediante la técnica de barrido en z.

En el caso del barrido en z cerrado en presencia de absorción no lineal, las contribuciones no lineales refractivas y de absorción están acopladas tal como se puede intuir de las ecuaciones 13a y 13b. Por ejemplo, la presencia de absorción de dos fotones ocasionará una supresión del pico y un reforzamiento del valle en una traza refractiva. Para el caso complementario de saturación de absorción, en la traza del barrido en z cerrado, el pico será acentuado mientras que el valle sufrirá una inhibición. Finalmente, un material que presente ambos comportamientos a distintas intensidades presentará una señal de barrido en z cerrado aparentemente muy compleja. Debido a que la información pertinente a la contribución del índice de refracción no lineal se encuentra en ΔT_{pv} , es necesario desacoplar estas contribuciones. Esto se puede lograr al caracterizar solamente la contribución de absorción no lineal al realizar un barrido en z abierto.

Un barrido en z con una abertura completamente abierta ($S = 1$) es insensible a la refracción no lineal y solo será sensible a los cambios en absorción inducidos por las variaciones en irradiancia del haz enfocado con z . Se espera que en materiales con contribuciones de absorción no lineal, las trazas de barrido en z sin abertura tengan una transmitancia mínima (e.g. absorción multifotón) o una transmitancia máxima (e.g. saturación de absorción), en forma de un pico o un valle simétrico centrado en el plano focal. Es posible extraer los parámetros responsables de la absorción no lineal de estas trazas de transmitancia.

Se analizará como ejemplo el caso de la absorción de dos fotones, la cual se ha observado en semiconductores con $E_g < 2\hbar\omega < 2E_g$ donde E_g es la energía de la banda prohibida. La susceptibilidad de tercer orden es ahora una cantidad compleja:

$$\chi^{(3)} = \text{Re}\{\chi^{(3)}\} + i \text{Im}\{\chi^{(3)}\}, \quad (39)$$

cuya relación con el coeficiente de absorción de dos fotones y el índice de refracción no lineal ya se han explorado en las ecuaciones 4 y 6 respectivamente.

Debido a que $\beta \neq 0$, la ecuación 5 cambia, por lo que se recalcularán las ecuaciones 13a y 13b para obtener la distribución de irradiancia y el cambio de fase no lineal a la

salida de la muestra. Integrando la expresión 13b, se obtiene:

$$I_{\text{sal}}(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q(z, r, t)}, \quad (40a)$$

y

$$\Delta\phi_{\text{NL}}(z, r, t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(z, r, t)], \quad (40b)$$

donde $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{\text{eff}}$. Desarrollando las expresiones 40a y 40b, se deriva el campo complejo en la superficie de salida de la muestra:

$$E_{\text{sal}}(z, r, t) = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2}(1 + q)^{(ikn_2/\beta - 1/2)}. \quad (41)$$

Es posible realizar un cálculo numérico de la transmitancia de la muestra para la posición z en este punto. Esto no siempre es necesario, por lo que de forma similar al caso puramente refractivo, en ocasiones es conveniente descomponer la ecuación 41 en una suma de haces Gaussianos mediante una expansión en serie de potencias binomial, que en el caso de $|q| < 1$ se puede expresar como:

$$E_{\text{sal}} = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^m \left(i \frac{kn_2}{\beta} - 1/2 - n + 1 \right) \right], \quad (42)$$

donde el perfil espacial Gaussiano se encuentra en q y E . Debido a que en este caso solo es importante el cambio en transmitancia en la muestra, solo será necesario resolver la ecuación 40a. La potencia transmitida total se puede obtener al integrar espacialmente sobre r la ecuación 40a en z , obteniendo:

$$P(z, t) = P_i(t)e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}, \quad (43)$$

donde $q_0(z, t) = \beta I_0(t)L_{\text{eff}}/(1 + z^2/z_0^2)$ y $P_i(t)$ se definió en la ecuación 32. Al considerar un pulso temporalmente Gaussiano, se puede obtener la transmitancia con la expresión

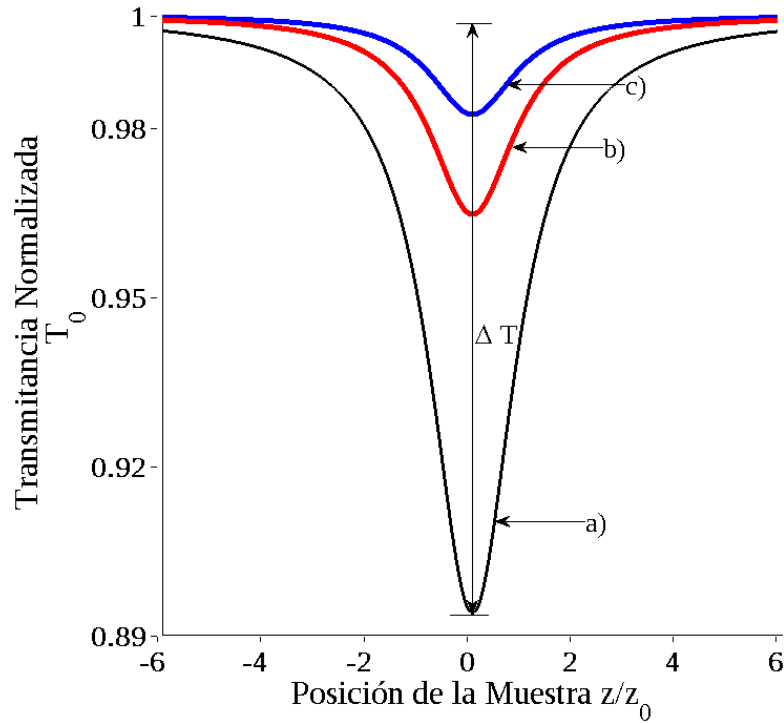


Figura 12: Transmitancias de barrido en z abierto, calculadas para diferentes valores de β , la traza (b) representa una β mayor que la de (c), y (a) una β mayor a (b) y (c).

43 al integrar con respecto al tiempo la energía normalizada:

$$T_{abierta}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, r)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, r)e^{-r^2}] d\tau. \quad (44)$$

Otro criterio que se puede considerar, es un perfil temporalmente cuadrado, en el cual la dependencia temporal del pulso puede omitirse, por lo que la transmitancia normalizada se puede expresar como:

$$T_{abierta}(z) = \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}. \quad (45)$$

La ecuación 45 es más práctica y fácil de implementar.

En la figura 12, se presenta una simulación de una traza de barrido en z abierto y absorción no lineal de dos fotones con diferentes valores de β . Es posible traducir ΔT al parámetro q_0 mediante:

$$\Delta T(z) = \left| 1 - \frac{1 + q_0(z, t)}{q_0(z, t)} \right|. \quad (46)$$

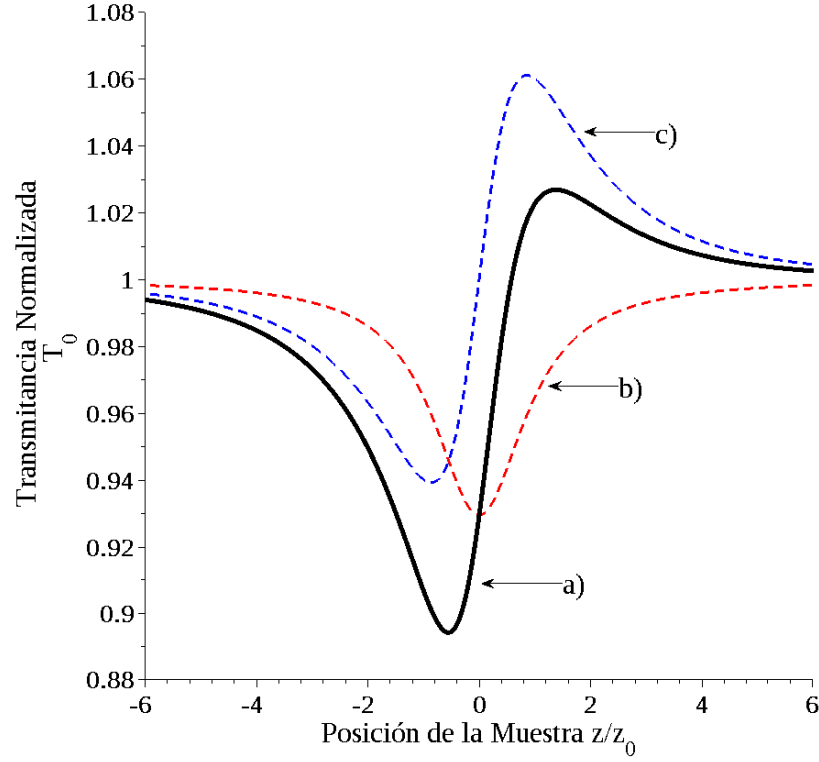


Figura 13: Transmitancia de barrido en z cerrado en presencia de absorción de dos fotones: (a) es la traza obtenida mediante un barrido en z cerrado, (b) es la traza que presenta la contribución puramente absorptiva y (c) corresponde a la traza obtenida de dividir (a) entre (b) y que corresponde a solamente la respuesta refractiva.

Para el caso de esta aproximación, una vez obtenido el valor de q_0 , se puede determinar el valor de β a partir de un ajuste de datos de barrido en z abierto, con la transmitancia del efecto $T_p - 1$, donde T_p es un máximo o un mínimo en la ecuación 46 como parámetro de ajuste.

Para el caso del *barrido en z cerrado en presencia de absorción no lineal*, se hace propagar el campo a la salida del material dado por la ecuación 42 hasta el plano de la apertura. En el caso aproximado, el método de propagación ABCD lleva a:

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q_0(z, t)^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^m \left(i \frac{kn_2}{\beta} - n + 1/2 \right) \right] \frac{w_{m0}}{w_m} \dots \dots e^{-r^2/w^2 m - ikr^2/(2R_m) + i\theta_m}, \quad (47)$$

donde los parámetros se describieron en la ecuación 24.

De nueva cuenta se integra la potencia transmitida a través de la abertura sobre el radio de la misma y finalmente se normaliza con respecto a la potencia lineal. Esto tiene como resultado una combinación de los efectos refractivos y de absorción no lineal. En la figura 13 se muestra el efecto de la presencia de absorción de dos fotones sobre una traza de un barrido en z cerrado. Se puede observar que el efecto de la absorción de dos fotones es la supresión del pico y el reforzamiento el valle. Para determinar el valor de n_2 solamente se requiere dividir la traza de transmitancia normalizada del barrido en z cerrado entre la transmitancia normalizada del barrido en z abierto (Sheik-Bahae *et al.*, 1990). El resultado es una traza que muestra el proceso puramente refractivo con un error menor al 10 % para una cambio de transmitancia por absorción no lineal de $|q_0| < 1$.

2.1.2. Técnicas resueltas en el tiempo

Para expandir el estudio de la respuesta no lineal de los materiales a la dependencia temporal de la no linealidad, usualmente se recurre a técnicas resueltas en el tiempo. Estas técnicas típicamente no solo arrojan resultados acerca del tiempo de respuesta del material, sino de las componentes que conforman su dinámica. Las técnicas utilizadas en este trabajo de tesis son las *excitación y prueba* y *compuerta Kerr óptica* (OKG, por sus siglas en inglés *Optical Kerr gate*).

2.1.2.1. Excitación y Prueba

Mientras que la técnica de barrido en z es una técnica útil para determinar el signo y la magnitud de $\chi^{(3)}$ del material estudiado, no proporciona ninguna información acerca de la evolución temporal de la respuesta no lineal. Las técnicas resueltas en el tiempo permiten acceder a esta información, siendo la de excitación y prueba una de ellas. En esta técnica, un pulso intenso de excitación se hace incidir en la muestra, provocando un cambio en absorción, mientras que un segundo pulso débil se hace incidir en el mismo lugar pero con un ángulo pequeño con respecto al de excitación. Un retraso t_{del} entre los pulsos se varía, y la transmitancia del haz de prueba se mide como función del retraso entre ambos pulsos. Esta técnica solo es sensible a cambios en transmitancia ocurridos por la absorción no lineal del material, por tanto, solo se tendrá acceso a la magnitud y

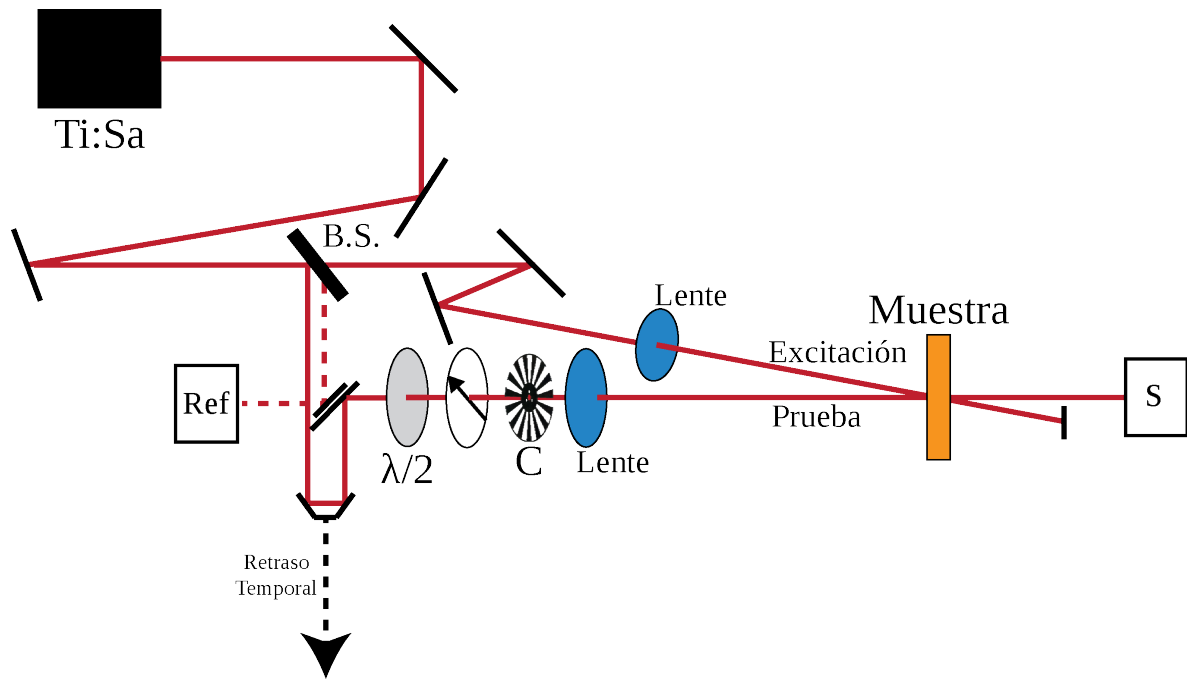


Figura 14: Arreglo experimental de la técnica de Excitación y Prueba. Tanto el pulso de excitación como el de prueba son generados después de hacer incidir el haz fuente por un BS. El pulso de excitación se enfoca sobre la muestra a un ángulo con el de prueba, el cual es retrasado al cambiar su camino óptico con una etapa de traslación motorizada. La señal es el cambio en transmitancia dependiente con la fase sentido por el haz de prueba.

signo de $\text{Im } \chi^{(3)}$, así como al tiempo de respuesta del material τ (Rangel Rojo, 1994).

En la figura 14 se muestra el arreglo experimental que conforma la técnica de excitación y prueba. El pulso fundamental emitido por el láser se hace incidir sobre un divisor de haz (BS por sus siglas en inglés *Beam splitter*) obteniendo como resultado dos pulsos, uno transmitido y otro reflejado. La relación de intensidad entre el pulso de excitación y el de prueba se mantendrá siempre como mínimo en 10:1. En esta técnica el camino óptico del pulso de excitación se mantendrá fijo, mientras que el del de prueba será controlado por una etapa de traslación. Ambos haces se hacen incidir en el mismo lugar en la muestra formando un ángulo pequeño ($\theta = 6^\circ$) con el fin de obtener un buen traslape espacial.

Con el objetivo de que el efecto no lineal sentido por el haz de prueba sea constante a lo largo de la muestra, usualmente el radio del haz de excitación es mucho mayor que el de prueba. Cuando la diferencia entre los caminos ópticos de los pulsos es cero, los cambios provocados en el pulso de prueba serán máximos. Al hacer un barrido en el camino óptico del pulso de prueba, la transmitancia del haz de prueba cambiará de

acuerdo con la respuesta del material. Debido a la baja magnitud de las señales, se utilizó un esquema de detección utilizando un Amplificador de Amarre de Fase (Lock-In Amplifier). En este esquema, un cortador de haz (chopper) se utiliza como referencia para el inicio de la medición del detector. Debido a la rapidez de las señales, se utilizó un fotodiodo PIN de silicio.

Cuando existe un traslape temporal entre los dos pulsos, produce un patrón de interferencia. Este puede inducir una modulación periodica del índice de refracción n , del coeficiente de absorción α , o ambas. Una vez generada esta rejilla de difracción, y puesto a que solo existen dos haces, el más intenso se difractará por la misma en una dirección diferente a la de incidencia. A este fenómeno se le conoce como auto-difracción (Vinetskii *et al.*, 1979). Las condiciones para este efecto no son muy estrictas, requiriendo solamente “quasi-phase-matching”. Además, la auto-difracción solo ocurre cuando existe traslape temporal entre los pulsos, lo que no proporciona información sobre el tiempo de respuesta del material, por lo que no será usada.

Para el caso específico de la excitación y prueba, la polarización no lineal inducida por los haces de excitación y prueba es (Wherrett *et al.*, 1983):

$$P_x^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) A_p(t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t A_f^*(t') A_f(t') e^{(t-t')/\tau} dt', \quad (48)$$

donde $A_p(t)$ y $A_f(t)$ son las amplitudes complejas de los pulsos de prueba y excitación respectivamente, y τ es el tiempo de respuesta del material, que aparece en la función de respuesta del material $f_r(t - t') = e^{-(t-t')/\tau}$.

El cambio de transmitancia experimentada por el haz de prueba usualmente se expresa como la fracción $\Delta T/T_L = (T_{NL} - T_L)/T_L$ con T_L la transmitancia lineal y T_{NL} la no lineal, dada por (Rangel Rojo, 1994):

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{2kL_{eff}(1-R)\text{Im}(\chi^{(3)})E_f(\omega)}{\pi^2\tau_0^2\tau\epsilon_0cn_0^3(\omega_p^2 + \omega_f^2)} I_p(t_{del}), \quad (49)$$

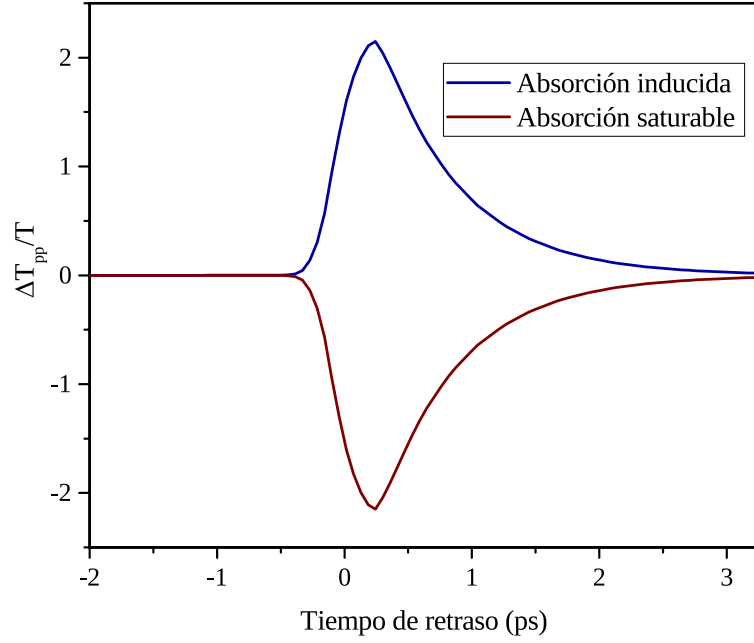


Figura 15: Trazas típicas de la técnica de excitación y prueba. La traza muestra el cambio relativo de la transmitancia $\Delta T_{pp}/T$ como función del retraso temporal del pulso de prueba. La traza azul corresponde al caso de absorción saturable, mientras que la roja, al de absorción inducida, para un tiempo de respuesta τ ligeramente mayor al de la duración del pulso.

con

$$I_p(t_{del}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t - t') \int_{-\infty}^t f(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' dt, \quad (50)$$

con t_{del} el retraso temporal entre los pulsos, R la reflectancia de la muestra, E_f es la energía del pulso de excitación, r_p y r_f son los radios de los haces de prueba y excitación respectivamente, ω_p y ω_f son las frecuencias de prueba y excitación respectivamente, t' y t'' son tiempos de integración, τ es la duración del efecto, τ_0 es la duración del pulso y $f(t)$ es la forma temporal del pulso de excitación. Para poder llegar a la expresión 50, se consideró que la forma temporal del pulso de prueba y el de excitación son exactamente iguales, lo cual se cumple en nuestro caso, por lo que $A_p(t) \propto A_f(t)(t - \Delta t)$.

En la figura 15 se muestran trazas típicas para la técnica de excitación y prueba, donde se puede observar el caso de saturación de absorción (traza azul) y el de absorción inducida (traza roja).

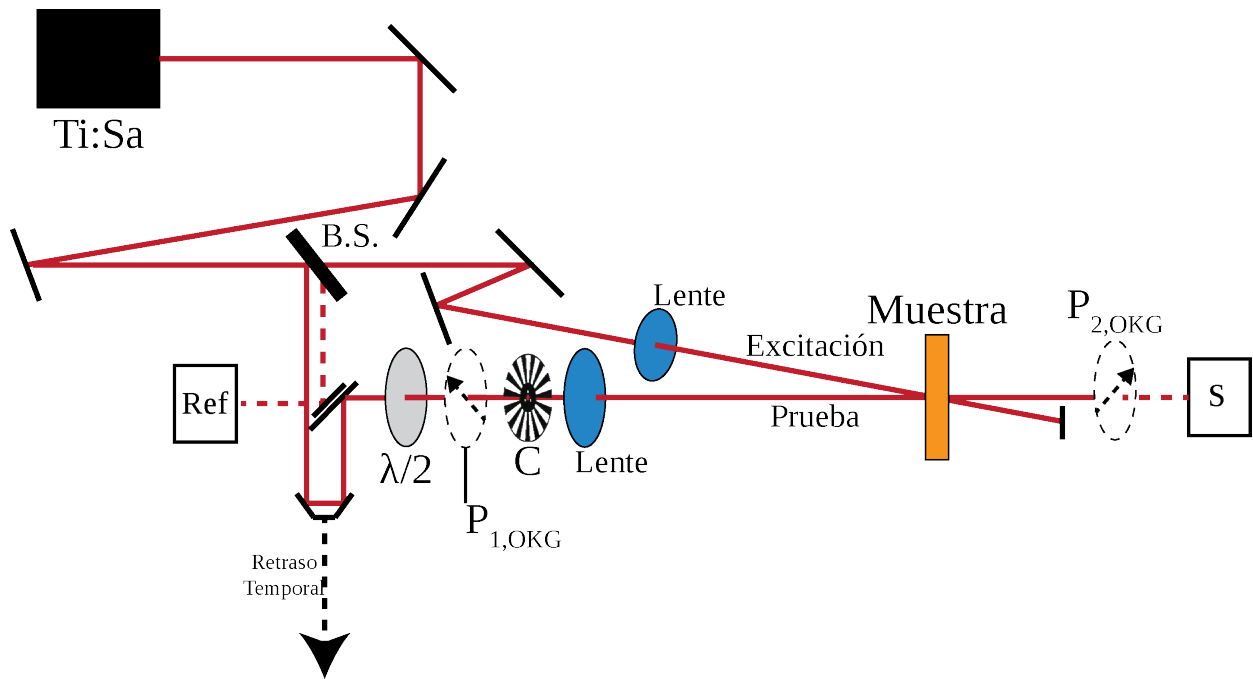


Figura 16: Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica. El polarizador $P_{2,OKG}$ actúa como analizador de la birrefringencia inducida sobre la muestra por el haz de excitación

2.1.2.2. Compuerta Kerr óptica

Debido a que la técnica de excitación y prueba solo detecta cambios en absorción, este proporciona información únicamente de $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$. Sin embargo, para tener información de la $\chi^{(3)}$ completa, se requieren de otras técnicas. Uno de los efectos que tiene un pulso intenso al incidir sobre un material con una respuesta $\chi^{(3)}$ es no solo cambiar el índice de refracción, sino también inducir una birrefringencia en el material. Esto no requiere una birrefringencia previa, por lo que un material isotrópico puede comportarse temporalmente como uno birrefringente.

La técnica de la compuerta Kerr óptica permite estudiar esta birrefringencia inducida, permitiendo obtener distintos componentes del tensor $\chi^{(3)}$. En esta técnica, se inciden dos haces en el material, acoplándose mediante modulación cruzada de fase (XPM) de tal forma que el índice de refracción efectivo observado por cada haz no solo depende de la intensidad del mismo, sino también del haz co-propagante. La XPM genera efectos temporal y espacialmente dependientes que no producen transferencia de energía entre ellos (Tamayo-Rivera, 2009).

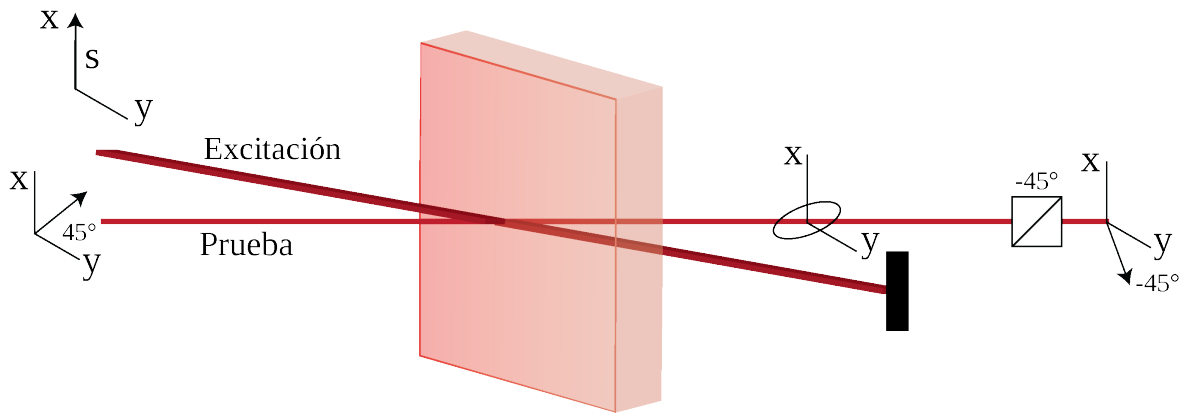


Figura 17: La señal Kerr inducida por el haz de excitación será máxima cuando los haces se encuentran a polarizaciones lineales con 45° de diferencia. Cuando existe traslape temporal, el haz de prueba tiene una polarización de salida ligeramente elíptica, que no será extinguida por el polarizador analizador.

El arreglo experimental se presenta en la figura 16; este es muy similar al de la técnica de excitación y prueba. La diferente principal entre estas técnicas radica en la utilización de polarizaciones específicas en los haces, así como de un polarizador analizador, como se muestra en la figura 17. Primeramente, el pulso de excitación se mantiene a una polarización vertical s , mientras que el pulso de prueba, a $+45^\circ$ con respecto a s . Después de la muestra, el pulso de prueba se hace incidir sobre un polarizador a -45° respecto a s . Debido a la contrapolarización entre el haz de prueba y el polarizador analizador, la señal en el haz de prueba será fuertemente extinguida.

En el caso de un traslape temporal entre los pulsos, la birrefringencia inducida por el pulso de excitación provocará que se introduzca una componente de polarización elíptica en el haz de prueba. Esta componente sí podrá ser transmitida a través del polarizador analizador, por lo que existirá una señal, llamada señal Kerr. Debido a la baja magnitud de las señales, también se utiliza un esquema de detección por amplificador de amarre de fase.

Una ventaja de la OKG es que es una técnica sin señal de fondo, por lo que es posible detectar procesos no lineales muy pequeños. La transmitancia de la OKG está dada por la función de transmisión del polarizador de salida $T_{pol} = \sin^2(\Delta\phi/2)$. Esta depende de la diferencia de fase entre los componentes ortogonales del haz de prueba $\Delta\phi$, la cual es inducida por la no linealidad. La transmitancia del polarizador contiene un factor extra

$\text{sen}^2(2\theta)$, donde θ es el ángulo formado entre la polarización del pulso de excitación y el eje del polarizador. Para nuestro caso específico, como $\theta = 45^\circ$, este factor es igual a 1.

Debido al tiempo de respuesta finito del detector, la señal Kerr medida I_k es una integración con respecto al tiempo de la fracción del pulso de prueba I_p transmitido al detector:

$$I_k \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t) \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (51)$$

En este caso, $\Delta\phi$ está determinada por la birrefringencia inducida en la muestra por el pulso de excitación:

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_{xy} L, \quad (52)$$

donde Δn_{xy} es la birrefringencia inducida en el material ($\delta n_x - \delta n_y$). La técnica OKG permite obtener el valor de la magnitud de $\chi^{(3)}$ a partir de la amplitud pico de la señal transmitida por el arreglo. En el caso de una respuesta ultrarápida, los pulsos ultracortos pueden ser usados para observar la dinámica de la respuesta Kerr $I_k(t)$, al controlar el retraso temporal entre los pulsos t_{del} . La traza de la señal Kerr en función del tiempo de retraso de del haz de prueba $I_p(t - \Delta t)$ se conoce como la señal Kerr, y es ahora:

$$I_k(\Delta t) \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t - \Delta t) \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (53)$$

La dependencia temporal de $\Delta\phi(t)$ está dada por:

$$\Delta\phi(t) \sim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t I_f(t'') e^{-(t-t'')/\tau} dt'', \quad (54)$$

donde I_f es la irradiancia del pulso de excitación.

En la figura 18 se muestran señales Kerr calculadas típicas como función del retraso temporal entre los pulsos para diferentes tiempos de respuesta. Existen varios mecanis-

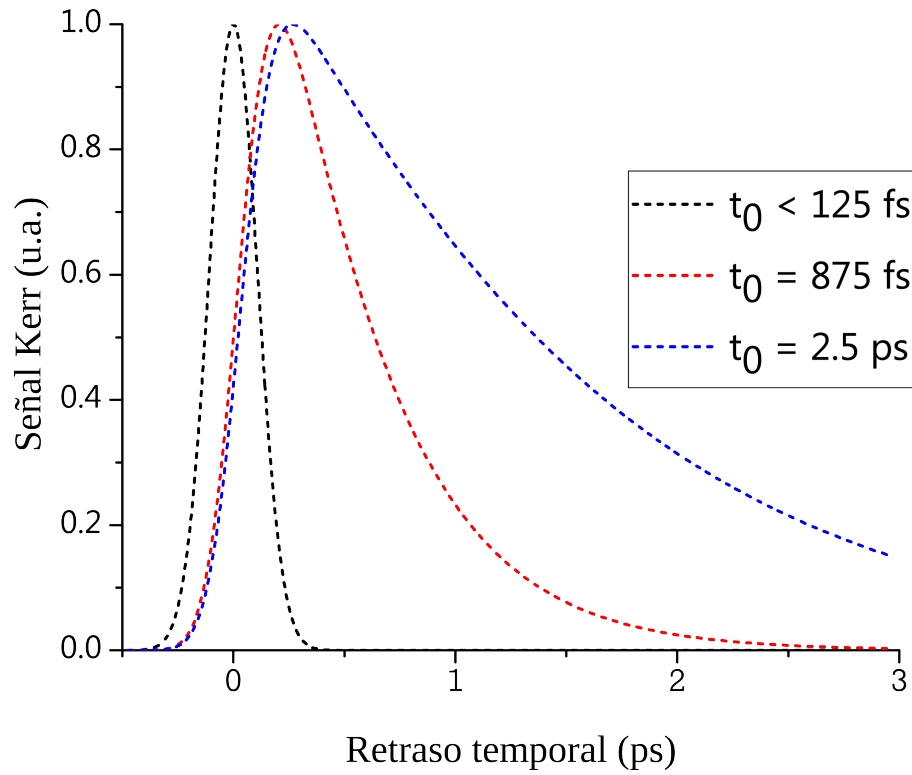


Figura 18: Trazas simuladas de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso del pulso de prueba, para procesos con diferentes tiempos de relajación.

mos que pueden dar lugar a esta dinámica no lineal. Las transiciones en las que intervienen interacciones no resonantes tienen generalmente tiempos de respuesta ultra-rápidos (del orden del periodo de oscilación de un electrón en el orbital de Bohr ~ 1 fs). Por otro lado, las interacciones resonantes pueden tener tiempos de relajación de picosegundos o nanosegundos. Para fenómenos de desplazamiento de portadores libres como lo es el efecto fotorrefractivo, el tiempo de respuesta será relativamente largo en el orden de microsegundos o más.

Para realizar una calibración adecuada del sistema de detección, se realiza una medida relativa para determinar el valor de la susceptibilidad del material. Este método compara la susceptibilidad medida con un material de referencia con susceptibilidad conocida (Yang *et al.*, 2005). La señal Kerr transmitida por el polarizador de salida dada la ecuación 53 será proporcional al cuadrado de la diferencia de fase inducida $I_k = I_p(\Delta\phi/2)^2$, si sólo se consideran pequeñas diferencias de fase tal que se cumpla que $\sin^2(\Delta\phi/2)^2 \cong (\Delta\phi/2)^2$. Dada esta aproximación, la señal Kerr transmitida en el instante t podrá ser

expresada como:

$$I_k = I_p \left[\frac{3\pi}{4\epsilon_0 n_0^2 c \lambda} L_{eff} (\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xxyy}^{(3)}) I_e \right]^2. \quad (55)$$

Bajo esta aproximación, la relación de intensidades Kerr entre la muestra y la referencia I_{KM}/I_{KR} permite determinar la proporción entre el valor de la susceptibilidad efectiva de cada material de la siguiente manera:

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n_{0M}}{n_{0R}} \right) \frac{L_{effR}}{L_{effM}} \left(\frac{I_{KM}}{I_{KR}} \right)^{1/2} \chi_R^{(3)}, \quad (56)$$

donde el término $\chi^{(3)}$ representa el tensor $\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xxyy}^{(3)}$. Los subíndices M y R en la expresión 56 denotan a la muestra y referencia respectivamente, y se ha considerado que la intensidad y longitud de onda son iguales entre experimentos.

2.2. Caracterización de un láser de pulsos ultracortos

Como se mencionó en el capítulo 1, los efectos no lineales generalmente ocurren en presencia de campos ópticos de alta intensidad. Los láseres pulsados con duraciones por pulso menores a las decenas de picosegundos, pueden llegar a presentar intensidades muy altas, por lo que son herramientas muy útiles para el estudio de la óptica no lineal de materiales. Los láseres pulsados usualmente presentan perfiles de intensidad y difracción cercanas a la de un haz Gaussiano perfecto, condición teórica introducida para la mayoría de los experimentos de caracterización de propiedades ópticas no lineales. Es necesario por tanto, conocer las características de los sistemas.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para un sistema de pulsos ultracortos CLARK de Titanio:Zafiro de modos amarrados bombeado ópticamente, con una duración del pulso de 100 fs, una frecuencia de repetición de 94 MHz y una potencia promedio máxima de 250 mW. En subsecuentes capítulos, se indicará siempre los modelos y especificaciones experimentales de los distintos láseres pulsados utilizados, ya que por problemas de logística, se utilizaron sistemas láser distintos.

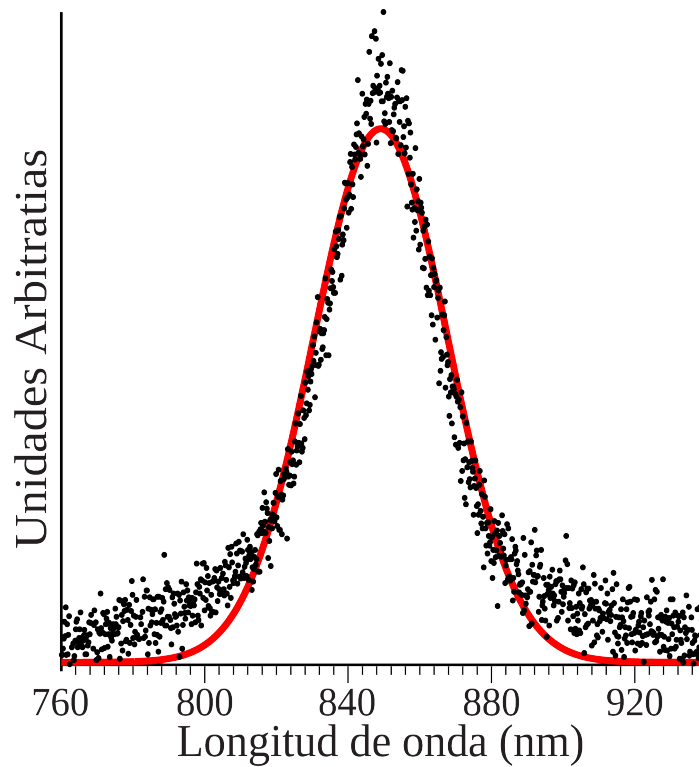


Figura 19: Espectro de un láser de Ti:Za de modos amarrados. El espectro tiene una distribución Gaussiana, con una longitud de onda central $\lambda_0 = 850$ nm y ancho espectral FWHM $\Delta\lambda = 27$ nm.

2.2.1. Caracterización temporal y de frecuencia

Para realizar la medición del espectro de los pulsos, se utilizó un espectrómetro modelo USB Stellar Net, con un rango de sensibilidad de 200 a 1000 nm. Un espectro típico para un láser de femtosegundos se muestra en la figura 19. Un láser de pulsos ultracortos, generalmente presentará anchos espectrales muy grandes, debido a la relación inversa entre la duración del pulso y su frecuencia.

Debido a que la rapidez de respuesta de los sistemas de medición electrónicos es más lenta que la duración de un pulso ultracorto, su medición requiere de utilizar técnicas más sofisticadas. Una técnica típica de medición es la de auto-correlación óptica (Diels, 1996; García Arthur *et al.*, 2003). Ésta consiste en dividir el pulso en dos mediante un divisor de haz, en el cual uno de ellos se utilizará como referencia contra el otro que servirá como señal. El retraso temporal entre estos pulsos se variará y ambos pulsos se harán incidir sobre un detector que presenta una respuesta no lineal, tal como la generación de segundo armónico, fluorescencia o absorción de dos fotones. En el dispositivo utilizado

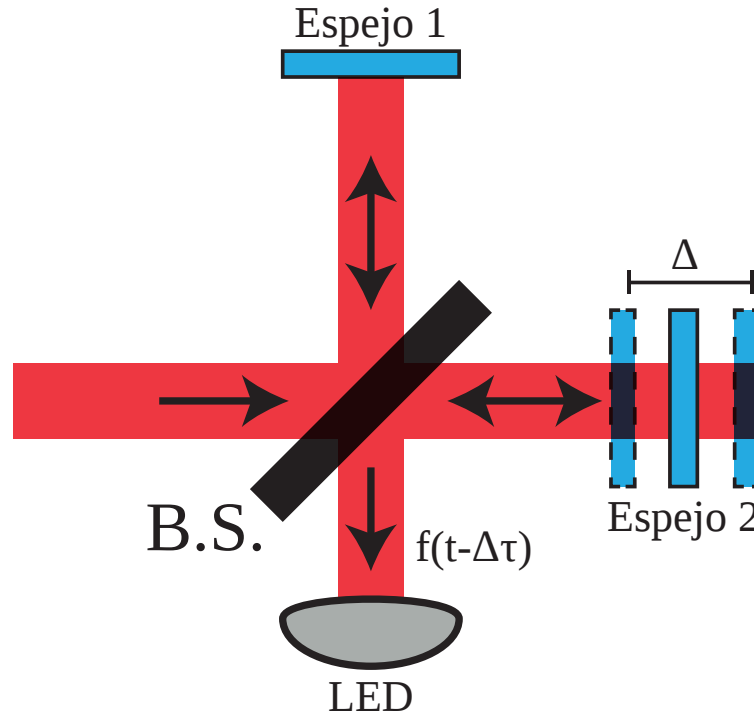


Figura 20: El esquema del sistema de autocorrelación, donde se genera un retraso entre el pulso de interés.

en este trabajo se utilizó la respuesta de absorción de dos fotones de un diodo emisor de luz (LED), como se muestra en la figura 20.

La señal no lineal dependerá del traspase temporal entre los dos pulsos que depende de la diferencia en camino óptico entre ellos, por lo que el tiempo de respuesta del detector puede ser lento. Al modificar el tiempo de integración del detector, es posible obtener una traza de autocorrelación en intensidad o interferométrica. Para el caso de autocorrelación en intensidad, obtenida para un tiempo de integración largo en comparación a la velocidad de barrido del camino óptico, la señal detectada en función del retraso temporal Δt , $A(\Delta t)$, está dada por:

$$A(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(t)I_0(t - \Delta t)dt, \quad (57)$$

donde $I_0(t) = \epsilon_0 c |E(t)|^2$ es la envolvente temporal de la irradiancia de los pulsos. La respuesta $A(\Delta t)$ será máxima cuando los pulsos coincidan en el detector (Garcia *et al.*, 2003). Esta respuesta en intensidad arrojará información de la envolvente en irradiancia

Perfil temporal	Irradiancia (FWHM)	Campo Eléctrico (FWHM)	Autocorrelación 2 ^{do} orden	Autocorrelación 3 ^{er} orden
Gaussiano	$t_p = \sqrt{2\ln(2)}\tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2}t_p$	$\tau_{corr} = \sqrt{2}t_p$	$\tau_{corr3} = \sqrt{3/2}t_p$
Secante hiperbólica	$t_p = 1.763\tau_{sh}$	$\tau_p = 1.495t_p$	$\tau_{corr} = 1.542t_p$	$\tau_{corr3} = 1.287t_p$

Tabla 1: Relación entre anchos de autocorrelación, intensidad y campo eléctrico.

del pulso, pero no proporciona información acerca de su perfil temporal ni de la distribución temporal de las fases. Para pulsos con una envolvente conocida, el ancho de la autocorrelación en intensidad permite determinar la duración del pulso de forma sencilla (Diels, 1996). Para poder interpretar los resultados de la autocorrelación, se requiere suponer una forma predeterminada del pulso. Para pulsos de láseres de femtosegundos, las formas más comunes son la Gaussiana y secante hiperbólica, definidas como:

$$I_{\text{Gauss}}(t) = I_0 e^{-2t^2/\tau_g^2}, \quad (58a)$$

,y:

$$I_{\text{Sech}}(t) = I_0 \text{sech}^2(t^2/\tau_s^2), \quad (58b)$$

respectivamente, con τ_g y τ_s la duración del pulso Gaussiano y secante hiperbólico respectivamente, relacionados con la duración de Medida Media de Ancho Completo (FWHM, por sus siglas en inglés, *Full width at half maximum*) de los pulsos de acuerdo a la tabla 1. Dada una forma del pulso, la autocorrelación dada por la ecuación 57 tendrá un ancho relacionado con el ancho del pulso, de acuerdo con la tabla 1.

Las duraciones de pulso obtenidas en este trabajo fueron medidas mediante un osciloscopio (Tektronix, 1GHz). El autocorrelador se calibra mediante un proceso mejor descrito por García Arthur *et al.* (2003). En la figura 20 se muestra que el perfil temporal de la autocorrelación del pulso tiene un ancho de $\tau_{corr} = 135$ fs. Ya que los láseres de Ti:Za

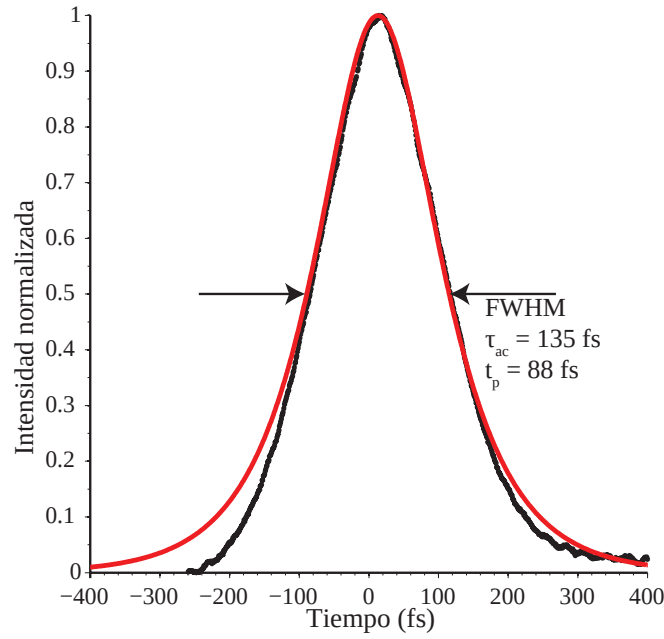


Figura 21: Trazo de autocorrelación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro.

producen pulsos cuya evolución temporal es parecida a una secante hiperbólica, y con base en la tabla 1, es posible calcular la duración de los pulsos como $\tau_p = 83$ fs en un criterio de FWHM.

Debido a que el enfoque de este trabajo es determinar la respuesta no lineal de materiales resultante sólomente de contribuciones electrónicas, es importante obtener la duración más corta posible de nuestros pulsos. El ancho espectral y temporal del pulso se encuentran relacionados mediante la transformada de Fourier de la siguiente manera:

$$\tau_0 \Delta\nu \geq C, \quad (59)$$

donde $\Delta\nu$ es ancho espectral del pulso y C es una constante numérica que depende del perfil temporal del pulso. $\Delta\nu$ está a su vez relacionado con el ancho espectral en longitud de onda $\Delta\lambda$ y la velocidad de la luz c , mediante:

$$\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2. \quad (60)$$

La desigualdad de la ecuación (59) se puede interpretar como una consecuencia di-

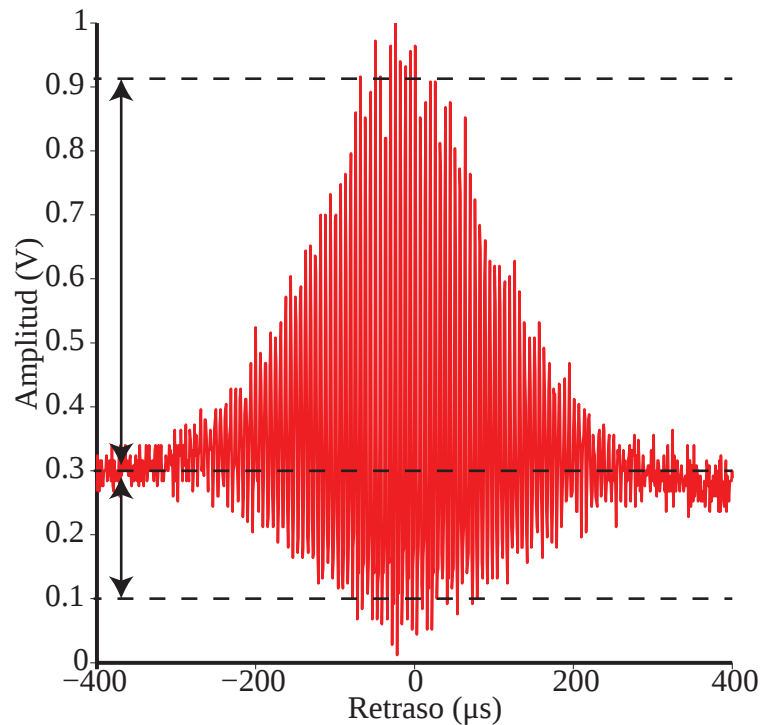


Figura 22: Trazas de Autocorrelación en interferencia que evidencian la presencia de *chirp* en el pulso.

recta del principio de incertidumbre; es decir, entre más ancho es el espectro, más corto es el pulso, con el límite inferior siendo precisamente la constante C (Diels, 1996).

A un pulso que opera cerca de su límite inferior de duración, se le llama limitado por transformada de Fourier y no presenta una modulación temporal de fase. Por el contrario, un pulso con modulación temporal de fase tendrá un producto $\tau_0 \Delta\nu$ mayor a C , por lo que contendrá un corrimiento temporal de la fase (*chirp* o trino). El sistema presentado en esta sección presenta una $C = 1.68$, que es mayor al ideal $C = 0.315$ para un perfil secante hiperbólica. Esto indica la presencia de una modulación temporal en las componentes frecuenciales del pulso y que el pulso es más largo de lo que podría ser dado su ancho espectral. La mínima duración posible de este pulso es teóricamente $\tau_0 = 16$ fs.

Además de la traza de autocorrelación en intensidad, al utilizar un tiempo de integración relativamente corto en relación con la velocidad de desplazamiento del camino óptico variable, el dispositivo autocorrelador permite la obtención de una traza de autocorrelación interferométrica, mostrada en la figura 22, para los pulsos del láser utilizado. En esta traza, se puede observar el patrón de interferencia del campo eléctrico formado por el traslape de los pulsos. La amplitud de las envolventes superior e inferior de la tra-

za de autocorrelación interferométrica proporciona un indicativo de la existencia del chirp y su magnitud; por ejemplo, para un pulso sin chirp, la relación entre la amplitud de la envolvente superior y la de la inferior es de 8:1 (Diels, 1996). En los datos obtenidos se observa una relación de 2.3:1, lo que confirma la presencia de chirp en el pulso.

2.2.2. Perfil de intensidad y divergencia del haz

Durante la descripción teórica de la mayoría de los experimentos presentados en este trabajo, se supone un perfil espacial de intensidad Gaussiano para el haz láser. Además, específicamente para el barrido en z , es importante saber las características de divergencia del haz en términos de su cintura y del rango de Rayleigh a fin de conocer la intensidad en cada posición de la muestra durante su traslación.

Los haces Gaussianos presentados en las descripciones teóricas describen haces ideales (TEM_{00}), los cuales son casi imposibles de lograr en el laboratorio. Sin embargo, un láser con propiedades cercanas al haz ideal sigue siendo una herramienta útil para el desarrollo de los experimentos. Para describir la similitud al haz ideal, el parámetro de calidad M^2 es una medida de la desviación de un haz real con respecto a uno Gaussiano en el modo fundamental TEM_{00} . Para un haz real, este parámetro cumplirá siempre con $M^2 \geq 1$; cuando M^2 es igual a uno, el haz es perfectamente Gaussiano, mientras que entre mayor sea M^2 , su desviación del haz Gaussiano aumentará, considerándose una $M^2 < 2$ como una calidad de haz aceptable. Es importante entonces determinar el valor de w_0 y M^2 en nuestro sistema, por lo que se requiere realizar un estudio de la divergencia del haz. Este estudio se realizó mediante la técnica conocida como *técnica de la navaja* para medir el perfil transversal del haz.

La caracterización de la divergencia espacial del haz se hace utilizando la técnica de la navaja en diferentes posiciones del eje de propagación z . En esta técnica, se utiliza una navaja lo suficientemente afilada para evitar contribuciones por difracción, midiendo la potencia recolectada por un detector conforme la navaja atraviesa transversalmente el haz como se muestra en la figura 23. Para un haz Gaussiano, la intensidad en una posición z está dada por:

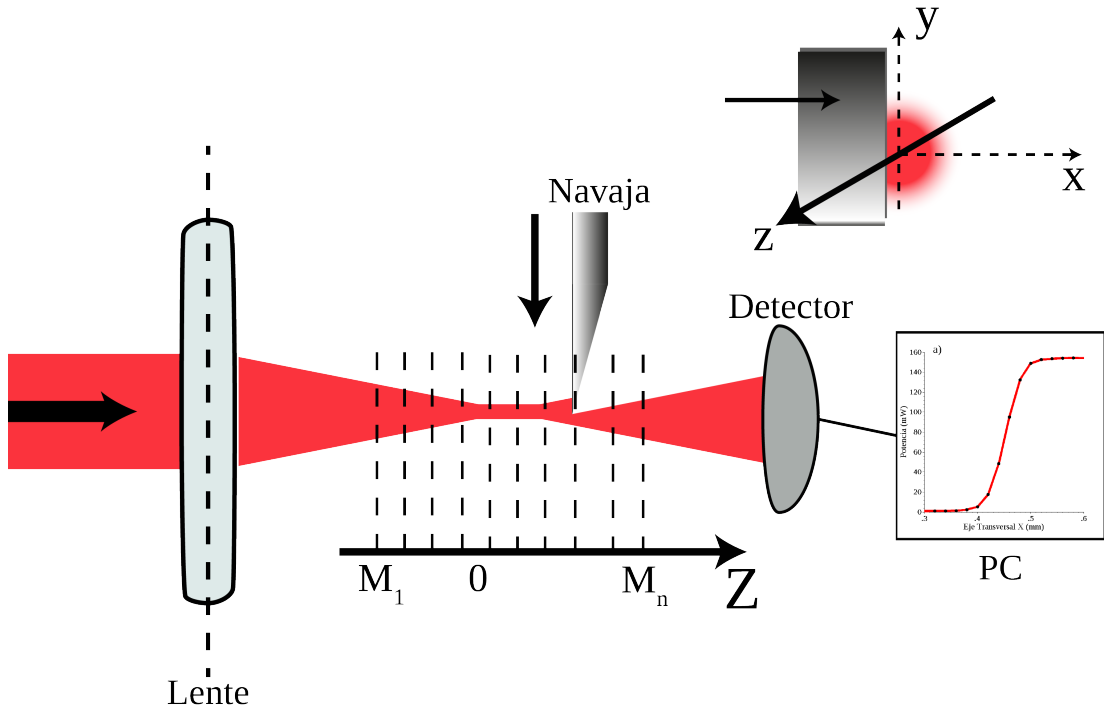


Figura 23: Esquema de la técnica de la navaja para la caracterización de la divergencia de un haz enfocado a lo largo del eje de propagación.

$$I(z) \propto |E(z)|^2 = |E_0 e^{-r^2/w(z)^2}|^2, \quad (61)$$

donde $w(z)$ es el radio del campo eléctrico y r_0 su correspondiente en irradiancia,

$$I(z) = I_0 e^{-2r^2/w(z)^2} = I_0 e^{-r^2/r_0^2}. \quad (62)$$

Se puede observar que $r_0 = w/\sqrt{2}$, por lo que al utilizar el valor de $1/e^2$ ($HW1/e^2 M$) en potencia, se obtiene directamente $w(z)$. La señal transmitida a través de la navaja en la posición transversal x , es proporcional a:

$$S = \int_0^x f(x, y) dx, \quad (63)$$

donde $f(x, y)$ es el perfil del haz, i.e. $I = f(x, y)$. Para extraer el perfil del haz, se requiere derivar la curva de potencia obtenida. En la figura 24 se observa un resultado experimental típico y el perfil Gaussiano que se obtiene de derivar resultados típicos para un

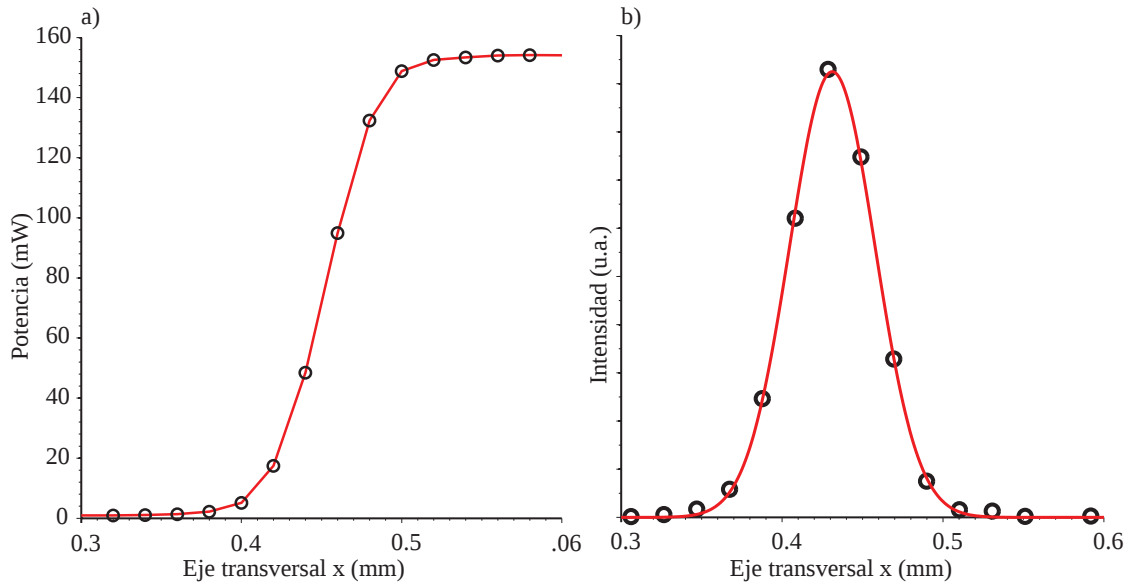


Figura 24: Medición del perfil transversal del haz. En (a) se muestra el perfil de potencia mientras que (b) es la derivada de los resultados, junto con un ajuste teórico Gaussiano.

valor específico de la posición z de la navaja. De esta traza, se obtiene el ancho del perfil Gaussiano para cada posición z $w(z)$.

El procedimiento se repite para diferentes posiciones de z de la navaja, para obtener $w(z)$. Para un haz con M^2 dado, la función de $w(z)$ está dada por:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left[\frac{M^2 \lambda (z - f_l)}{\pi w_0^2} \right]^2}, \quad (64)$$

donde w_0 es el radio del haz en la cintura ($z = 0$) y f_l la longitud focal de la lente (Silfvast, 2004). En la figura 25 se muestran los resultados calculados al ajustar los parámetros M^2 , f_l y w_0 , obteniendo una $M^2 = 1.4$, una $f_l = 19.45$ cm y $w_0 = 45$ μ m.

Con estos resultados es posible también obtener el rango de Rayleigh z_0 dado como (Damask, 2005):

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (65)$$

de donde se obtuvo $z_0 = 7.57$ mm. Un valor de $M^2 = 1.4$, es considerado de un haz con buena calidad Gaussiana. Esto es importante debido a que los cálculos del barrido en Z

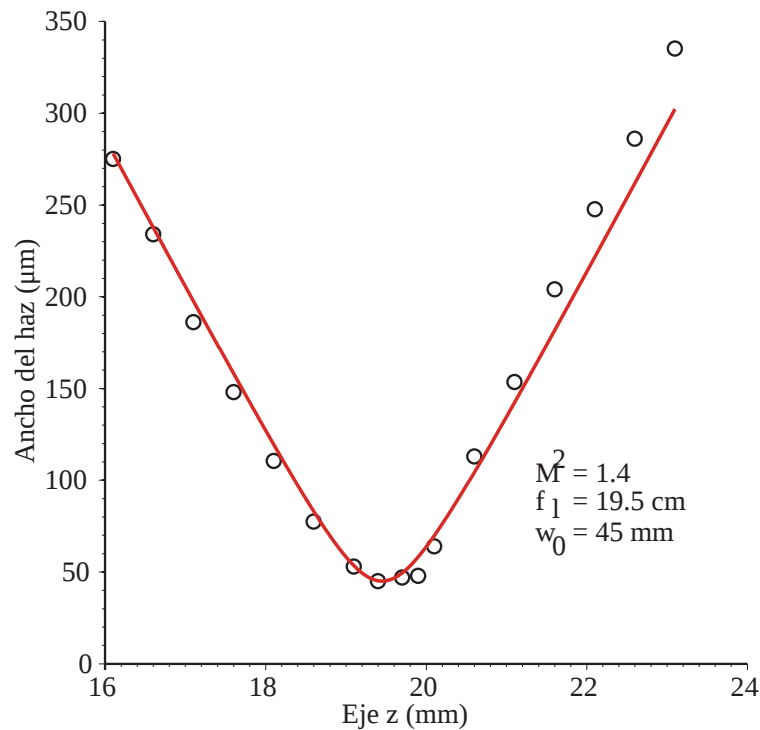


Figura 25: El ajuste del modelo de divergencia de haces reales describe la divergencia del haz real, proporcionando datos útiles para el análisis de resultados del barrido en z.

se hicieron bajo la suposición de la utilización de un haz Gaussiano perfecto.

2.3. Caracterización de guías de onda

Para investigar las propiedades de guiado de luz de guías de onda de canal generadas por multi-implantación con mascarilla, se utilizaron diferentes técnicas para medir su índice de refracción efectivo, pérdidas por propagación, birrefringencia y efectos no lineales.

2.3.1. Determinación del índice de refracción efectivo

El índice de refracción efectivo de los modos propagados de la guía fueron analizados por la técnica de modo oscuro también llamada reflexión frustrada utilizando un sistema acoplador de prisma (Metricon Model 2010). En la figura 26 se muestra el esquema experimental de esta técnica. En ella, se hace incidir luz en la región de contacto óptico entre la base de un prisma con alto índice de refracción y la película a diferentes ángulos de incidencia y se analiza la luz reflejada con un fotodiodo.

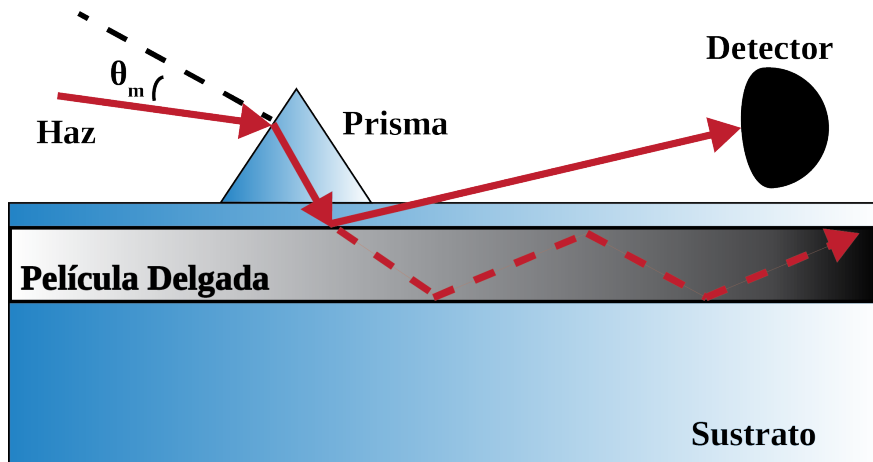


Figura 26: Arreglo óptico para determinación del índice efectivo de una guía planar mediante la técnica de acoplamiento por prismas. La línea continua representa la luz reflejada mientras que la punteada la luz guiada cuando se acopla a un modo de propagación.

Cuando el haz de luz incide en el ángulo de acoplamiento de la luz con la guía de onda planar, la luz se acopla por medio de tunelaje óptico a uno de los modos de propagación y viaja a través de la guía de onda, manifestándose una disminución abrupta en la luz capturada por el fotodiodo. El ángulo de incidencia en el que se produce un acoplamiento está relacionado con el índice efectivo de la luz acoplada de acuerdo con (Najafi, 1992):

$$n_{eff_m} = n_p \sin \left[\sin^{-1} \left(\frac{\theta_m}{n_p} \right) + A \right], \quad (66)$$

donde n_{eff_m} es el índice efectivo del modo m , n_p es el índice de refracción del prisma, θ_m es el ángulo de incidencia y A el ángulo de la base del prisma. Ya que el sistema Metricon puede utilizar polarizaciones verticales u horizontales es posible conocer birrefringencia de la guía de interés. Debido a las dimensiones del sistema y las características del sistema Metricon, el acoplamiento generalmente se hace en guías de onda planares.

2.3.2. Sistema fibra-a-guía

Debido a que las dimensiones de las guías de canal estudiadas son del orden de micrómetros, las técnicas tradicionales de acoplamiento por objetivo de microscopio resultan inadecuadas para un acoplamiento eficiente. La técnica de fibra-a-guía es una técnica de acoplamiento de guía que toma ventaja de la apertura numérica alta de una

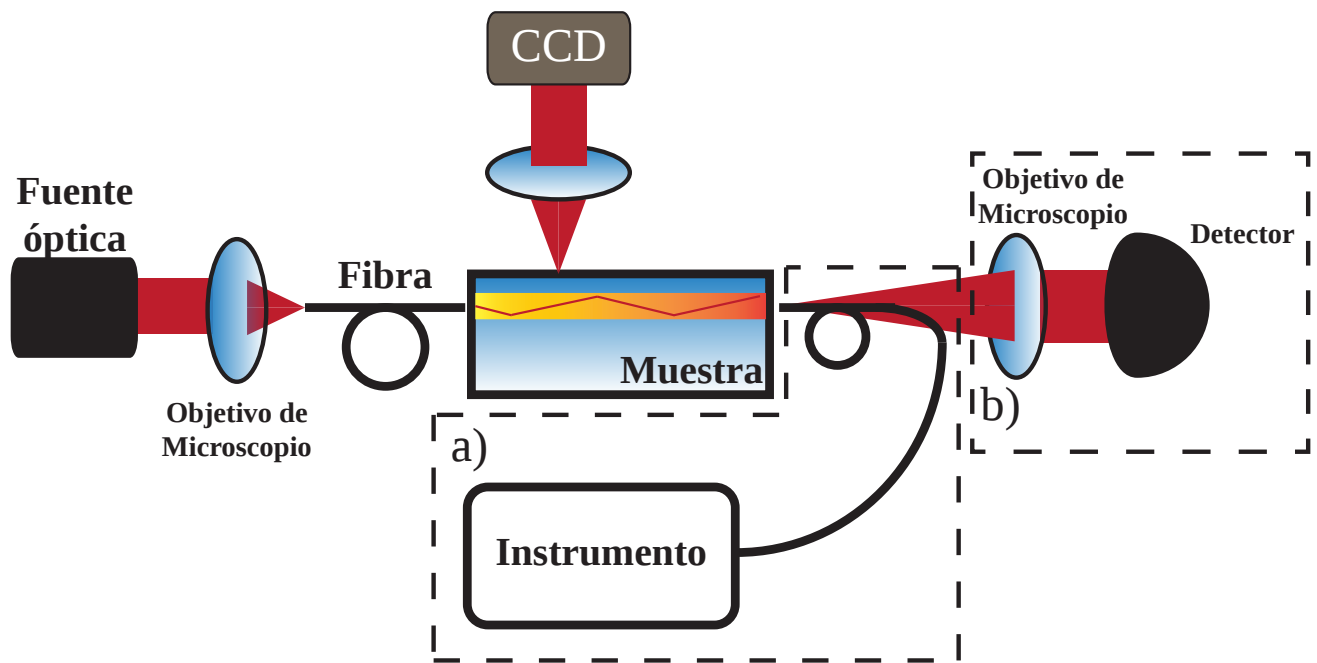


Figura 27: Esquemático del arreglo experimental fibra-a-guía. El sistema está compuesto por una cámara CCD que permite la medición de absorción por luz esparcida así como recolección de la luz transmitida mediante (a) fibra de desacople y (b) objetivo de microscopio.

fibra óptica para lograr un acoplamiento eficiente de fuentes de luz con emisión en espacio libre. El esquema experimental se muestra en la figura 27, y consiste en utilizar un objetivo de microscopio para acoplar la fuente de luz a una fibra óptica. Esta fibra se utiliza con una longitud corta para minimizar efectos no lineales en ella y se acopla mediante sistemas de posicionamiento micromecánico *xyz*.

Ya que la apertura numérica de las guías de canal es usualmente muy grande, existen dos esquemas diferentes para la recolección de la misma. Uno de ellos es mediante un objetivo de microscopio colocado a la salida, de longitud focal tal que colime el haz transmitido. Esta técnica funciona bien para sistemas con detección en línea con la propagación de la señal transmitida como lo son espectrofotómetros o medidores de potencia. Otra manera, es utilizar una fibra óptica para acoplar la luz de salida. Esta última técnica tiene la ventaja de poder llevar la señal por la fibra hacia instrumentos diversos como detectores lejanos, aislados o conectorizados.

Para medir las pérdidas por propagación dentro de la guía, se empleó el método de imagen de luz esparcida debido a su sencillez, rapidez, reproducibilidad y naturaleza no destructiva (Can-Uc *et al.*, 2015; Jenkins *et al.*, 2011). En este método se genera una

imagen mediante un microscopio viajero (también conocido como *Measuring microscope*) colocado a 90° de la guía. Este método considera que las fuentes de esparcimiento a lo largo de la guía son uniformes con la propagación de la luz, por lo que el esparcimiento de la luz será proporcional a la potencia óptica confinada. Para obtener el desarrollo de la luz esparcida a lo largo de la guía, la luz desacoplada por la interface superior de la muestra es obtenida en una imagen generada en un CCD utilizando un telescopio con distancia de trabajo. El arreglo experimental para este tipo de sistema se presenta también en la figura 27.

En el caso de una fuente de luz en régimen continuo (CW por sus siglas en inglés *Constant work*), la intensidad de la luz en la guía, y por tanto de la esparcida, seguirá la ley de Beer-Lambert dada como:

$$T = 10^{-OD}, \quad (67)$$

donde T es la transmitancia y OD es la densidad óptica de la muestra. Es posible obtener el coeficiente de absorción lineal de la muestra de interés dado por:

$$\alpha_0 = \ln(10^{-OD}) / L. \quad (68)$$

Para el caso de fuentes de luz pulsadas, es posible alcanzar intensidades lo suficientemente grandes para activar procesos de absorción no lineales en la muestra. Estos procesos ocurrirán dentro de la longitud efectiva del material dada por la expresión 20. El efecto neto sobre la evolución del esparcimiento dependerá de los procesos de absorción no lineal presentes en la muestra, ya sea para absorción de saturación o absorción inducida. Para el caso específico de láseres de pulsos amarrados, es posible obtener las trazas de luz esparcida para los regimenes lineal y no lineal sin cambiar las condiciones experimentales al entrar o salir del modo pulsado. En arreglos fibras-a-guía, es necesario conocer la potencia óptica a la salida de la fibra con el fin de eliminar posibles contribuciones no lineales previas al acoplamiento con la guía de canal.

Capítulo 3. Respuesta no lineal de nanopartículas cúbicas cóncavas

En tiempos recientes, se ha propuesto teóricamente y encontrado experimentalmente que la respuesta no lineal de las nanopartículas metálicas en dieléctricos es bastante grande en comparación con otro tipo de materiales. Esto es debido a que la no linealidad efectiva $\chi_{eff}^{(3)}$ tiene una dependencia muy grande con el reforzamiento del campo local en la nanopartícula, mostrado en la ecuación 10. En el caso de nanopartículas con geometrías no-esféricas, éstas han generado un especial interés debido a la modificación en longitud de onda, ancho y amplitud de la Resonancia del Plasmón Localizado de Superficie (LSPR, por sus siglas en inglés *Local surface plasmon resonance*), agregando un grado más de libertad al diseño de dispositivos basados en materiales nanoestructurados. Se ha demostrado que esta modulación puede modificar la distribución del campo eléctrico en la superficie de la nanopartícula, generando un efecto de calentamiento en la nanopartícula de hasta cinco órdenes de magnitud mayor que otras técnicas con aplicaciones como la terapia fototérmica (Rodríguez-Oliveros y Sánchez-Gil, 2012; Zhang *et al.*, 2010). Aunado a estos resultados, también se ha observado que el reforzamiento del campo eléctrico local es aún mayor cuando la nanopartícula presenta puntas en su morfología, como es el caso de cubos o nanoestrellas.

Consecuentemente, el estudio de la respuesta ultra-rápida de estos materiales ha causado interés, especialmente para aplicaciones como en el estudio de respuestas de refracción no lineal en regímenes no resonantes (Flytzanis *et al.*, 1991; Can-Uc *et al.*, 2013).

En este capítulo, se aborda el estudio de nanopartículas con una morfología cúbica cóncava, la cual presenta picos pronunciados en sus esquinas. Estos estudios se realizaron utilizando la técnica de barrido en z con una fuente de pulsos de femtosegundos de modos amarrados. Además, se estudió también la contribución de los efectos térmicos a la no linealidad al separar las componentes térmica y electrónica de n_2 .

3.1. Síntesis y propiedades ópticas lineales

Existen muchas técnicas para la síntesis de nanopartículas, tales como la pirolisis, sputtering, ablación láser, implantación de iones, síntesis química, entre otros (Moreno *et al.*, 2005; Nie *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2012; Malinský *et al.*, 2009; Senthil Kumar *et al.*, 2008). A lo largo de los últimos años, el método químico de crecimiento por semilla, también conocido como método Turkevich, ofrece un gran control no solo de la morfología de la nanopartícula, sino de sus dimensiones. Por tanto, el control en la dispersión de las nanopartículas generadas es superior a otros métodos como implantación de iones o pirolisis. Algunas de las morfologías novedosas exploradas en los últimos años incluyen nano cebollas, sonajas, estrellas, tubos y por supuesto cubos. El subsecuente desarrollo de esta técnica ha llevado a la capacidad de modular el índice de la faceta de un cubo tal que pueda ser incrementado mediante ligeros cambios en los parámetros de fabricación como son la concentración y los tiempos de los procesos químicos (Zhang *et al.*, 2010).

En este trabajo, se utilizaron tres muestras producidos por el método Turkevich, fabricadas por la Dra. Mariana Oviedo y el Dr. José Manuel Romo en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM campus Ensenada. Utilizando el método Turkevich, se inició con nanopartículas semillas de Au mediante una técnica de química coloidal. En esta técnica, se realizó una inyección rápida de 0.6 mL de solución NaBH_4 (10 mM) a temperatura de congelamiento del agua, dentro de una solución de Au en agitación vigorosa. Esta solución fue preparada al añadir 0.25 mL de HAuCl_4 (10 mM) en la presencia de 10 mL de una solución de 100 mM de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC). Las semillas fueron observadas mediante la ayuda de un TEM y presentaron un tamaño medio de $5.11 \text{ nm} \pm 0.86 \text{ nm}$ con forma cuasi-esférica.

La solución de crecimiento fue preparada al agregar consecutivamente 0.5 mL de HAuCl_4 10 mM, 0.1 mL de AgNO_3 10 mM y 0.2 mL de HCl 1.0 M dentro de una solución agitada suavemente de 0.1 mL 10 mL CTAC (100 mM). Para crecer los cubos cóncavos, se agregaron 0.1 mL de ácido ascórbico (AA) 100 mM en agitación suave. Una vez que la solución se tornó transparente de su color amarillo original, las semillas de Au fueron añadidas. Este último paso se realizó al añadir 0.1 mL de semillas de Au a diferentes

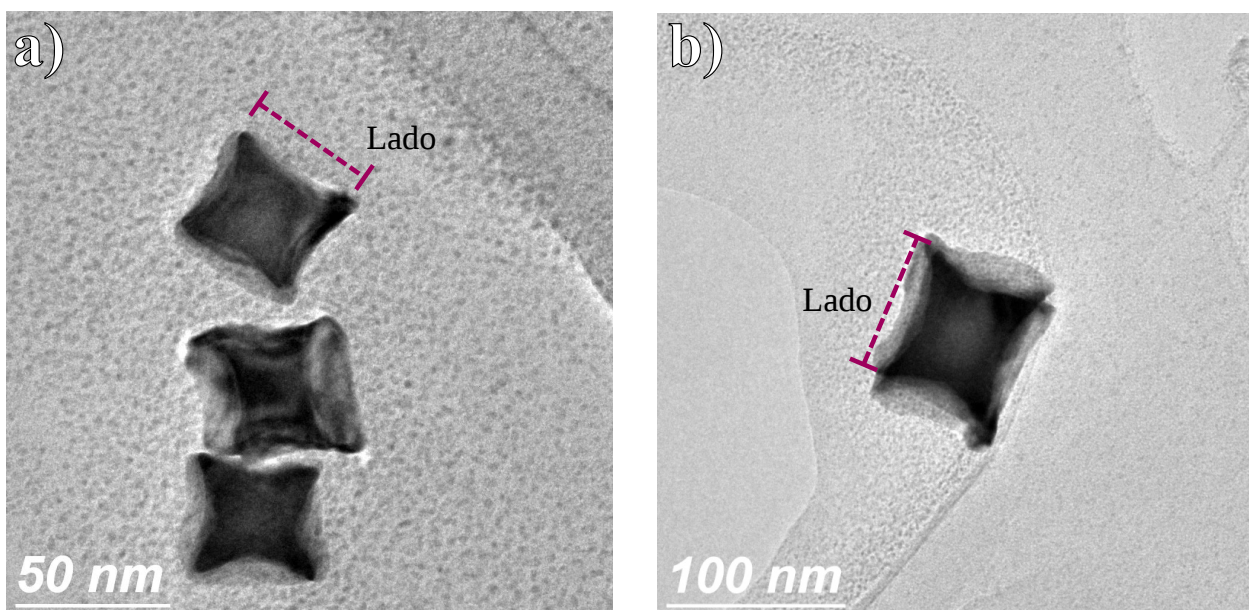


Figura 28: Imágenes SEM típicas para nanopartículas cúbicas cóncavas con a) 45 nm and b) 70 nm de lado

diluciones (1/100, 1/10, 1/1) del grupo previamente sintetizado de semillas de Au. Una concentración 1/1 corresponde a una cantidad mayor de semillas de Au. En general, la cantidad de semillas agregadas afectará el tamaño de la concavidad resultante de los nanocubos: una menor cantidad de semillas se tendrán una menor cantidad de sitios de nucleación, lo que llevará a estructuras más grandes.

En la figura 28 se presentan imágenes SEM de los productos resultantes de la reacción. Al colocar las nanopartículas resultantes de Au sobre una superficie plana, estas aparentan tener una morfología cúbica simple. Sin embargo, al ser inspeccionadas de forma más cercana, las imágenes muestran que las caras de los cubos tienen líneas de contraste en forma de “X”. Al ser inspeccionadas por un costado, la naturaleza cóncava de los nanocubos se hace aún más evidente, así como la magnitud de las puntas.

Las dimensiones de los cubos cóncavos se determinan por la longitud de lado, y se pueden ajustar desde decenas a centenas de nanómetros al modificar el volumen de las partículas semilla agregadas a la solución de crecimiento. Para este trabajo, se prepararon tres soluciones de nanopartículas con lados de 30, 45 y 70 nm.

La dependencia espectral del coeficiente de absorción de las muestras estudiadas se presenta en la figura 29. Este estudio de espectroscopía de absorción es consistente

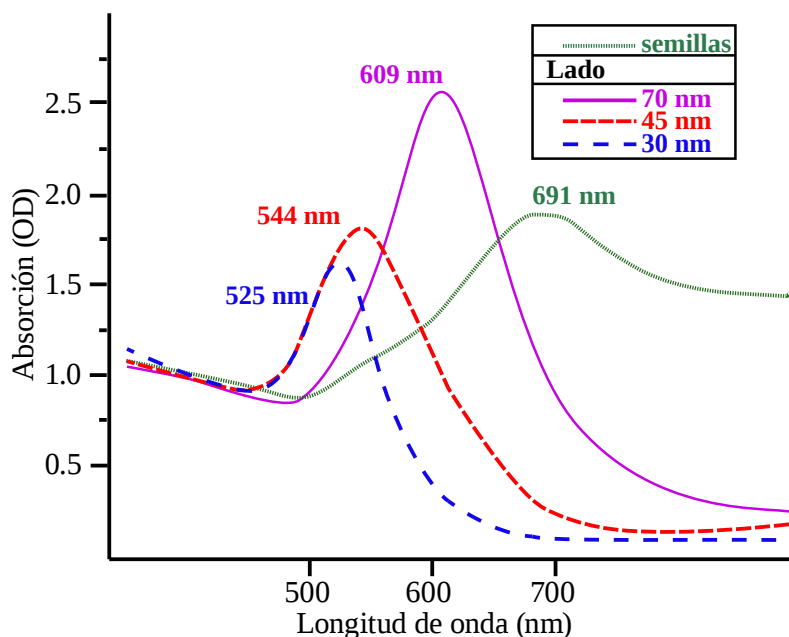


Figura 29: Espectro de extinción de nanocubos cóncavos con diferentes longitudes de lado. Los nanocubos cóncavos con dimensiones laterales de 30, 45 y 75 nm fueron sintetizados químicamente, mientras que las semillas fueron caracterizadas sin ningún tipo de procesamiento químico.

con los tamaños obtenidos mediante TEM; existe un corrimiento hacia el infrarrojo del plasmón de resonancia conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula además del cambio de morfología. Este corrimiento es más pronunciado en nanocubos de mayor tamaño, lo que sugiere que el índice de sus facetas es mayor que la de los nanocubos más pequeños.

Para las pruebas de óptica no lineal, se realizaron preparaciones posteriores. Las muestras fueron agitadas de nuevo mediante un baño supersónico y colocadas en una cubeta óptica de vidrio transparente en el rango de 334 a 2500 nm. Estas cubetas tienen una longitud interna de 2 mm.

3.2. Barrido en z y respuesta óptica no lineal

El objeto de estudio de esta parte del trabajo fue encontrar la respuesta no lineal puramente refractiva de tres muestras de nanopartículas de Au de morfología cúbica cóncava a diferentes tamaños en solución acuosa. Los experimentos se realizaron al tener las na-

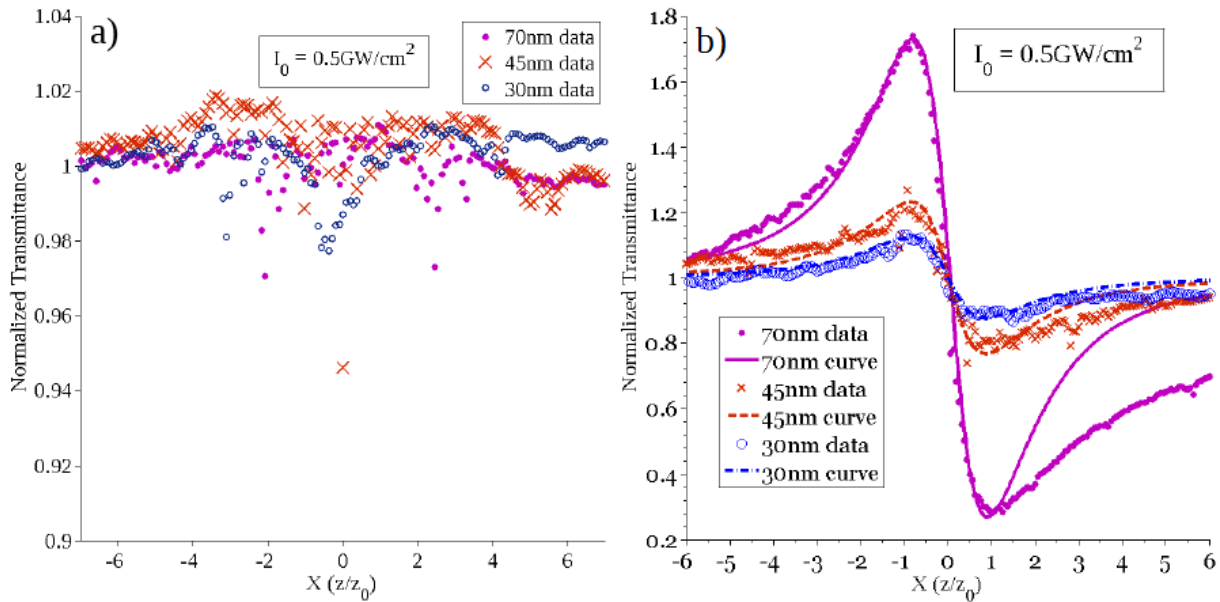


Figura 30: a) Traza de absorción no lineal obtenida al realizar el experimento de barrido en z abierto con una intensidad de entrada de $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$. La variable adimensional x es la posición relativa de la muestra dada por $x = z/z_0$. b) Muestra los resultados obtenidos al corregir la traza de barrido en z cerrada con la de baja intensidad y al realizar un ajuste teórico para la intensidad de entrada $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$.

nanopartículas contenidas en cubetas de cuarzo neutral. El sistema experimental utilizado fue el descrito en la sección 2.2.2. Este sistema es un láser de Titanio:Zafiro de modos amarrados con una frecuencia de repetición de 94 MHz y potencia promedio máxima de 250 mW. Para estas nanopartículas, éste es un régimen no-resonante, debido a que el LSPR para todas las muestras se encuentra en una longitud menor a 691 nm. Los datos experimentales se obtuvieron de la siguiente manera: primero, la intensidad pico fue obtenida, después, se realizó el experimento de barrido en z cerrado. Inmediatamente después, se retira la abertura para obtener los datos correspondientes al barrido en z abierto. A la par de esto, se realiza la división de la traza guardada del barrido en z cerrado con los datos obtenidos del abierto.

Posteriormente, la diferencia en transmitancia entre el pico y el valle ΔT_{pv} fue obtenida y $|\Delta\Phi_0|$ fue calculada. La figura 30a muestra resultados típicos del barrido en z abierto para nuestras muestras. Con respecto a la absorción no lineal, es evidente de los datos que no existe una intensidad pico suficiente para activar efectos no lineales, considerando los resultados dentro de nuestros márgenes del error experimental (3%). En la figura 30b, se muestra la traza puramente refractiva resultante de la división del barrido en z cerrado

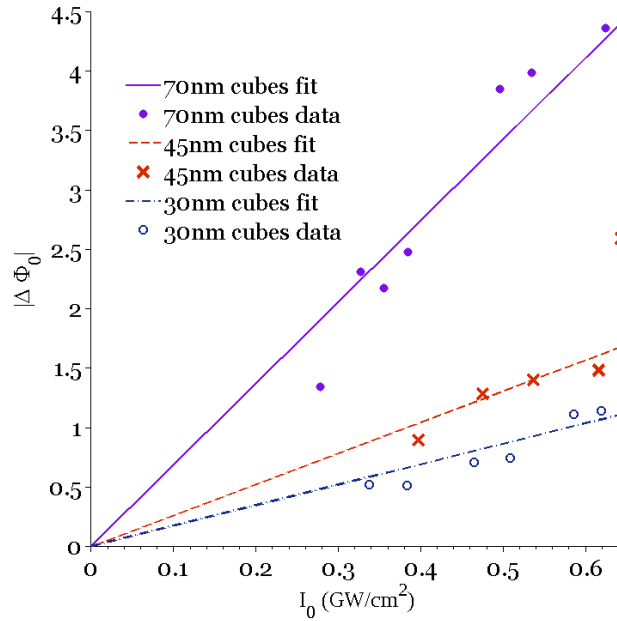


Figura 31: Respuesta no lineal refractiva como una función de la Intensidad. Una relación lineal de la fase no lineal $|\Delta\Phi_0|$ con la intensidad se puede inferir para los distintos tamaños de nanopartículas.

sobre el abierto. El signo negativo de la respuesta no lineal de refracción es claro por la posición del pico antes del valle. Otra característica que se muestra es que la diferencia de posición relativa entre el valle y el pico es de $1.7z_0$, lo cual sugiere fuertemente que los efectos observados provienen principalmente de procesos de tercer orden.

El valor de n_2 depende de I_0 , por lo que se puede obtener una mayor certeza de la presencia de efectos debidos estrictamente a una respuesta de $\chi^{(3)}$ al realizar un estudio de la dependencia del cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ con la intensidad de entrada. Una línea recta indicará que los procesos involucrados son de hecho puramente de tercer orden y que no existe una saturación de la no linealidad en el rango de intensidades utilizados. En la figura 31 se presenta dicha evolución de $\Delta\Phi_0$ experimental con respecto a un ajuste teórico realizado mediante una regresión lineal para las tres muestras. Los cálculos obtenidos de n_2 para estos materiales resultaron como $-1.8 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$, $-2.6 \pm 0.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ y $-6.78 \pm 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$. Estos resultados son consistentes con lo que ha sido reportado por otros grupos (Li *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2014).

3.3. Contribución electrónica y térmica a la respuesta no lineal

En materiales que tienen absorción óptica, la incidencia de un campo eléctrico tendrá como consecuencia un proceso de calentamiento. Este calentamiento puede cambiar las propiedades ópticas del material, dentro de ellas el índice de refracción ($\Delta T \rightarrow \Delta \rho \rightarrow \Delta n$, con $\Delta \rho$ el cambio en la densidad térmica del material). Este cambio en el índice de refracción es dependiente con la intensidad y se le atribuye un índice de refracción no lineal térmico n_2 . El tiempo de relajación del material a un cambio de índice de refracción térmico depende de las propiedades de difusión de calor del material, las cuales están en el orden de μs o mayores, por lo que son procesos muy lentos en comparación de la respuesta electrónica del material. Una de las ventajas de la utilización de pulsos ultracortos para el estudio de efectos no lineales ultra-rápidos es la generación de intensidad pico altas sin producir un efecto de calentamiento en el material. El uso de pulsos ultracortos de baja energía y alta potencia pico tiene como resultado que los efectos térmicos generados por el pulso sean pequeños. El tiempo de asentamiento del material esta dado por $\tau_{on} = \omega_0 / \nu_s$ donde ν_s es la velocidad del sonido en el material, la cual es mucho mayor que la duración del pulso. Sin embargo la alta frecuencia de repetición de los pulsos (usualmente decenas de MHz) permite poca cantidad de tiempo libre entre pulsos. Esto tiene como consecuencia que una fracción de la carga térmica depositada por el pulso se integre en el tiempo, aun cuando sea más pequeña que el efecto electrónico pico. El incremento de la temperatura asociado a cada pulso, se integrará rápidamente con cada pulso transmitido hasta llegar a un equilibrio térmico entre los procesos de calentamiento y de disipación térmica. Este cambio en $\Delta n(I)$ generará una lente térmica inducida, cuya magnitud dependerá directamente con la frecuencia de repetición (Can-Uc *et al.*, 2013).

Para estudiar la dependencia de la respuesta no lineal con la carga térmica, se utilizó un “chopper” en conjunto con un amplificador Lock In (Stanford Research Systems, SR850). En esta configuración, un fotodiodo rápido de Si se utilizó para medir la señal de barrido en z dependiente con la frecuencia del chopper. El ciclo de trabajo (Duty Cycle, en inglés) del tren de pulsos se modificó para maximizar el tiempo de enfriamiento del material en contra del tiempo de asentamiento de la respuesta térmica. Este efecto

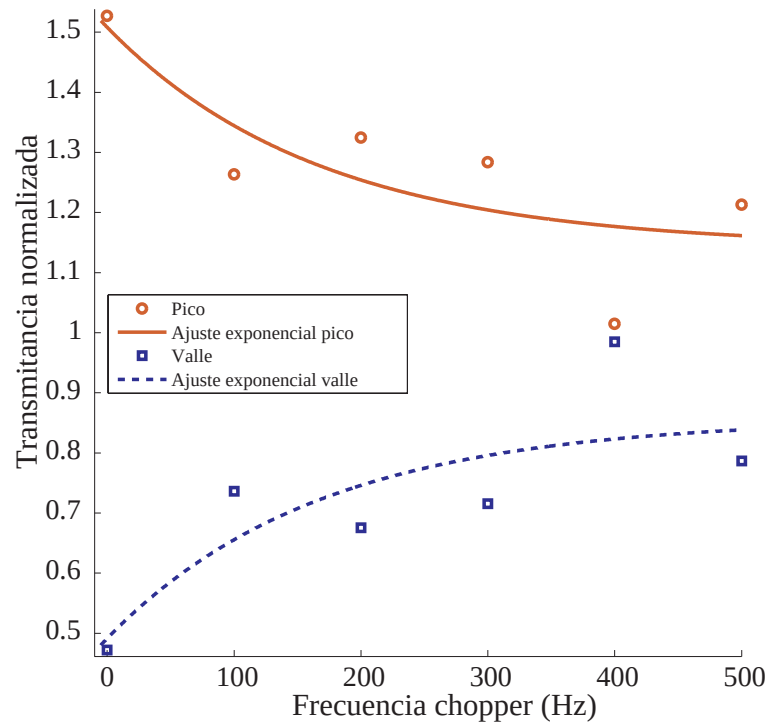


Figura 32: Se muestra la dependencia de los valores valle y pico como función de la frecuencia de chopper. Un ajuste exponencial puede ser derivado de los datos, lo que sugiere una integración de la carga térmica con la absorción del tren de pulsos.

térmico también crece linealmente con la intensidad de entrada por lo que se necesita de un método que permita discriminar entre la contribución térmica y electrónica. Recientemente en el grupo de investigación, se ha implementado una técnica que permitió realizar este tipo de estudios (Sanchez-Esquivel *et al.*, 2016; Can-Uc *et al.*, 2013).

Para lograr esta extracción, un chopper fue usado para modificar la carga térmica de la muestra, mientras se mantiene la intensidad pico constante. El efecto neto resultante será generar una dependencia con la frecuencia del chopper solamente en la contribución térmica a la n_2 , mientras que la electrónica se mantiene independiente. Si el periodo de iluminación de un ciclo chopper está dado por T_0 , la energía depositada en el material es $E_{\text{chop}} = P_{\text{av}}T_0$ donde P_{av} es la potencia promedio de entrada. Ya que la energía depositada en la muestra es proporcional con la energía E_{chop} , el índice de refracción inducido térmicamente es también dependiente de T_0 .

La figura 32 muestra los valores para los valores del valle y pico en transmitancia obtenidos para las nanopartículas cúbicas cóncavas de Au de 70 nm. La intensidad pico se mantuvo constante a $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$. Los resultados muestran que el cambio en trans-

mitancia ΔT_{pv} medido disminuye cuando se aumenta la frecuencia del chopper, lo que es congruente con una disminución del efecto térmico con la frecuencia. Para frecuencias altas, ΔT_{pv} parece converger a un valor estable. Cuando se tiene un tren de pulsos completo, se promueve un efecto térmico máximo además de la contribución electrónica. En las frecuencias más altas, la contribución térmica del material disminuye, por lo que es posible calcular la respuesta puramente electrónica del material $n_2^{\text{electrónica}}$. Los resultados muestran un decremento casi inmediato de la respuesta no lineal cuando el chopper se enciende, encontrando que a 400 Hz, la respuesta no lineal disminuye casi por completo. Aunque esto podría ser debido a errores experimentales, otra posibilidad es que las contribuciones refractivas contrarias puedan tener una cancelación a esta frecuencia. Aún así, la respuesta refractiva no lineal decrece a un $\pm 40\%$ del efecto de DC para frecuencias mayores. Este efecto de DC corresponde a una índice de refracción no lineal $n_2^{\text{electrónica}} = -4 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$. Este valor es mucho más consistente con el tamaño de la nanopartícula de acuerdo con los resultados presentados en 30 para nanopartículas más pequeñas.

Las diferencias observadas para los valores de n_2 en las tres muestras se pueden explicar en principio por las diferentes condiciones de resonancia derivadas de las diferentes posiciones del LSPR. En condiciones más cercanas a resonancia es de esperarse que la respuesta no lineal del material aumente con el reforzamiento del campo eléctrico-local. En el caso de las muestras estudiadas, la resonancia de las nanopartículas se recorre en el azul desde 525 nm hasta 609 nm conforme el tamaño de las nanopartículas aumenta. Si bien la magnitud de la resonancia disminuye también, esta se encuentra más cercana a la longitud de onda del campo incidente. Debido a que la cercanía de la resonancia trae consigo un aumento en la cantidad de estados excitados disponibles, es posible que esto tenga como consecuencia un aumento en la magnitud de la contribución térmica al índice de refracción no lineal.

Capítulo 4. Respuesta no lineal de arreglos ordenados de nanoprismas

En el caso de nanopartículas metálicas en medios dieléctricos, el efecto de LSPR resulta importante en el reforzamiento de la respuesta no lineal del material. Este efecto es descrito como una oscilación colectiva de los electrones libres localizados en la superficie de la nanopartícula metálica, la cual es asociada a un campo electromagnético confinado. Conforme las dimensiones de estas nanopartículas alcanzan las decenas de nanómetros, la onda evanescente local experimenta un confinamiento dieléctrico, incrementando la susceptibilidad eléctrica de tercer orden efectiva del nanocomposito $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ (Haglund *et al.*, 1994; Cesca *et al.*, 2012; Haglund, 1998). Además, se ha demostrado que la presencia de vértices en la morfología de la nanopartícula metálica genera un incremento adicional a las propiedades del material nanocompuesto (Sanchez-Esquivel *et al.*, 2016). Debido a esto, el diseño de sistemas nanoestructurados se ha orientado rápidamente hacia la utilización de geometrías que presentan un mayor número vértices así como una mayor curvatura de los mismos. Más aún, cuando dos nanopartículas se encuentran en proximidad, se genera un reforzamiento del campo eléctrico local y por tanto de la no linealidad del material. A este efecto se le conoce como nano-antena, lo cual provee paralelismo a dispositivos eléctricos similares (Novotny y van Hulst, 2011). De esta forma, se ha demostrado que geometrías de nanopartículas ordenadas ofrecen una respuesta no lineal mayor que sus contrapartes desordenadas (Wokaun *et al.*, 1981). Aún más, al tener un arreglo ordenado con una geometría periódica en la que las nanopartículas estén en cercanía, la respuesta total del arreglo se verá reforzado aún más debido a la contribución de cada una de las nano-antenas. Otra característica de los arreglos ordenados periódicos, es que la respuesta podrá tener una cierta dependencia con la polarización, la cual podrá ser función de la simetría del arreglo. El estudio de este tipo de materiales es novedoso y es una transición natural que continúa los estudios en sistemas plasmónicos desordenados realizados previamente en nuestro grupo de investigación (Can-Uc *et al.*, 2013).

En este capítulo, se muestra el estudio de la no linealidad de una monocapa de arreglos ordenados de nanoprismas de Ag embebidos en sílice. Estos arreglos de nanopartículas presentan una geometría hexagonal. Los estudios se realizaron en dos etapas:

La primera consistió en la caracterización de la absorción no lineal en el régimen de picosegundos mediante la técnica del barrido en z .

La segunda etapa de estos estudios se realizó en el régimen de femtosegundos y consiste en estudiar la magnitud, signo y evolución temporal de la respuesta no lineal de tercer orden. Estos estudios fueron realizados mediante las técnicas de barrido en z , excitación y prueba y compuerta Kerr óptica.

4.1. Síntesis y propiedades ópticas lineales

Los arreglos de nanoprismas metálicos ordenados (MNPA por sus siglas en inglés, *Metallic Nanoprism Arrays*) de plata fueron sintetizados mediante la técnica de litografía por nanoesferas en por el grupo de nanomateriales dirigido por la Doctora Tiziana Cesca en el Instituto di Fisica e Astronomia de la Università degli Studi di Padova en Italia (Cesca *et al.*, 2015; Hulteen, 1995). En la figura 33 se muestra un resumen gráfico del proceso de manufactura de las muestras. Primeramente, una monocapa coloidal de nanoesferas de poliestireno (PS) se auto-ensamblan en la superficie de un sustrato de sílice, el cual fue previamente limpiado mediante una solución “piraña”. Las nanoesferas comerciales de PS (Microparticles GmbH) tienen diámetros nominales de 248 nm para nuestras muestras. Después de la formación de la monocapa de PS, se utilizó la técnica de evaporación térmica para depositar una monocapa de Ag de 70 nm de espesor. Una micropesa de cuarzo calibrada fue usada para controlar el grosor de la capa evaporada. Subsecuentemente, las nanoesferas de PS fueron removidas mecánicamente mediante cinta adhesiva, exponiendo los arreglos de nanoprismas metálicos a la superficie del sustrato, como se muestra en la figura 33b. Como un método de protección de los arreglos contra posibles efectos de oxidación o daño físico, una capa de sílice fue depositada sobre los mismos. Esta capa presentó un grosor de 160 nm y fue depositada mediante la técnica de sputtering por magnetron.

4.2. Caracterización lineal y estructural

Las nanoestructuras resultantes fueron observadas en un microscopio FE-SEM (Modelo LEO 1530, Zeiss) con un voltaje de operación nominal comprendido entre 0.2 y 30

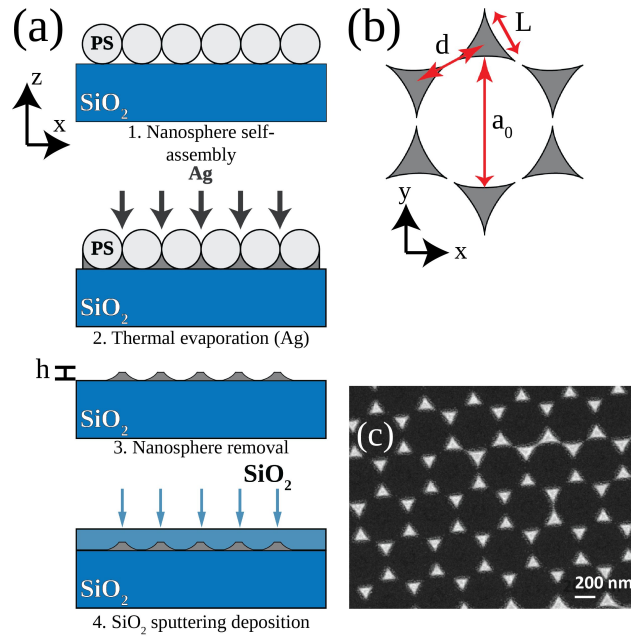


Figura 33: (a) Proceso de manufactura de los MNPs. 1. Máscara coloidal formada por auto-ensamble de nanoesferas de PS en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica de Ag depositada sobre los intersticios de las nanoesferas; 3. Remoción de las nanoesferas; 4. Depositado de sputtering por magnetron de la capa protectora de sílice. (b) Geometría del arreglo de nanoprismas. Las definiciones de los parámetros relevantes del nanoarreglo son: el parámetro de red es a_0 (correspondiente al diámetro de nanoesfera), la distancia entre nanoprismas d , la longitud de los nanoprismas L y su altura h . (c) Imágen SEM en visión plano de los MNPs sintetizadas.

kV. La altura final de los nanoprismas fue medida mediante microscopía de fuerza atómica (AFEM, modelo NT-MDT Nova Solver-PRO en modo de no-contacto). Los parámetros geométricos relevantes del nanoarreglo están definidos en la figura 33b: a_0 el diámetro de nanoesfera, la distancia entre nanoprismas d , la longitud de los nanoprismas L y su altura h . Para los MNPs investigados en este trabajo, los parámetros fueron $a_0 = 522 \pm 5$ nm, $d = 302 \pm 6$ nm y $L = 155 \pm 3$ nm; concerniente a la altura de los nanoprismas, se sintetizaron dos muestras con alturas $h = 70 \pm 2$ nm y $h = 49 \pm 2$ nm.

El espectro de absorción lineal de los nanoprismas fue obtenido mediante un espectrofotómetro JASCO V670 de dos haces. El espectro correspondiente al arreglo de 70 nm se presenta en la figura 34.

4.3. Simulaciones FEM

Las simulaciones electrodinámicas fueron realizadas por el grupo de la Profesora Cesca mediante el método de Elementos Finitos (FEM) para obtener las propiedades teóricas

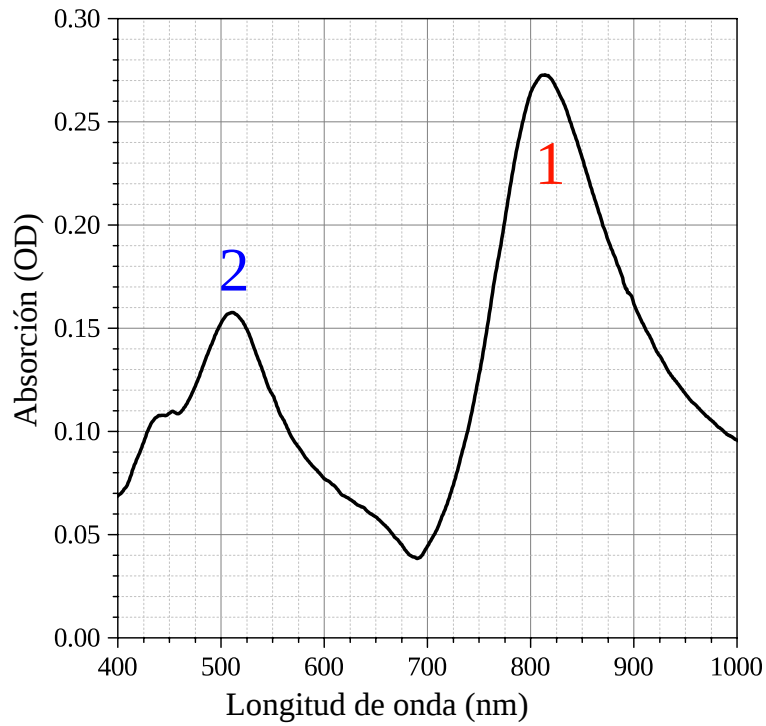


Figura 34: Absorción óptica de un arreglo de nanoprismas de Ag (altura $h = 70$ nm), mostrando una LSPR característica con una respuesta altamente definida de resonancias (1) dipolar y (2) cuadrupolar.

lineales de los MNPA's sintetizados se realizaron mediante el software COMSOL Multiphysics 5.1 resolviendo la ecuación de Helmholtz, las cuales se en el dominio de la frecuencia (Michieli *et al.*, 2015). Se consideró una celda unitaria hexagonal para modelar el arreglo de nanoprismas en el plano $\hat{x}\hat{y}$. Cada vértice de la celda hexagonal contiene un tercio de nanoprisma y las puntas de los nanoprismas se colocaron en las orillas de la celda. Los nanoprismas fueron colocados en un sustrato de sílice en el plano $z = 0$ de acuerdo con la dirección de propagación de la luz $\hat{z}$, y fueron rodeados en su superficie por una capa de sílice. En las direcciones $\hat{x}$ $\hat{y}$, se consideraron condiciones de frontera periódicas (PBC, por sus siglas en inglés *Periodic boundary conditions*). La radiación por retroesparcimiento no físico de las fronteras externas fue absorbida al usar una Capa Perfectamente Acoplada (PML, por sus siglas en inglés *Perfectly matched layer*) de sub-dominios añadidos sobre y debajo de los dominios estimulados. Para determinar las funciones dieléctricas del Ag a usarse en las simulaciones, se realizaron mediciones de elipsometría en capas planares de Ag fabricadas por evaporación térmica en similitud de condiciones a las utilizadas para la fabricación de los MNPA's. Un elipsómetro J. Woolham V-VASE fue utilizado para las mediciones. El índice de refracción del sustrato y la capa

superior de sílice fue seleccionado como $n = 1.46$. Las imágenes FE-SEM de las muestras sintetizadas fueron utilizadas para modelar la forma de los nanoprismas, mientras que su altura se obtuvo mediante las mediciones de AFM descritas anteriormente.

La respuesta óptica de nanoestructuras plasmónicas presenta una dependencia complicada con el tamaño, forma y composición de las nanopartículas, así como el contraste dieléctrico con el medio huésped y los efectos de acoplamiento con las nanoestructuras colindantes, las cuales dependen de su acomodo. Retomando el espectro de absorción presentado en la figura 34, se puede observar claramente dos picos de absorción en 811 y 511 nm; estos picos suceden debido a diferentes características LSPR de los nanoarreglos. Las simulaciones muestran que para el caso del pico en 811 nm (etiqueta 1 en 34), este corresponde a una resonancia dipolar, mientras que el de 511 (etiqueta 2 en 34) corresponde a una cuadrupolar (Cesca *et al.*, 2015; Sherry *et al.*, 2006; Felidj *et al.*, 2008; Bohren y Huffman, 1983).

Análisis numéricos previos del reforzamiento del campo local debido a la nanoestructura sugieren que los picos de LSPR están determinados mayormente por la interacción encontrada en la interface dieléctrico-metal (Michieli *et al.*, 2017). Por tanto y ya que la adición de la capa protectora de sílice incrementa en gran medida el área de contacto superficial entre las nanopartículas y el dieléctrico, se espera un reforzamiento aún mayor en nuestras muestras. Se realizaron simulaciones FEM para calcular el campo eléctrico local de los MNPA's en longitudes correspondientes al régimen dipolar y cuadrupolar. Los mapas numéricos correspondientes al factor de reforzamiento local $F = |E|/E_0$ se presentan en la figura 35. En las simulaciones, se puede observar que la distribución de campo eléctrico está altamente confinada a las orillas de los elementos de nanoprismas y que el confinamiento es mayor en la resonancia dipolar debido a la longitud más corta de decaimiento del modo multipolar del plasmon. Además, se tuvo como resultado un reforzamiento local de la magnitud del campo eléctrico de hasta más de 300 veces ($\log(F) = 2.5$), esto debido al acoplamiento de campo-cercano entre los nanoprismas del arreglo.

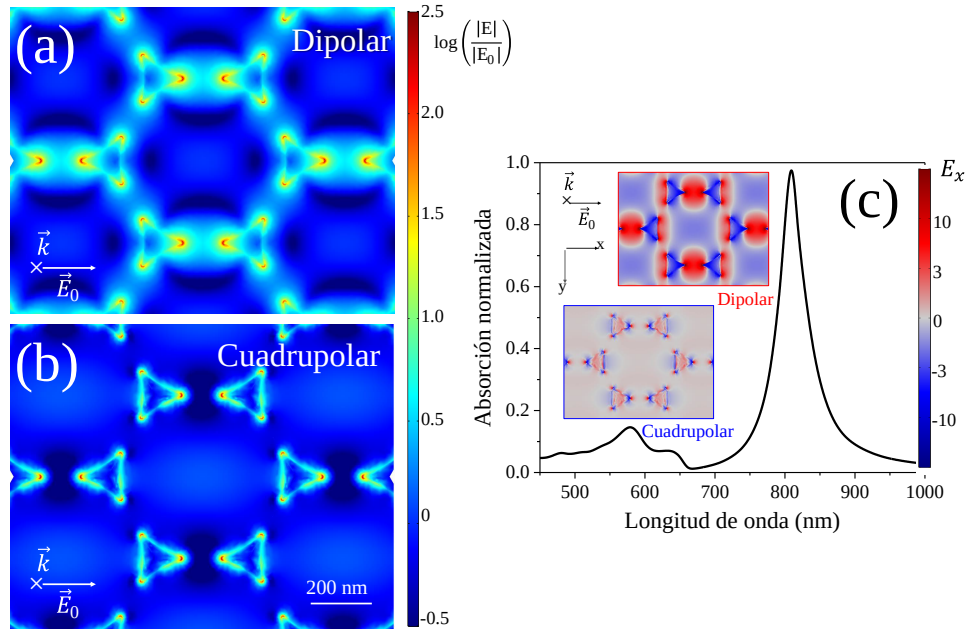


Figura 35: Mapas simulados del factor de reforzamiento del campo eléctrico local, en escala logarítmica, evaluado en el régimen dipolar (a) y cuadrupolar (b) de la respuesta LSPR. E_0 es la amplitud del campo eléctrico incidente. En (c) se muestra el espectro de absorción normalizado obtenido por simulaciones FEM. Las subfiguras muestran los mapas de la componente $\hat{x}$ del campo eléctrico E_x evaluados en las resonancias dipolares y cuadrupolares.

4.4. Barrido en z en el régimen de picosegundos

Las propiedades de absorción no lineal de tercer orden de los MNPA fueron estudiadas mediante la técnica de barrido en z (Sheik-Bahae *et al.*, 1990) utilizando el método abierto. La dependencia espectral de la absorción no lineal (NLA, por sus siglas en inglés *Nonlinear absorption*) fue estudiada utilizando una fuente láser de picosegundos acoplada un *amplificador óptico paramétrico* (OPA, por sus siglas en inglés *Optical parametric amplifier*) en el laboratorio de óptica no lineal del Grupo de Nanomateriales en Padova, Italia durante una estancia de investigación. Esto permitió la utilización de una energía máxima por pulso de hasta 1 mJ así como una longitud de onda sintonizable desde los 450 a los 1100 nm, con pulso por debajo de los 20 ps de duración y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Para el barrido en z, se utilizó una lente convergente de 100 mm de distancia focal. La cintura del haz w_0 se midió mediante la técnica de la navaja descrita en la sección 2.2.2. A una longitud de onda $\lambda_0 = 633$ nm, w_0 fue de 30 μm . Filtros de densidad

neutral propiamente calibrados fueron usados para controlar la potencia pico promedio I_0 en varios puntos del experimento. Para prevenir el daño de la muestra o su modificación durante los barridos, la intensidad del haz láser se mantuvo debajo de $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ en todo momento. Dos fotodetectores de Si fueron usados para detectar tanto la intensidad transmitida como la energía del pulso en la referencia. Para cada posición en z , la respuesta de los fotodetectores fue medida con la ayuda de un osciloscopio de alta velocidad, realizando una integración de su respuesta en una ventana de 10 % de duración alrededor del valor máximo de la respuesta del fotodetector. Los valores integrados fueron obtenidos para 250 pulsos para cada posición en z .

Los estudios de la dependencia espectral de la no linealidad de los MNPA's se realizaron en dos modalidades. La primera, fue el estudio de la dependencia con la intensidad de la NLA en la resonancia dipolar y cuadrupolar. Esto con el objetivo de entender la naturaleza de los procesos que dan a lugar dicho efecto. La segunda parte fue el estudio de la dependencia espectral de la respuesta alrededor de la resonancia dipolar plasmónica, para buscar regímenes espectrales con cancelación de NLA. Debido a las condiciones de la relación señal-a-ruido de nuestro sistema experimental, no se obtuvieron resultados concluyentes debajo de intensidades $I_0 = 20 \text{ MW}/\text{cm}^2$. Se monitoreó la posibilidad de que se haya generado daño en la muestra al realizar barridos en intensidades equivalentes de ida y vuelta.

4.4.1. Dependencia de la absorción no lineal con la intensidad

La figura 36 muestra los resultados del barrido en z en apertura abierta obtenido en las resonancias dipolar y cuadrupolar, tomados a diferentes valores de intensidad de entrada. Los resultados muestran en todos los casos la presencia de saturación de absorción, i.e. una transmitancia que se incrementa con la intensidad, resultando en un máximo en el plano focal ($z = 0$). Esto es esperado debido a que la longitud de onda se encuentra en resonancia en ambos casos. Sin embargo, para la respuesta cuadrupolar $\lambda_Q = 511 \text{ nm}$ (fig. 36a), la magnitud del efecto de NLA con la intensidad de entrada es considerablemente menor que la observada en resonancia dipolar $\lambda_Q = 811 \text{ nm}$, para valores de intensidad similares. Para el estudio a 811 nm , mostrado en la figura 36b, el efecto también se incre-

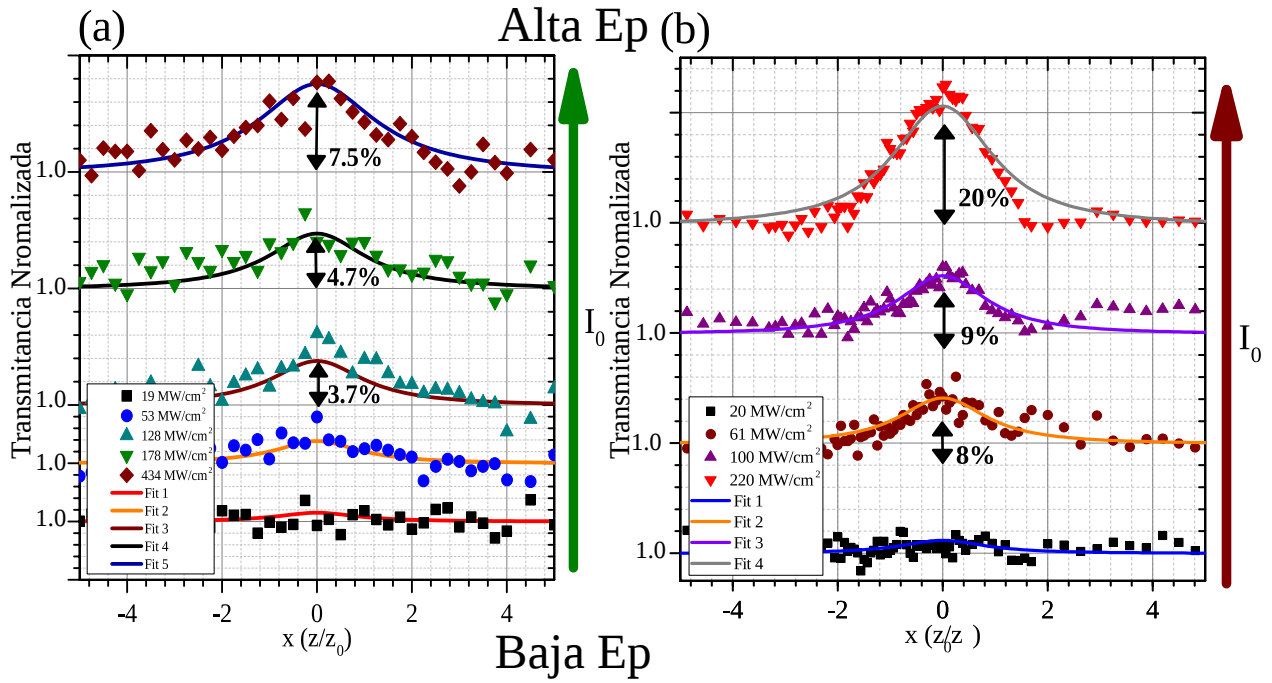


Figura 36: Barridos en z en apertura abierta para nanoprismas de Ag con 70 nm de altura, medidos en (a) resonancia cuadrupolar ($\lambda_Q = 511$ nm) y la (b) dipolar ($\lambda_D = 811$ nm). Los barridos fueron tomados a diferentes intensidades máximas, de acuerdo con la leyenda. Las líneas continuas son los mejores-ajustes a los datos experimentales.

menta monótonicamente conforme la intensidad de entrada aumenta, pero comienza a mostrar saturación para intensidades de 200 MW/cm^2 .

En la figura 37, se muestran los valores del cambio en transmitancia máximo $T_p - 1$ observados para los barridos en z mostrados en la figura 36, en función de la intensidad de entrada. Tanto para la resonancia dipolar (811 nm) como para la cuadrupolar (511 nm), se puede observar fácilmente que el cambio de transmitancia no aumenta linealmente con la intensidad de entrada, sino que tiende a saturarse en intensidades grandes. Esto implica que no existe una no linealidad puramente de tercer orden.

4.5. Modelo de tres niveles

Para la respuesta observada en los MNPA en las longitudes de onda utilizadas se observó un efecto de Saturación de Absorción (SA) que además se satura rápidamente con la intensidad, es decir ya no crece linealmente con I_0 . Esto fue esperado debido a que ambos regímenes se encuentran en resonancia. Un aumento o decremento en la transmitancia así como del índice de refracción del material es usualmente modelado mediante

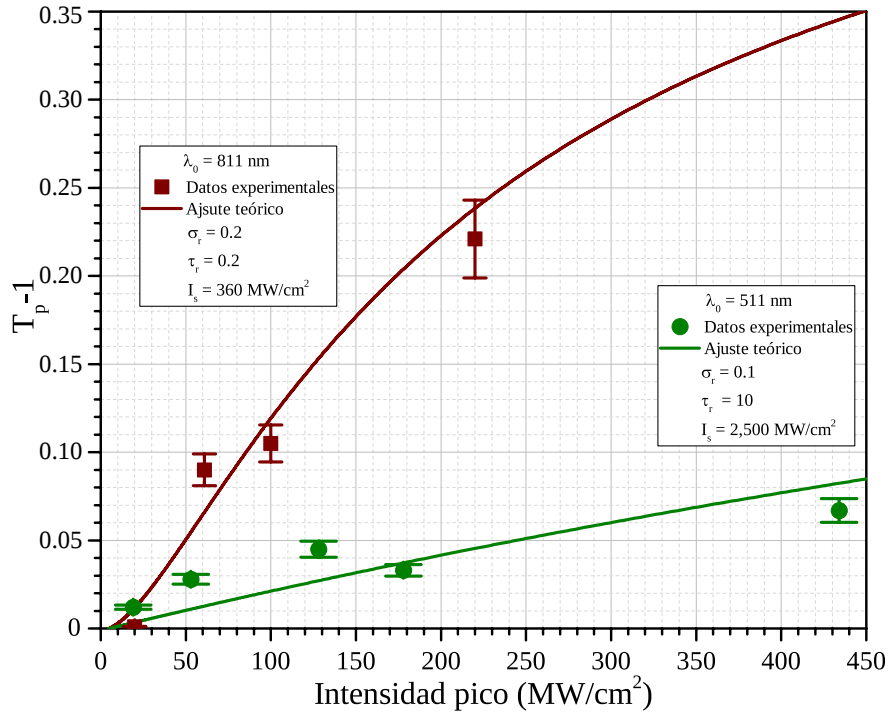


Figura 37: Dependencia de la NLA máxima dada por $T_p - 1$ tanto en la resonancia dipolar (cuadros rojos para datos experimentales y línea continua roja para el ajuste teórico) y la cuadrupolar (círculos verdes para datos experimentales y línea continua verde para el ajuste teórico). Mientras que el régimen cuadrupolar muestra una saturación temprana en bajas intensidades, la respuesta dipolar se satura a intensidades mayores.

un coeficiente de absorción dependiente con la intensidad $\alpha(I)$ y un cambio en índice de refracción $\Delta n(I)$ correspondientes a las ecuaciones 5 y 3. En este modelo, β es llamado el *coeficiente de absorción no lineal* y puede ser positivo (*absorción inducida* o *saturación de absorción inversa*, RSA (por siglas en inglés, *Reverse saturable absorption*) o negativo (*absorción saturable*, TPA por sus siglas en inglés *Two photon absorption*). Sin embargo, este modelo implica que la transmitancia máxima se incrementa o decrementa linealmente con la irradiancia, algo que no necesariamente es observado experimentalmente. En el caso de los arreglos estudiados en esta sección, es posible observar que existe un cambio en transmitancia que no crece linealmente con la irradiancia de entrada, sino que tiende a saturarse en intensidades mayores. Esta saturación puede ser incluida al modificar la expresión para $\alpha(I)$ dada por la ecuación 5, siendo ahora $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_0 I / (1 + I/I_s)$ donde I_s es la *intensidad de saturación* y β_0 es ahora llamado el *coeficiente de absorción no lineal no-saturada* y de nueva cuenta puede ser positivo o negativo (Oliveira *et al.*, 1996). Por otra parte, para interacciones resonantes, un modelo de dos niveles resulta en una expresión para $\alpha(I)$ dada por $\alpha(I) = \alpha_0 / (1 + I/I_s)$, en la que solamente la saturación

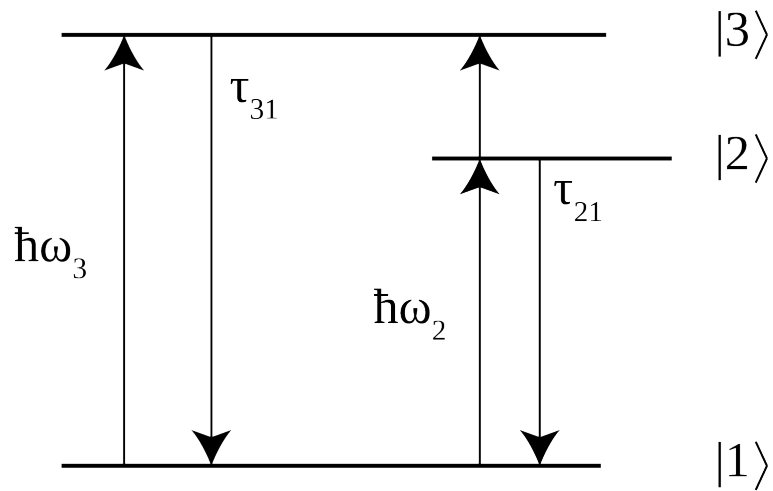


Figura 38: Diagrama de niveles de energías para el modelo de tres niveles, mostrando los procesos de absorción y decaimiento posibles. El nivel $|1\rangle$ representa al estado base, el nivel $|2\rangle$ el estado excitado 2 y el nivel $|3\rangle$ un tercer nivel energético que se encuentra disponible para regímenes resonantes.

de absorción está presente y es claramente no lineal. Aún más, cuando hay estados de energía mayores disponibles mediante absorción desde el primer nivel excitado, es necesario utilizar un modelo de tres niveles, representado en la figura 38. Estos modelos multinivel ya han sido utilizados antes para modelar la dependencia con la frecuencia de la refracción y absorción no lineal en materiales orgánicos (Rangel-Rojó *et al.*, 2000), e incluso pueden modelar una absorción no lineal que cambia de signo para diferentes irradiancias de entrada, lo cual ya ha sido observado en nanomateriales. Para los sistemas de MNPA presentados, la presencia de una resonancia plasmónica cuadrupolar indica que en principio puede haber absorción de estados excitados para el caso de la resonancia dipolar, por lo que este modelo fue utilizado. Debido a que el modelo de tres niveles permite la descripción teórica tanto de $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$ como de $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$, es posible calcular el cambio en absorción no lineal $\alpha(I)$ y refracción no lineal $\Delta n(I)$, a partir de él.

Un modelo de tres niveles completo en principio permite todas las transiciones entre los niveles, incluyendo: las directas desde el estado base $|1\rangle$ a cualquiera de los estados excitados $|2\rangle$ y $|3\rangle$, absorción de estados excitados ($|2\rangle \rightarrow |3\rangle$) así como los decaimientos correspondientes. Es posible observar que los caminos de decaimiento del nivel $|3\rangle$ a los niveles $|1\rangle$ y $|2\rangle$ no cambian la relación de los procesos no lineales con la intensidad y por tanto es posible considerar solo un mecanismo de decaimiento sin perder generalidad (Rangel Rojo *et al.*, 1998). Solamente las transiciones directas del estado base serán con-

sideradas ($\sigma_{13} \simeq 0$). En este caso, se considerará que el decaimiento del estado superior $|3\rangle$ solo ocurrirá a través de la transición específica $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$. El procedimiento consiste en plantear las ecuaciones de razón para las poblaciones N_1 , N_2 y N_3 correspondientes a los estados $|1\rangle$, $|2\rangle$ y $|3\rangle$, respectivamente, las cuales están dadas por Rangel-Rojo *et al.* (2000):

$$\frac{dN_3}{dt} = (N_2 - N_3)\sigma_{23}p - \frac{N_3}{\tau_{32}}, \quad (69)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (N_1 - N_2)\sigma_{12}p + (N_3 - N_2)\sigma_{23}p + \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_2}{\tau_{21}}, \quad (70)$$

donde σ_{ij} y τ_{ij} son las secciones transversales de absorción y los tiempos de relajación para las transiciones $i \rightarrow j$ respectivamente y $p = I/\hbar\omega$ es la densidad de flujo fotónico. Las poblaciones están sujetas a la siguiente condición:

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0, \quad (71)$$

con N_0 la densidad de número. Nos interesa la solución de estado estacionario ($dN_i/dt = 0$) para el sistema conformado por las ecuaciones 69 y 70 ya que es suficiente para calcular la susceptibilidad χ_{eff} (Bolger *et al.*, 1993).

Es posible escribir a la parte imaginaria de la susceptibilidad efectiva a partir de:

$$\text{Im } \chi_{\text{eff}}(\omega) = \frac{n_0 c}{\omega} [(N_1 - N_2)\sigma_{12} + (N_2 - N_3)\sigma_{23}] \quad (72)$$

Usando las expresiones para las $\{N_j\}$ que se obtienen de la solución de estado estacionario, se obtiene:

$$\text{Im } \chi_{\text{eff}}(\omega) = \frac{n_0 c}{\omega} N_0 \sigma_{12} \left\{ \frac{p [\sigma_{12} W_{32} + \sigma_{23} (W_{21} + W_{32})] + W_{21} W_{32}}{3p^2 \sigma_{12} \sigma_{23} + p (W_{21} \sigma_{23} + 2W_{32} \sigma_{12}) + W_{21} W_{32}} \right\}, \quad (73)$$

donde $W_{ij} = 1/\tau_{ij}$ es la razón de decaimiento espontáneo para las transiciones $i \rightarrow j$.

De manera similar, es posible calcular la parte real de la susceptibilidad a partir de:

$$\text{Re}\{\chi_{\text{eff}}\}(\omega) = \frac{n_0 c}{\omega} [\sigma_{12}(N_1 - N_2)(\omega - \omega_{21})T_2 + \sigma_{23}(N_2 - N_3)(\omega - \omega_{32})T_3], \quad (74)$$

donde T_i es el tiempo de pérdida de coherencia para el nivel i . Definiendo los factores de desintonía $\Delta_{ij} \equiv \omega - \omega_{ij}$, y sustituyendo de nuevo la solución de estado estacionario de las poblaciones N_j , se obtiene:

$$\text{Re}\{\chi_{\text{eff}}\}(\omega) = \frac{n_0 c}{\omega} N_0 \sigma_{12} \left\{ \frac{p [(\sigma_{12} W_{32} + \sigma_{23} W_{21}) \Delta_{21} T_2 + \sigma_{23} W_{32} \sigma_{32} T_3] + W_{21} W_{32} \Delta_{21} T_2}{3p^2 \sigma_{12} \sigma_{23} + p(W_{21} \sigma_{23} + 2W_{32} \sigma_{12} + W_{21} W_{32})} \right\}. \quad (75)$$

Las ecuaciones 73 y 75 contienen la dependencia de la no linealidad tanto con la intensidad como con la frecuencia, la cual se encuentra implícita en las secciones transversales $\sigma_{ij}(\omega)$ y en el factor de desintonía $\Delta_{ij}(\omega)$. El procedimiento para calcular los auto-efectos durante el barrido en z , involucra el cálculo de la propagación del haz dentro de la muestra localizada en una posición z . Para calcular esta propagación, es necesario trabajar tanto con el coeficiente de absorción dependiente con la intensidad $\alpha(I)$ como con el cambio de índice de refracción $\Delta n(I)$, en lugar de Re e Im χ respectivamente. De las ecuaciones 73 y 75 es posible por tanto obtener:

$$\alpha(I) = \alpha_0 \left\{ \frac{1 + \sigma_r(I/I_s)(1 + \tau_r)}{1 + (I/I_s)(2 + \sigma_r \tau_r) + 3(I/I_s)^2 \sigma_r \tau_r} \right\}, \quad (76)$$

$$\Delta n(I) = \frac{\lambda}{2\pi} q_0 \alpha_0 \left\{ \frac{(I/I_s) \sigma_r [\tau_r + (\Delta_{23} T_3)/(\Delta_{21} T_2)]}{1 + (I/I_s)(2 + \sigma_r \tau_r) + 3(I/I_s)^2 \sigma_r \tau_r} \right\}, \quad (77)$$

con $\sigma_r \equiv \sigma_{23}/\sigma_{21}$ y $\tau_r \equiv \tau_{32}/\tau_{21}$, $q_0 = n_0^2 \Delta_{12} T_2 / 2$ es la magnitud del parámetro de refracción no lineal y $\alpha_0 = N_0 \sigma_{12}$ es el coeficiente de absorción lineal. En estas ecuaciones, la dependencia de la no linealidad con la densidad de flujo fotónico está escrita explícitamente en términos de la intensidad y la intensidad de saturación es $I_s \equiv \hbar \omega / \sigma_{12} \tau_{12}$ para la transición $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$.

Aunque la no linealidad descrita por el modelo de tres niveles no es estrictamente de tercer orden, para $I/I_s \ll 1$, la susceptibilidad puede ser aproximada mediante una expansión de potencias de I/I_s . Particularmente para el coeficiente de absorción dependiente de la intensidad:

$$\alpha \simeq \alpha_0 \left[1 + \frac{I}{I_s} \left(\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} - 1 \right) + \dots \right], \quad (78)$$

que puede ser escrita en la forma $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$. El coeficiente no lineal β se relaciona con $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ a través de $\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \lambda \epsilon_0 n_0^2 c \beta / 4\pi$, con la expresión resultante para $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ siendo:

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \frac{n_0 c}{\omega I_s} N_0 \sigma_{12} \left(\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} - 1 \right). \quad (79)$$

De la expresión 79, se puede observar que para $\sigma_r < 1$ se observará saturación de absorción, mientras que para $\sigma_r > 1$ se presentará una absorción inducida. Para el caso de $\sigma_r = 1$, no se observarán efectos de absorción no lineal de tercer orden. La naturaleza de la absorción no lineal por tanto depende solamente de la razón σ_r .

Para una muestra que presenta una respuesta no lineal completa, *i.e.* contiene tanto refracción como absorción no lineal, las expresiones 76 y 77 se sustituyen en las expresiones ya propuestas anteriormente 13a y 13b y para calcular la propagación del haz dentro de la muestra.

Para el cálculo del barrido en z abierto, es posible ignorar el cambio de fase no lineal y solo utilizar la ecuación 13a. En este cálculo, los parámetros libres son σ_r , τ_r e I_s y la transmitancia normalizada se calcula al obtener $I(L)/I(z)$, donde z es la posición de la muestra. En el caso del barrido en z cerrado, es necesario calcular tanto la ecuación 13a como 13b para obtener el campo eléctrico a la salida dado por la ecuación 21. El barrido en z es sensible a la fase, por lo que E_{sal} tiene que ser propagado desde la salida de la muestra hasta la apertura utilizando el formalismo de Huygens-Fresnel propuesto en la ecuación 22.

Esta propagación usualmente se realiza de forma numérica el integrar en la apertura y obtener la transmitancia normalizada. En este caso, es posible obtener los parámetros libres del modelo al simular la evolución con intensidad de los experimentos de barrido en z abierto. Una vez con estos parámetros, el único parámetro libre en el cálculo de la componente refractiva de la nolinealidad es $T_r \equiv T_3/T_2$ donde q_0 solo cambia la magnitud del efecto, más no su dependencia con la intensidad.

En esta sección, se utilizó el de tres niveles para obtener los parámetros I_s , σ_r y τ_r de forma numérica. Se puede observar en la figura 36 que el modelo se ajusta bien al experimento de barrido en z , mientras que en la figura 37 se puede ver que la evolución del efecto con la intensidad del modelo sigue de buena forma la nolinealidad observada experimentalmente. Los valores obtenidos para los parámetros de ajuste para cada longitud de onda se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de ajuste para los datos correspondientes a las dos resonancias

λ_0 (nm)	σ_r	τ_r	I_s (MW/cm ²)
511	0.2	0.2	360
811	0.1	10	2500

Aunque se cuenta con 3 parámetros libres, el ajuste de resultados a varias energías permite obtenerlos unequivocamente. El ajuste calculado ofrece en primera estancia la extrapolación y predicción de resultados a intensidades mayores a las utilizadas. Si, a través de experimentos lineales es posible determinar σ_{21} y τ_{21} , es posible obtener ω_{23} y τ_{32} , parámetros que usualmente son difíciles de determinar.

Las nolinealidades grandes observadas en una muestra con tan solo 70 nm de espesor pueden entenderse como un resultado del reforzamiento del campo ya observado mediante cálculos teóricos numéricos, así como de la adición coherente de la contribución de cada elemento. Esto es a su vez un efecto de la eficiencia de acoplamiento del campo eléctrico en las puntas de los nanoprismas como fue descrito antes, y es también causa del efecto de saturación observado en tan bajas intensidades.

4.5.1. Dependencia de la respuesta no lineal con la longitud de onda

La respuesta no lineal plasmónica en el pico de resonancia ha sido objeto de mucho interés, sin embargo, la dependencia fina con la longitud de onda ha sido poco explorada. Esto es debido a la suposición que la respuesta no lineal es máxima estrictamente en resonancia, una suposición que usualmente no es verificada. Debido al potencial de nanomateriales no lineales plasmónicos en aplicaciones como multiplexado basado en frecuencia, resulta de particular interés estudiar la dependencia fina de la no linealidad con la longitud de onda alrededor de la resonancia plasmónica.

Para estudiar este tipo de dependencia, en esta sección, se obtuvo información de la dependencia espectral de las propiedades de absorción no lineal de los MNPA de Ag alrededor de la resonancia dipolar. Para este estudio, se sintetizó un arreglo de nanoprismas de altura $h = 49 \pm 2$ nm (mismo parámetro de red $\alpha_0 = 522 \pm 5$ nm). En estas muestras, la resonancia LSPR tuvo un corrimiento a longitudes de onda ligeramente más largas, centrada en $\lambda_0 = 850$ nm. La NLA de la muestra fue explorada al sintonizar la longitud de onda de excitación alrededor de la LSPR dipolar y realizando un barrido en z para cada longitud de onda, con intensidades comparables. Con el objetivo de permanecer en un régimen debajo de la intensidad de saturación y del umbral de daño, así como para minimizar las variables independientes, todas las medidas fueron hechas a la misma intensidad de aproximadamente $I_0 = 120$ MW/cm². Como ya se ha explicado, en un régimen de baja intensidad $I \ll I_s$, el modelo dado por la ecuación 76 puede ser aproximado a $\alpha(I) \simeq \alpha_0 + \beta_0 I$, donde $\beta_0 = \alpha_0(\sigma_r - 2)/I_s$.

De manera similar a los casos hipotéticos presentados en el capítulo 2, β_0 puede tomar valores positivos para una absorción inducida (RSA) o negativos para una saturación de absorción (SA). En este estudio, el modelo de tres-niveles se utilizó para realizar un ajuste teórico a los resultados de barrido en z abierto que presentan un cambio de signo, tal como se muestra en la figura 39. A partir de estos resultados, se calculó el β_0 correspondiente a las longitudes estudiadas.

La figura 40 presenta los valores calculados por el grupo de la Dra. Tiziana Cesca

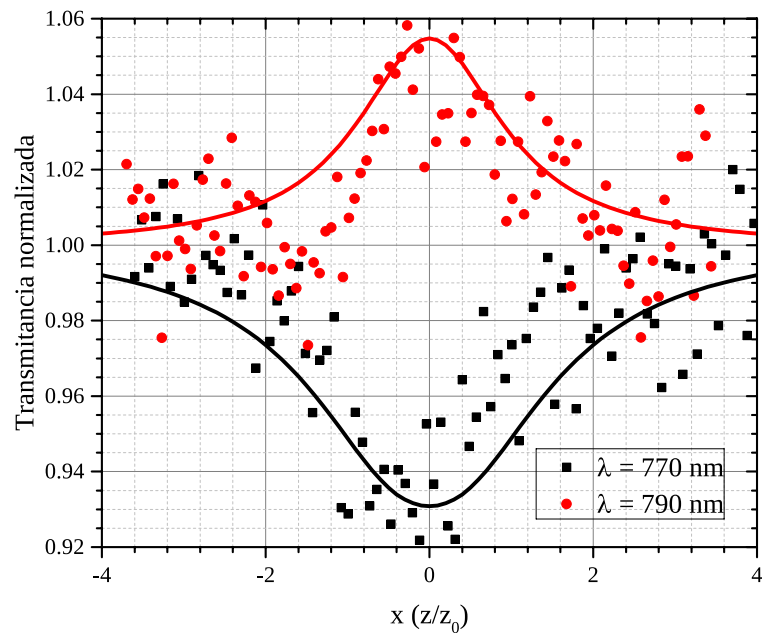


Figura 39: Barridos en z en apertura abierta para nanoprismas de Ag con altura de 40 nm, medidos a una misma intensidad $I_0 = 120 \text{ MW/cm}^2$. La traza negra corresponde al barrido en z correspondiente a una longitud de onda de 770 nm, mientras que la roja, a una longitud de onda de 790 nm. El cambio de signo de la no linealidad observada a intensidades similares indica la existencia de una longitud de onda de cancelación total de la absorción no lineal.

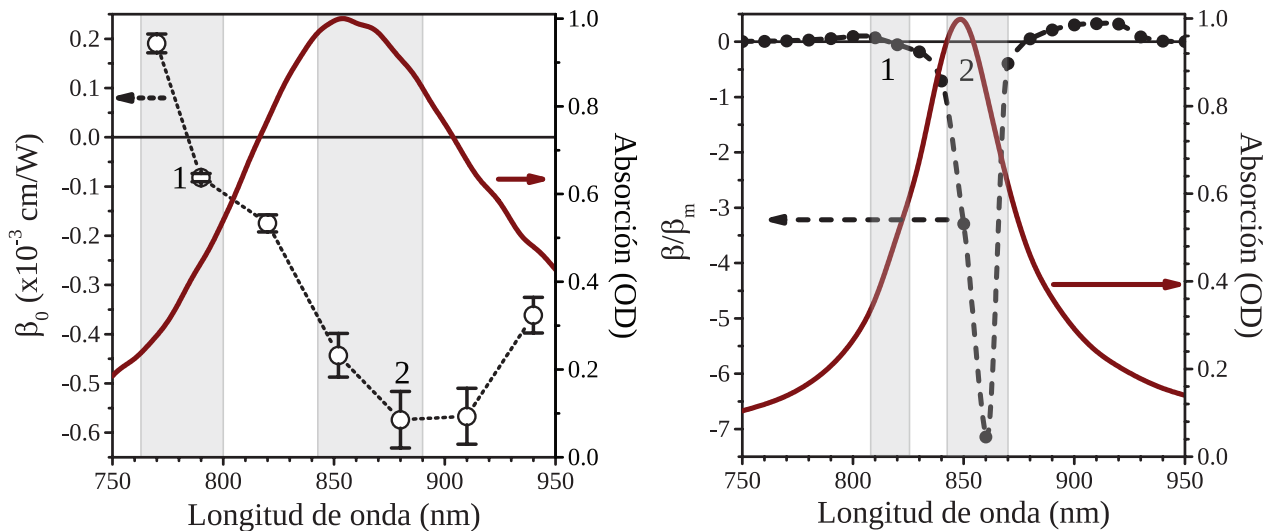


Figura 40: Dependencia con longitud de onda en la resonancia dipolar de la NLA de MNPA's con una altura de $h = 49 \text{ nm}$. La figura (a) muestra el coeficiente no lineal β_0 , estimado a partir de los datos experimentales del barrido en z abierto. También se muestra el espectro de absorción lineal normalizado. La figura (b) muestra los resultados calculados en la ecuación 81; se muestra también el espectro de absorción lineal normalizada obtenido a partir de las simulaciones FEM.

en Padova, Italia para β_0 en conjunto con el espectro de absorción lineal de la muestra, normalizado con su máximo. Es posible observar que para longitudes de onda menores a 770 nm (Etiqueta 1 en la figura 40a), β_0 toma valores positivos, indicando un proceso

de RSA. Además, para longitudes de onda mayores a 790 nm, los resultados muestran la presencia de absorción saturable, caracterizada por β_0 negativa. Otro aspecto que es posible notar, es que $|\beta_0|$ máximo no se encuentra en el pico de resonancia $\lambda_D = 850$ nm como se podría esperar, sino a una longitud de onda mayor a 880 nm. El hecho de que $|\beta_0|$ máximo no se localice en el pico de absorción, como sucede para una resonancia simple, probablemente es debido a la presencia de la resonancia cuadrupolar en una longitud de onda menor y de su influencia en la dependencia espectral de NLA (Rangel-Rojó *et al.*, 2000).

Para el caso de nanoestructuras que presentan regiones de gran curvatura, como son las puntas presentes en los nanoprismas estudiados, la posición espectral del reforzamiento del campo máximo podría ser diferentes de acuerdo a la región considerada, e.g. regiones con puntos calientes en las puntas de los nanoprismas o en la totalidad de los nanoprismas (Michieli *et al.*, 2017). Esto podría ser debido a que la formación de estos puntos calientes en la MNPA controlan su comportamiento no lineal, mientras que su absorbancia lineal depende del promedio simple del campo eléctrico en el nanoarreglo. Para poder explorar esta dependencia, se realizaron simulaciones FEM electrodinámicas. Como resultado de estas simulaciones, se observó que efectivamente la dependencia espectral de la NLA con la longitud de onda puede ser explicada como consecuencia de distribución del campo eléctrico local en el nanoarreglo, también dependiente de la longitud de onda. Particularmente, la distribución del campo eléctrico calculado mediante simulaciones FEM puede ser usado para simular la susceptibilidad de tercer-orden efectiva $\chi_{eff}^{(3)}$ de los nanosistemas estudiados. Al utilizar la técnica descrita por Debrus *et al.* (2000) y Ma *et al.* (1998) para compuestos metal-dieléctricos, $\chi_{eff}^{(3)}$ se puede expresar como:

$$\chi_{eff}^{(3)} = \chi_m^{(3)} \frac{1}{V} \frac{\int E^2(\lambda) |E(\lambda)|^2 dV}{E_0^2 |E_0|^2 V}, \quad (80)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria del material compuesto, E_0 es el campo eléctrico incidente y E es la amplitud compleja del campo eléctrico local en el material. De la expresión 80, y asumiendo que la contribución no lineal de la matriz dieléctrica es despreciable con respecto a la del metal y que la susceptibilidad cúbica completa del material

metálico $\chi_m^{(3)}$ es dominada por la parte imaginaria, el coeficiente de absorción no lineal para los MNPA estudiados en este trabajo puede ser expresado como (Ren *et al.*, 2011; Cesca *et al.*, 2017):

$$\frac{\beta(\lambda)}{\beta_m(\lambda)} = \text{Re} \left\{ \frac{\int E^2(\lambda) |E(\lambda)|^2 dV}{E_0^2 |E_0|^2 V} \right\} \frac{n_0(\lambda)^2}{n_{\text{eff}}(\lambda)^2}, \quad (81)$$

donde n_{eff} es el índice de refracción efectivo del MNPA y β_m es el coeficiente de absorción no lineal intrínseco de una capa homogénea de Ag. El valor de n_0 a diferentes longitudes de onda fue obtenido experimentalmente mediante la realización de mediciones de elipsometría espectroscópica en una capa de Ag de mismo espesor (50 nm). Esta capa delgada fue depositada mediante evaporación térmica bajo condiciones similares a las utilizadas para la síntesis de los MNPA. En este caso, $n_{\text{eff}}(\lambda)$ fue calculado mediante el método de matriz-S (Smith *et al.*, 2005), que arroja la distribución del campo eléctrico local para diferentes λ . Para el caso de una capa delgada de Ag en condiciones fuera de resonancia plasmónica que genere transiciones interbanda, se espera que β_m tenga una dependencia débil con λ (Ren *et al.*, 2011). Por tanto, es de esperarse que el marcado comportamiento no lineal observado en los MNPA sea debido a los términos contenidos en el lado-derecho de la ecuación 81.

En la figura 40b se muestran los resultados de estos cálculos en el rango de longitudes de onda utilizadas para los experimentos (puntos negros, eje y izquierdo). También se muestra el espectro de absorbancia teórica de la muestras (línea roja, eje y derecho), normalizado a su máximo. El pico calculado LSPR es más angosto que el experimental, lo cual puede ser debido a la presencia de defectos en las nanoestructuras reales. Estos defectos tienen como consecuencia el ensanchamiento en la banda de absorción de las muestras. Aun así, se logró un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, en particular, el corrimiento entre los máximos de la resonancia LSPR y $|\beta_0|$. En este caso, el máximo en la respuesta no lineal se encuentra a una longitud de onda mayor a la de la resonancia LSPR. Otro empataamiento significativo entre la traza teórica y la experimental es la presencia de un cambio de signo de $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$, pasando de procesos de SA observados en resonancia, a RSA para longitudes de onda más cortas y largas.

Experimentalmente, este cambio de signo fue observado para longitudes de onda más cortas que la resonancia (figura 40a); el cambio de signo correspondiente a longitudes de onda más largas no fue demostrado experimentalmente debido a que se encuentra en una longitud de onda inaccesible al equipo utilizado en el experimento. De cualquier forma, es notorio que tanto los resultados de simulación como experimentales resaltaron la existencia de dos regiones espectrales donde la NLA cambia de SA a RSA. Por tanto, es también de esperarse que el efecto de NLA neto se vuelva despreciable o muy pequeño en esas longitudes de onda. En ciertas aplicaciones, el efecto de NLA se describe como un efecto nocivo a la integridad de una señal óptica digital o analógica transmitida por efecto Kerr. En dispositivos de redireccionamiento puramente óptico, esto tiene como consecuencia una pérdida en la cascadibilidad del diseño (Stegeman, 1993). Un régimen en el cual la NLA es despreciable, resulta por tanto muy interesante en aplicaciones, y en el caso de las muestras estudiadas, fue encontrado alrededor de 780 nm.

Mientras que esto probablemente ocurra para longitudes de onda mayores a 950 nm, debido a las limitaciones de sintonía del sistema láser, no se pudo comprobar experimentalmente.

4.6. Barrido en z y dinámica de la no linealidad en el régimen de femtosegundos

Las propiedades de absorción no lineal de tercer orden de los MNPA's en el régimen de femtosegundos fueron estudiadas mediante la técnica de barrido en z utilizando el método abierto y el cerrado así como las técnicas de excitación y prueba y compuerta Kerr óptica. La dependencia con intensidad y la dinámica de la no linealidad fueron estudiadas utilizando una fuente láser de femtosegundos de Titanio:Zafiro (Avesta TiF-100). Este sistema ofrece una energía por pulso de hasta 1 nJ así en una longitud de onda de 800 nm, con una duración por debajo de los 125 fs de duración y una tasa de repetición de 100 MHz. Para el barrido en z, se utilizó una lente convergente de 200 mm. La cintura del haz w_0 fue de 35 μm . La intensidad máxima I_0 fue controlada por un arreglo polarizador-placa $\lambda/2$. Debido a la alta frecuencia de repetición y la alta potencia alcanzada en láseres de femtosegundos, la intensidad del haz láser se mantuvo debajo de 700 MW/cm^2 en todo momento.

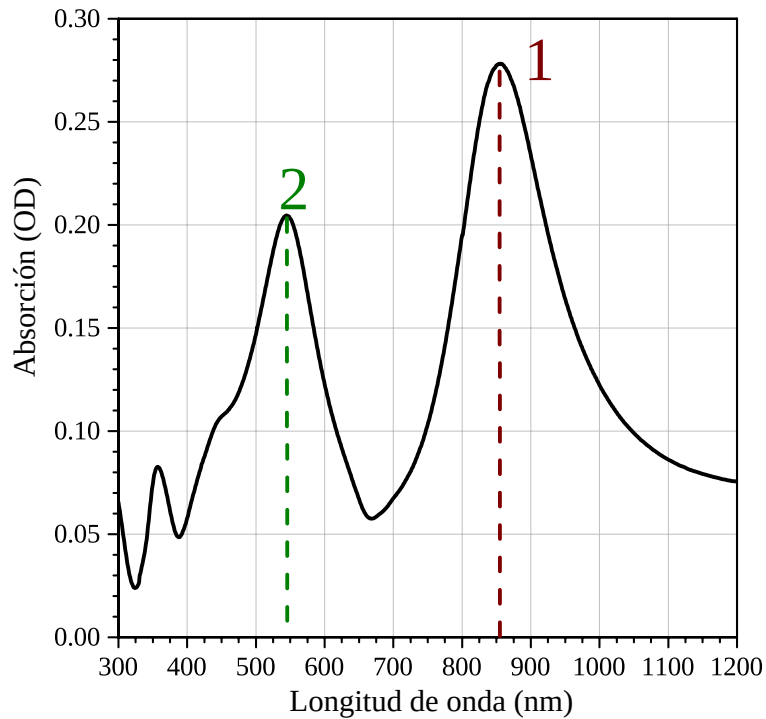


Figura 41: Absorción óptica de un arreglo de nanoprismas de Ag con una altura $h = 90$ nm, mostrando una LSPR característica con una respuesta altamente definida de resonancias (1) dipolar y (2) cuadrupolar.

4.6.1. Fabricación, caracterización y estudio de propiedades lineales

Las nanoestructuras estudiadas en esta sección fueron manufacturadas utilizando la misma técnica descrita anteriormente en la sección 4.1. En este caso, los parámetros resultantes de la nanoestructura son $\alpha_0 = 522 \pm 3$ nm, $d = 302 \pm 6$ nm, $L = 146 \pm 3$ nm y $h = 90 \pm 2$ nm. Esta diferencia en los parámetros traerá consigo un cambio en las propiedades lineales del material.

Para estudiar estas propiedades, se utilizó el mismo espectrofotómetro JASCO V6. La respuesta espectral de absorción se presenta en la figura 41, con la presencia distintiva otra vez de dos resonancias plasmónicas. La primera resonancia, correspondiente a la respuesta dipolar de la nanoestructura se encuentra centrada en 855 nm, mientras que la segunda en 545 nm.

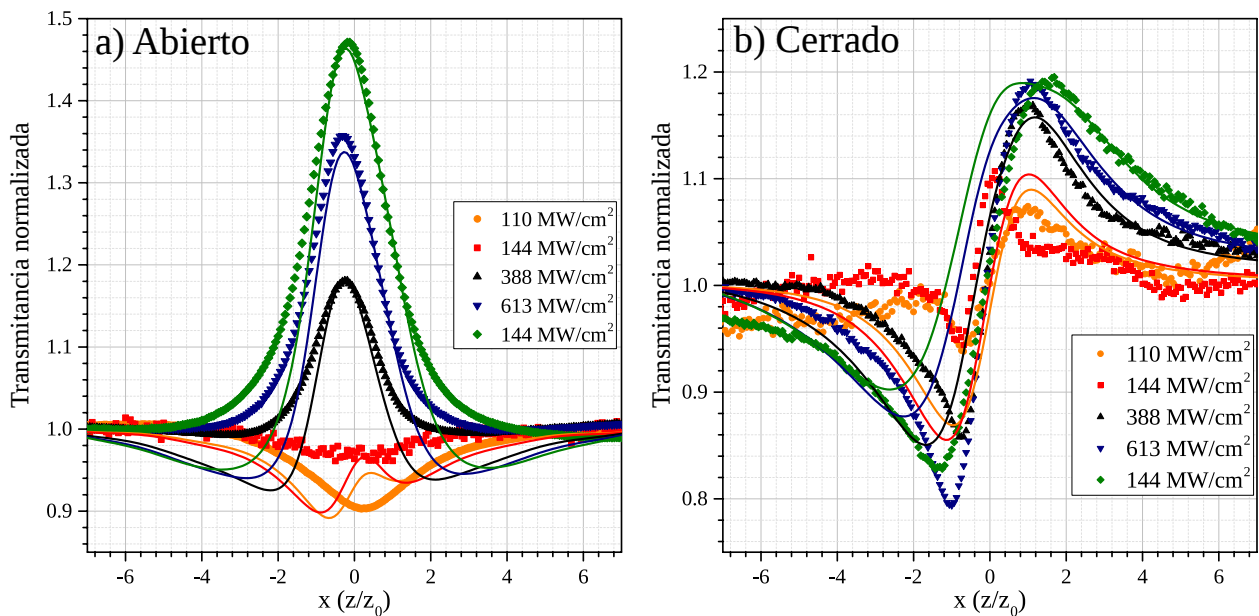


Figura 42: Resultados de la técnica de barrido en z para MNPs con una altura $h = 70$ nm. La longitud de onda utilizada se encuentra dentro de la resonancia dipolar ($\lambda_0 = 800$ nm). Se presentan los resultados para (a) barrido en z abierto y (b) barrido en z cerrado. Las trazas fueron obtenidas para intensidades pico incrementales, como se indica en la leyenda. Las líneas sólidas representan las trazas simuladas mediante el modelo de tres-niveles, con parámetros de ajuste consistentes para todos los experimentos.

4.6.2. Dependencia con intensidad de la no linealidad

La respuesta no lineal de las muestras fue investigada utilizando la técnica de un barrido en z , ahora con pulsos de femtosegundos. La transmitancia lineal de la apertura se fijó en $S = 0.5$ para todos los experimentos de barrido en z cerrado. Al remover la apertura, se obtuvieron los resultados de barrido en z abierto, tomados inmediatamente después de los de barrido en z cerrado.

Un medidor de potencia de dos canales (Newport 2832C) fue utilizado para grabar la señal detectada por los fotodetectores. El primer detector fue utilizado para detectar la intensidad de referencia del laser mediante la reflexión del haz en el divisor de haz, mientras que el segundo midió la señal transmitida a través de la muestra y la apertura. Al caracterizar la transmitancia y reflexión del divisor de haz para una polarización dada de entrada, la intensidad de entrada en la muestra puede ser obtenida con precisión para cada posición en z .

Los resultados de las trazas de barrido en z abierto y cerrado para diferentes inten-

sidades de entrada se presentan en la figura 42. La traza de barrido en z abierto (figura 42a) muestra un cambio en la absorción no lineal con la intensidad. Para bajas intensidades, el barrido en z abierto muestra un decremento en la transmitancia, resultando en un mínimo en el plano focal ($z = 0$) correspondiente a *absorción inducida* (RSA, por sus siglas en inglés *reverse saturable absorption*). La *absorción de dos fotones* es un proceso físico que puede provocar esta absorción inducida. Conforme el valor de I_0 aumenta, el cambio en transmitancia disminuye, y para I_0 mayores que 399 MW/cm^2 , se observa ahora un efecto de saturación de la absorción, i.e. una transmitancia que aumenta con la intensidad. Este cambio de absorción inducida a saturable con el aumento en intensidad, indica la presencia de dos mecanismos de absorción no lineal distintos a la contribución de efectos no lineales de orden mayor. La figura 43 muestra los valores del cambio en transmitancia $T_p - 1$ extraídos de los resultados para diferentes intensidades, en los cuales se ve claramente el efecto de cambio de signo. Para el caso del barrido en z cerrado (figura 42b), las trazas refractivas fueron obtenidas al dividir las trazas del barrido en z cerrado entre las trazas del barrido en z abierto para cada intensidad. En estas trazas, es posible observar claramente un comportamiento valle-pico lo cual indica la presencia de índice de refracción no lineal positivo. Es posible determinar el cambio de transmitancia ΔT_{pv} a partir del conjunto de datos para cada I_0 . En la figura 43 se muestran los valores ΔT_{pv} extraídos de los resultados en función de I_0 , y es posible observar claramente el efecto de saturación de la no linealidad, i.e. una ΔT_{pv} que no crece linealmente con I_0 .

Para realizar un ajuste teórico a los resultados obtenidos y dadas las limitaciones de otros modelos, fue necesario recurrir al modelo de tres niveles descrito en la sección 4.5. En esta ocasión, el modelo se utilizó de manera completa, tomando en cuenta además del cambio en transmitancia no lineal y las contribuciones de fase no lineal a la distribución del campo eléctrico en la apertura. Para esto se calcularon numéricamente las ecuaciones 76 y 77, sustituyendo los resultados correspondientes y resolviendo en las ecuaciones 13b y 13a. Esta solución es de tipo numérica, iterando para la propagación del haz en la muestra y para cada posición de la misma en z .

Para obtener las trazas teóricas mostradas en la figura 42a correspondientes al barrido en z abierto, solo se ajustaron todas las trazas, usando el mismo conjunto de parámetros

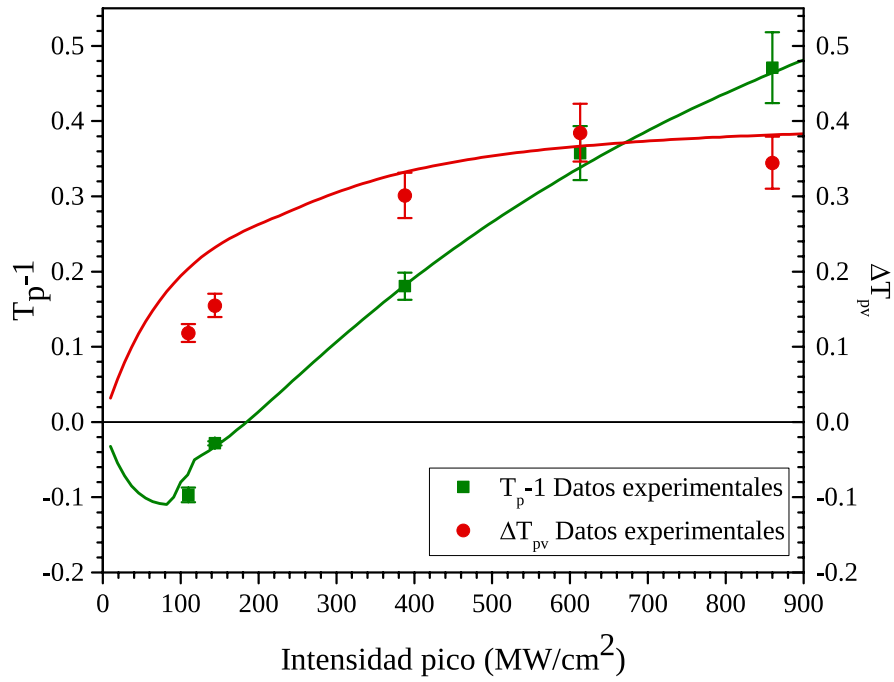


Figura 43: Resultados de barrido en z abierto (cuadros verdes, con $T_p - 1$) y cerrado (puntos rojos, con ΔT_{pv}). Se presenta el cálculo correspondiente mediante modelo de tres-niveles para el barrido en z abierto (línea verde continua) y cerrado (línea roja continua). El barrido en z abierto muestra un comportamiento de absorbedor inducido para intensidades pequeñas, mientras que transiciona a un absorbedor saturable para intensidades mayores a 200 MW/cm^2 . Es posible observar un efecto de saturación a intensidades menores para las trazas refractivas.

de ajuste. Estos fueron calculados de manera similar a la descrita en la sección 4.4, obteniendo I_s , σ_r y τ_r . Para el cálculo de los parámetros relacionados con la no linealidad refractiva, se utilizaron los obtenidos para el caso abierto correspondientes al cambio del perfil de intensidad dentro de la muestra; y la evolución del cambio de fase no lineal en la muestra depende solamente del parámetro $T_r = T_3/T_2$ propuesto por simplicidad, mientras que el parámetro q_0 solo cambia la magnitud del efecto. Estos datos hacen posible los cálculos de las trazas teóricas del barrido en z cerrado para cada intensidad, presentados en la figura 42a). Para nuestras muestras, los parámetros calculados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3: Parámetros calculados para modelo de tres niveles en el régimen de femtosegundos.

Parámetro	Valor
I_s	250 MW/cm^2
σ_r	4
τ_r	0.45
q_0	1.0
T_r	0.45

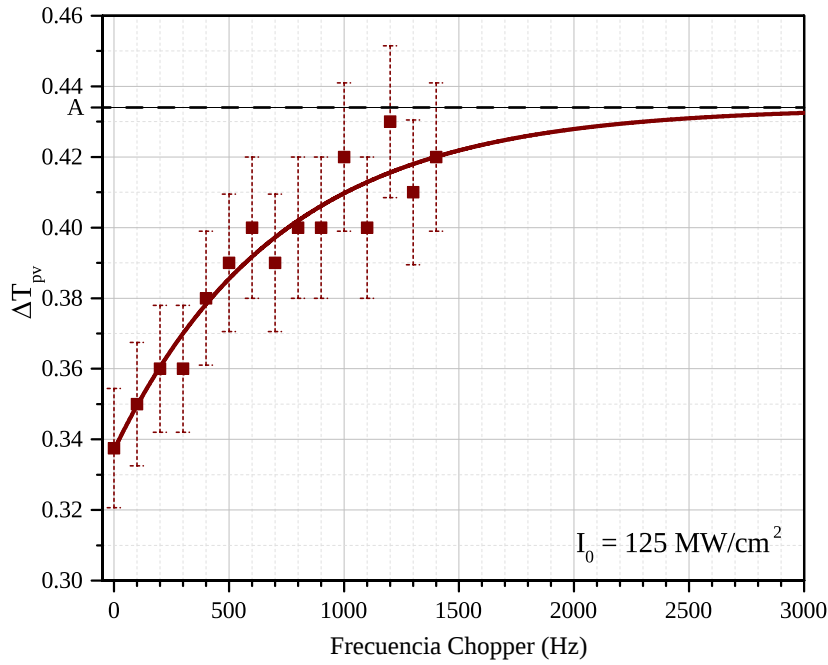


Figura 44: Diferencia en transmitancia de valle a pico ΔT_{pv} del barrido en z cerrado para MNPA de Ag. Un ajuste exponencial puede ser obtenido para los datos experimentales, lo que sugiere una contribución térmica acumulada en el tren de pulsos continuo. Las contribuciones térmicas y electrónica son de signos opuestos, con la mayor parte de la contribución a la no linealidad ocurre debido a su respuesta ultrarápida puramente electrónica, correspondiente al nivel $A = 0.434$.

Los parámetros obtenidos mediante este procedimiento, tiene resultado adicional a la caracterización de la respuesta no lineal, la obtención de información adicional relacionada con las diferentes características de los niveles de absorción del material. Específicamente, los parámetros σ_r y τ_r pueden ser utilizados para obtener información valiosa acerca de los estados excitados $|2\rangle$ y $|3\rangle$, así como de sus interacciones, algo que típicamente es difícil de hacer experimentalmente.

4.6.3. Estudio de la contribución térmica y electrónica a la respuesta no lineal

En materiales que presentan absorción óptica, se llevarán a cabo procesos térmicos de difusión de la energía absorbida en forma de calor. Debido a que los tiempos de relajación de estos efectos dependen de las características de difusión térmica del material, su duración será órdenes de magnitud mayor que el efecto puramente electrónico. Una de las ventajas del uso de sistemas de femtosegundos es que debido a la baja duración del pulso, la energía por pulso es pequeña, por lo que los efectos térmicos derivados de un solo pulso son despreciables en comparación con la respuesta electrónica, dependen-

te con la intensidad. Sin embargo, y debido a la alta frecuencia de repetición del sistema láser utilizado para realizar los experimentos presentados en esta sección (en el orden de MHz), el tiempo de difusión térmica del material entre cada pulso es corto. Aun cuando la contribución térmica dentro de un pulso es despreciable, cualquier contribución acumulada entre pulso será acumulada hasta alcanzar un estado estacionario. En el caso del régimen resonante, esto es exacerbado por la gran cantidad de estados de absorción disponibles. Para poder estudiar las respuestas electrónica y térmica a la no linealidad, se utilizó un chopper de la manera descrita en la sección 3.3. La intensidad máxima se mantuvo menor a la de saturación, en $I_0 = 125 \text{ MW/cm}^2$. El estado estacionario de la carga térmica puede ser modulado al modificar la frecuencia del chopper y estudiar la dependencia de la diferencia de transmitancia valle-pico ΔT_{pv} en el barrido en z cerrado. Dado el periodo de un ciclo del chopper dado por T_{on} , entonces la energía transferida a la muestra está dada por $E_{on} = P_{av} T_{on}$, y es inversamente proporcional a la frecuencia del chopper.

En la figura 44 se muestra el cambio en transmitancia máximo ΔT_{pv} como función de la frecuencia chopper extraído de los datos del barrido en z , para una intensidad de $I_0 = 125 \text{ MW/cm}^2$. Para frecuencias del chopper mayores, la carga térmica disminuye y se puede observar que ΔT_{pv} se incrementa. En una frecuencia chopper cero, existe una carga térmica máxima en la muestra, y por tanto un efecto térmico máximo que se suma al efecto electrónico. Esto implica que los signos de las contribuciones electrónica y térmica presentan valores de n_2 de signos opuestos. Debido a que las trazas de barrido son características de un n_2 positivo, esto implica que $n_2^{\text{térmica}} < 0$. Al realizar una aproximación exponencial al valor límite para frecuencias mayores del chopper, se puede determinar que $\Delta T_{pv} = 0.434$ (Nivel A en la figura 44) y del cual se puede extraer la $n_2^{\text{electrónica}} = 1.59 \text{ cm}^2/\text{GW}$. Para frecuencia cero, es posible asumir que ΔT_{pv} es el producto tanto de los efectos térmicos como electrónicos $n_2^{\text{Medido}} = n_2^{\text{electrónica}} + n_2^{\text{térmica}}$ y por tanto se obtiene $n_2^{\text{térmica}} = -0.39 \text{ cm}^2/\text{GW}$.

4.6.4. Dinámica de la respuesta no lineal

Dado que la información provista por el barrido en z acerca de la $\chi_{eff}^{(3)}$ es de relevancia en aplicaciones ultra-rápidas como lo son el procesamiento puramente óptico de señales, resulta interesante conocer la evolución temporal de la no linealidad. Esta evolución puede ser obtenida al utilizar técnicas resueltas en el tiempo como la excitación y prueba y la compuerta Kerr óptica descritas en la sección 2.1.2.

Para el caso de nuestros experimentos de excitación y prueba, se utilizó una intensidad menor a I_s . A diferencia del barrido en z , en el cual el tiempo que la muestra pasa en la región de Rayleigh es limitado, en los experimentos resueltos en el tiempo, la muestra se encuentra en todo momento en el plano focal. Esto podría tener como consecuencia una modificación permanente a la muestra, fenómeno que se busca evitar al limitar la intensidad del haz de excitación. Para esto, la intensidad máxima se mantuvo siempre por debajo de $I_0 = 200 \text{ MW/cm}^2$.

4.6.5. Resultados de la técnica de excitación y prueba

Para observar la dinámica de la absorción no lineal en los arreglos de nanoprismas de Ag, se implementó la técnica de excitación y prueba con resolución temporal. En esta técnica, el pulso de prueba es muy débil en comparación al de excitación, por lo que no induce por sí mismo efectos no lineales en la muestra. Sin embargo, cuando los dos pulsos (excitación y prueba) coinciden en tiempo y lugar sobre el material, el pulso de prueba sentirá el cambio en absorción provocado por el pulso de excitación. Al modificar el retraso temporal entre los pulsos, es posible observar el proceso de recuperación del material.

En la figura 45 se muestra el cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) como función del retraso del pulso de prueba para la muestra con MNPA's de Ag. La señal transmitida en el punto de cero retraso indica que el mecanismo dominante de absorción no lineal es el de absorción inducida que se recupera dentro de unos pocos ps. Los resultados se pueden modelar utilizando las expresiones 49 y 50 y considerando dos procesos

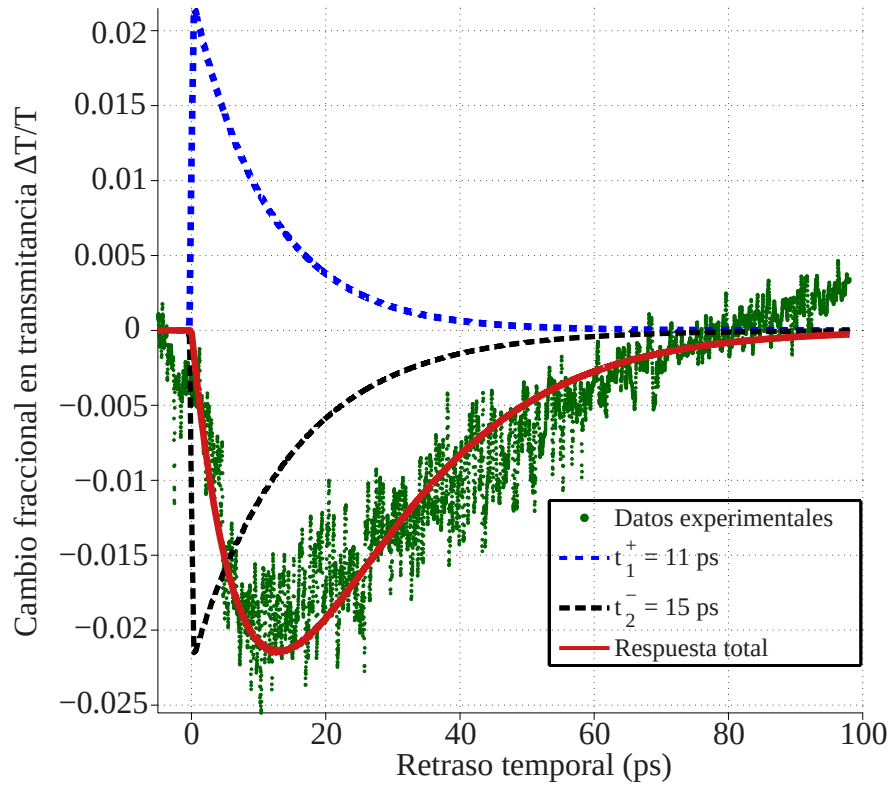


Figura 45: La señal de la técnica de excitación y prueba muestra la respuesta en transmitancia fraccional $\Delta T/T$ en las nanoestructuras estudiadas. Los puntos verdes representan los datos experimentales mientras que la línea roja continua, la respuesta calculada mediante la ecuación 49. Las líneas punteadas azul y negra representan las contribuciones de RSA y SA a la no linealidad.

contrarios de absorción no lineal, uno de absorción saturable con un tiempo de vida correspondiente a τ^- y otro proceso de absorción inducida, con un tiempo de vida $\tau^- = 14$ ps y $\tau^+ = 11$ ps.

La presencia de dos procesos de signo contrario con tiempos de relajación similares es consistente con los resultados del barrido en z abierto, en donde se observó la presencia de efectos de signo contrario.

4.6.6. Resultados de la técnica de compuerta Kerr óptica

Con el fin de constatar los resultados del experimento de excitación y prueba así como ver la respuesta de refracción no lineal como función del tiempo, se recurrió a la técnica de compuerta Kerr óptica, la cual es sensible a $|\chi^{(3)}|$. La utilización de pulsos de femtosegundos en conjunto con la técnica de OKG, permite observar la evolución en el tiempo de la mayoría de los procesos ópticos no lineales.

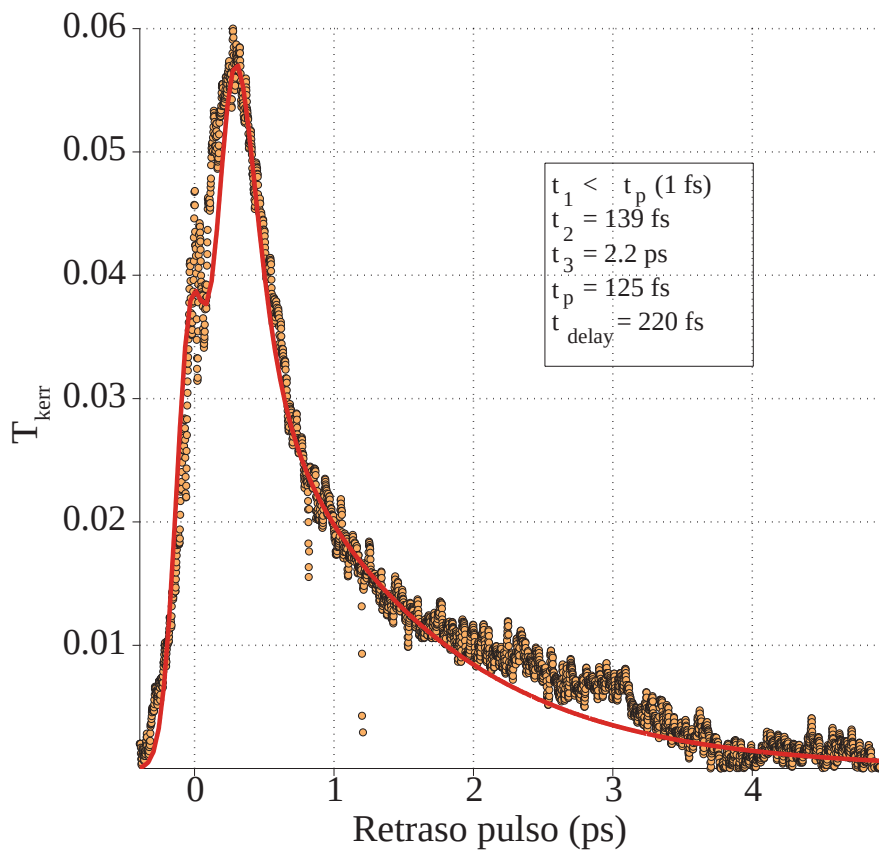


Figura 46: Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS₂: se presentan tanto datos experimentales (puntos) como un ajuste numérico (línea continua) tomando en cuenta los tres procesos con tiempos de respuesta $\tau_1 = 12$ fs, $\tau_2 = 0.13$ ps y $\tau_3 = 2.1$ ps.

La técnica OKG es una de medición relativa, en la que se compara la respuesta del material bajo estudio con la de un material de referencia con una $\chi^{(3)}$ muy bien conocida, usualmente CS₂ (Yu *et al.*, 2013; Jensen *et al.*, 2000).

Los resultados obtenidos para CS₂ contenido en una cubeta de 2 mm de espesor se muestran en la figura 46. En estos resultados, es posible observar la presencia de varios procesos con diferentes tiempos de relajación. Esta respuesta ya ha sido explicada con anterioridad proponiendo tres procesos con distintos tiempos de relajación (Kalpouzos *et al.*, 1987). Estos tres procesos son los siguientes: una respuesta cuasi-instantánea atribuida al mecanismo electrónico no lineal con un tiempo de respuesta de 12 fs, una respuesta rápida relacionada con alineación molecular, en el orden de 0.13 ps y una respuesta lenta atribuida a la reorientación y de las moléculas, con un tiempo de relajación de 2.1 ps. El modelado se llevó a cabo al calcular la respuesta Kerr generada a partir del retraso temporal, de acuerdo con la ecuación 53. Para la respuesta Kerr del CS₂, se

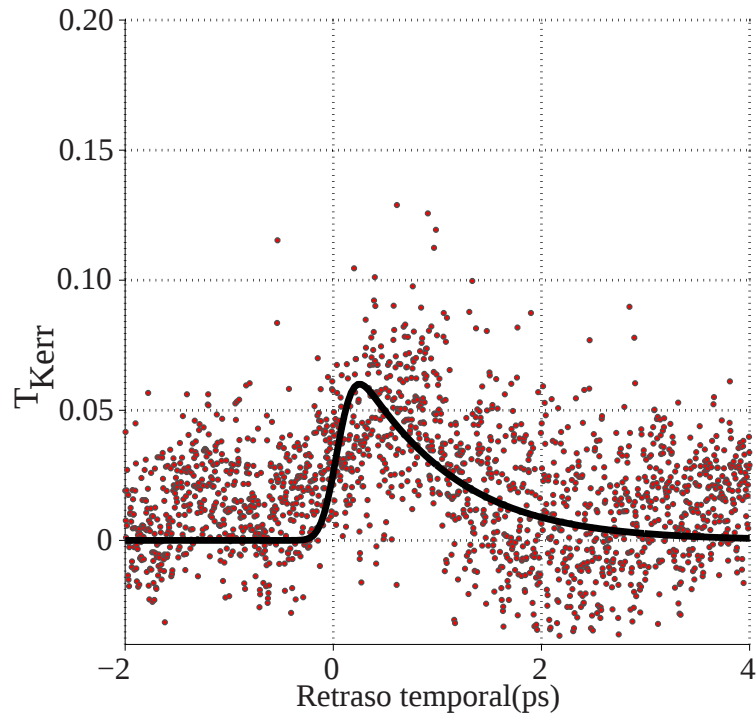


Figura 47: Señal kerr medida en 70 nm de espesor de nanoprismas de Ag en MNPA: se presentan tanto datos experimentales (puntos) como un ajuste numérico (línea continua) tomando en cuenta los un proceso con tiempo de respuesta $\tau_1 = 3.6$ ps.

consideraron tres efectos con tiempos de relajación distintos.

En la figura 47 se muestran los resultados de la técnica OKG para las muestras con MNPA de Ag a una intensidad de $I_0 = 250 \text{ GW/cm}^2$. De nueva cuenta, se realizó un ajuste utilizando la expresión 53, arrojando un tiempo de vida de la no linealidad de $\tau = 3.6$ ps aproximadamente. Uno de los problemas principales al realizar este tipo de mediciones es que la relación de señal a ruido (SNR, por sus siglas en inglés *Signal to noise ratio*) es muy baja en este caso. Debido a que los nanoprismas son muy sensibles a las altas intensidades, los MNPA pueden ser destruidos fácilmente al ser colocados en el plano focal. Para evitar esto, la intensidad máxima se mantuvo relativamente baja, por lo que la SNR se vio reducida considerablemente.

Capítulo 5. Guías de onda basadas en nanopartículas

El estudio de la óptica no lineal en guías de onda embebidas en dieléctricos ha sido fuente de un fuerte interés en aras de 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, esta puede ser de milímetros o incluso centímetros. La segunda ventaja yace 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 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.

Los dos aspectos anteriores tienen 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. Como ya se ha mencionado anteriormente, la principal ventaja se encuentra en el diseño *ad-hoc* de la respuesta óptica no lineal. Este diseño se realiza al modificar los materiales, a partir de variaciones en la concentración, forma y tamaño de las nanopartículas.

Tanto en los capítulos anteriores como en otros trabajos derivados, se presentan los estudios detallados enfocados a entender la óptica no lineal consecuente de la modificación de los parámetros de fabricación de los materiales plasmónicos.

De manera complementaria, se requiere hacer estudios relacionados a la implementación de estos materiales en dispositivos de procesamiento óptico de señales mediante el guiado óptico (Márquez *et al.*, 2013; Licea-Rodríguez *et al.*, 2014). Para llevar a cabo estos estudios, se requiere de la utilización de técnicas de fabricación adecuadas para la generación de guías de onda.

5.1. Multi-implantación iónica para generación de guías de ondas

En este capítulo se muestran estudios realizados en guías de onda producidas a partir de nanopartículas de plata embebidas en vidrio sílice SiO_2 mediante multi-implantación iónica.

La técnica de implantación iónica es una técnica madura que ya se utiliza en la industria para el dopamiento de materiales semiconductores, y presenta un gran potencial en la generación de dispositivos fotónicos. En resumen, esta técnica consiste en la aceleración e incrustación de iones ligeros en distintos sustratos dieléctricos, los cuales se nuclean en nanopartículas mediante un proceso térmico posterior.

La distribución de los iones en el sustrato objetivo dependerá de la energía de aceleración de los mismos. Un ion que entra en el sustrato sufre una pérdida de energía al colisionar con la red del material huésped. Si la energía de implantación del ion es alta, la pérdida de energía será debido a excitación electrónica generando un calentamiento en el material (Townsend, 1994). De otra manera, para energías de implantación bajas, el frenado será dominado por colisiones nucleares produciendo un daño a la red. Es claro que la profundidad de penetración de un ión será proporcional a la energía de implantación, su masa y las propiedades del sustrato. Las profundidades típicas de penetración están en el orden de micrómetros para iones metálicos con energías en el rango de 1 a 10 MeV. Debido a las colisiones de los iones con los átomos del sustrato, la distribución de los iones implantados tiene un perfil Gaussiano con una profundidad que se mantiene

relativamente constante con la energía de implantación, de alrededor de 300 nm. Una consecuencia directa de la presencia de iones implantados en el material es el cambio permanente del índice de refracción.

Posterior a la implantación de los iones metálicos en el sustrato, estos son nucleados mediante un proceso térmico. El resultado es un material que contiene una capa delgada de nanopartículas con posiciones aleatorias, colocada a unos pocos μm de profundidad de la superficie y con un ancho de 300 a 500 nm. Esta capa puede usarse en principio como una guía de onda planar, pero presenta ciertos problemas relacionados con la propagación de una onda guiada. En primera estancia, aunque una guía onda dieléctrica siempre contiene un modo fundamental, el confinamiento del modo puede llegar a ser pobre para guías de onda muy delgadas (Lizárraga, 2016). Un bajo confinamiento del modo tiene como consecuencia la reducción de interacción no lineal del campo con el material, reduciendo considerablemente las ventajas de la utilización de medios guiados. De manera general, se desean guías de onda con espesores en el rango de micrómetros para poder lograr un confinamiento adecuado, obteniendo además una mayor compatibilidad con los sistemas de guiado comerciales.

Es posible utilizar múltiples implantaciones iónicas con energías diferentes para generar perfiles de índice de refracción de formas y grosores específicos. Si las energías de implantación son seleccionadas adecuadamente, es posible generar un traslape en las capas generadas, teniendo como consecuencia una capa de mayor grosor, tal como se muestra en la figura 48

Las aplicaciones requieren guías de onda de canal, por lo que es necesario realizar otras acciones para poder generalas. Una forma de hacerlo, es llevar a cabo el proceso de implantación iónica a través de una mascarilla que permita la implantación selectiva de los iones. Esta mascarilla tiene como consecuencia un cambio en el índice de refracción solo en las zonas implantadas. Este contraste de índice es lo que a su vez permite la generación de una guía de onda (Flores-Romero *et al.*, 2007). La mascarilla está compuesta de un material con un espesor suficientemente grueso para detener los iones acelerados en las zonas en las que no se desea tener implantación.

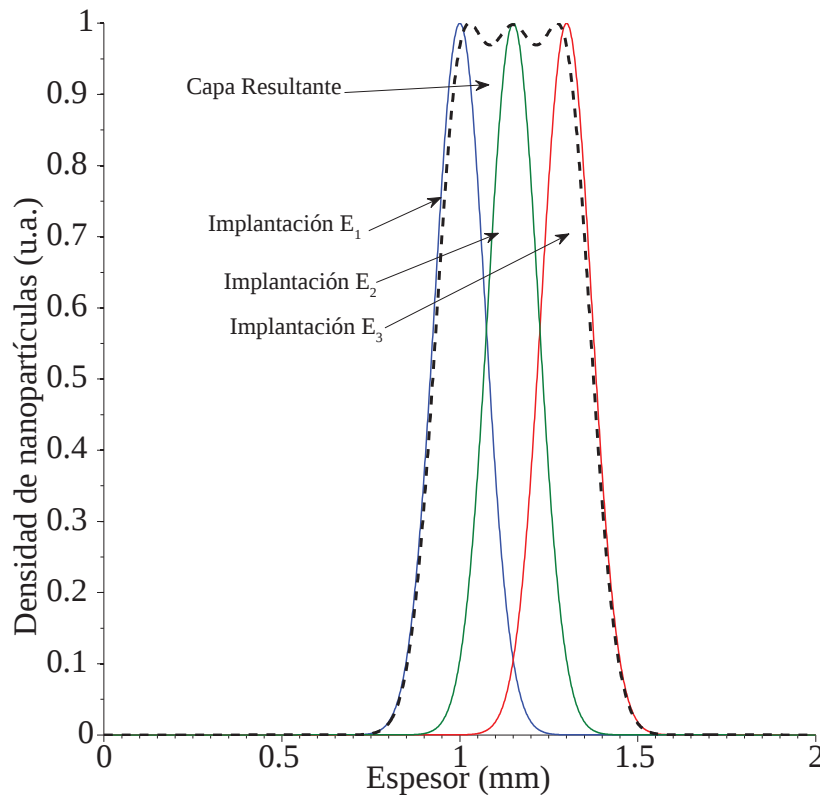


Figura 48: Esquema de una capa formada por múltiples implantaciones. Es posible fabricar capas de espesores mayores al realizar múltiples inserciones a diferentes energías

Por otro lado, un compuesto conteniendo nanopartículas esféricas es ópticamente isotrópico, sin embargo, es posible obtener nanopartículas elongadas en una dirección dada al realizar una implantación posterior de iones de Silicio a un cierto ángulo. Este ángulo de implantación determinará la dirección de elongamiento de las nanopartículas en el material, teniendo como consecuencia neta la generación de una anisotropía bien definida. Esta anisotropía se encuentra presente tanto en el régimen lineal como en el no lineal y constituye un requerimiento básico para efectos como el mezclado de cuatro ondas espontáneo (Can-Uc *et al.*, 2013).

5.2. Preparación de las guías de onda

Para poder realizar un estudio de la guía de onda tanto en propagación libre como en modo guiado, se produjeron cuatro muestras mediante el proceso de multi-implantación. Estas implantaciones se llevaron a cabo con un acelerador Tandem Pelletron modelo 9SDH-2 (National Electrostatics Corporation, acelerador localizado en el Instituto de Física de la UNAM, en Ciudad de México). Este acelerador permite la implantación de iones

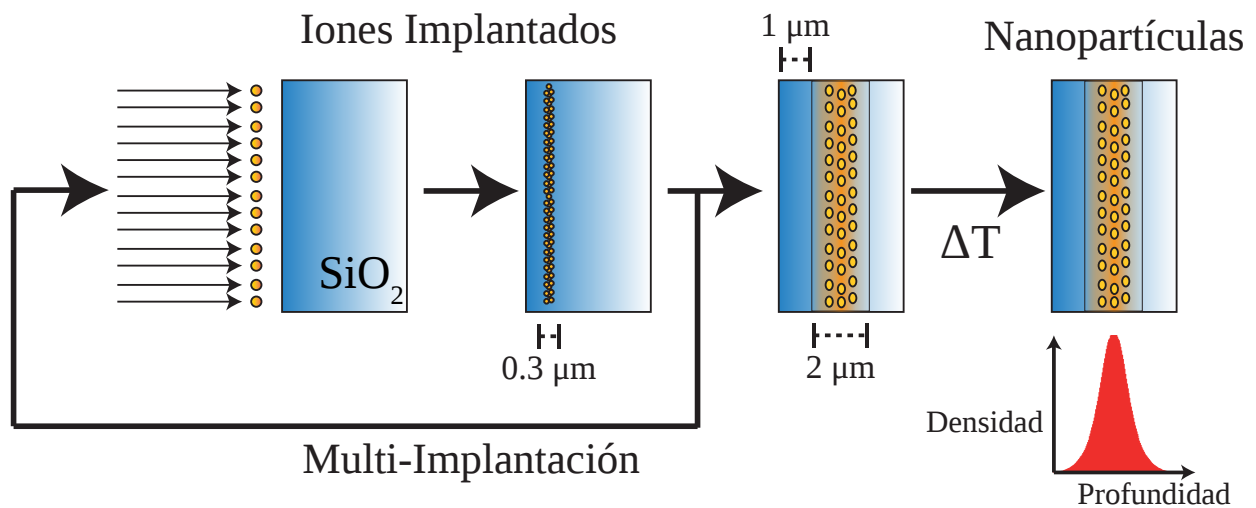


Figura 49: Esquema de fabricación de guías de onda mediante multi-implantación de iones. Una cierta dosis de iones es acelerada a una energía e incrustados en un vidrio sustrato. Los iones se implantan múltiples veces desacelerándose en profundidades dadas por las energías de implantación. Un proceso térmico en una atmósfera reductora nuclea los iones para generar nanopartículas.

de alta energía de hasta 10 MeV en dosis moderadas de hasta 5×10^{-16} iones/ cm^2 .

En la figura 49 se presenta un esquema simplificado de los procesos usados para la fabricación de las muestras estudiadas. Las energías y dosis de implantación de los iones de Ag se mantuvieron iguales para todas las muestras y fueron seleccionados para generar un perfil de índice de refracción escalón de $2 \mu\text{m}$ de grosor a una profundidad de $1 \mu\text{m}$ de la superficie. El material sustrato es cuarzo fundido de grado comercial (FOCTEK).

En las muestras destinadas a su utilización como guías de onda, la multi-implantación se realizó con el uso de una mascarilla de aleación electro-formada de nickel-cobalto. Esta mascarilla tiene un espesor de $25 \mu\text{m}$ que junto con su dureza, es capaz de frenar los iones en su superficie. La mascarilla consiste en tres series de 10 rendijas con un ancho definido. Las series de rendijas tienen anchos nominales de 10 ± 1.5 , 15 ± 1.5 y $20 \pm 1.5 \mu\text{m}$. Los diferentes esquemas de implantación se presentan en la figura 50

Con el fin de generar una anisotropía máxima mediante el alargamiento de las nanopartículas, se sometieron dos muestras a implantaciones adicionales de iones de silicio. El silicio implantado se realizó a un ángulo de 0° . El esquema de implantación de Si se presenta en la figura 51 mientras que las características de las implantaciones realizadas, se presenta en la tabla 4.

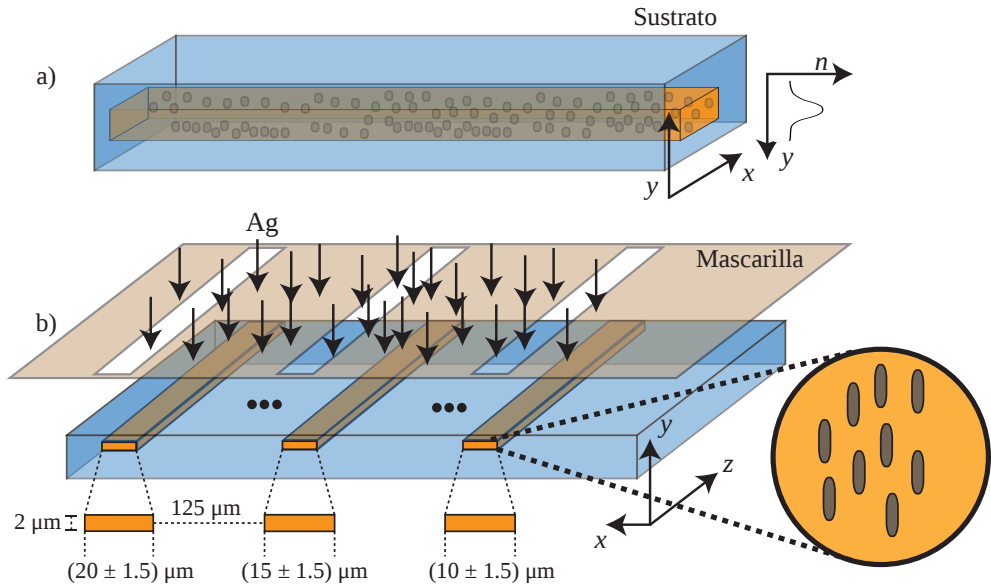


Figura 50: Esquema de fabricación de guías de onda mediante multi-implantación iónica. a) Una guía de onda de canal conformada por nanopartículas embebida en el material. b) Proceso de fabricación de las guías de onda. Una mascarilla de dureza y grosor suficiente para detener los iones acelerados de Ag permite la implantación selectiva de los iones. En el recuadro, la orientación de las nanopartículas elongadas presentes en la muestra M5.

Tabla 4: Parámetros de fabricación para las muestras estudiadas.

Parámetro		M2	M3	M4	M5
Geometría		Esférica	Esférica	Elongada	Elongada
Guía		Plana	Canal	Plana	Canal
Implantaciones					
Número	Material	Energía (MeV) / Fluencia (1×10^{16} Átomos/cm ²)			
1	Ag	4 / 1			
2	Ag	3 / 1			
3	Ag	2.5 / 1			
4	Ag	1.5 / 1			
5	Si	-	9.5 / 0.40		

Posterior a las multi-implantaciones de iones de Ag, se realizó un proceso térmico en las muestras el cual promueve la nucleación de los iones de nanopartículas. Este proceso se realiza a 600° C en una atmósfera reductora de 50 % N₂ + 50 % H₂ durante una hora.

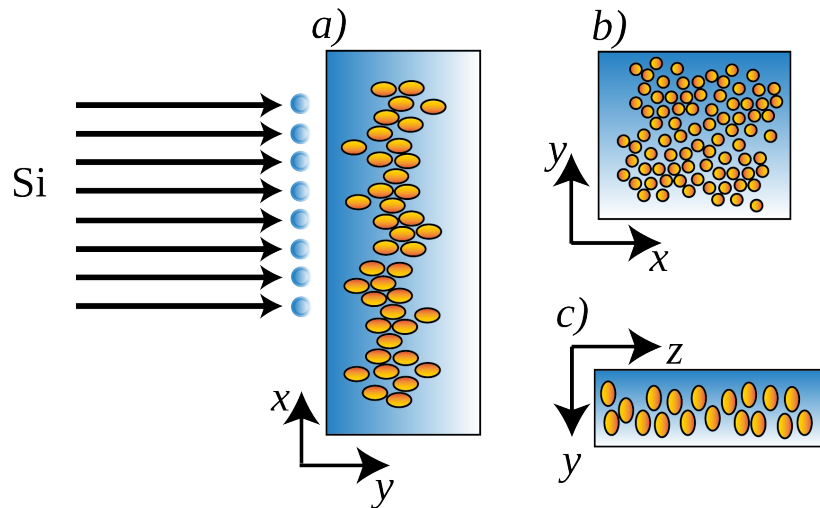


Figura 51: Esquema de alargamiento de nanopartículas. El sustrato que contiene iones previamente implantados es bombardeado por iones acelerados de Silicio a un cierto ángulo. Estos iones generarán un alargamiento de las nanopartículas en dirección con el ángulo de incidencia. En nuestras muestras, este ángulo se mantuvo perpendicular a la superficie de implantación del sustrato.

La implantación iónica genera una capa de material carbónico en la superficie del sustrato el cual no se ve reducido por el proceso térmico de nucleación. Para remover esta capa, se realiza un segundo proceso térmico a 300°C en una atmósfera ambiente durante una hora. Finalmente, se realizó un proceso de pulido de las superficies laterales de los sustratos para tener buen acoplamiento de la luz. Las muestras con guías de onda planares sirvieron como “testigos” para la realización de estudios difíciles de realizar en guías de onda de canal, como lo son la obtención del espectro de absorción y medidas de índices modales.

En la figura 52 se muestran micrografías de las guías de onda previo a pulido óptico. Las guías generadas por implantación se pueden observar claramente en microscopía de transmisión.

5.3. Estudio de las propiedades lineales de guías de onda

En esta sección se presentan estudios del espectro de absorción en las muestras testigo, obtenidas mediante multi-implantación sin mascarilla t que contienen nanopartículas esféricas y alargadas. Se realizó además un estudio de parámetros como el índice de refracción efectivo y la birrefringencia de los modos guiados se facilitan considerablemente al realizarlos en capas delgadas consideradas como guías de onda planares en lugar de

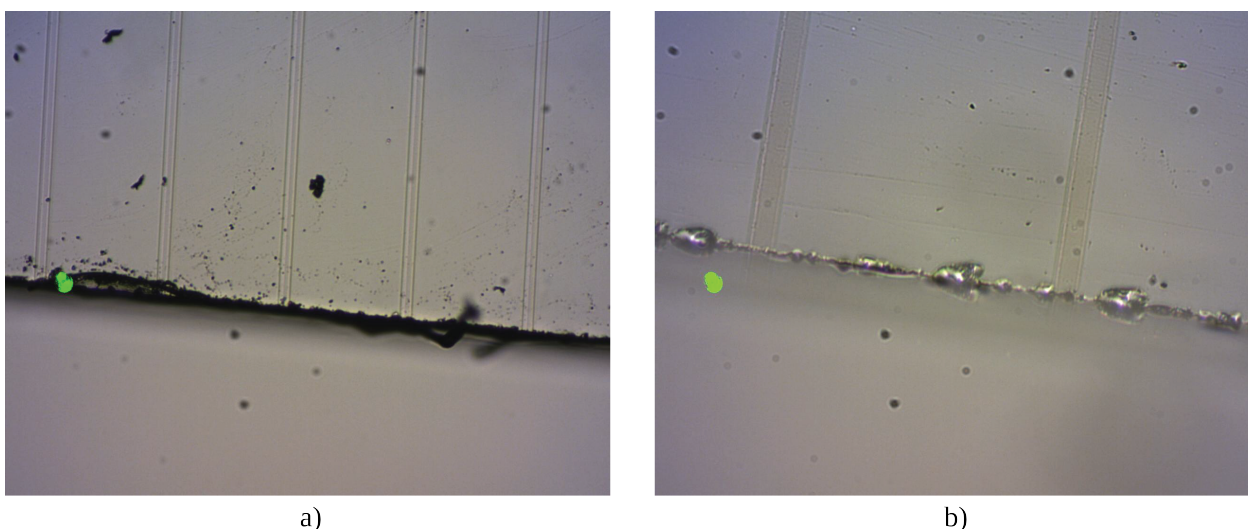


Figura 52: Micrografías en transmisión de las muestras M3 y M5 con nanopartículas esféricas y elongadas respectivamente previo a un proceso de pulido. a) Muestra M5 con nanopartículas elongadas con un objetivo de microscopio de 4X. b) M3 con nanopartículas esféricas con un objetivo de microscopio de 10X.

en guías de onda de canal que por sus dimensiones reducidas, dificultan estas medidas

Para obtener el espectro de absorción lineal de las nanoestructuras estudiadas, se midieron las muestras con guías de onda planas con un espectrofotómetro marca Cary 60-UV-VIS. El espectro de absorción correspondiente se muestra en la figura 53. En este espectro es posible observar la existencia de LSPRs alrededor de 400 nm. Es posible observar una ligera diferencia entre la posición de las resonancias entre las muestras, con la muestra con nanopartículas alargadas teniendo un corrimiento hacia el infrarrojo. Algunas de las posibles explicaciones para este corrimiento tienen que ver primeramente con la dispersión estadística en el ángulo de elongamiento de las nanopartículas. Estas pequeñas diferencias entre los ángulos cambiarían ligeramente la sección transversal observada por el haz de caracterización espectral, y por consiguiente, en la LSPR. Otra posible explicación no mutuamente excluyente con la anterior, es la posibilidad de que, aún en presencia de un alargamiento perfectamente uniforme en la dirección de propagación del haz de caracterización, la nueva geometría de las nanopartículas permita la excitación de modos plasmónicos superiores (Felidj *et al.*, 2008; Bohren y Huffman, 1983).

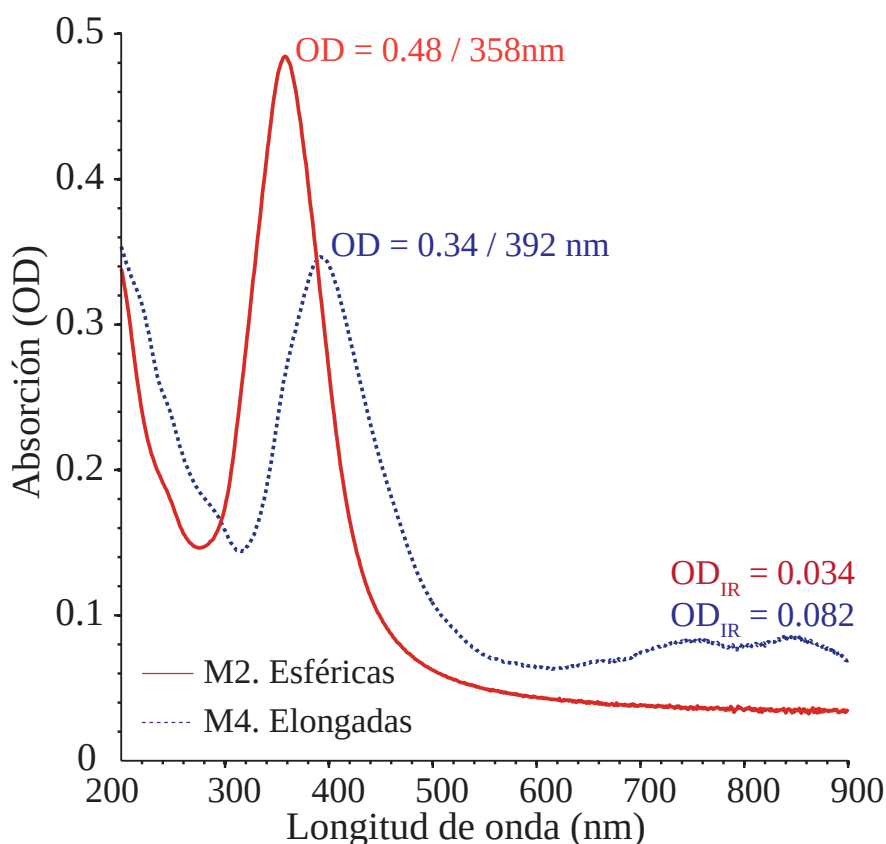


Figura 53: Espectro de absorción de muestras con guías de onda plana fabricadas por multi-implantación de Ag. La muestra M2 (línea roja continua) contiene nanopartículas esféricas y presenta una LSPR en $\lambda = 358$ nm con una absorbancia de 0.48. La muestra M4 (línea punteada azul) contiene nanopartículas elongadas a 0° tiene una LSPR en $\lambda = 392$ nm, con una absorbancia de 0.34. El corrimiento de la resonancia en la muestra M4 puede ser debido a la dispersión en alineación de las nanopartículas así como por la modificación en la geometría de las nanopartículas.

5.4. Cálculo del perfil de índice de refracción y modos de propagación en la guía.

Uno de los parámetros más importantes para el estudio de efectos no lineales en guías de onda es el modo en el cual se propaga el campo eléctrico dentro de la guía. Un modo de radio en el rango de micrómetros o con un confinamiento fuerte permitirá una mayor interacción del campo eléctrico intenso con el material no lineal. Por otra parte, un modo con un radio grande o un confinamiento pobre presentará una eficiencia muy pobre en la activación de fenómenos no lineales dentro en la guía y posiblemente pérdidas consideradas al propagarse. El cálculo del modo de propagación en guías de onda basadas en nanopartículas implantadas ofrece la ventaja de permitir el diseño *ad-hoc* de las propiedades de guiado del medio. Este cálculo inicia con el perfil de índice de refracción del material, el cual provee información acerca del contraste dieléctrico de la guía con el sus-

trato. Para guías de onda implantadas, la medición experimental de este perfil es bastante complicada. Uno de los métodos más utilizados para la obtención de este perfil consiste en una combinación de técnicas experimentales y teóricas, las que se describen en este capítulo. Una vez obtenido el perfil de índice de refracción, los modos de propagación en la guía pueden ser obtenidos al resolver la propagación del campo de manera numérica. En esta sección se describen los pasos realizados para la obtención del cálculo del modo de propagación

5.4.1. Distribución de iones implantados

El cálculo teórico de la concentración de iones es un tema de estudio y se han propuestos diversos modelos para su entendimiento. Uno de los modelos más comúnmente utilizados debido a su robustez y facilidad de cálculo, es la aproximación por colisiones binarias. El software SRIM (*Stopping and range of ions in matter*) presenta una implementación en software de este modelo mediante un algoritmo estadístico basado en el método de Monte Carlo para calcular las colisiones del ion incidente y átomos del sustrato (Ziegler *et al.*, 2010). El ion se implantará a una profundidad proporcional a la energía de implantación, la masa y la dureza y movilidad del sustrato. Las profundidades típicas de penetración están en el orden de micrómetros y siguen una distribución Gaussiana dada por:

$$C(y) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}N\Delta R_p} \exp \left[\frac{-(y - R_p)^2}{2\pi\Delta R_p^2} \right], \quad (82)$$

donde C es la concentración de los iones implantados dependiente con la profundidad y , ΔR_p es el ancho de la distribución Gaussiana, N es la densidad del sustrato y ϕ es el número de iones implantados. En la figura 54 se presenta la concentración de iones calculada mediante el Software SRIM para los parámetros correspondientes a las muestras M2 y M3. Es de notar que debido a las limitaciones de cálculo del software utilizado, las dosis máximas por implantación simulada son menores a las utilizadas en la realidad. Esto tiene como consecuencia que el valor absoluto de la concentración de iones es arbitraria, no siendo así la evolución con la profundidad de la distribución calculada. El perfil

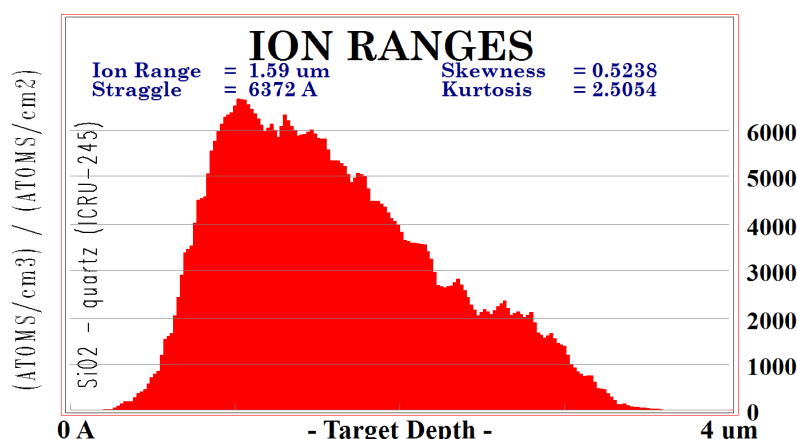


Figura 54: Densidad de iones implantados calculado mediante teoría de difusión. Las energías y dosis de implantación corresponden a la muestra M2. La distribución final de los iones sigue un perfil Gaussiano con una cierta curtosis. El perfil fue reconstruido mediante el software SRIM.

de índice de refracción estará relacionado con este perfil de concentración.

5.4.2. Medición de los índices efectivos

El índice efectivo es un parámetro importante en el diseño de guías de onda y se puede considerar como el índice de refracción experimentado por un modo de propagación específico, conforme se propaga confinado en el medio. A cada modo de propagación se le relaciona con una constante de propagación mediante $\beta = k_f n_e$ con k_f el número de onda del modo y n_e el índice efectivo, también del modo. Una técnica para la medición del índice de refracción efectivo para guías planas es la de reflexión total interna frustrada por acoplamiento por prisma de alto índice de refracción, descrita en la sección 2.3.1. En la figura 55 se muestran los resultados de la medición de índice efectivo para las muestras utilizando el dispositivo Metricon. En el caso de las muestras estudiadas, se puede observar que existen dos modos guiados y uno radiado. Es posible observar la presencia de birrefringencia al observar que los ángulos en los que existe una excitación de un modo de propagación son diferentes para las polarizaciones de entrada. En la tabla 5 se presentan los índices efectivos para polarizaciones TE y TM calculado para las muestras M2 y M4 respectivamente obtenidas con $\lambda = 632.8$ nm.

Los valores obtenidos para las muestras M2 y M4 muestran un comportamiento multimodal, al observar múltiples valles en la potencia de reflexión. Algunos de estos valles corresponden a modos radiados, los cuales se propagan en la región entre la superficie

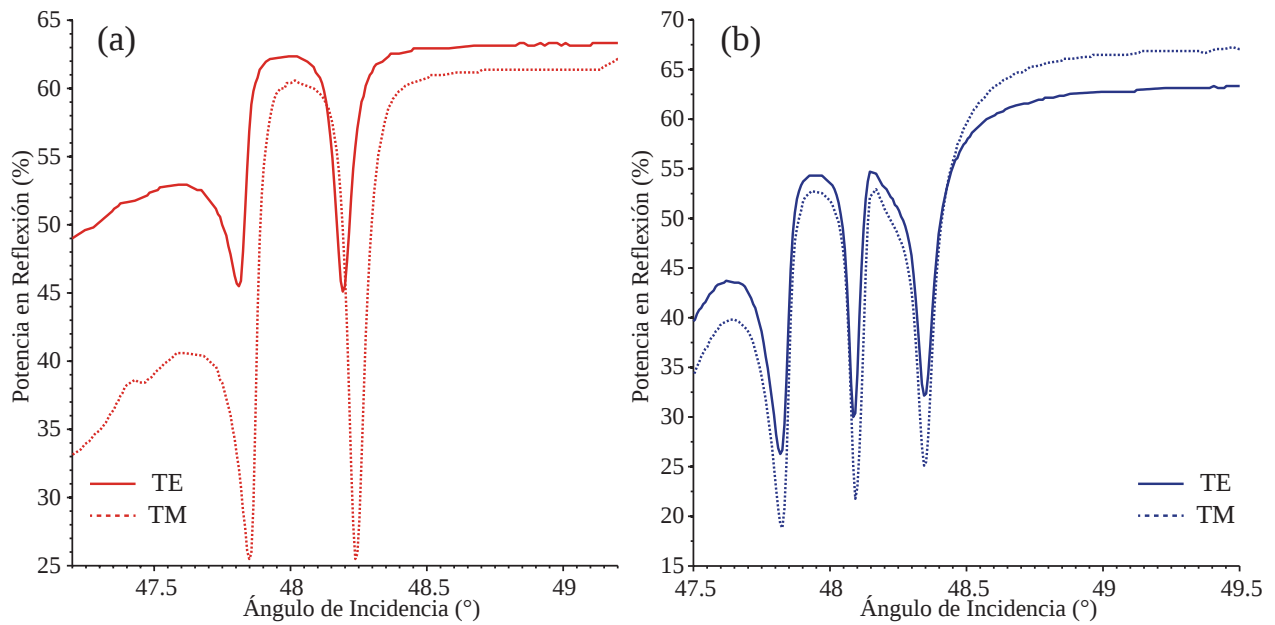


Figura 55: Resultados de la obtención de los índices efectivos en guías planares mediante Metricon. El valor del índice efectivo dependerá del ángulo de incidencia a la guía, del índice de refracción de la misma y de la polarización del haz incidente. En la gráfica a) se muestran los resultados correspondientes a la muestra M2, que contiene nanopartículas esféricas, mientras que la gráfica b) muestra los resultados correspondientes a la muestra M4, que contiene nanopartículas elongadas. Los valores de los índices efectivos se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5: Índices de refracción efectivos en guías de onda planas fabricadas por multi-implantación

Parámetro	M2(TE)	M2(TM)	M4(TE)	M4(TM)
Geometría Nanopartícula	Esférica		Elongada	
m	n_e			
1	1.4647	1.4650	1.4678	1.4682
2	1.4561	1.4564	1.4619	1.4626
3(r)	1.4388	1.4409	1.4557	1.4561

de la muestra y la guía de onda implantada, y se identifican al no ser angostos o estar bien definidos. Estos modos son de poca utilidad, y presentan índice de refracción muy parecido al del sustrato.

Para la muestra M2 que contiene nanopartículas esféricas es posible observar dos modos guiados para cada una de las polarizaciones posibles. Se puede observar en la figura 55(a) para esta muestra que no existe una birrefringencia importante ya que los índices efectivos no cambian de manera significativa. Por su parte para la muestra M4, mostrada en la figura 55(b) y la cual contiene nanopartículas elongadas, es posible observar también dos modos guiados para las dos polarizaciones usadas. En este caso,

de nueva cuenta de encuentra birrefringencia en los modos.

5.4.3. Cálculo del perfil de índice de refracción y el modo de propagación

Las características importantes de las guías de onda ópticas, tales como la distribución del modo y la condición para el modo fundamental pueden ser calculadas mediante el perfil del índice de refracción. Pero el cálculo del mismo, se utilizaron los valores experimentales de los índices de refracción efectivos obtenidos en la sección anterior y se obtendrá la solución a la ecuación de onda en la guía que mejor satisfaga los resultados experimentales.

Existen varias técnicas numéricas para la obtención del campo en la guía de manera sencilla. Una de las más usadas en el ámbito de la óptica integrada para realizar estos cálculos, es el Método de Propagación de Haces (BPM, por sus siglas en inglés *Beam propagation method*). Existen implementaciones de este método optimizadas específicamente para guías de onda de alto contraste como lo es *Ginés Lifante software: ion implanted waveguides* (Lifante, como abreviación) (Lifante, 2015). Esta implementación utiliza el método de Diferencias Finitas, en el cual se divide el plano transversal de propagación de la señal en una rejilla rectangular de puntos sobre los cuales se resuelve la ecuación de Helmholtz en su aproximación paraxial. En este simulador, es posible relacionar el índice efectivo con las constantes de propagación de los modos permitidos en la guía. Debido a que el cambio de índice de refracción depende directamente de la densidad de los iones en la guía, se puede suponer que ambos serán muy parecidos en su evolución con la profundidad en el material.

La utilización del programa Lifante comenzará en encontrar un mejor ajuste para los valores de índice de refracción y posición de las capas aire, sustrato, guía y sustrato. Algunos de estos valores son fáciles de obtener, como lo es el índice de refracción del sustrato. Sin embargo, es difícil obtener otros como el perfil del índice de refracción en la guía. Sin embargo, es posible realizar un mejor ajuste del perfil de índice de refracción al utilizar los valores experimentales de los índices de refracción obtenidos en conjunto con el perfil de densidad de iones implantados. En la figura 56 se presenta el mejor ajuste del perfil de índice de refracción obtenido mediante este procedimiento. Se puede

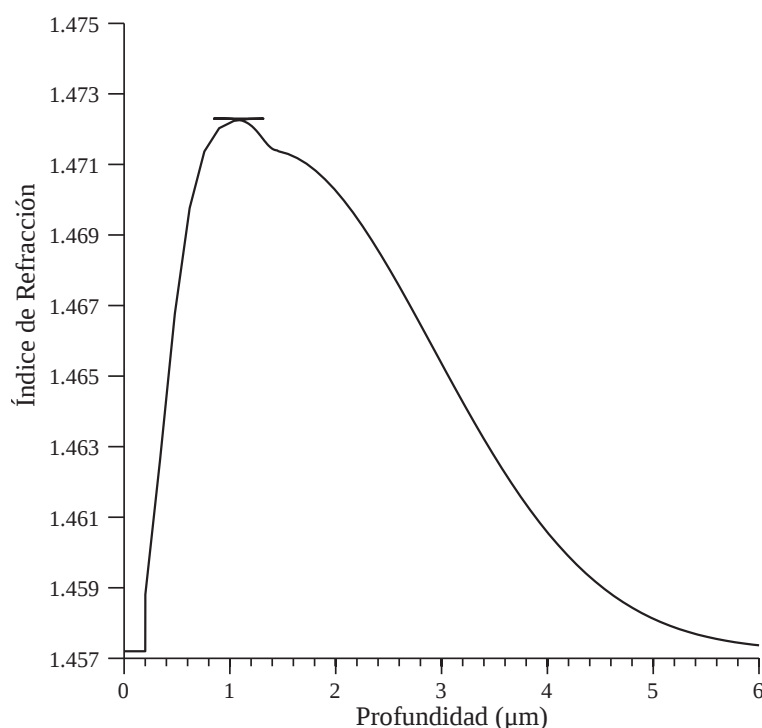


Figura 56: Reconstrucción del perfil de índice de refracción para la muestra M2. Este perfil fue reconstruido a partir de la distribución de iones implantados y es capaz de soportar los modos de propagación con los índices efectivos obtenidos mediante Metricon. La guía presenta un grosor de $2\ \mu\text{m}$ en FWHM.

observar del perfil que no es perfectamente Gaussiano, pero contiene un gran contraste en el índice de refracción, lo cual tiene consecuencias potenciales en el aumento del confinamiento del modo. El grosor de la guía de acuerdo con el criterio FWHM es de $2\ \mu\text{m}$ con su posición central en $1.4\ \mu\text{m}$ de la superficie del sustrato. La cercanía de la guía a la superficie con la guía puede tener como consecuencia una pérdida de confinamiento al interactuar con la interfaz vidrio aire conforme el modo se propaga por la guía. En comparación con trabajos similares, el cambio de índice de refracción es relativamente modesto, pero suficiente para soportar el guiado de modos. Debido a que el cambio en índice de refracción es consecuencia directa de la densidad de las nanopartículas en el medio, un cambio de índice de refracción muy grande podría tener consecuencias como un aumento en las pérdidas de la guía.

Para realizar el cálculo del modo de propagación se utilizaron simulaciones FEM mediante el software COMSOL Multiphysics 5.1. Este software resuelve la ecuación de Helmholtz en el dominio de la frecuencia. La base del modelo teórico consiste en una capa con índice de refracción correspondiente al sustrato mientras que en el centro del modelo se

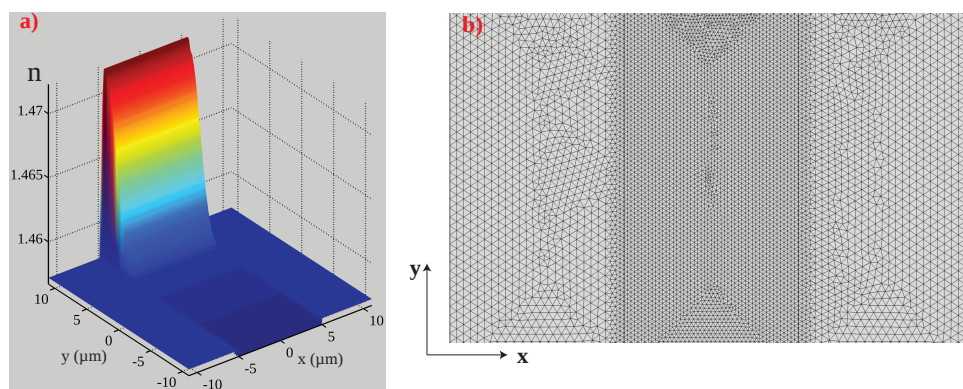


Figura 57: Modelo matemático para el cálculo del campo eléctrico en la guía, mediante COMSOL. La figura a) presenta el mapa de índice de refracción del material, mientras que en la gráfica b) se muestran el mapa de elementos finitos de cálculo utilizado.

colocó una capa con un ancho (dirección x) determinado por las rendijas de la mascarilla de implantación, i.e. $10\ \mu\text{m}$. A lo largo de esta capa (dirección y), se utilizó un índice de refracción que varía de acuerdo al perfil obtenido en la sección anterior, correspondiente a la muestra M2. En la figura 57a) se muestra el mapa de índice de refracción final utilizado. Las condiciones a la frontera en todas las direcciones, se consideraron como una capa de Absorbedores Perfectos. En la figura 57b) se presenta el mapa de elementos finitos utilizado para la simulación numérica.

Los resultados numéricos arrojaron la presencia de 4 modos guiados dentro de la guía. En la figura 58 se presentan los campos eléctricos correspondientes a cada uno de los modos obtenidos. De los mismos, se puede notar que las guías soportan 4 modos principales TE_{0y} , lo cual concuerda con los resultados experimentales. También es posible notar que los modos aumentan en número en dirección con x y están bien confinados a la misma. Si bien las unidades calculadas del campo eléctrico son arbitrarias, la magnitud entre los modos es comparable por lo que se puede ver una fuerte caída en la intensidad máxima de los modos del primero al segundo. Esto significa que el modo TE_{00} presentará los efectos ópticos no lineales más eficientemente que los otros.

5.4.4. Acoplamiento y efectos lineales y no lineales en la guía

Para realizar los experimentos de guiado correspondientes en las guías de onda, se utilizó un el sistema fibra-a-guía descrito en la sección 2.3.2. El sistema experimental utilizado fue un láser Coherent Mira-900 de Titanio:Zafiro de modos amarrados bombeado

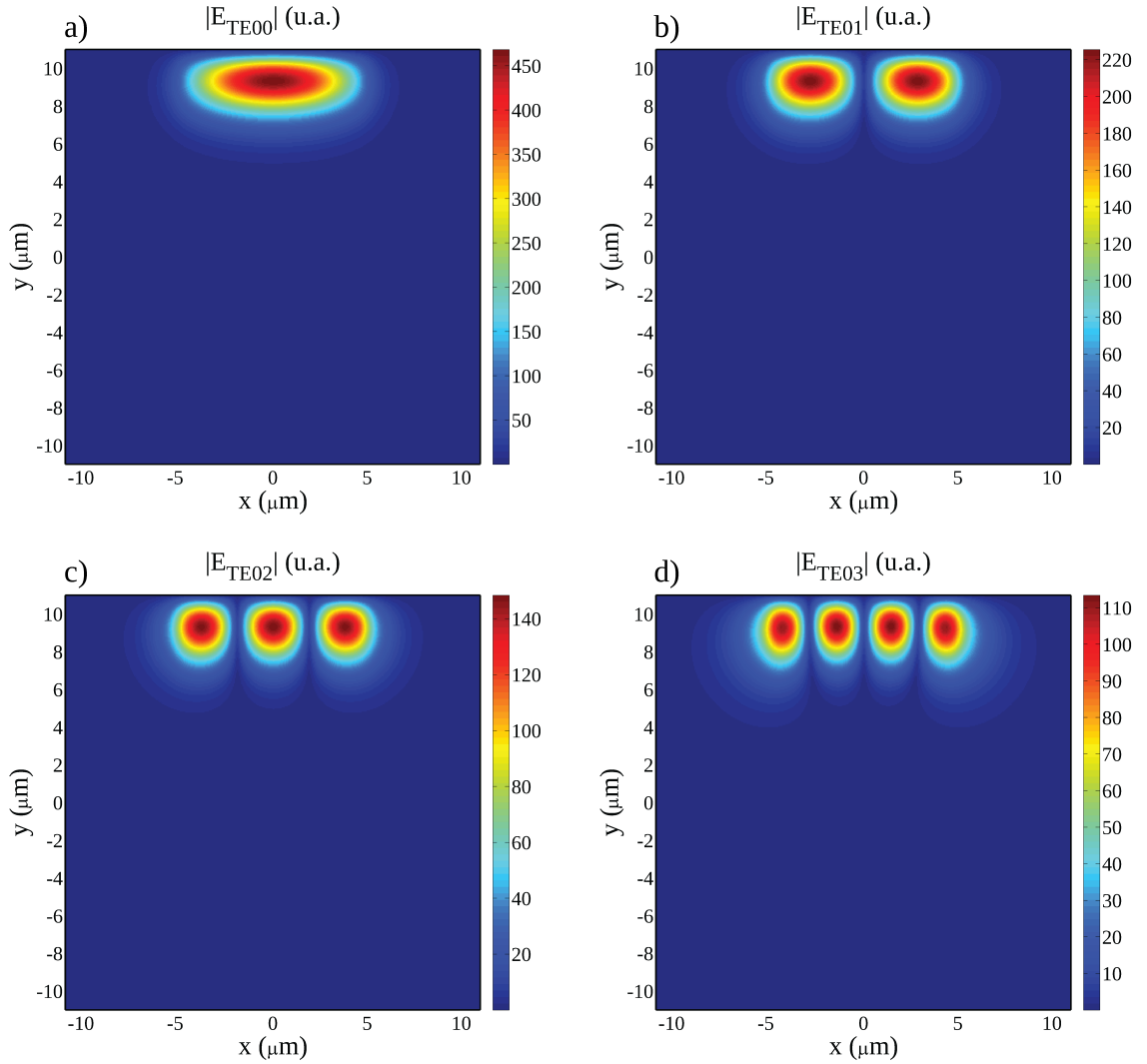


Figura 58: Modos guiados soportados. Campo eléctrico de los modos guiados que soporta una guía de onda de canal de $10\ \mu\text{m}$ de ancho y características correspondientes a la muestra M2. La guía soporta cuatro modos.

ópticamente por un haz de bombeo en el verde (Millenia, SpectraPhysics). Las características del pulso es una duración de 125 fs, frecuencia de repetición de 78 MHz y potencia promedio máxima de 800 mW. El láser tiene la capacidad de sintonización en el infrarrojo cercano, por lo que se utilizó una longitud de onda central de 800 nm para todos los experimentos. Con el fin de controlar la intensidad máxima del sistema, se utilizó un sistema de placa $\lambda/2$ seguido de un polarizador lineal, que permite el control independiente del ángulo de la polarización y de la potencia máxima del sistema. Se utilizó un objetivo de microscopio de 40x para realizar el acoplamiento correspondiente a una fibra óptica multimodo estándar de entrada (SMF-28). Mediante este sistema, fue posible obtener hasta 235 mW a la salida de la fibra. Esta potencia corresponde a una intensidad

máxima de 45.6 GW/cm^2 . Si bien la no linealidad de las fibras de sílice es relativamente baja en comparación con la intensidad máxima utilizada ($n_2 = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$), debido a la duración del pulso, los efectos de automodulación de fase en la fibra pueden hacerse presentes. Para tomar en cuenta estas contribuciones se monitoreó el espectro a la salida de la fibra.

Para realizar el acoplamiento entre la fibra de entrada y las guías de $20 \mu\text{m}$ de ancho de la muestra M2. Este acoplamiento se realizó mediante un conjunto de etapas de movimiento fino XYZ (NanoMax Flexure Stage, Thorlabs) y mediante un microscopio de medición (microscopio viajero). En la figura 59a-c) se muestran micrografías obtenidas mediante una cámara CMOS (DCC1545C, Thorlabs) del proceso de acoplamiento a una de las guías embebidas en el material. Con el fin de determinar las pérdidas por propagación, se utilizó la técnica de imagen por luz esparcida, debido a su sencillez de implementación y análisis, y que es válida debido a la cercanía del modo de propagación con la superficie del sustrato. En la figura 59d) se puede observar una toma que muestra la luz esparcida por una de las guías de canal en la muestra acoplada a la fibra.

De este tipo de imágenes es posible realizar una integración sobre el eje z en elementos finitos en y , para obtener la potencia esparcida como función de la dirección de propagación de la luz acoplada a la guía (figura 60). Debido a que las pérdidas en el régimen lineal para un material están dadas por la ley de Beer-Lambert, se realizó un ajuste teórico que describe las pérdidas ocurridas en la guía. El dato relevante en este ajuste es la longitud de penetración κ , relacionada con la absorción de la guía mediante $\alpha \propto 1/\kappa$. Debido a que la alta intensidad de los pulsos en las guías de canal podría activar efectos de absorción no lineal, se midieron los valores de α tanto en el régimen continuo como en el régimen pulsado, siendo estos $\alpha_{\text{CW}} = 5.6 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ y $\alpha_{\text{Pulsado}} = 5.1 \pm 0.49 \text{ cm}^{-1}$. La diferencia en el coeficiente de absorción corresponde a la componente de absorción no lineal y es calculado como $\alpha(I) = 0.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$. La mayor fuente de error en este tipo de análisis ocurre en la dispersión estadística en los primeros valores. Esta dispersión puede ser originada debido a la cercanía con la interfaz de acoplamiento.

Si bien los valores de los coeficientes de absorción obtenidos son mayores a los resultados encontrados en sistemas similares (0.4 cm^{-1} , Can-Uc *et al.*, 2015), los parámetros

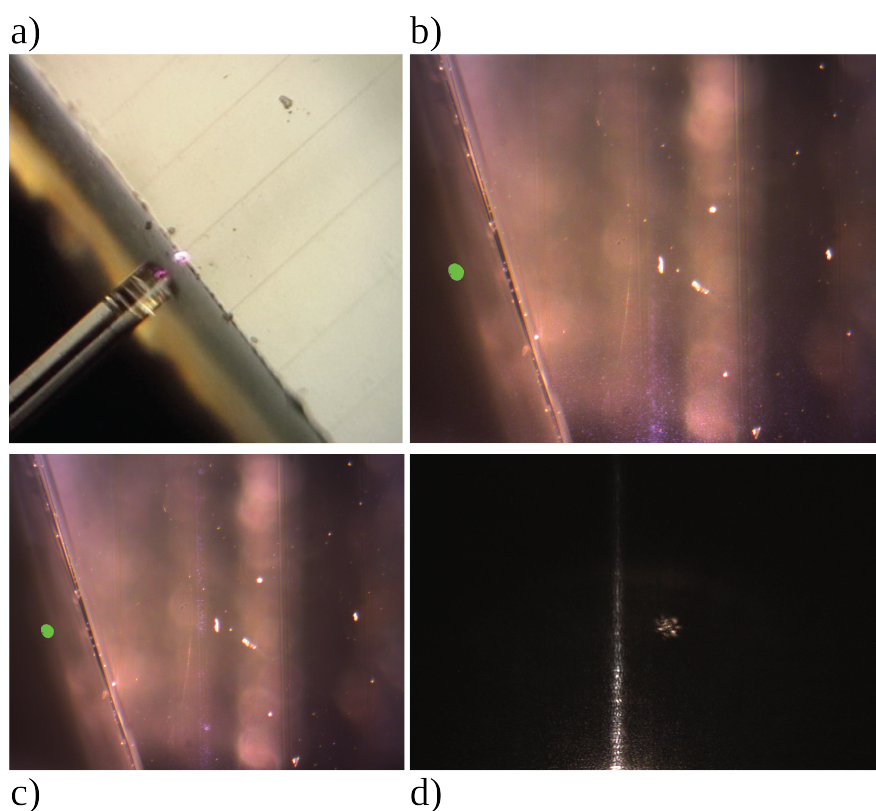


Figura 59: Acoplamiento de la fuente de luz a las guías de onda de canal mediante fibra óptica. En la figura a) se muestra la alineación de la fibra óptica a la guía de onda. El acoplamiento a las guías fue comprobado al observar una figura de batimiento en intensidad presente en luz guiada (Figura b) pero no en luz esparcida (b). En la figura d) se muestra una imagen utilizada para el cálculo del coeficiente de absorción de la guía. La presencia de defectos en la guía puede ser útil como forma de referencia para evitar la saturación del sensor justo en la interfaz fibra-sustrato.

de manufactura fueron diferentes. En trabajos anteriores en nuestro grupo de investigación, se habían estudiado guías de onda fabricadas con menos de la mitad de dosis de iones en el proceso de implantación. Además, los estudios se realizaron en una longitud de onda diferente, aunque debido a las condiciones no-resonantes de los estudios, el impacto sobre los resultados obtenidos sería menor.

Dentro de los principales efectos de estudio en la propagación de pulsos intensos en la guía se encuentra la modificación del espectro por procesos de automodulación de fase, mezclado de cuatro ondas espontáneo, o esparcimiento Raman. Todos estos procesos tendrán como consecuencia la modificación en la cantidad y magnitud de las componentes espectrales en forma dependiente con la intensidad. Con el objetivo de estudiar la presencia de este u otro tipo de procesos, se realizó un estudio espectral de la señal a la salida de la guía. Para esto se colocó un espectrofotómetro (OceanOptics USB-4000)

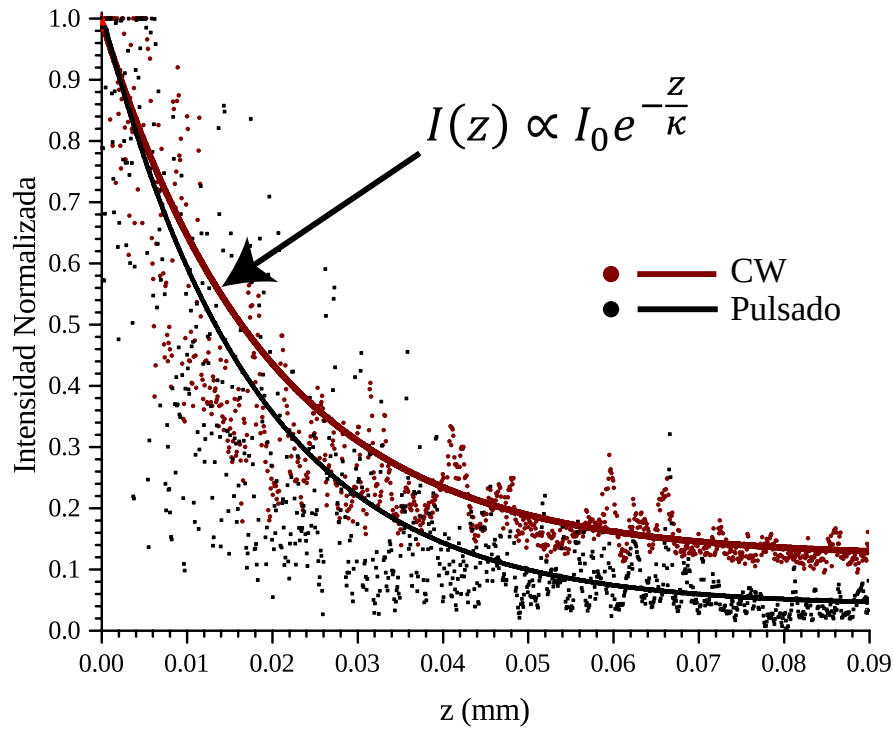


Figura 60: Cálculo del coeficiente de absorción en la guía para una guía de $10 \mu\text{m}$ en la muestra M2. Se muestran la intensidad normalizada a lo largo de una línea recta en z . La distancia entre pixeles está dada por las dimensiones del pixel y la amplificación del microscopio. Es posible observar un cambio en la absorción de la guía, el cual aumenta al pasar de un régimen continuo a uno pulsado. Un mejor ajuste exponencial proveerá el parámetro de ajuste $\kappa \propto 1/\alpha$ correspondiente.

a la salida de la muestra y se midió la señal a distintos valores de intensidad. Debido a que los espectrofotómetros de rejilla pueden llegar a tener respuestas diferentes cerca de su resolución y en distintos niveles de intensidad, la intensidad de entrada al espectrofotómetro se mantuvo constante. En la figura 61 se muestran los resultados de este estudio, incluyendo también el espectro de entrada de la muestra como referencia. De los resultados obtenidos es posible notar un ensanchamiento del contenido espectral del pulso, el cual es dependiente con la intensidad. El pulso de entrada a la guía tiene un ancho espectral de $\Delta\lambda_0 = 12 \pm 1 \text{ nm}$, mientras que a la salida de la guía $\Delta\lambda_{\text{salida}} = 20 \pm 1 \text{ nm}$ para una intensidad máxima de $I_0 = 120 \text{ GW/cm}^2$. Esto significa que el ensanchamiento espectral dependiente de la intensidad es de $\Delta\lambda_I = 8 \pm 2 \text{ nm}$. La caracterización de estos efectos requiere también del uso de métodos de simulación de la propagación no lineal dentro de la guías.

Durante la inspección visual de la luz esparcida, pudo ser observado otro efecto no lineal. Este efecto se mostró como una luminiscencia blanca proveniente de la guía. Esta

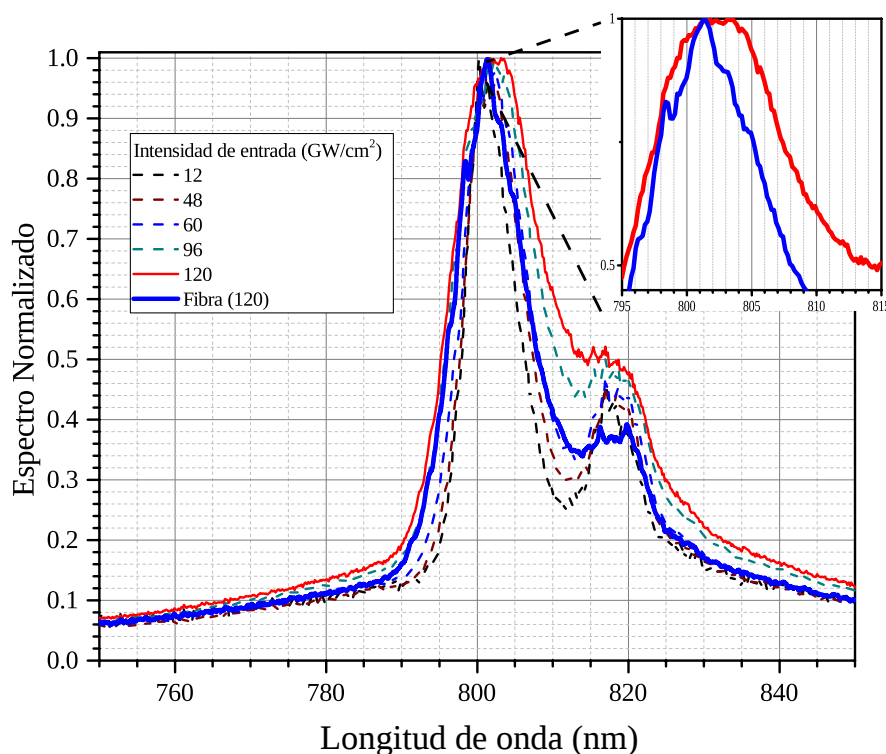


Figura 61: Espectros de absorción a la salida de una guía de onda de canal de $10 \mu\text{m}$ de la muestra M2. Se presentan los espectros de absorción para diferentes intensidades en la guía. Es posible observar un ensanchamiento del espectro conforme se aumenta la intensidad dentro de la guía. Este ensanchamiento corresponde a $\Delta\lambda(I) = 8 \pm 2 \text{ nm}$.

luminiscencia presentó una intensidad con batimiento a lo largo de su propagación. Debido a problemas con instrumentación experimental, este efecto no pudo ser cuantificado de manera experimental, sin embargo su naturaleza no lineal se hizo evidente al activarse solamente en el régimen pulsado de la fuente de luz.

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo de tesis, se estudiaron diferentes aspectos de la respuesta óptica no lineal de materiales nanoestructurados. Los materiales bajo estudio fueron nanopartículas de oro en solución, arreglos ordenados de nanoprismas de plata y nanopartículas esféricas y elongadas embebidas en sílice. El estudio de estas propiedades fue realizado utilizando las técnicas de barrido en z , excitación y prueba, compuerta Kerr óptica y guiado de onda no lineal.

En primera instancia, se estudió la respuesta no lineal de tercer orden de nanopartículas cóncavas cúbicas de oro en agua destilada de tres diferentes tamaño, de tal manera que se aproveche el reforzamiento del campo-local para efectos no lineales. Para el caso de la refracción no lineal, se obtuvo un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$, con un cambio máximo en ΔT_{pv} de 100 %. Los resultados obtenidos mediante ajustes teóricos arrojaron que n_2 para estos materiales tienen valores de $-1.8 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$, $-2.6 \pm 0.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ y $-6.78 \pm 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ para nanopartículas de 30, 45 y 70 nm de lado, respectivamente. En este sentido, la respuesta de estos materiales es de una magnitud relativamente pequeña, especialmente comparada con materiales similares estudiados en el grupo de investigación, como es el caso de nanopartículas esféricas de plata que presentan $n_2 = 6.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{GW}$ (Raygoza Sánchez, 2016). En el caso de la absorción no lineal de estos materiales, no se obtuvo una respuesta discernible del ruido, por lo que asumimos que el coeficiente no lineal $\beta = 0$. Cabe mencionar que para la consideración de un material para potenciales aplicaciones, como es el caso de la conmutación óptica de señales, la absorción no lineal tiene que ser débil en comparación con el efecto de refracción no lineal. Se estudió además la contribución de los efectos debidos a la carga térmica propia de un láser de pulsos con alta frecuencia de repetición, por lo que se extrajo el valor del índice de refracción no lineal correspondiente a la respuesta ultra-rápida, puramente electrónica que es $n_2^{\text{electrónica}} = -4 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

Se estudió también la respuesta no lineal de tercer orden de un arreglo ordenado de nanoprismas de plata depositados en sílice, en los regímenes de ps y fs con el fin de conocer el reforzamiento de la respuesta no lineal debido a la suma coherente de las contribuciones individuales. En el régimen de ps, se estudiaron las propiedades de los

nanoarreglos en función de la irradiancia y de la longitud de onda mediante la técnica de barrido en z abierto. Debido a la naturaleza plasmónica de estos nanoarreglos, se observaron dos resonancias en absorción muy bien definidas correspondientes a las resonancias dipolar y cuadrupolar. Para el estudio de la dependencia de la absorción no lineal con la irradiancia, se fijó la longitud de onda del sistema centrada en la resonancia dipolar y cuadrupolar. Si bien la respuesta en cada una de las resonancias es diferente, ambas presentan un efecto de saturación de absorción. Se calculó el coeficiente de absorción no lineal máximo, el cual es de $\beta_{\text{eff}} = -0.6 \times 10^{-3} \text{ cm/W}$. Con el fin de obtener un mejor entendimiento de la dependencia de la respuesta no lineal con la resonancia plasmónica, se realizaron estudios comparables de barrido en z en longitudes de onda cercanas a la resonancia dipolar. Los resultados muestran que existe un reforzamiento importante de la respuesta de absorción no lineal en muy bajas intensidades y que es debida a la magnitud del reforzamiento del campo-local ocasionado por la resonancia del plasmón de superficie localizado. Uno de los resultados más interesantes en este estudio fue el encontrar una zona de cancelación de la absorción no lineal muy cercana al pico de la resonancia dipolar. Eso es interesante debido al potencial que presentan en aplicaciones. Estos resultados fueron observados tanto experimental como teóricamente mediante simulaciones electrodinámicas FEM.

Para el régimen de fs, se estudiaron tanto las contribuciones de refracción como absorción no lineal en los nanoprismas de plata en el infrarrojo cercano. En el caso de la absorción no lineal, se observó que para irradiancias bajas, existe un efecto de absorción inducida mientras que para irradiancias mayores, el efecto dominante es absorción saturable. La respuesta refractiva corresponde a un índice de refracción no lineal $n_2 > 0$ con un cambio de transmitancia ΔT_{pv} de hasta 40 %. Ambos efectos presentaron una saturación alta, correspondiente a $I_s = 250 \text{ MW/cm}^2$. Aunque es difícil realizar una comparación directa, en general la respuesta de estos materiales es sumamente grande con un coeficiente no lineal de hasta 3 órdenes de magnitud mayor que en otros materiales nanoestructurados. El cambio de signo en el efecto de absorción no lineal resulta importante para aplicaciones que requieran del cancelamiento de dichos efectos. Los resultados experimentales fueron estudiados mediante un modelo de tres niveles que permite dicho cambio de signo de la no linealidad.

Con el fin de estudiar la dependencia temporal de la respuesta no lineal de los arreglos de nanoprismas, se realizaron experimentos con técnicas de resolución temporal. Uno de estos estudios fue la técnica de excitación y prueba, donde se observó una respuesta en el orden de picosegundos. Esta respuesta pudo ser modelada al introducir dos procesos de absorción no lineal con signos contrarios; uno es uno de absorción saturable con tiempo de relajación de $\tau^- = 14$ ps, mientras que el otro es de absorción inducida, con $\tau^+ = 11$ ps. Este resultado concuerda con los obtenidos mediante la técnica de barrido en z , en la cual se observó la presencia de ambos procesos de manera separada. Otra de las técnicas resueltas en el tiempo fue la de la compuerta Kerr óptica, la cual permite obtener la respuesta temporal de $|\chi^{(3)}|$. Para la calibración de esta señal, se utilizó una muestra de CS_2 debido a que esta es ya bastante conocida. La señal observada para los materiales de interés fue muy pequeña, superando solo ligeramente el nivel de ruido, por lo que los estudios no son conclusivos.

Finalmente, se realizó un estudio para separar la respuesta lenta debida a procesos térmicos, de la ultrarápida debida a la respuesta electrónica. En este caso, se observó que las contribuciones son de signos contrarios, con un efecto térmico que corresponde a $n_2^{\text{térmica}} = -0.39 \text{ cm}^2/\text{GW}$ y uno electrónico a su vez correspondiente a $n_2^{\text{electrónica}} = 1.59 \text{ cm}^2/\text{GW}$.

Con el fin de estudiar el potencial de los materiales plasmónicos en aplicaciones en guías de onda, se realizó la fabricación de guías de onda basadas en nanopartículas. Para esto, se utilizaron técnicas como imagen por luz esparcida y acoplamiento por fibra y por prisma para estudiar las propiedades lineales y no lineales de guiado de luz de las guías estudiadas. En este caso se realizó una reconstrucción teórica de los modos de propagación presentes en las guías a partir de la medición experimental de los índices efectivos, y del perfil de densidad de nanopartículas en el material. Los resultados de estas simulaciones son importantes ya que arrojan el grado de confinamiento del modo propagado, y con esto la activación de efectos no lineales en la guía.

Para observar los efectos no lineales de interés, se utilizó un sistema fibra-a-guía para acoplar el haz de pulsos ultracortos a la guía. Las propiedades de absorción de la guía fueron estudiadas mediante la técnica de imagen por luz esparcida y corresponden

a los coeficientes de absorción $\alpha_{CW} = 5.6 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ y $\alpha_{Pulsado} = 5.1 \pm 0.49 \text{ cm}^{-1}$ para los regímenes continuo y pulsado respectivamente. Esta diferencia se puede entender como el efecto del proceso de absorción no lineal en la guía. Para el caso de la automodulación de fase, se estudió la dependencia del espectro del haz de salida de la guía con la intensidad de entrada. El espectro mostró un ensanchamiento dependiente con la intensidad, pudiendo llegar a obtener un máximo de 66 %, pasando de $\Delta\lambda_0 = 12 \pm 1 \text{ nm}$ a $\Delta\lambda_{salida} = 20 \pm 1 \text{ nm}$.

6.1. Conclusión general

Se realizó un estudio de la respuesta no lineal de tercer orden de materiales nanoestructurados, incluyendo sistemas desordenados, alineados y ordenados de nanopartículas de oro y plata con diferentes geometrías. Se observó que la respuesta no lineal de tercer orden depende fuertemente de los distintos parámetros de las nanoestructuras como son la densidad, cercanía, periodicidad y forma. Un aspecto fundamental en este trabajo es la LSPR, de la cual depende fuertemente la respuesta no lineal, así como de la suma coherente de las contribuciones de cada una de las nanopartículas cuando se encuentran en cercanía. Debido a esto, las respuestas obtenidas presentan muchos grados de libertad en su diseño, algunos de los cuales fueron estudiados en este trabajo. Se estudiaron además los efectos no lineales de estos materiales nanoestructurados en guías de onda embebidas en sílice, las cuales son parte integral para futuras aplicaciones en dispositivos de conmutación puramente ópticos.

6.2. 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, mejorar la relación señal a ruido de la técnica de compuerta Kerr óptica. Esto podría realizarse al incrementar la extinción o la señal del

material. En este tenor, estudiar también las características de la respuesta temporal con la irradiancia de entrada.

- En arreglos de nanoprismas, estudiar sus efectos no lineales de segundo orden como son la generación de segundo armónico como método de diagnóstico de la composición del material.
- En guías de onda plasmónicas, observar efectos de Mezclado de Cuatro Ondas Espontáneo con miras a aplicaciones de óptica cuántica. Para esto, es necesario realizar un diseño *ad-hoc* de las curvas de empatamiento de fase de las guías, las cuales dependen principalmente del modo de propagación fundamental.
- En guías de onda plasmónicas, estudiar la utilización de microscopía y un sistema amplificado de pulsos ultracortos con el fin de poder realizar escritura directa de guías de onda.
- En arreglos de nanoprismas, entender mejor los mecanismos que generan la respuesta no lineal mediante experimentos como el barrido en z .

Literatura citada

- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. P. (1983). *Absorption & Scattering of Light by Small Particles*, Vol. 1. John Wiley, primera edición.
- Bolger, J. A., Kar, A. K., Wherrett, B. S., Prior, K. A., Simpson, J., Wang, S. Y., y Cavenett, B. C. (1993). Carrier dynamics and emission-line narrowing in n- and p-type molecular-beam grown ZnSe epilayers. *Applied Physics Letters*, **63**(5): 571.
- Boyd, R. W. (2003). *Nonlinear Optics*. Academic Press, segunda edición. p. 578.
- Brzozowski, L. y Sargent, E. (2007). Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. En: S. Kasap y P. Capper (eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials2*. Springer, primera edición, pp. 1075–1091.
- Butcher, P. N. y Cotter, D. (1990). *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Camacho, M., Kar, A., Wherrett, B., Bakarezos, M., Rangel-Rojó, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2005). All-optical switching potentiality in Fabry–Perot devices containing poly-DCHD. *Optics Communications*, **251**(4-6): 376–387.
- Can-Uc, B., Rangel-Rojó, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2013). Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica. *Optical Materials Express*, **3**(12): 2012.
- Can-Uc, B., Rangel-Rojó, R., Márquez, H., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2015). Nanoparticle containing channel waveguides produced by a multi-energy masked ion-implantation process. *Optics Express*, **23**(3): 3176.
- Cesca, T., Calvelli, P., Battaglin, G., Mazzoldi, P., y Mattei, G. (2012). Local-field enhancement effect on the nonlinear optical response of gold-silver nanoplanets. *Optics Express*, **20**(4): 4537.
- Cesca, T., Michieli, N., Kalinic, B., Sánchez-Espinoza, A., Rattin, M., Russo, V., Mattarello, V., Scian, C., Mazzoldi, P., y Mattei, G. (2015). Nonlinear absorption tuning by composition control in bimetallic plasmonic nanoprism arrays. *Nanoscale*, **7**(29): 12411–12418.
- Cesca, T., García-Ramírez, E., Sánchez-Esquivel, H., Michieli, N., Kalinic, B., Gómez-Cervantes, J. M., Rangel-Rojó, R., Reyes Esqueda, J., y Mattei, G. (2017). Dichroic nonlinear absorption response of silver nanoprism arrays. *RSC Advances*, **7**(29): 17741–17747.
- Damask, J. (2005). *Polarization optics in telecommunications*, Vol. 101. Springer. p. 538.
- Debrus, S., Lafait, J., May, M., Pinçon, N., Prot, D., Sella, C., y Venturini, J. (2000). Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold:silica nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, **88**(8): 4469.
- Diels, J.-C. (1996). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. Academic Press, primera edición. p. 581.

- Dong, G., Tao, H., Chu, S., Wang, S., Zhao, X., Gong, Q., Xiao, X., y Lin, C. (2007). Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of GeS₂-In₂S₃ chalcogenide glasses. *Optics Communications*, **270**(2): 373–378.
- Felidj, N., Grand, J., Laurent, G., Aubard, J., Levi, G., Hohenau, A., Galler, N., Aussenegg, F. R., y Krenn, J. R. (2008). Multipolar surface plasmon peaks on gold nanotriangles. *The Journal of Chemical Physics*, **128**(9): 094702.
- Flores-Romero, E., Vázquez, G. V., Márquez, H., Rangel-Rojo, R., Rickards, J., y Trejo-Luna, R. (2007). Optical channel waveguides by proton and carbon implantation in Nd:YAG crystals. *Optics Express*, **15**(14): 8513–8520.
- Flytzanis, C., Hache, F., Klein, M., Ricard, D., y Roussignol, P. (1991). V Nonlinear Optics in Composite Materials: 1. Semiconductor and Metal Crystallites in Dielectrics. En: Elsevier (ed.), *Progress in Optics*. Elsevier, Amsterdam, veintinueve edición, pp. 321–411.
- Garcia, C., Garrido, B., Pellegrino, P., Ferre, R., Moreno, J. A., Pavesi, L., Cazzanelli, M., y Morante, J. R. (2003). Absorption cross-sections and lifetimes as a function of size in Si nanocrystals embedded in SiO₂. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **16**(3-4): 429–433.
- García Arthur, M. A., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., y 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.
- Haglund, R. F. (1998). Ion implantation as a tool in the synthesis of practical third-order nonlinear optical materials. *Materials Science and Engineering: A*, **253**(1-2): 275–283.
- Haglund, R. F., Yang, L., Magruder, R. H., White, C. W., Zuhr, R. A., Yang, L., Dorsinville, R., y Alfano, R. R. (1994). Nonlinear optical properties of metal-quantum-dot composites synthesized by ion implantation. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **91**(1-4): 493–504.
- Hulteen, J. C. (1995). Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **13**(3): 1553.
- Inouye, H., Tanaka, K., Tanahashi, I., Hattori, T., y Nakatsuka, H. (2000). Ultrafast Optical Switching in a Silver Nanoparticle System. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**(9): 5132–5133.
- Ippen, E. P. y Shank, C. V. (1975). Picosecond response of a high-repetition-rate CS₂ optical Kerr gate. *Applied Physics Letters*, **26**(3): 92–93.
- Jain, K. y Pratt, G. W. (1976). Optical transistor. *Applied Physics Letters*, **28**(12): 719–721.
- Jenkins, M. H., Phillips, B. S., Zhao, Y., Holmes, M. R., Schmidt, H., y Hawkins, A. R. (2011). Optical characterization of optofluidic waveguides using scattered light imaging. *Optics Communications*, **284**(16-17): 3980–3982.

- Jensen, T. R., Malinsky, M. D., Haynes, C. L., y Duyne, R. P. V. (2000). Nanosphere Lithography : Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **104**(May): 10549–10556.
- Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., y Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced Kerr responses in liquid carbon disulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, **91**(8): 2028–2030.
- Keyes, R. W. (2006). The Impact of Moore's Law. *IEEE Solid-State Circuits Newsletter*, **20**(3): 25–27.
- Lee, Y. H., Yan, Y., Polavarapu, L., Xu, Q.-H. H., Lee, Y. H., Yan, Y., Polavarapu, L., y Xu, Q.-H. H. (2014). Nonlinear optical switching behavior of Au nanocubes and nanooctahedra investigated by femtosecond Z -scan measurements. *Applied Physics Letters*, **023105**(2): 95–98.
- Li, M., Zhang, Z. S., Zhang, X., Li, K. Y., y Yu, X. F. (2008). Optical properties of Au/Ag core/shell nanoshuttles. *Optics Express*, **16**(18): 14288.
- Licea-Rodríguez, J., Rocha-Mendoza, I., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2014). Femtosecond laser writing over silver nanoparticles system embedded in silica using nonlinear microscopy. *Optical Materials*, **36**(3): 682–686.
- Lifante, G. (2015). *Beam Propagation Method for Design of Optical Waveguide Devices*. John Wiley & Sons, primera edición. Chichester, p. 408.
- Lizárraga, É. G. (2016). *Estudio de guías de onda ópticas de SiOx*. Tesis de doctorado, CICESE.
- Ma, H. R., Xiao, R. F., y Sheng, P. (1998). Third-order optical nonlinearity enhancement through composite microstructures. *Journal of the Optical Society of America B*, **15**(3): 1022–1029.
- Malinský, P., Macková, A., Bočan, J., Švecová, B., y Nekvindová, P. (2009). Au implantation into various types of silicate glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**(8-9): 1575–1578.
- Márquez, H., Salazar, D., Rangel-Rojo, R., Angel-Valenzuela, J., Vázquez, G., Flores-Romero, E., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2013). Synthesis of optical waveguides in SiO₂ by silver ion implantation. *Optical Materials*, **35**(5): 927–934.
- Meldrum, A., Lopez, R., Magruder, R. H., Boatner, L. A., y White, C. W. (2009). Structure and Properties of Nanoparticles Formed by Ion Implantation. En: H. Bernas (ed.), *Materials Science with Ion Beams*, Vol. 116 de *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 255–285.
- Michieli, N., Kalinic, B., Scian, C., Cesca, T., y Mattei, G. (2015). Biosensors and Bioelectronics Optimal geometric parameters of ordered arrays of nanoprisms for enhanced sensitivity in localized plasmon based sensors. *Biosensors and Bioelectronic*, **65**: 346–353.

- Michieli, N., Pilot, R., Russo, V., Scian, C., Todescato, F., Signorini, R., Agnoli, S., Cesca, T., Bozio, R., y Mattei, G. (2017). Oxidation effects on the SERS response of silver nanoprism arrays. *RSC Advances*, pp. 369–378.
- Moreno, J. A., Garrido, B., Pellegrino, P., Garcia, C., Arbiol, J., Morante, J. R., Marie, P., Gourbilleau, F., y Rizk, R. (2005). Size dependence of refractive index of Si nanoclusters embedded in SiO₂. *Journal of Applied Physics*, **98**(1).
- Najafi, S. I. (1992). *Introduction to Glass Integrated Optics*. Artech House Publishers, primera edición. p. 180.
- Nie, M., Sun, K., y Meng, D. D. (2009). Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber. *Journal of Applied Physics*, **106**(5): 1–5.
- Novotny, L. y van Hulst, N. (2011). Antennas for light. *Nature Photonics*, **5**(2): 83–90.
- Oliveira, L. C., Catunda, T., y Zilio, S. C. (1996). Saturation Effects in Z-Scan Measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**(Part 1, No. 5A): 2649–2652.
- Olsson, B.-E. y Blumenthal, D. (2001). WDM to OTDM multiplexing using an ultrafast all-optical wavelength converter. *IEEE Photonics Technology Letters*, **13**(9): 1005–1007.
- Rangel Rojo, R. (1994). *Picosecond third-order nonlinearities in organic materials and chalcogenide glasses*. Tesis de doctorado, Herriot-Watt University.
- Rangel-Rojo, R., Haro-Poniatowski, E., y Muñoz-Flores, A. (1997). Nonresonant third-order optical nonlinearity of amorphous selenium with picosecond pulses. *Revista Mexicana de Física*, **6**(6): 960–965.
- Rangel Rojo, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., Nakanishi, H., Kar, A. K., y Wherrett, B. S. (1998). Spectrally resolved third-order nonlinearities in polydiacetylene microcrystals: influence of particle size. *Journal of the Optical Society of America B*, **15**(12): 2937.
- Rangel-Rojo, R., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2000). Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *Journal of the Optical Society of America B*, **17**(8): 1376.
- Rangel-Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H. T., Kar, A. K., Rodriguez-Fernandez, L., Cheang-Wong, J. C., Crespo-Sosa, A., Lopez-Suarez, A., Oliver, A., Rodriguez-Iglesias, V., y 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 Sánchez, K. Y. (2016). *Estudio de la respuesta no-lineal de sistemas ordenados y desordenados de nano-compositos*. Tesis de doctorado, CICESE.
- Ren, M., Jia, B., Ou, J.-Y. Y., Plum, E., Zhang, J., Macdonald, K. F., Nikolaenko, A. E., Xu, J., Gu, M., y Zheludev, N. I. (2011). Nanostructured Plasmonic Medium for Terahertz Bandwidth All-Optical Switching. *Advanced Materials*, **23**(46): 5540–5544.

- Ricard, D., Roussignol, P., y Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Opt. Lett.*, **10**(10): 511.
- Rodríguez-Oliveros, R. y Sánchez-Gil, J. A. (2012). Gold nanostars as thermoplasmonic nanoparticles for optical heating. *Optics Express*, **20**(1): 621.
- Sanchez-Esquivel, H., Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., Oviedo-Bandera, M., y Romo-Herrera, J. (2016). Third-order nonlinear response in cubic concave gold nanoparticles. *International Journal of Nanotechnology*, **13**(1/2/3): 80.
- Senthil Kumar, P., Pastoriza-Santos, I., Rodríguez-González, B., Javier García de Abajo, F., y Liz-Marzán, L. M. (2008). High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology*, **19**(1): 015606.
- Sheik-Bahae, M., Said, a. a., Wei, T. H., Hagan, D. J., y Stryland, E. W. V. (1990). Sensitive Measurements of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **26**(4): 760–769.
- Sherry, L. J., Jin, R., Mirkin, C. A., Schatz, G. C., y Van Duyne, R. P. (2006). Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Letters*, **6**(9): 2060–2065.
- Silfvast, W. T. (2004). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Smith, D. R., Vier, D. C., Koschny, T., y Soukoulis, C. M. (2005). Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials. *Physical Review E*, **71**(3): 036617.
- Stegeman, G. I. (1993). Material figures of merit and implications to all-optical waveguide switching. En: *Nonlinear Optical Properties of Advanced Material*. Vol. 1852, pp. 75–89.
- Tamayo-Rivera, L. (2009). *Estudio de la Dinámica de la Respuesta No Lineal en Materiales Orgánicos y Materiales Nanoestructurados*. Tesis de doctorado, CICESE.
- Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Crespo-Sosa, A., Alonso, J., y Oliver, A. (2008). Thermo-optic effect and optical third order nonlinearity in nc-Si embedded in a silicon-nitride film. *Optics Express*, **16**(22): 18390–6.
- Townsend, P. (1994). *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press, primera edición. Cambridge, p. 296.
- Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M. A., Soileau, M. J., Smirl, A. L., Guha, S., y Boggess, T. F. (1985). Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, And Optical Limiting In Semiconductors. *Optical Engineering*, **24**(4): 613–623.
- Vinetskii, V. L., Kukhtarev, N. V., Odulov, S. G., y Soskin, M. S. (1979). Dynamic self-diffraction of coherent light beams. *Soviet Physics Uspekhi*, **22**(9): 742–756.
- Waldrop, M. M. (2016). The chips are down for Moore's law. *Nature*, **530**(7589): 144–147.
- Weaire, D., Wherrett, B., Miller, D., y Smith, S. (1979). Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb. *Optics letters*, **4**(10): 331–333.

- Wherrett, B. S., Smirl, A. L., Boggess, T. F., Wherrett, B. S., Smirl, A. L., y Boggess, T. F. (1983). Theory of degenerate four-wave mixing in picosecond excitation-probe experiments. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **19**(4): 680–690.
- Wokaun, A., Bergman, J. G., Heritage, J. P., Glass, A. M., Liao, P. F., y Olson, D. H. (1981). Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures. *Physical Review B*, **24**(2): 849–856.
- Yang, H., Wang, X., Ren, Q., Zhang, G., Sun, X., Feng, L., Wang, S., y Wang, Z. (2005). Study on the third-order nonlinear optical properties of bis(tetrabutylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)cadium. *Optics Communications*, **256**(4-6): 256–260.
- Yariv, A. (1989). *Quantum electronics*. John Wiley, tercera edición. p. 693.
- Yu, B., Bykov, A., Qiu, T., Ho, P., Alfano, R., y Borrelli, N. (2003). Femtosecond optical Kerr shutter using lead–bismuth–gallium oxide glass. *Optics Communications*, **215**(4-6): 407–411.
- Yu, B.-H., Zhang, D.-L., Li, Y.-B., y Tang, Q.-B. (2013). Nonlinear optical behaviors in a silver nanoparticle array at different wavelengths. *Chinese Physics B*, **22**(1): 014212.
- Yu, H., Zeng, J.-Q., y Qiu, Z.-R. (2008). Silicon Nanocrystals. *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, pp. 121–134.
- Zeng, H., Du, X. W., Singh, S. C., Kulinich, S. A., Yang, S., He, J., y Cai, W. (2012). Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. *Advanced Functional Materials*, **22**(7): 1333–1353.
- Zhang, J., Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, K., Li, S., y Mirkin, C. A. (2010). Concave Cubic Gold Nanocrystals with High- Index Facets. *Journal of the American Chemical Society Communications*, pp. 14012–14014.
- Ziegler, J. F., Ziegler, M., y Biersack, J. (2010). SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**(11-12): 1818–1823.
-

Apéndice A. Publicaciones

Como resultado del trabajo de tesis realizado, se logró la publicación de 3 artículos relacionados directamente con el alcance de esta tesis. En adición, se presenta un artículo en colaboración de relevancia al trabajo realizado, así como otro en proceso de arbitraje. Estos trabajos se han realizado en colaboración institucional con los Dres. Alicia Oliver, Mariana Oviedo, José Romo, Tiziana Cesca, Giovanni Mattei y Alejandro Reyes.

1. **Sanchez-Esquivel, H.**, Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., Oviedo-Bandera, M. J., & Romo-Herrera, J. M. (2016). *Third-order nonlinear response in cubic concave gold nanoparticles*. International Journal of Nanotechnology, 13(1/2/3), 80.
2. Cesca, T., García-Ramírez, E., **Sánchez-Esquivel, H.**, Michieli, N., Kalinic, B., Gómez-Cervantes, J. M., & Mattei, G. (2017). *Dichroic nonlinear absorption response of silver nanoprism arrays*. RSC Advances, 7(29), 17741–17747.
3. Cesca, T., **Sanchez Esquivel, H.**, Gemo, E., Michieli, N., Kalinic, B., García Ramírez E. V., Gómez Cervantes J.M., Rangel Rojo R., Reyes Esqueda J.A., & Mattei, G. (2016). Wavelength- and polarization-dependent nonlinear optical properties of plasmonic nanoprism arrays. In B. J. Eggleton, N. G. R. Broderick, & A. L. Gaeta (Eds.), *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* (Vol. 9894, p. 98941A).
4. **Sánchez-Esquivel, H.**, Raygoza-Sánchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Gemo, E., Michieli, N., Kalinic, B., J.A. Reyes-Esqueda, T. Cesca, & Mattei, G. (2017). *Spectral dependence of Nonlinear Absorption in Ordered Silver Metallic Nanoprism Arrays*. Aceptado, Scientific Reports.
5. **Sánchez-Esquivel, H.**, Raygoza-Sánchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Michieli, N., Cesca, T., & Mattei, G. *Electronic and thermal third-order nonlinearities in ordered arrays of metallic nanoprisms, en revisión*.