

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



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Óptica con orientación en Óptica Física**

**Estudio de la respuesta no-lineal de nanopartículas
embebidas en zafiro**

Tesis

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

Presenta:

Aldo Peña Ramírez

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

Aldo Peña Ramírez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Dr. Oscar Sosa Nishizaki

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Pedro Negrete Regagnon



Dr. Pedro Negrete Regagnon

Coordinador del Programa de Posgrado en Óptica

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Aldo Peña Ramírez © 2016

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

Resumen de la tesis que presenta Aldo Peña Ramírez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Estudio de la respuesta no-lineal de nanopartículas embebidas en zafiro

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de tesis

Las propiedades ópticas no lineales de los materiales nanoestructurados están relacionadas con la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSRP, localized surface plasmon resonance) cuando se trata con estructuras menores que la longitud de onda de la luz. Esta resonancia depende fuertemente de los elementos que forman el material así como de su estructura. En este trabajo de tesis, se utiliza un modelo sencillo que permite calcular la LSPR cuando el material bajo estudio está formado por nanopartículas metálicas embebidas en un medio dieléctrico. En base a este modelo, se muestra el estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden para el caso de un material formado por nanopartículas metálicas de oro embebidas en zafiro. Las propiedades ópticas no lineales se estudiaron mediante la técnica z-scan. El estudio se realizó fuera de la LSPR, para ello se utilizó un láser de Titanio:zafiro de modos amarrados. Contrario al caso de las nanopartículas metálicas embebidas en zafiro donde se considera que se tiene una estructura desordenada, se presenta también el estudio de la respuesta no lineal cuando se tiene una estructura ordenada. Para este caso se analizan nanoprismas metálicos de oro y por separado de plata cuando están depositados sobre sílice. El estudio de las propiedades no lineales se realizó utilizando también la técnica de z-scan. Se observó una mejora significativa en la respuesta no lineal para el caso del arreglo ordenado de nanoprismas por sobre las nanopartículas metálicas embebidas en zafiro.

Palabras Clave: óptica no lineal, nanopartículas metálicas, arreglos ordenados.

Abstract of the thesis presented by Aldo Peña Ramírez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master in Sciences in Optics with orientation in Optical Physics.

Study of nonlinear response of nanoparticles embedded in sapphire

Abstract approved by:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Thesis Advisor

The nonlinear optical properties of nanostructured materials is related to the localized surface plasmon resonance (LSRP), when structures smaller than the wavelength of light are considered. This resonance depends strongly on the constitutive materials and structure of the nanocomposite. In this thesis, a simple model that calculates the LSRP when the studied material is formed by metal nanoparticles embedded in a dielectric medium is implemented. Based on this model, a study of the third order optical nonlinear properties of a material formed by gold nanoparticles embedded in sapphire is developed. The study is performed by using the z-scan technique. The experiments employed off-resonant femtosecond pulses produced by a mode locked Titanium sapphire laser. In contrast with the case of the metallic nanoparticles embedded in sapphire, where a random structure is considered, a study of the nonlinear response of an ordered structure is also presented. In the latter case, an ordered arrangement of metallic nanoprisms deposited on silica is analyzed, both gold and silver nanoprisms are studied. A notorious enhancement on the nonlinear response for the case of the nanoprism arrays compared with the nanoparticles embedded in sapphire was noted.

Keywords: **nonlinear optics, metal nanoparticles, ordered arrangements.**

Dedicatoria

Para mi mamá y papá;

Obdulia y Erasmo,

para mis hermanos y

hermana; Jonatán, Daniel,

Oscar y Zayin,

para mi familia y ami-

gos,

pero...principalmente para

mí, por finalmente termi-

nar algo que empecé...

Agradecimientos

A mi mamá que me motivó sin darse por vencida, a culminar ésta aventura. A mi papá; por sus consejos, pues estos me ayudaron a mantener siempre una paz y tranquilidad tanto mental como espiritual. A mis hermanos y hermana; Jonatán, Daniel, Oscar y Zayin (manita de gatomeiser) por no permitirme desistir en éste proyecto. Gracias por ser ejemplos para mí de cómo se debe conducir uno en la vida. A Jonatán y Ana por su hospitalidad y pláticas amenas. Gracias a la familia por todo el cariño y amor que me han brindado.

Al Dr. Raúl Rangel por brindarme la oportunidad de trabajar con él. A mis sinodales: Dr. Oscar Sosa, Dr. Pedro Negrete, Dr. Santiago Camacho y Dr. Víctor Ruiz por su disposición, paciencia y comentarios durante la realización de éste trabajo.

A mis compañeros y amigos de generación; Helena, Pedro, Leo, Dani, Carlos, Alejandro, Elier, Chin (Golden Boy), Marco y Roberto por las pláticas serias cuando se organizaban las comidas. A mis amigas y compañeras de laboratorios, Fabiola y Bety por toda la ayuda que me brindaron durante la maestría. A mi mejor amigo ensenadense – un hermano más – Kalo, por las invitaciones para las retas de fut y los diferentes eventos, sin estos la estancia en Ensenada no habría estado completa; pero sobre todo, por tu amistad.

A Gaby, Claudia y Jovanni por compartir conmigo tiempo valioso.

Al Dr. Marcos Plata, Yasmín, Boni y Héctor por ayudarme a resolver mis dudas dentro y fuera del laboratorio. A Yahaira por tu amistad, tu actitud positiva, tus numerosas preguntas y palabras de aliento que no me permitieron desistir.

A mis compañeras de cubículo, Alma y Miriam por prestar atención a mis quejas y

tener siempre un consejo que darme. A Eder por sus comentarios y palabras de ánimo para no darme por vencido.

A todos aquellos que compartieron un poco de su valioso tiempo conmigo.

A los investigadores y personal del Departamento de Óptica, muchas gracias por el conocimiento y apoyo brindado durante mi estancia.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por permitirme realizar mis estudios de maestría y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizarlos.

Principalmente agradezco a Jehová Dios... el Magnífico Instructor.

Tabla de contenido

| | Página |
|---|------------|
| Resumen en español | iii |
| Resumen en inglés | iv |
| Dedicatoria | v |
| Agradecimientos | vi |
| Lista de figuras | x |
| Lista de tablas | xiv |
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Óptica No Lineal | 1 |
| 1.2 Materiales nanoestructurados | 8 |
| 1.3 Influencia del sustrato en materiales nanoestructurados | 11 |
| 1.4 Objetivos del trabajo de tesis | 12 |
| 1.4.1 Objetivo general | 12 |
| 1.4.2 Objetivos particulares | 13 |
| 1.5 Estructura de la tesis | 13 |
| Capítulo 2. Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados | 14 |
| 2.1 Propiedades ópticas lineales | 15 |
| 2.1.1 Función dieléctrica de los metales nobles | 17 |
| 2.1.1.1 Modelo de Lorentz | 17 |
| 2.1.1.2 Modelo de Drude | 19 |
| 2.2 Simulaciones numéricas de las funciones dieléctricas | 21 |
| 2.3 Materiales Dieléctricos | 21 |
| 2.4 Resonancia del plasmón de superficie | 23 |
| 2.5 Propiedades ópticas no lineales | 27 |
| Capítulo 3. Técnicas experimentales | 31 |
| 3.1 Láser | 31 |
| 3.1.1 Características del láser | 32 |
| 3.1.1.1 Duración de los pulsos | 35 |
| 3.1.1.2 Perfil del haz | 39 |
| 3.2 Técnica Z-Scan | 43 |
| 3.2.1 Z-Scan Abierto | 45 |
| 3.2.2 Z-Scan Cerrado | 46 |
| 3.3 Z-Scan del material de referencia utilizado: CS_2 | 48 |
| Capítulo 4. Estudio de la respuesta no lineal de nanopartículas de oro embebidas en zafiro | 51 |
| 4.1 Síntesis de materiales nanoestructurados | 51 |
| 4.2 Absorción lineal de las nanopartículas | 53 |
| 4.3 Irradiancias consideradas para el estudio de la respuesta no lineal | 54 |
| 4.4 Resultados experimentales de oro embebido en zafiro | 55 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 4.4.1 | Absorción no lineal | 55 |
| 4.4.2 | Índice de refracción no lineal | 58 |
| 4.4.3 | Nanopartículas de plata en sílice | 62 |
| Capítulo 5. Propiedades no lineales de arreglos ordenados de nanoprismas triangulares metálicos | | 64 |
| 5.1 | Síntesis de materiales | 65 |
| 5.2 | Espectros de absorción de los materiales formados por nanoprismas de oro y plata | 66 |
| 5.3 | Resultados del z-scan abierto para nanoprismas de oro | 68 |
| 5.4 | Resultados del z-scan cerrado para nanoprismas de oro | 73 |
| 5.5 | Resultados del z-scan abierto para nanoprismas de plata | 77 |
| 5.6 | Resultados del z-scan cerrado para nanoprismas de plata | 80 |
| Capítulo 6. Conclusiones | | 83 |
| Lista de referencias bibliográficas | | 86 |

Lista de figuras

| Figura | | Página |
|--------|--|--------|
| 1 | Generación de segundo armónico. a) Configuración de generación de segundo armónico. b) Diagrama de niveles de energía para generación de segundo armónico. | 3 |
| 2 | Suma de frecuencias. a) Configuración de suma de frecuencias. b) Diagrama de niveles de energía para suma de frecuencias. | 4 |
| 3 | Diferencia de frecuencias. a) Configuración de diferencia de frecuencias. b) Diagrama de niveles de energía para diferencia de frecuencias. | 4 |
| 4 | Tercer armónico. a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía de generación de tercer armónico. | 5 |
| 5 | Índice de refracción dependiente de la irradiancia. a) Auto-enfocamiento del haz debido a la interacción con el material. b) Auto-desenfocamiento del haz al atravesar el material. | 6 |
| 6 | Diagrama de energía en la absorción de dos fotones. | 6 |
| 7 | Resultados teóricos de la resonancia del plasmón de superficie localizado para nanopartículas esféricas de oro y plata embebidas en sílice (SiO_2), estos fueron obtenidos con los modelos descritos en este trabajo de tesis. | 10 |
| 8 | Tipos de geometría en los materiales nanoestructurados. a) Maxwell-Garnett, b) Bruggeman, c) de capa. | 14 |
| 9 | Modelo de Lorentz. Configuración masa-resorte considerada en este modelo. | 18 |
| 10 | Función dieléctrica para el oro obtenida a partir de los modelos de Drude y Lorentz. | 22 |
| 11 | Variación con λ del índice de refracción lineal del zafiro y la sílice. | 24 |
| 12 | Coeficiente de absorción para nanopartículas de oro embebidas en sílice, $Au : SiO_2$ | 26 |
| 13 | Coeficiente de absorción para nanopartículas de oro embebidas en zafiro, $Au : Zafiro$ | 26 |
| 14 | Susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva para nanopartículas de oro embebidas en zafiro, $Au : Zafiro$ | 28 |
| 15 | Variación del factor de corrección del campo local $ f_1 ^4$ para nanopartículas de oro en zafiro y sílice, $Au : Zafiro$ y $Au : SiO_2$ | 29 |
| 16 | Razón de mejora del factor de corrección del campo local $ f_1 ^4$ entre nanopartículas de oro embebidas en zafiro y sílice, $Au : Zafiro/Au : SiO_2$ | 30 |
| 17 | Espectro de emisión en longitud de onda del láser. | 34 |
| 18 | Diagrama de un autocorrelador con un LED como medio no lineal y al mismo tiempo detector. | 36 |

| Figura | Página |
|---|--------|
| 19 Autocorrelación en intensidad. Tiempo de autocorrelación τ_{auto} medido en FWHM | 38 |
| 20 Caprura de pantalla del osciloscopio en la autocorrelación interferométrica. Las líneas punteadas no representan nada. | 39 |
| 21 <i>Técnica de la navaja</i> . a) Diagrama del arreglo para medir el perfil del haz. b) Vista frontal y traza característica obtenida. | 40 |
| 22 Perfil transversal. a) Potencia medida. b) Derivada y ajuste a los datos obtenidos. | 41 |
| 23 Variación del ancho del haz como función de la posición z alrededor del plano focal y la línea de ajuste teórica a los datos obtenidos. | 42 |
| 24 Diagrama de la técnica <i>z-scan</i> | 44 |
| 25 Trazas típicas para el <i>z-scan</i> abierto. a) Absorción saturable inversa $\beta > 0$, b) absorción saturable $\beta < 0$ | 46 |
| 26 Traza típica para el <i>z-scan</i> cerrado. a) Refracción no lineal negativa $n_2 < 0$, b) refracción no lineal positiva $n_2 > 0$ | 48 |
| 27 Trazas obtenidas al realizar <i>z-scan</i> en CS_2 . a) Cerrado. b) Abierto. Los puntos corresponden a los valores experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. | 49 |
| 28 Simulación de la distribución de los iones metálicos dentro de diferentes sustratos. Datos obtenidos mediante SRIM. | 53 |
| 29 Absorción lineal de los materiales bajo estudio. Nanopartículas de oro embebidas en zafiro, <i>R02</i> y <i>R04</i> , y plata en sílice <i>Q07</i> | 54 |
| 30 Resultados <i>z-scan</i> abierto. Irradiancias pico I_0 utilizadas para obtener la respuesta de absorción no lineal: a) $I_0 = 231MW/cm^2$, b) $I_0 = 448MW/cm^2$, c) $I_0 = 686MW/cm^2$, d) $I_0 = 907MW/cm^2$, e) $I_0 = 1.14GW/cm^2$ y f) $I_0 = 1.34GW/cm^2$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. Todas pertenecen a la muestra con nanopartículas de oro, <i>R04</i> | 56 |
| 31 Cambios en transmitancia $1 - T_p$ del <i>z-scan</i> abierto como función de la irradiancia pico I_0 , para la muestra con nanopartículas de oro, <i>R04</i> . La línea continua es el ajuste a los datos obtenidos con $I_0 < 800MW/cm^2$ | 58 |
| 32 Resultados <i>z-scan</i> cerrado. Irradiancias pico I_0 utilizadas para obtener la respuesta del índice de refracción no lineal: a) $I_0 = 231MW/cm^2$, b) $I_0 = 448MW/cm^2$, c) $I_0 = 686MW/cm^2$, d) $I_0 = 907MW/cm^2$, e) $I_0 = 1.14GW/cm^2$ y f) $I_0 = 1.34GW/cm^2$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. Todas pertenecen a la muestra con nanopartículas de oro, <i>R04</i> | 60 |

| Figura | Página | |
|--------|---|----|
| 33 | Diferencia en la transmitancia valle-pico ΔT_{v-p} como función de la irradiancia pico I_0 para la muestra compuesta por nanopartículas de oro, R04. La línea muestra la tendencia de los datos. | 61 |
| 34 | Respuesta no lineal del material R02. a) Índice de refracción no lineal $n_2 > 0$. b) Absorción no lineal. Ambos resultados obtenidos con $I_0 = 1.14GW/cm^2$. Los puntos representan los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. | 62 |
| 35 | Respuesta no lineal del material Q07. a) Índice de refracción no lineal $n_2 > 0$. b) Absorción saturable inversa $\beta < 0$. Ambos resultados obtenidos con $I_0 = 1.14GW/cm^2$ | 63 |
| 36 | Diagrama de la síntesis del arreglo ordenado de nanoprismas. a) Auto ensamble de las nanoesferas. b) Evaporación térmica del material. c) Eliminación de las nanoesferas. d) Vista en plano obtenida en SEM. e) Parámetros geométricos: a_0 parámetro de red, d distancia entre nanoprismas, L longitud lateral y h altura. | 65 |
| 37 | Espectro de absorción de los nanoprismas triangulares de oro depositados sobre sílice, proporcionados por el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia. | 66 |
| 38 | Espectros de absorción de los nanoprismas triangulares de plata depositados sobre sílice, proporcionados por el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia. Se muestran diferentes zonas consideradas en el material, por ello se observan las líneas múltiples. | 67 |
| 39 | Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 0° . Los puntos representan los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. El ajuste se realizó considerando únicamente absorción inducida. | 69 |
| 40 | Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 45° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. El ajuste se realizó considerando únicamente absorción inducida. | 70 |
| 41 | Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 90° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. El ajuste teórico se realizó considerando únicamente absorción inducida. | 72 |
| 42 | Comparación del z-scan abierto entre tres polarizaciones incidentes: a) 0° , b) 45° y c) 90° , con irradiancias pico I_0 similares. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. | 73 |
| 43 | Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 0° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 74 |

| Figura | Página | |
|--------|---|----|
| 44 | Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 45° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 75 |
| 45 | Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 90° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 76 |
| 46 | Comparación del z-scan cerrado entre tres polarizaciones incidentes: a) 0° , b) 45° y c) 90° . Con irradiancias pico I_0 similares. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 77 |
| 47 | Absorción no lineal de los nanoprismas de plata considerando polarización a 0° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. Se muestran los ajustes teóricos para b) y c) considerando únicamente absorción saturable. | 78 |
| 48 | Absorción no lineal de los nanoprismas de plata considerando polarización a 90° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. El ajuste teórico se realizó considerando únicamente absorción saturable. | 79 |
| 49 | Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de plata, para polarización de 0° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 81 |
| 50 | Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de plata, para polarización de 90° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. | 82 |

Lista de tablas

| Tabla | | Página |
|-------|---|--------|
| 1 | Constantes utilizadas en la ecuación de Sellmeier para calcular el índice de refracción del zafiro. | 23 |
| 2 | Constantes utilizadas en la ecuación de Sellmeier para calcular el índice de refracción de la sílice (SiO_2). | 23 |
| 3 | Perfiles comúnmente considerados en láseres pulsados y sus respectivas constantes para obtener la duración del pulso. | 33 |
| 4 | Relación entre tiempo de autocorrelación τ_{auto} y duración real del pulso t_p | 38 |
| 5 | Características para la síntesis de las nanopartículas embebidas en zafiro y sílice. | 52 |
| 6 | Energías por pulso E_p e Irradiancias pico I_0 incidentes sobre las muestras con nanopartículas de oro; $R02$, $R04$ y plata $Q07$ | 55 |
| 7 | Valores de la irradiancia incidente y de los ángulos de polarización utilizados para estudiar los nanoprismas triangulares de oro y plata ($M2$ y $M1$ respectivamente). | 68 |

Capítulo 1. Introducción

La ciencia que estudia el comportamiento y las propiedades de la luz es la *Óptica*. La *Óptica* a su vez puede dividirse en dos campos: *Óptica clásica* y *Óptica moderna*. Muchos de los fenómenos ópticos que ocurren en la vida cotidiana y que muchas veces se dan por sentado, por ejemplo el reflejo en un espejo, los atardeceres, los espejismos, el que los objetos parezcan cortarse al sumergirlos en agua, entre otros, pueden explicarse de forma precisa en el campo de la óptica clásica, considerando a estos como fenómenos ópticos lineales. Sin embargo, con la invención del láser (del inglés laser, light amplification by stimulated emission of radiation) en 1960, surge el campo de la óptica moderna. Éste, al igual que la óptica clásica, se divide en diferentes áreas de estudio las cuales incluyen: la holografía, la óptica no lineal, la óptica cuántica, por mencionar sólo algunas. En este trabajo de tesis se analizan fenómenos relacionados con la óptica no lineal. A continuación se realiza una breve descripción de algunos fenómenos bajo estudio de esta área de la óptica.

1.1. Óptica No Lineal

La óptica no lineal estudia los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material debido a la presencia de luz intensa, como la que se obtiene de los láseres. Ésta área de la óptica es relativamente joven, pues se puede considerar que nació con la invención del láser (Maiman, 1960). El primer fenómeno no lineal que se observó, empleando un láser, fue la generación de segundo armónico (Franken *et al.*, 1961). En éste estudio se propagó un haz obtenido de un láser de rubí ($\lambda = 694.3nm$) a través de un cristal de cuarzo y se observó la producción de luz de la mitad de la longitud de onda, radiación ultravioleta ($\lambda = 347.1nm$), producto de la interacción de la luz con el material. Sin embargo, este no fue el primer fenómeno óptico no lineal registrado, pues ya había sido observado un efecto de saturación en la fosforescencia de la fluoresceína en ácido bórico empleando una lámpara de vapor de mercurio (Lewis *et al.*, 1941), el cual es un fenómeno óptico no lineal.

Para entender de mejor manera qué es una no linealidad óptica; considérese la respuesta de un material, en presencia de un campo eléctrico de luz incidente \mathbf{E} , la cual

está dada por la polarización \mathbf{P} . Los campos eléctricos a frecuencias ópticas son representados por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0^* e^{i\omega t}, \quad (1)$$

donde ω es la frecuencia del campo incidente.

La polarización del medio se debe a que el campo eléctrico de la luz induce dipolos en los átomos y moléculas que lo componen. Son estos dipolos los principales responsables de las propiedades ópticas de una sustancia o material dado, algunas de estas propiedades son su índice de refracción y su coeficiente de absorción. Cuando se estudian fenómenos ópticos lineales se considera que la polarización inducida \mathbf{P} en el medio tiene una dependencia lineal con el campo eléctrico \mathbf{E} , lo que se expresa como:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (2)$$

aquí a $\chi^{(1)}$ se le conoce como la susceptibilidad lineal del medio y ϵ_0 es una constante llamada permitividad del vacío, las unidades de éstas constantes se tomarán del sistema internacional de unidades (S.I.). Es importante mencionar que la susceptibilidad del material depende de la frecuencia ω del campo aplicado.

Sin embargo, cuando la amplitud del campo eléctrico incidente es grande, es decir para un haz intenso, es necesario expresar la respuesta del material dada por la polarización \mathbf{P} , como una serie de potencias del campo \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots + \chi^{(n)} \mathbf{E}^n], \quad (3)$$

las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se conocen como las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden respectivamente y de manera general $\chi^{(n)}$ representa la susceptibilidad no lineal de orden n del material.

Los fenómenos físicos que surgen a raíz de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ de los materiales son en gene-

ral distintos; se ha demostrado que interacciones ópticas no lineales de segundo orden ocurren únicamente en medios *no centro simétricos*, es decir medios que carecen de simetría de inversión en alguna dirección (Boyd, 2008). Debido a que líquidos, gases y sólidos amorfos; tales como el vidrio e incluso muchos cristales, presentan simetría de inversión, su $\chi^{(2)}$ es igual a cero y como consecuencia estos materiales no pueden producir interacciones ópticas no lineales de segundo orden. Sin embargo, las interacciones ópticas no lineales de tercer orden ocurren tanto en materiales centro simétricos, como en no centro simétricos, esto implica que líquidos, gases y sólidos amorfos presenten fenómenos relacionados con $\chi^{(3)}$.

Si bien es cierto que no todos los materiales presentan no linealidades de segundo orden, es importante conocer algunos de los fenómenos relacionados con esta no linealidad. A continuación se describen brevemente algunos de estos fenómenos no lineales de segundo orden:

Generación de segundo armónico: Aquí un campo eléctrico de frecuencia ω se hace incidir sobre un cristal, en el que se genera una polarización de segundo orden la cual convierte la radiación de frecuencia ω en radiación del doble de la frecuencia, es decir 2ω . Una representación de este proceso se encuentra en la figura 1.

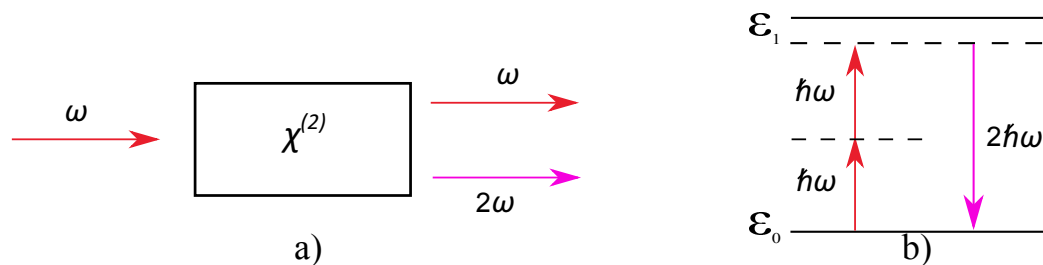


Figura 1: Generación de segundo armónico. a) Configuración de generación de segundo armónico. b) Diagrama de niveles de energía para generación de segundo armónico.

Generación de suma de frecuencias: Esto es análogo a la generación de segundo armónico excepto que en este caso se emplean dos ondas incidentes de frecuencias diferentes ω_1 y ω_2 , obteniéndose ahora la suma de éstas, $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, ver figura 2.

Generación de diferencia de frecuencias: En principio, este proceso es similar a la generación de suma de frecuencias, sin embargo tiene una diferencia muy importante,

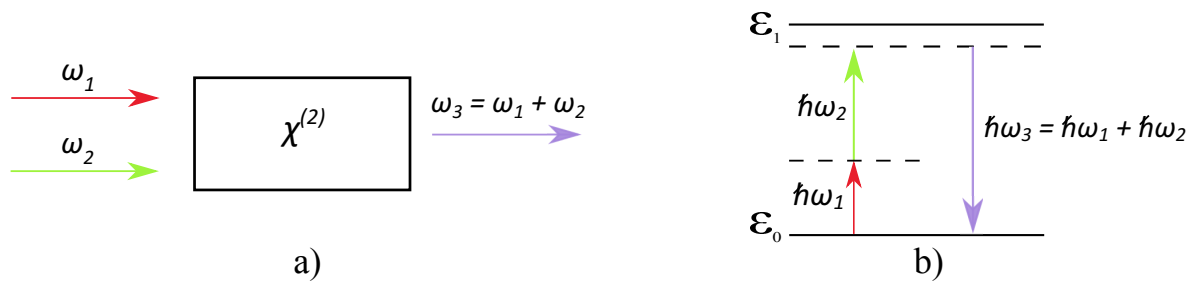


Figura 2: Suma de frecuencias. a) Configuración de suma de frecuencias. b) Diagrama de niveles de energía para suma de frecuencias.

para que se conserve la energía del sistema es necesario que por cada fotón que se crea con una diferencia de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, el fotón con una frecuencia mayor ω_1 debe ser destruido y un fotón con menor frecuencia ω_2 debe ser creado. Por lo tanto el campo incidente con la menor frecuencia es amplificado por el proceso de generación de diferencia de frecuencias. Por esta razón este proceso es también conocido como *amplificación óptica paramétrica*. Se presenta su esquema en la figura 3.

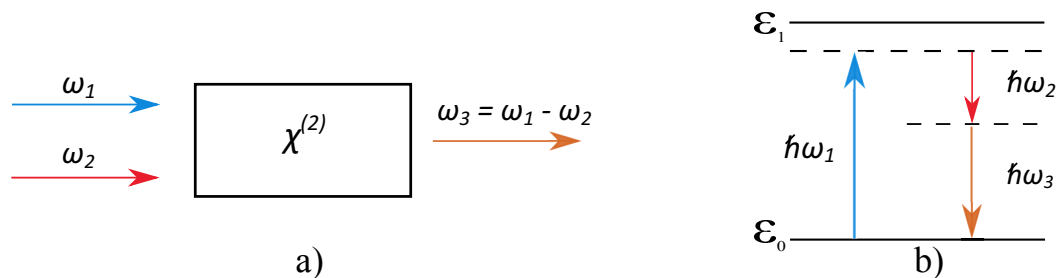


Figura 3: Diferencia de frecuencias. a) Configuración de diferencia de frecuencias. b) Diagrama de niveles de energía para diferencia de frecuencias.

Hasta ahora se han mencionado solamente algunos procesos ópticos relacionados con la no linealidad de segundo orden. Sin embargo, éste trabajo de tesis emplea fenómenos relacionados con la no linealidad de tercer orden por lo que a continuación se presentan algunos de ellos.

Generación de tercer armónico: Al aplicar un campo a frecuencia ω sobre un material, se obtiene como respuesta un campo creado a una frecuencia 3ω , esto implica que tres fotones a frecuencia ω son destruidos y se crea un fotón a frecuencia 3ω . La figura 4 permite visualizar este proceso.

Índice de refracción dependiente de la irradiancia: Uno de los procesos no lineales

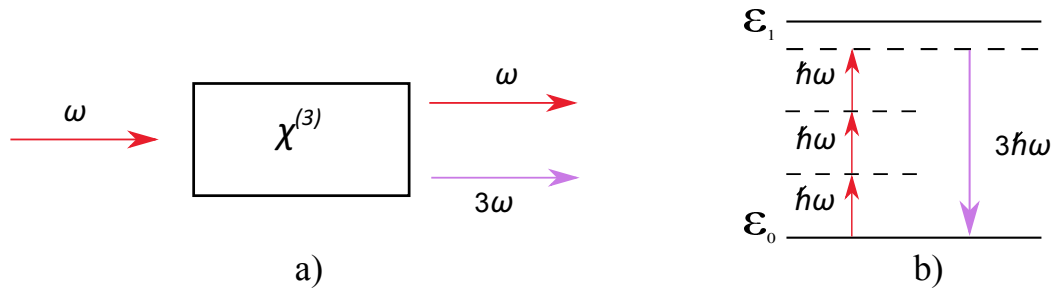


Figura 4: Tercer armónico. a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía de generación de tercer armónico.

de tercer orden es la refracción no lineal, en éste el índice de refracción se vuelve una función de la irradiancia y se escribe como:

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (4)$$

siendo n_0 el índice de refracción lineal o a baja intensidad, n_2 el índice de refracción no lineal e I la irradiancia del campo aplicado sobre el material. El índice n_2 está relacionado con la parte real de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ a través de la relación:

$$n_2 = \frac{3}{4c\epsilon_0 n_0^2} \text{Re} \{ \chi^{(3)} \}, \quad (5)$$

siendo c la velocidad de la luz en el vacío.

Un efecto que puede ocurrir como resultado de la dependencia del índice de refracción con la irradiancia del campo aplicado, es el auto-enfocamiento. Éste efecto ocurrirá si el haz de luz presenta una distribución de irradiancia transversal no uniforme y además atraviesa un material delgado para el cual n_2 se considera positivo. Bajo estas condiciones el material se comporta como una lente positiva provocando que los rayos del haz converjan en un punto. Sin embargo, el material también puede comportarse como una lente negativa dando como resultado un auto-desenfocamiento. En la figura 5 se muestra este efecto. Este comportamiento es empleado en la técnica barrido en z (en inglés *z-scan*), la cual se describe en la sección 3.2.

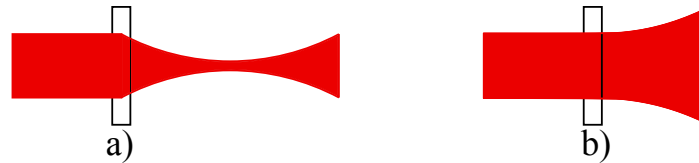


Figura 5: Índice de refracción dependiente de la irradiancia. a) Auto-efocamiento del haz debido a la interacción con el material. b) Auto-desenfocamiento del haz al atravesar el material.

Una característica importante de las no linealidades; de segundo y de tercer orden anteriormente descritas, es que éstas se pueden englobar dentro de procesos paramétricos. De manera general, estos procesos siempre presentan un valor real sin importar de qué orden es la susceptibilidad $\chi^{(n)}$. Sin embargo, también existen procesos que son no paramétricos y para estos su susceptibilidad $\chi^{(n)}$ será imaginaria. Por lo que la susceptibilidad en general tiene un valor complejo. A continuación se muestran dos ejemplos de procesos no paramétricos, los cuales están únicamente relacionados con la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$.

Absorción de dos fotones : En este proceso, el átomo hace una transición de su estado base a un estado excitado mediante la absorción simultánea de dos fotones. Esto ocurre cuando la energía de un fotón no es suficiente para generar una transición al estado excitado, por lo que el material es transparente. Sin embargo, si la irradiancia es alta, existe la posibilidad que tras la absorción de un fotón se de la absorción de un segundo fotón, que permita al sistema llegar a su estado excitado. Esto ocasiona una disminución en los fotones que son transmitidos por el material, por lo que el material absorbe más fotones a medida que aumenta la irradiancia lo que implica que disminuya la transmitancia del mismo. Un diagrama de este proceso se muestra en la figura 6.

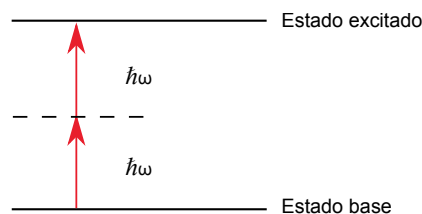


Figura 6: Diagrama de energía en la absorción de dos fotones.

Este efecto fue predicho por Maria Göppert-Mayer en los años 30's (Göppert-Mayer, 1931) y experimentalmente se observó por primera vez en 1961 (Kaiser y Garrett, 1961).

En éste caso el coeficiente de absorción α es dependiente de la irradiancia y puede expresarse como:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (6)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal, β es el coeficiente de absorción de dos fotones e I es la irradiancia del haz incidente. El coeficiente de absorción de dos fotones β se relaciona con la parte imaginaria de la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ mediante:

$$\beta = \frac{3\pi}{\lambda c \epsilon_0 n_0^2} \text{Im} \{ \chi^{(3)} \}, \quad (7)$$

donde λ es la longitud de onda del campo incidente.

Absorción saturable: Cuando la frecuencia de la luz se encuentra cerca de la resonancia electrónica natural del material, se producirá una transición a un estado excitado, debido a esto el material absorbe fuertemente la luz, por lo que su transmitancia lineal será baja, es decir el material es opaco a esa frecuencia. Sin embargo, para irradiancias altas se ha observado en diversos materiales que su coeficiente de absorción decrece. Esto ocurre debido a que se produce una excitación considerable de átomos de su estado base a un estado excitado. Lo que implica que el material se vuelva más transparente a esa frecuencia. La dependencia del coeficiente de absorción α con la irradiancia I del haz incidente está dada por la expresión:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (8)$$

donde I_s es la irradiancia de saturación, la irradiancia a la cual la absorción disminuye a la mitad.

Las interacciones ópticas no lineales pueden describirse en términos de la polarización no lineal, de acuerdo a la ecuación (3) y considerando a la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ compleja; con sus componentes, real e imaginaria, relacionadas al índice

de refracción no lineal y coeficiente de absorción de dos fotones mediante las ecuaciones (5) y (7) respectivamente.

Hasta aquí se han descrito de forma general algunos procesos ópticos no lineales de distinto orden debidos a la interacción de la luz con los materiales. Sin embargo, de este punto en adelante se considerarán únicamente efectos no lineales de tercer orden. En particular, los relacionados con el índice de refracción y la absorción no lineales de los materiales. Existe un gran número de materiales que pueden ser estudiados para determinar sus propiedades no lineales de tercer orden.

El estudio de estos fenómenos no lineales ha conducido al desarrollo de dispositivos para diferentes aplicaciones. Las propiedades no lineales de tercer orden se tienen en consideración en la fabricación de fibras ópticas donde la propagación de la luz sufre dispersión y en las cuales los efectos no lineales pueden representar un problema cuando se desea enviar información a grandes distancias y alta velocidad. Otra aplicación es en comunicaciones ópticas, donde se requiere el enrutamiento, modulación y control de señales ópticas, a alta velocidad. Esto podría lograrse mediante un conmutador completamente óptico (Munn *et al.*, 1993).

En las telecomunicaciones, para el diseño de dispositivos, se buscan materiales que tengan una alta transparencia y una velocidad de respuesta ultra rápida, pero con coeficientes no lineales adecuados. Esto debido a que se requiere reducir lo más posible la irradiancia pico necesaria para lograr el efecto deseado. Por lo tanto se desea que el material tenga un índice de refracción no lineal n_2 alto y un coeficiente de absorción lo suficientemente bajo.

1.2. Materiales nanoestructurados

Se han estudiado una gran variedad de materiales para determinar sus propiedades ópticas no lineales de tercer orden, algunos de estos son: cerámicas (Torres-Torres *et al.*, 2008), vidrios (Yu *et al.*, 2008), semiconductores (Bolger *et al.*, 1993), calcogenuros (Dong *et al.*, 2007), líquidos (Kalpouzou *et al.*, 1987), materiales orgánicos (Rangel Rojo *et al.*, 2000), materiales nanoestructurados (Flory *et al.*, 2011), entre otros. De todos ellos, los materiales nanoestructurados han atraído en los últimos años una considerable

atención debido a la posibilidad de manipular su respuesta óptica. Entendemos por materiales nanoestructurados a materiales que contienen inclusiones de otro material con dimensiones en la escala de algunos nanómetros. Como la modulación de la estructura es a una escala mucho menor a la longitud de onda la luz, ésta “ve” un medio promedio, cuyas propiedades dependen de su estructura, más que de su composición. Estos materiales estructurados pueden diseñarse con un arreglo periódico en su estructura o de forma aleatoria. Cuando se forman estructuras periódicas se pueden arreglar en una (1-D), dos (2-D) o tres (3-D) dimensiones. Las partículas embebidas pueden ser orgánicas, semiconductoras o metálicas y estar en diferentes medios. Con esto es posible ajustar las propiedades ópticas tanto lineales como no lineales mediante la manipulación del tamaño, forma, densidad y distribución espacial de las partículas así como de la elección del medio en donde están contenidas (Rangel Rojo *et al.*, 2009).

En particular cuando los materiales nanoestructurados están conformados por partículas metálicas se ha observado una respuesta no lineal grande y rápida lo cual los hace atractivos para diversas aplicaciones, éstas van desde las biomédicas y detección hasta las tecnologías de información y escaneo (Duval *et al.*, 2001). Las partículas metálicas embebidas en un medio dieléctrico muestran características muy particulares, como es la posibilidad de la excitación con luz de los electrones libres del metal, los cuales constituirán un modo conjunto de oscilación con el campo electromagnético, que se propagará en la interfase entre el dieléctrico y el metal. A este modo colectivo de oscilación se le conoce como resonancia del plasmón de superficie (del inglés surface plasmon resonance, SPR) y para el caso de partículas metálicas de tamaño muy pequeño, constituye una resonancia del plasmón de superficie localizado (*ídem* localized surface plasmon resonance, LSPR), ya que éste no tiene forma de propagarse fuera de cada nanopartícula (NP) individual. Ésta última resonancia resulta en un pico de absorción muy bien definido.

En la figura 7 se muestra un resultado teórico de la resonancia del plasmón localizado para el caso de nanopartículas (NPs) esféricas de oro (Au) y plata (Ag) embebidas en sílice (SiO_2), estos fueron obtenidos mediante los modelos descritos en el capítulo 2. En general la posición espectral y forma de la resonancia del plasmón de superficie localizado dependen del metal, del sustrato (medio o material anfitrión), de la morfología de las

NPs y de su distribución espacial.

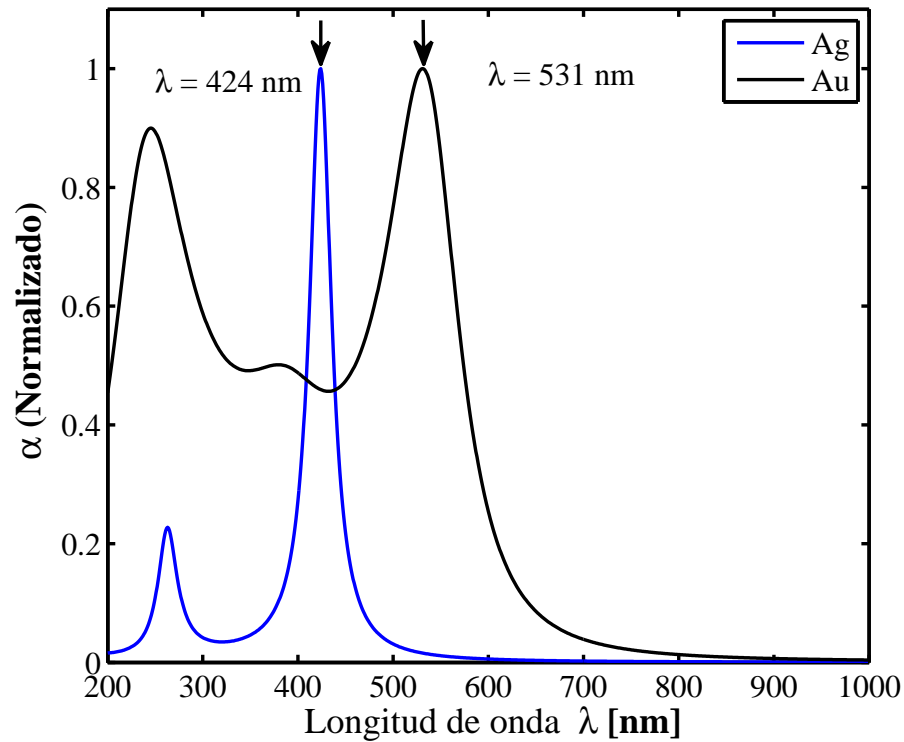


Figura 7: Resultados teóricos de la resonancia del plasmón de superficie localizado para nanopartículas esféricas de oro y plata embebidas en sílice (SiO_2), estos fueron obtenidos con los modelos descritos en este trabajo de tesis.

El coeficiente de absorción α para materiales nanoestructurados formados por NPs cuyo diámetro es menor a $\lambda/20$ se puede calcular utilizando la teoría de Mie (1908) y de Maxwell-Garnett (1904). Este coeficiente se expresa como (Meldrum *et al.*, 2009):

$$\alpha = p \frac{18\pi n_d^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_d^2)^2 + \epsilon_2^2} = p \frac{\omega}{n_0 c} |f_1(\omega)|^2 \epsilon_2, \quad (9)$$

donde p es la fracción de llenado de las partículas metálicas, n_d es el índice de refracción del material dieléctrico anfitrión, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ es la constante dieléctrica del metal y $f_1(\omega)$ es el factor de corrección de campo local, definido por:

$$f_1(\omega) = \frac{3n_d^2(\omega)}{\epsilon(\omega) + 2n_d^2(\omega)}. \quad (10)$$

De acuerdo a la ecuación (10), f_1 tiene un máximo cuando se cumple $\epsilon_1(\omega) + 2n_d^2(\omega) = 0$, esta condición se obtiene en la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie localizado $\omega = \omega_{sp}$. Esto explica el pico máximo que se observa en el coeficiente de absorción de los materiales compuestos por nanopartículas esféricas, como en el caso de la figura 7.

La respuesta no lineal de los materiales está por lo tanto relacionada con la resonancia del plasmón localizado (LSPR). La teoría de Maxwell-Garnett también permite obtener la susceptibilidad no lineal de tercer orden, para esto se considera que se tiene un medio efectivo, por lo que la $\chi^{(3)}$ del material compuesto puede expresarse mediante (Haglund Jr. *et al.*, 1994):

$$\chi_{ef}^{(3)} = pf_1^2 |f_1|^2 \chi_{met}^{(3)} + \chi_{diel}^{(3)}, \quad (11)$$

donde $\chi_{met}^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal de tercer orden del metal y $\chi_{diel}^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal de tercer orden del dieléctrico. De las ecuaciones (10) y (11) se observa que la respuesta no lineal del material nanoestructurado puede modificarse mediante la manipulación de la densidad de las NPs, así como del contraste dieléctrico entre las NPs metálicas y el medio donde se encuentran embebidas. Con este tipo de control, es posible diseñar materiales (compositos) para diferentes aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, antes de sugerir sus posibles aplicaciones es importante determinar la magnitud y signo del índice de refracción y coeficiente de absorción no lineales de los mismos (Mota-Santiago *et al.*, 2011).

1.3. Influencia del sustrato en materiales nanoestructurados

En la ecuación (11) se observa que la magnitud de la susceptibilidad efectiva no lineal de tercer orden depende del factor de corrección de campo local f_1 a la cuarta potencia, es decir $|\chi_{ef}^{(3)}| \approx |f_1|^4$. Dentro del factor de corrección del campo local se encuentra implícito el contraste dieléctrico de los materiales. Esto brinda la oportunidad de considerar el contraste dieléctrico como un parámetro más para diseñar la respuesta no lineal de un material nanoestructurado.

Existen numerosos estudios que tratan sobre las propiedades no lineales de materiales con NPs metálicas de Au, Ag y cobre (Cu) embebidas en sílice (SiO_2) (Stepanov, 2011) (Ryasnyanskiy *et al.*, 2007). En el laboratorio de Pulsos Ultracortos del Departamento de Óptica de CICESE se han estudiado de igual manera nanopartículas metálicas esféricas y elongadas embebidas en sílice (Can Uc *et al.*, 2013). Recientemente se han realizado estudios con nanopartículas metálicas embebidas en zafiro (Stepanov, 2011), debido a que el zafiro tiene un índice de refracción lineal n más alto en comparación con la sílice, proporciona un mayor contraste dieléctrico y por lo tanto un factor de corrección de campo local $|f_1|^4$ más grande. Esto implica que la susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ del material se debe incrementar en principio, mejorando así su respuesta óptica no lineal con respecto a NPs de oro embebidas en sílice SiO_2 .

Otro factor a considerar es el arreglo de las NPs, generalmente cuando se dopan materiales con partículas se forman sistemas desordenados, es decir las NPs se encuentran en posiciones aleatorias. Sin embargo, cuando se depositan en la superficie de un sustrato se pueden lograr sistemas con arreglos ordenados. El estudio de este tipo de sistemas es importante debido a que se puede determinar si se presenta una suma coherente de las contribuciones debidas a cada inclusión, logrando así una mayor susceptibilidad no lineal de tercer orden. A este respecto, recientemente se han estudiado arreglos ordenados de nanoprismas metálicos depositados sobre sílice (Cesca *et al.*, 2015), pero aún queda trabajo por hacer en el estudio de su respuesta no lineal.

1.4. Objetivos del trabajo de tesis

1.4.1. Objetivo general

Debido a la posibilidad de obtener una mejor respuesta en la susceptibilidad de tercer orden $\chi_{ef}^{(3)}$ en un material con un contraste dieléctrico alto, en este trabajo se estudiará un material formado por nanopartículas de oro utilizando zafiro como medio anfitrión.

De igual manera al considerar que se tiene una $\chi_{ef}^{(3)}$ mayor cuando se tiene un sistema ordenado, se estudiará también la respuesta no lineal de un arreglo ordenado de nanoprismas de oro y plata depositados sobre sílice.

1.4.2. Objetivos particulares

- Estudiar la respuesta no lineal de materiales conformados por nanopartículas de oro embebidas en zafiro. Determinar las contribuciones de absorción e índice de refracción no lineales de este tipo de material.
- Estudiar la respuesta no lineal de un arreglo ordenado de nanoprismas de oro y plata depositados sobre sílice. Definir la contribución de la absorción no lineal así como del índice de refracción no lineal en este tipo de estructura.
- Comparar la respuesta no lineal de los materiales estudiados y determinar que configuración presenta un mejor respuesta.

1.5. Estructura de la tesis

El trabajo de tesis se desarrolla en 6 capítulos. En el capítulo 1 se presentaron algunos fenómenos relacionados con la óptica no lineal, así como el tipo de materiales que se han estudiado debido a su buena respuesta óptica no lineal de tercer orden, dentro de estos se consideraron a los materiales nanoestructurados. El capítulo 2 describe los modelos y propiedades ópticas tanto lineales así como no lineales que presentan los materiales nanoestructurados. En el capítulo 3 se explican las técnicas utilizadas para estudiar la respuesta óptica no lineal de los materiales nanoestructurados, en éste se incluye la caracterización del láser y la descripción de la técnica z-scan. En el capítulo 4 se analizan los resultados obtenidos para las nanopartículas esféricas embebidas en zafiro y sílice. En el capítulo 5 se muestran los resultados para el material formado por un arreglo ordenado de nanoprismas de oro y plata colocados sobre sílice. Finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2. Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados

En la actualidad es posible diseñar y fabricar materiales con estructuras nanométricas, las dimensiones de éstas se encuentran entre $1nm$ y $1000nm$ (Yacamán *et al.*, 2001). En particular, en este capítulo se analizarán materiales compuestos por nanopartículas metálicas de oro (Au) y plata (Ag) embebidas en un medio dieléctrico.

Debido a que las propiedades ópticas de los materiales dependen de la estructura del material, se puede considerar que existen tres geometrías que pueden ser empleadas para describirlas (Sipe y Boyd, 2002). En la figura 8 se muestran las geometrías que presentan estos materiales nanoestructurados. La primera, figura 8 a), consiste de inclusiones esféricas bien definidas dentro de un material cualquiera, lo que se conoce como geometría tipo *Maxwell-Garnett*; la segunda, figura 8 b), que tiene una estructura desordenada pero una mayor cantidad de inclusiones del material de tal forma que llegan a unirse unas con otras, se conoce como geometría de *Bruggeman*; finalmente se puede considerar una geometría ordenada de tal manera que se forme una capa completa del material de inclusión, de esto se deriva que se conozca como *geometría de capa*, figura 8 c). En este trabajo de tesis se estudian materiales con geometría tipo Maxwell-Garnett, pues se consideran inclusiones metálicas esféricas dentro de un material dieléctrico.

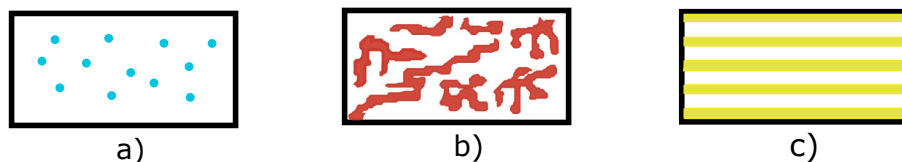


Figura 8: Tipos de geometría en los materiales nanoestructurados. a) Maxwell-Garnett, b) Bruggeman, c) de capa.

En la sección 1.2 se han escrito las ecuaciones para la absorción lineal $\alpha(\omega)$ (ec. 9) y la susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva $\chi_{ef}^{(3)}(\omega)$ (ec. 11) para materiales nanoestructurados, ambas ecuaciones tienen implícitas las constantes dieléctricas tanto del metal como del material anfitrión (dieléctrico) empleados. Para un material nanoestructurado (por ejemplo Au embebido en zafiro) se puede modelar la respuesta óptica lineal y no lineal con base a estos parámetros. Para poder modelar la dependencia en frecuencia

ω de los parámetros $\alpha(\omega)$ y $\chi_{ef}^{(3)}(\omega)$, son necesarios modelos que permitan determinar la dependencia con ω de las constantes dieléctricas tanto del metal como del material dieléctrico. La dependencia en la frecuencia de las constantes dieléctricas de los metales, se encuentran a partir de dos modelos: el modelo de Drude que permite conocer la contribución a la constante dieléctrica de los electrones libres y el modelo de Lorentz el cual calcula la contribución de los electrones ligados a la constante dieléctrica de los metales. Adicionalmente el modelo de Lorentz se puede utilizar para describir la respuesta óptica lineal de los materiales dieléctricos.

A continuación, se presenta la descripción de los modelos que permiten conocer las propiedades ópticas lineales y no lineales cuando los materiales están constituidos por nanopartículas metálicas esféricas embebidas en un medio dieléctrico.

2.1. Propiedades ópticas lineales

La interacción de los campos electromagnéticos con los metales puede entenderse en el marco clásico de la teoría electromagnética, con base en las ecuaciones de Maxwell. Esta teoría es válida aún cuando se trata con estructuras nanométricas, siempre y cuando se encuentren entre $\approx 1 - 100nm$. Las ecuaciones de Maxwell permiten conocer la dependencia de la función dieléctrica ϵ del material con la frecuencia de la luz, para medios materiales se expresan como:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_{ext}, \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\
 \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\
 \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Estas ecuaciones relacionan los cuatro campos macroscópicos: desplazamiento eléctrico \mathbf{D} , campo eléctrico \mathbf{E} , campo magnético \mathbf{H} e inducción magnética \mathbf{B} , en presencia de una densidad de carga libre ρ_{ext} y una corriente libre \mathbf{J} . Para poder considerar a las ecuaciones de Maxwell como un sistema cerrado se necesita añadir información sobre

la dependencia de la polarización \mathbf{P} y la magnetización \mathbf{M} con los campos eléctrico y magnético, a través de las relaciones constitutivas que se escriben como:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \\ \mathbf{H} &= \frac{B}{\mu_0} - \mathbf{M},\end{aligned}\tag{13}$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica y μ_0 es la permeabilidad magnética, ambas del vacío. Para medios no magnéticos, no se considera la respuesta magnética \mathbf{M} , por lo que se puede describir la respuesta del material considerando únicamente efectos de la polarización \mathbf{P} . La relación de la polarización \mathbf{P} con el campo eléctrico \mathbf{E} está dada a través de $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}$, siendo $\chi^{(1)}$ la susceptibilidad dieléctrica. Cuando se consideran medios lineales, isótropos y no magnéticos se pueden escribir las relaciones constitutivas como:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{H},\end{aligned}\tag{14}$$

en donde ϵ es la constante dieléctrica relativa del medio. Al hacer uso de la relación constitutiva para la polarización (ec. 13) se puede reescribir entonces la constante dieléctrica como:

$$\epsilon = 1 + \chi^{(1)}.\tag{15}$$

Si bien es cierto que ϵ es conocida como la constante dieléctrica, en la interacción de la luz con los metales este valor en realidad depende de la frecuencia $\epsilon(\omega)$, es por esto que en general se conoce como *función dieléctrica*. Una característica importante es el hecho que esta función es compleja, por lo que puede escribirse como $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La parte real de la función dieléctrica ϵ_1 se asocia con los cambios de fase que sufre el campo al propagarse en el medio, mientras que la parte imaginaria representa la absorción.

2.1.1. Función dieléctrica de los metales nobles

El origen de la función dieléctrica en los metales nobles puede entenderse al analizar el comportamiento de los electrones que lo conforman, para ello no solo se consideran los electrones de conducción cuasi-libres asociados a las bandas sp , también se debe incluir la influencia de los electrones ligados de las llamadas bandas d . Esto implica que la función dieléctrica ϵ debe escribirse como la suma de dos contribuciones, una debida a las transiciones electrónicas dentro de las bandas de conducción (transiciones intrabanda) y las que se originan de las transiciones de las bandas d a las de conducción (transiciones interbanda), por lo tanto se puede escribir la función dieléctrica como:

$$\epsilon = \epsilon_l + \epsilon_{ib}. \quad (16)$$

Las contribuciones ϵ_l y ϵ_{ib} corresponden a los electrones libres y electrones ligados respectivamente. Para describir físicamente cada una de estas contribuciones se emplean el modelo de Drude o de electrones libres que describe a ϵ_l y el modelo de Lorentz que describe a ϵ_{ib} para electrones ligados. A continuación se presenta una descripción básica de cada modelo.

2.1.1.1. Modelo de Lorentz

La descripción para la contribución a la función dieléctrica debida a los electrones ligados en el metal y correspondientes por lo tanto a las transiciones interbanda ϵ_{ib} , se analiza empleando el modelo de Lorentz. Este modelo considera un átomo formado por un núcleo y un electrón, el núcleo es más masivo que el electrón por lo que se puede considerar que se tiene un sistema electrón-resorte que esta conectado a una masa infinita la cual no se mueve. La figura 9 muestra el sistema considerado. Las fuerzas que están presentes en este sistema son: fuerza aplicada, fuerza del resorte y una fuerza de amortiguamiento. La fuerza que se aplica a este sistema es debida al campo eléctrico que varía en el tiempo $\mathbf{E}(t)$, la fuerza del resorte es la descrita por la ley de Hooke y la fuerza de amortiguamiento más simple es proporcional a la velocidad de la masa, esta fuerza proviene del campo que genera el propio electrón al ser desplazado por el campo

$\mathbf{E}(t)$, el cual afecta su propio movimiento.

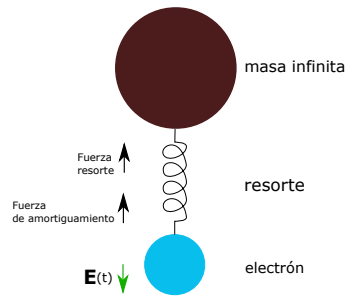


Figura 9: Modelo de Lorentz. Configuración masa–resorte considerada en este modelo.

Se puede escribir la ecuación de movimiento para este oscilador forzado y amortiguado como:

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma \dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}(t), \quad (17)$$

donde γ es la constante de amortiguamiento debida al campo generado por el electrón al ser desplazado y ω_0 es la frecuencia natural de vibración. Una solución particular a la ecuación diferencial (17), cuando se tiene un campo eléctrico externo armónico dependiente del tiempo de la forma $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, es considerar que la posición del electrón varía de la misma manera es decir, $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$. La solución es entonces:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m((\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (18)$$

La polarización macroscópica se puede calcular a partir de los momentos dipolares $e\mathbf{x}(t)$ inducidos mediante $\mathbf{P} = -ne\mathbf{x}$, con n la densidad de número de dipolos, al sustituir el valor de \mathbf{x} en esta última expresión se tiene:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m((\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega)} \mathbf{E}. \quad (19)$$

Al emplear la definición dada para el vector de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} en la ecuación (13) y sustituir el valor de \mathbf{P} encontrado en la ecuación (19) se obtiene lo siguiente:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (20)$$

donde $\omega_p^2 \equiv ne^2/m\epsilon_0$, se conoce como la frecuencia del plasma. De la ecuación (20) se obtiene por lo tanto la función dieléctrica buscada:

$$\epsilon_{ib}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (21)$$

De la última ecuación (21), es evidente que la función dieléctrica es compleja por lo que puede dividirse en parte real y parte imaginaria escribiéndose por lo tanto como: $\epsilon_{ib}(\omega) = \epsilon_{ib1}(\omega) + i\epsilon_{ib2}(\omega)$. Esto permite conocer como responde el material cuando se cambia la frecuencia del campo electromagnético incidente, siendo el resultado principal del modelo de Lorentz.

Una extensión del modelo se da si se considera que no todos los electrones dentro del material tienen la misma frecuencia de resonancia, es decir hay diferentes frecuencias de resonancia (Fowles, 1975). En este caso se puede extender el modelo de Lorentz de la siguiente manera:

$$\epsilon = \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_j}, \quad (22)$$

donde f_j es conocida como fuerza de oscilador (“*oscillator strength*”) y $1/\gamma_j$ es el tiempo de relajación de la componente a frecuencia ω_j .

2.1.1.2. Modelo de Drude

El modelo de Drude, describe la contribución de los electrones libres ϵ_l a la función dieléctrica y considera las siguientes suposiciones:

- La estructura cristalina se compone de un número n de núcleos con carga positiva idéntica y n electrones, los cuales pueden moverse libremente dentro de la estructura sin estar ligados a ninguno de los núcleos.

- Se ignora la estructura cristalina, su presencia solo se manifiesta en las colisiones que pueden tener los electrones con ella.
- Los electrones se pueden considerar como un plasma de electrones libres.

Teniendo en cuenta las suposiciones anteriores, es posible escribir la ecuación de movimiento para un electrón que está sujeto a un campo eléctrico externo $\mathbf{E}(t)$, como:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (23)$$

donde el término de amortiguamiento $m\gamma\dot{\mathbf{x}}$ sigue estando presente, aunque ahora se considera debido a las colisiones de los electrones con la red cristalina. Estas ocurren a una tasa $\gamma = 1/\tau$, siendo τ el tiempo libre medio entre colisiones.

Se puede considerar que el modelo de Drude es un caso particular del modelo de Lorentz. Sin embargo, históricamente Drude desarrolló primero su modelo y fue Lorentz quien lo extendió. Debido a esto, las consideraciones realizadas para obtener la contribución de los electrones libres a la función dieléctrica son iguales a las empleadas en el modelo de Lorentz. La diferencia con el modelo de Lorentz es la carencia del término de la contribución de la fuerza de restitución de los electrones, similar a un resorte.

La solución a la ecuación diferencial (23) está dada por:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E}(t). \quad (24)$$

La polarización macroscópica debida a los momentos dipolares inducidos en el material se escribe como:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E}. \quad (25)$$

El vector de desplazamiento resulta ser:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}. \quad (26)$$

Se encuentra entonces que la función dieléctrica, considerando que se tienen electrones libres, es:

$$\epsilon_l(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (27)$$

Al igual que el resultado obtenido para el modelo de Lorentz la función dieléctrica resulta ser compleja, por lo que esta puede escribirse como: $\epsilon_l(\omega) = \epsilon_{l1}(\omega) + i\epsilon_{l2}(\omega)$.

2.2. Simulaciones numéricas de las funciones dieléctricas

Haciendo uso de la ecuación (16) y de los modelos descritos en la sección 2.1.1, es posible modelar la función dieléctrica de los metales comúnmente utilizados en la fabricación de materiales nanoestructurados. Los valores para los parámetros correspondientes a ω_p , f_j , ω_j y γ_j de los diferentes metales pueden consultarse en el trabajo desarrollado por Aleksandar D. Rakić (Rakić *et al.*, 1998). En ese trabajo se utiliza un algoritmo llamado “*acceptance-probability-controlled simulated annealing*” para resolver problemas de estimación de parámetros, empleando para ello valores medidos experimentalmente de las constantes ópticas. Los valores de los parámetros que se encuentran se emplean en el modelo de Lorentz para encontrar la función dieléctrica de diversos metales.

En la figura 10 se muestra un ejemplo de cómo es la función dieléctrica, dependiendo de la longitud de onda, al emplear los modelos de Drude y Lorentz. Se muestran las componentes de ésta función cuando el metal es Au y se consideran las contribuciones de los electrones libres así como también de los electrones ligados.

2.3. Materiales Dieléctricos

Los materiales dieléctricos son los materiales más usados para diseñar componentes y dispositivos ópticos. Los sistemas ópticos convencionales están compuestos en su mayoría por materiales cristalinos y transparentes. La razón de esto es sencilla, la luz puede

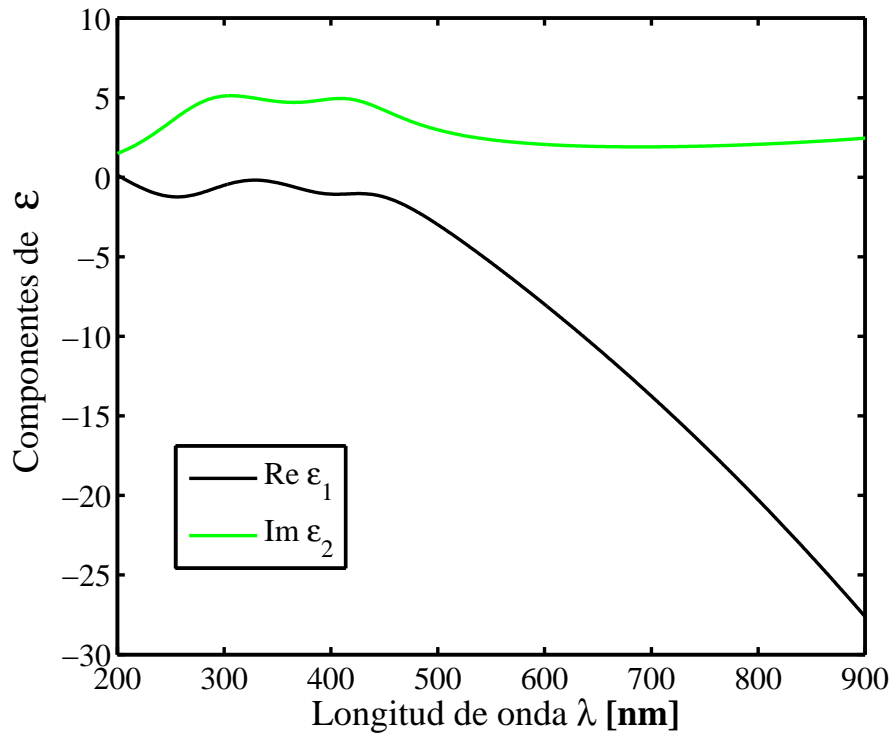


Figura 10: Función dieléctrica para el oro obtenida a partir de los modelos de Drude y Lorentz.

manipularse de forma efectiva cuando ésta puede atravesar de forma eficiente un medio. Al ser los materiales dieléctricos transparentes en el rango espectral que va del cercano ultravioleta (UV) al visible se puede considerar que su función dieléctrica ϵ_d es real.

El modelo de Lorentz, descrito anteriormente, puede emplearse para obtener el índice de refracción en medios dieléctricos. Sin embargo, existe también una expresión fenomenológica que se utiliza para describir la dispersión de los materiales dieléctricos, ésta es conocida como la ecuación de Sellmeier (Gray, 1972). Ésta ecuación de dispersión, relaciona el índice de refracción con la longitud de onda del campo incidente de forma que se puede interpolar o extrapolar con cierta exactitud los valores del índice de refracción.

$$n^2 = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - (\lambda_1)^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - (\lambda_2)^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - (\lambda_3)^2}, \quad (28)$$

con A_1, A_2, A_3 y $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ constantes que son diferentes para cada material.

En este trabajo de tesis se muestra el índice de refracción para el caso de sílice y

zafiro, empleando para ello la ecuación de Sellmeier (28). En la tabla 1 se muestran los valores para las constantes en el caso del zafiro. Estos valores fueron obtenidos por Malitson a partir de mediciones experimentales (Gray, 1972).

Tabla 1: Constantes utilizadas en la ecuación de Sellmeier para calcular el índice de refracción del zafiro.

| | |
|--------------------------|------------------|
| $\lambda_1 = 0.06144821$ | $A_1 = 1.023798$ |
| $\lambda_2 = 0.1106997$ | $A_2 = 1.058264$ |
| $\lambda_3 = 17.92656$ | $A_3 = 5.280792$ |

Empleando la ecuación (28), así como las constantes de la tabla 1, es posible modelar el índice de refracción lineal n_0 del zafiro y de aquí calcular la función dieléctrica $\epsilon_d = n_d^2$. De manera análoga se puede calcular el índice de refracción para la sílice, esto es necesario para el caso de los nanoprismas pues están depositados sobre SiO_2 y para la comparación entre nanopartículas de oro embebidas en SiO_2 y en zafiro. La tabla 2, contiene los valores de las constantes requeridas en la ecuación (28). La figura 11 muestra cómo cambia el índice de refracción lineal n_0 con la longitud de onda incidente. En el caso del zafiro, se aprecia que presenta un índice de refracción lineal mayor a la sílice. Ésta es una de las razones por la cual se espera que nanopartículas de oro embebidas en zafiro, presenten una respuesta no lineal de tercer orden mayor que al estar embebidas en sílice.

Tabla 2: Constantes utilizadas en la ecuación de Sellmeier para calcular el índice de refracción de la sílice (SiO_2).

| | |
|-------------------------|-------------------|
| $\lambda_1 = 0.0684043$ | $A_1 = 0.6961663$ |
| $\lambda_2 = 0.1162414$ | $A_2 = 0.4079426$ |
| $\lambda_3 = 9.896161$ | $A_3 = 0.8974794$ |

2.4. Resonancia del plasmón de superficie

Las propiedades ópticas lineales y no lineales de los materiales nanoestructurados están determinadas por la *resonancia del plasmón de superficie*, esta resonancia depende del tipo, forma y arreglo del metal así como del medio en donde es depositado. La

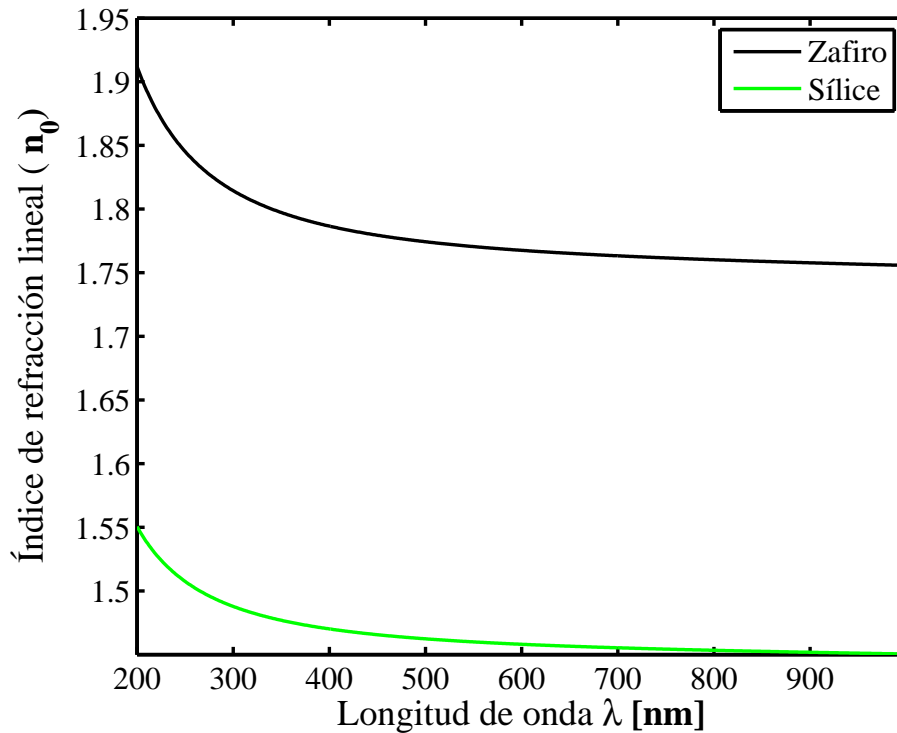


Figura 11: Variación con λ del índice de refracción lineal del zafiro y la sílice.

resonancia del plasmón de superficie es la excitación de los electrones de conducción de la estructura metálica acoplados al campo electromagnético, la cual se propaga a lo largo de la interfase del metal y el dieléctrico. En una colección de nanopartículas discretas, de un metal en un dieléctrico, se denomina resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR).

Al estudiar la absorción de un material compuesto por nanopartículas metálicas pequeñas, se encuentra que hay un pico en la absorción que se da cuando se excita eficientemente un plasmón de superficie localizado (LSP), dando origen a la resonancia LSPR. Para nanopartículas de oro y plata inmersas en medios dieléctricos transparentes las resonancias ocurren dentro de la región visible del espectro electromagnético. Una consecuencia de esta resonancia son los colores que exhiben estos materiales, tanto cuando transmiten como cuando reflejan la luz, pues se debe al aumento resonante en la absorción. Este efecto ha encontrado aplicaciones artesanales desde hace varios cientos de años, por ejemplo en el teñido de vidrios para ventanas o copas ornamentales.

La resonancia del plasmón se obtiene al emplear la teoría de Maxwell-Garnett (Maxwell-

Garnett, 1904). Esta teoría explica los colores observados en coloides metálicos cuando las partículas en suspensión son pequeñas, en comparación con la longitud de onda. La resonancia en la absorción, se obtiene a partir de las constantes ópticas del metal y medio que lo rodea. Un análisis matemático riguroso fue desarrollado por Mie para el caso en el que las partículas son esféricas (Mie, 1908). Actualmente se emplean ambas teorías para calcular el coeficiente de absorción de un material nanoestructurado formado por inclusiones metálicas menores a la longitud de onda del campo electromagnético empleado. La expresión, ya presentada en el capítulo 1, para el coeficiente de absorción puede escribirse como (Haglund Jr. *et al.*, 1994):

$$\alpha = p \frac{18\pi n_d^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_d^2)^2 + \epsilon_2^2} = p \frac{\omega}{n_0 c} |f_1(\omega)|^2 \epsilon_2. \quad (29)$$

De la ecuación (29) se observa que el máximo localizado en el coeficiente de absorción de estos materiales, se obtiene cuando se cumple la condición de resonancia del plasmón $\epsilon + 2\epsilon_d \approx 0$, la cual se obtiene a partir del factor de corrección de campo local f_1 , éste se puede expresar en término de las funciones dieléctricas de los materiales mediante:

$$f_1(\omega) = \frac{3\epsilon_d(\omega)}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)}. \quad (30)$$

Haciendo uso de los datos de la función dieléctrica ϵ para el metal (16) y la ecuación de Sellmeier para el índice de refracción del material dieléctrico (28), se puede calcular la absorción de diferentes materiales nanoestructurados mediante la ecuación (29). Los datos de resultados experimentales se emplean para la ecuación de Sellmeier mientras que los parámetros obtenidos del algoritmo desarrollado por A. D. Rakić se emplean para la función dieléctrica del metal. En las figuras 12 y 13 se muestra la resonancia del plasmón de superficie localizado, cuando se considera que se tienen inclusiones metálicas esféricas de oro en sílice y zafiro respectivamente.

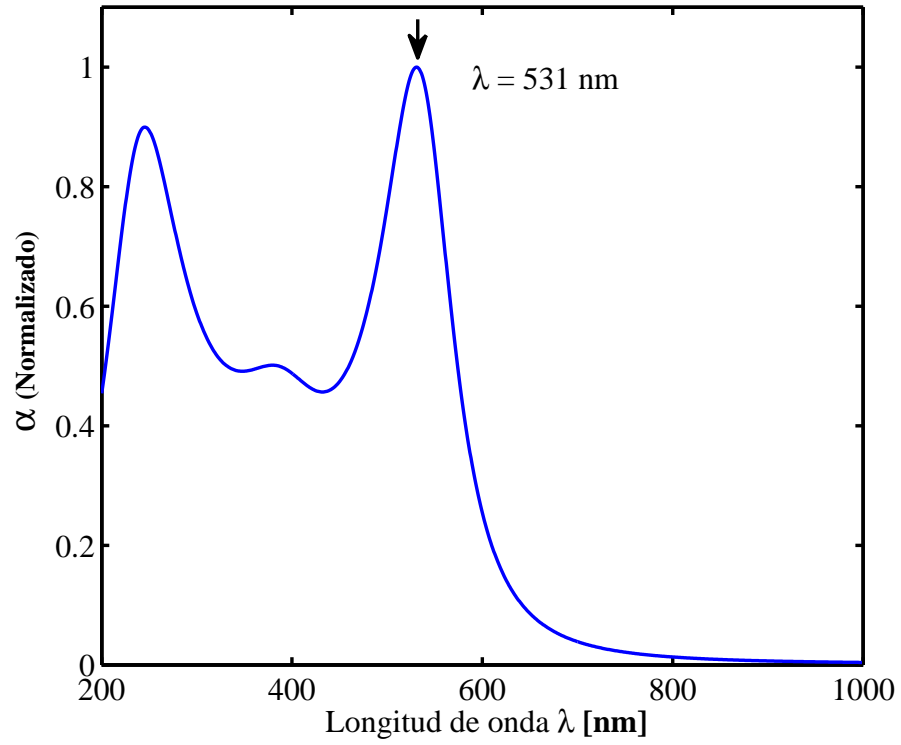


Figura 12: Coeficiente de absorción para nanopartículas de oro embebidas en sílice, $Au : SiO_2$.

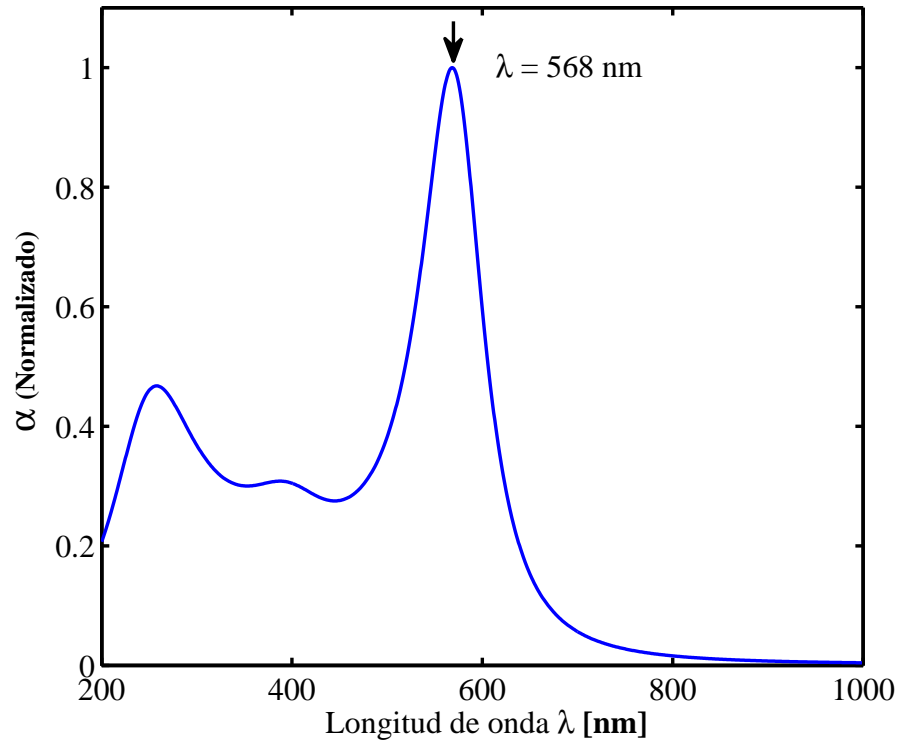


Figura 13: Coeficiente de absorción para nanopartículas de oro embebidas en zafiro, $Au : Zafiro$.

En la figuras 12 y 13 es posible observar que se presentan dos resonancias en el espectro de absorción de los materiales compuestos por $Au : SiO_2$ y $Au : Zafiro$, una en el visible y otra hacia el UV. Únicamente se ha marcado la resonancia que corresponde al espectro visible y que se encuentra más cerca de la longitud de onda del láser empleado para obtener la respuesta no lineal de estos materiales.

Al comparar las figuras 12 y 13 se puede observar que el pico de absorción se mueve hacia una longitud de onda mayor para el zafiro, debido a la diferencia en contraste dieléctrico en la expresión (30). En el modelo se utiliza la misma fracción de llenado de partículas $p = 0.01$, para calcular la absorción de cada material nanoestructurado.

2.5. Propiedades ópticas no lineales

Las propiedades ópticas no lineales, en particular las asociadas a la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ de los materiales nanoestructurados se pueden analizar al considerarlos como un medio efectivo. La susceptibilidad no lineal efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ de un medio compuesto se puede escribir como (Haglund Jr. *et al.*, 1994) :

$$\chi_{ef}^{(3)} = p \left(\frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_2} \right)^2 \left| \frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_2} \right|^2 \chi_{met}^{(3)} + \chi_{diel}^{(3)} = pf_1^2 |f_1|^2 \chi_{met}^{(3)} + \chi_{diel}^{(3)}, \quad (31)$$

en general, la respuesta óptica no lineal de tercer orden de un medio compuesto es diferente tanto en magnitud como en signo de la respuesta individual de cada uno de los componentes. Usualmente la susceptibilidad no lineal de tercer orden del dieléctrico $\chi_{diel}^{(3)}$ es ordenes de magnitud menor a la susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ y por lo tanto se puede despreciar en la ecuación (31).

Empleando los modelos descritos en este capítulo se puede modelar la susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ de diferentes materiales compuestos. La figura 14 muestra la variación de la parte real e imaginaria de $\chi_{ef}^{(3)}$ con la frecuencia así como su magnitud, calculados usando la ecuación (31), para el caso de nanopartículas de oro embebidas en zafiro, $Au : Zafiro$.

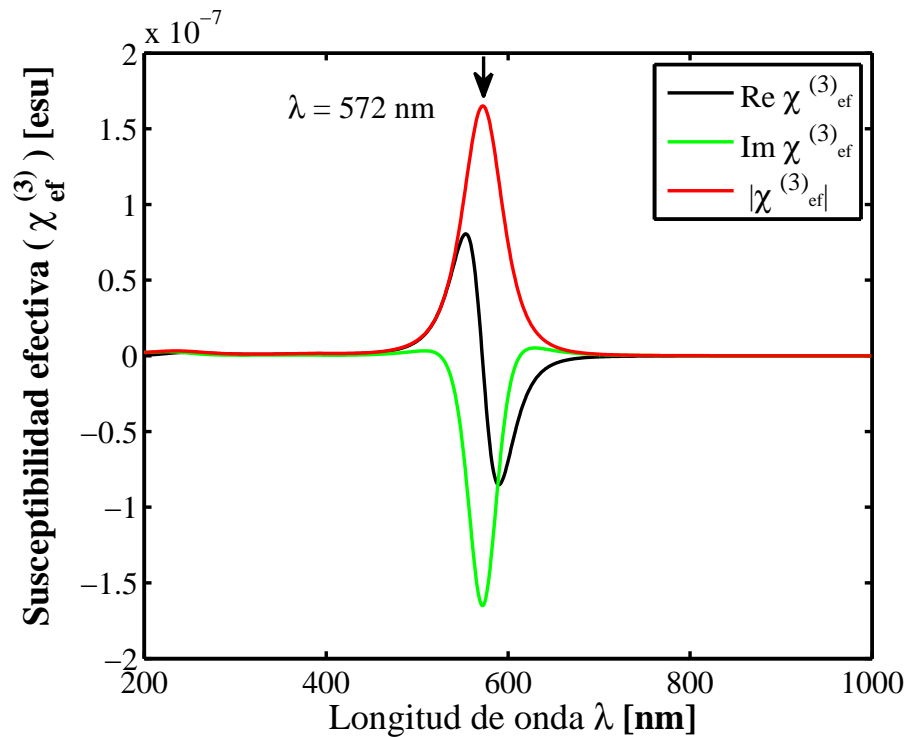


Figura 14: Susceptibilidad no lineal de tercer orden efectiva para nanopartículas de oro embebidas en zafiro, $Au : Zafiro$.

La susceptibilidad no lineal de tercer orden del oro $\chi_{met}^{(3)}$, se tomó igual a $(-1 + 5i) \times 10^{-8} esu$ (Papadopoulos *et al.*, 2006) y la fracción de llenado de las nanopartículas se consideró igual al 1%, es decir $p = 0.01$, para ambos materiales.

Vale la pena mencionar que esta $\chi_{met}^{(3)}$ también tiene una dependencia con la frecuencia ω , la cual no se ha tomado en cuenta. En la figura 14 se observa que el valor de la susceptibilidad efectiva del medio $\chi_{ef}^{(3)}$, en la resonancia del plasmón, es imaginario pero negativo, contrario al valor de la susceptibilidad del metal $\chi_{met}^{(3)}$, el cual es imaginario positivo.

Claramente hay un efecto de reforzamiento de la $\chi_{ef}^{(3)}$ alrededor de la resonancia del plasmón. Otra consecuencia debida al factor de corrección es el cambio en la magnitud y signo de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad efectiva en la vecindad de la resonancia del plasmón. Por otra parte el factor de corrección de campo local induce una mejora en la respuesta no lineal, pues $|\chi_{ef}^{(3)}|$ varía como $|f_1|^4$. Esta fuerte dependencia con f_1 puede resultar en un reforzamiento de la susceptibilidad no lineal cuando se cambia de

un medio anfitrión, como la sílice, a otro con un índice de refracción más alto, como lo es el zafiro.

En la figura 15 se muestra la variación de $|f_1|^4$ con la longitud de onda, se observa que este factor se incrementa cuando las partículas de oro se encuentran embebidas en zafiro en comparación cuando el medio dieléctrico es la sílice. Si se considera el máximo de $|f_1|^4$ para cada material se encuentra una razón de mejora de 7.7.

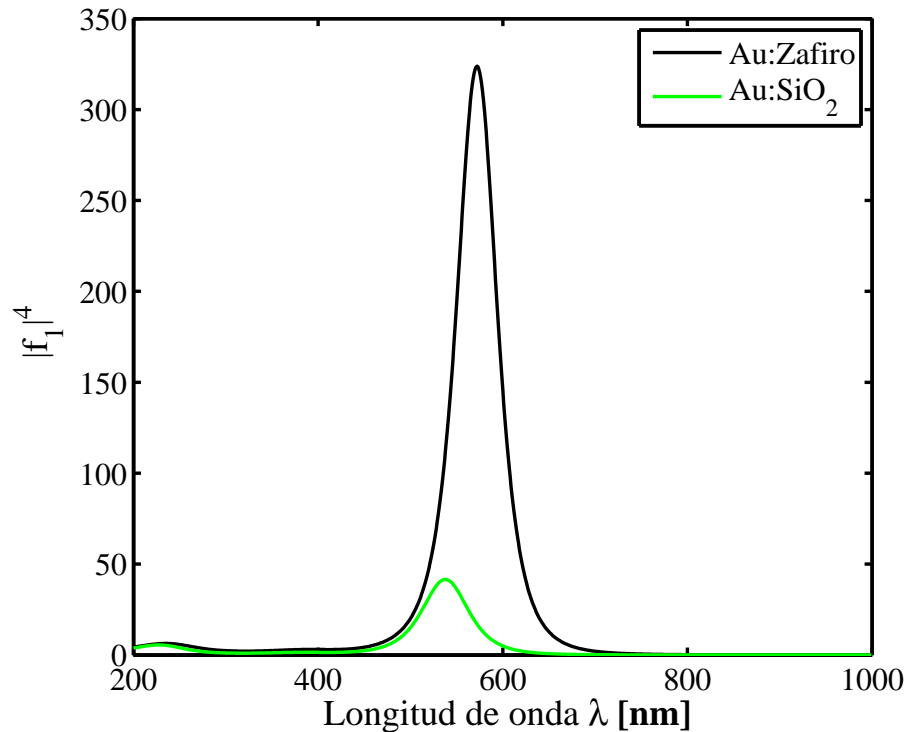


Figura 15: Variación del factor de corrección del campo local $|f_1|^4$ para nanopartículas de oro en zafiro y sílice, $Au : Zafiro$ y $Au : SiO_2$.

De los resultados obtenidos se puede calcular la razón de mejora del factor de corrección de campo local cuando el medio anfitrión de las partículas metálicas es el zafiro sobre de la sílice. La razón resultante se observa en la figura 16, esto implica que se incrementa $|f_1|^4$ lo que permite suponer que se presenta una mejor respuesta óptica no lineal en la susceptibilidad de tercer orden de un material formado por partículas de oro embebidas en zafiro en comparación con la sílice. Esta mejora motivo el trabajo presentado en ésta tesis.

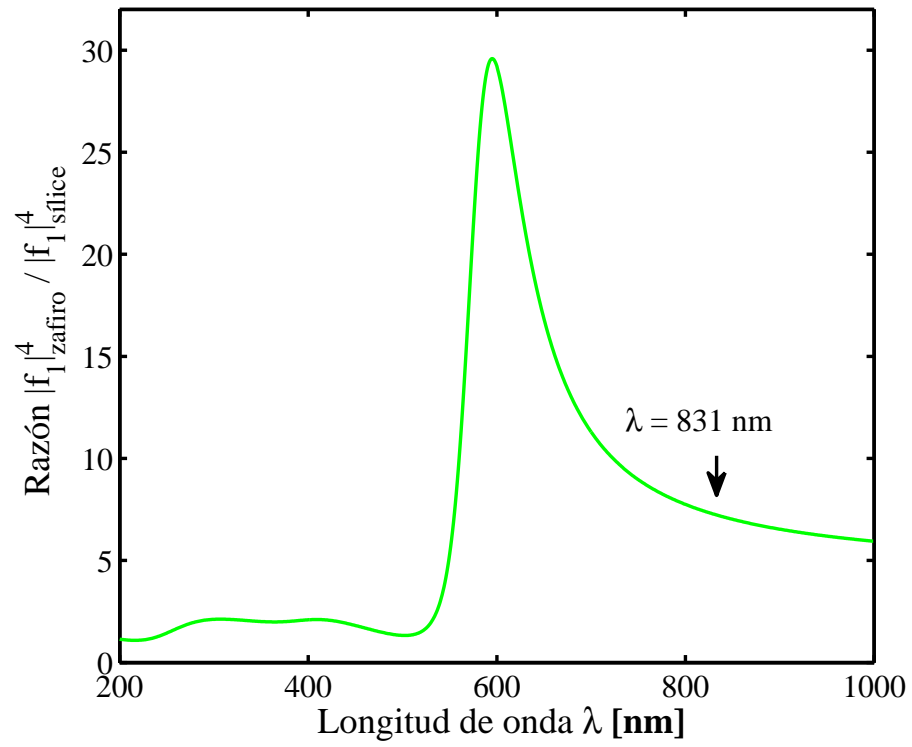


Figura 16: Razón de mejora del factor de corrección del campo local $|f_1|^4$ entre nanopartículas de oro embebidas en zafiro y sílice, $Au : \text{Zafiro} / Au : \text{SiO}_2$.

Capítulo 3. Técnicas experimentales

Existe una variedad de técnicas experimentales mediante las cuales es posible estudiar la respuesta óptica no lineal de materiales en general. En particular, es interesante estudiar la respuesta asociada con el índice de refracción y la absorción no lineales. Algunas de las técnicas conocidas para medir el índice de refracción no lineal son: interferometría no lineal Weber *et al.* (1978) y (Moran *et al.*, 1975), mezclado degenerado de cuatro ondas (Friberg y Smith, 1987), mezclado degenerado de tres ondas (Adair *et al.*, 1987), elipse de rotación (Owyong, 1973) y mediciones de la distorsión del haz (William *et al.*, 1984). Cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas y desventajas, por ejemplo se pueden obtener altas sensibilidades en la medición, pero requerir un sistema experimental relativamente complejo.

En este trabajo de tesis se emplea la técnica conocida como barrido en z (“*z-scan*”)(Sheik-Bahae *et al.*, 1990), pues permite obtener la magnitud y el signo del índice de refracción y la absorción no lineales, de diferentes materiales. Esta técnica emplea un único haz láser que incide sobre el material, se mide el cambio en la transmitancia debida al material y de esta manera es posible conocer su respuesta no lineal, por lo que el sistema experimental necesario para realizar las mediciones es sencillo de implementar.

En este capítulo se describe el sistema experimental así como su caracterización. Esto incluye el láser y la comprobación del funcionamiento de la técnica *z-scan*. El disulfuro de carbono CS_2 , se emplea como material de referencia para la verificación del funcionamiento del *z-scan*. La caracterización del sistema experimental permite realizar los ajustes teóricos a los datos obtenidos de los materiales bajo estudio. En este caso son nanopartículas de oro embebidas en zafiro, nanopartículas de plata embebidas en sílice y nanoprismas triangulares de plata así como de oro depositados sobre sílice.

3.1. Láser

El láser es una fuente especial de luz, amplifica y produce un haz de luz de alta intensidad, altamente direccional y usualmente emite en un intervalo muy angosto de longitudes de onda. La potencia de los láseres varía desde $10^{-9}W$ hasta $10^{20}W$, con emisión en longitudes de onda que abarcan desde las microondas hasta la región de

rayos X, es decir a frecuencias que van de $10^{11} Hz$ a $10^{17} Hz$. Estos pueden funcionar de manera continua o de manera pulsada es decir, emitiendo pulsos de duración finita. Para el caso de láseres pulsados la energía de emisión puede ser tan alta como $10^4 J$. Dependiendo del mecanismo de generación, la duración de los pulsos puede ir desde los milisegundos ($10^{-3} s$) a los femtosegundos ($10^{-15} s$) y actualmente a attosegundos ($10^{-18} s$) incluso.

3.1.1. Características del láser

Para el estudio de las propiedades no lineales de los materiales nanoestructurados se utilizó un láser de Titanio:zafiro modelo TiF-15 fabricado por ATSEVA, de modos amarrados (mode locked), lo que permite obtener pulsos con una duración mínima de 10 femtosegundos. Los pulsos producidos son emitidos con una frecuencia de repetición de $89 MHz$ y una potencia promedio máxima de $\approx 400 mW$, esto equivale a una energía por pulso máxima de $E_p \approx 4.5 nJ$. Además, el láser emite en longitudes de onda que van de $690 nm$ hasta $1080 nm$. Para que el láser de Titanio:zafiro pueda funcionar, se utiliza un láser de bombeo, es decir un láser que estimule la emisión del cristal de titanio-zafiro. El láser de bombeo utilizado emite en una longitud de onda centrada en $532 nm$ (verde) de manera continua, con una potencia de $3 W$.

La duración de los pulsos está relacionada con el ancho del espectro en longitud de onda de emisión del láser. Por lo que las características temporales y espectrales de emisión del láser están relacionadas a través de la transformada de Fourier. Esto implica que el ancho de banda $\Delta\omega_p$ y la duración del pulso t_p , ambos medidos a la mitad del máximo FWHM (del inglés "Full Width at Half Maximum"), no varían independientemente uno respecto al otro. Debido a ello existe un valor mínimo que debe cumplirse en el producto de estos dos parámetros, la relación está dada por (Diels y Rudolph, 1990):

$$\Delta\omega_p t_p = 2\pi \Delta\nu_p t_p \geq 2\pi C_B, \quad (32)$$

donde C_B es una constante que depende de la forma o perfil del pulso y $\Delta\nu_p$ está relacionada con el ancho del espectro en longitud de onda mediante:

$$\Delta\nu = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}, \quad (33)$$

aquí c es la velocidad de la luz en el vacío, λ es la longitud de onda central de emisión del láser y $\Delta\lambda$ es el ancho de emisión en longitud de onda medido en FWHM. Una vez que se conocen las características de emisión en longitud de onda del láser es posible entonces relacionar las ecuaciones (32) y (33) para determinar la duración mínima del pulso que puede obtenerse. Esta relación esta dada por:

$$\Delta\lambda t_p \geq \frac{\lambda^2 C_B}{c}. \quad (34)$$

En la ecuación (34) la igualdad se cumple únicamente cuando el pulso emitido no tiene una modulación temporal de frecuencia, lo que se conoce en inglés como (“*chirp*”). A este pulso se le conoce como pulso *limitado por ancho de banda* o *limitado por Fourier*. Un pulso sin “*chirp*” exhibe por lo tanto la duración más corta posible para un perfil de pulso y un ancho espectral dados.

La forma del perfil del pulso puede conocerse mediante un modelo físico que permite describir la evolución del pulso dentro de la cavidad de un láser de modos amarrados (Haus *et al.*, 1991). De acuerdo a este modelo el perfil del pulso obtenido puede ser gaussiano o secante hiperbólica (*sech*) (Pashcotta, 2008). Estos dos perfiles comúnmente empleados, así como sus respectivas constantes C_B se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Perfiles comúnmente considerados en láseres pulsados y sus respectivas constantes para obtener la duración del pulso.

| Perfil | Dependencia temporal del campo ($\mathbf{E}(t)$) | t_p (FWHM) | C_B |
|-----------|---|------------------------------|-------|
| Gaussiano | $\mathbf{E}_0 e^{-t^2/\tau_g^2} = \mathbf{E}_0 e^{-1.385(t/t_p)^2}$ | $t_p = \sqrt{2\ln(2)}\tau_g$ | 0.441 |
| Sech | $\mathbf{E}_0 \text{sech}(t/\tau_s) = \mathbf{E}_0 \text{sech}(1.763t/t_p)$ | $t_p = 1.763\tau_s$ | 0.315 |

La longitud de onda de emisión del láser de Titanio:zafiro se analizó empleando un espectrómetro modelo USB Stellar Net. Este espectrómetro abarca un rango en longitudes de onda que van desde 200nm hasta 1000nm , el espectro medido se muestra en la figura

17. El espectro obtenido tiene una forma aproximadamente gaussiana con una longitud de onda central que se encuentra en $\lambda = 837nm$ y con un ancho espectral medido en FWHM igual a $\Delta\lambda = 17.8nm$.

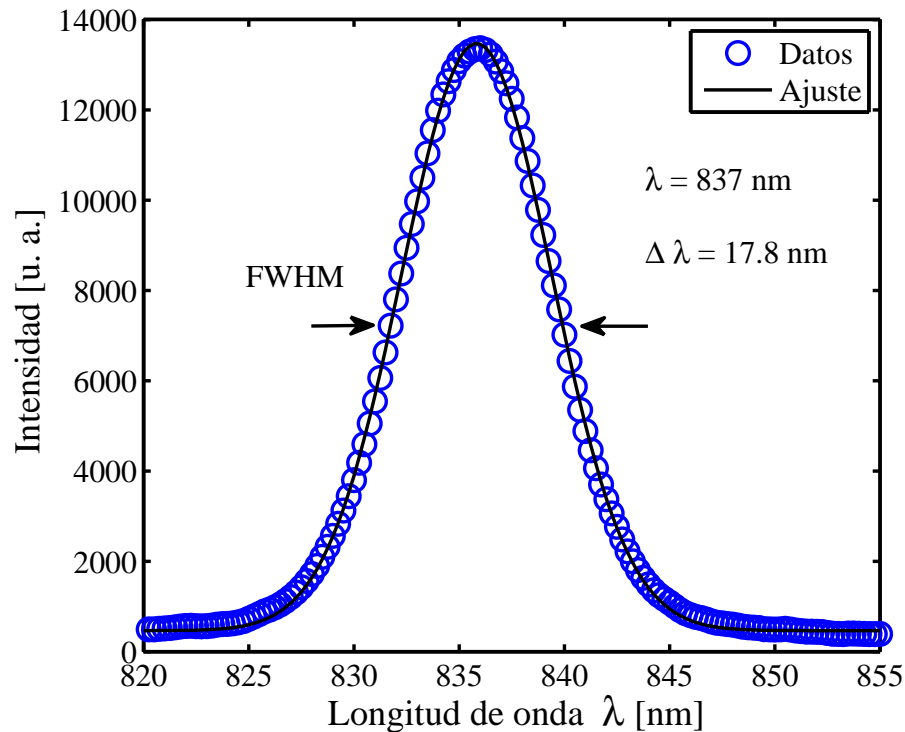


Figura 17: Espectro de emisión en longitud de onda del láser.

Con los datos medidos y usando la ecuación (34), se puede calcular la duración mínima del pulso t_p que se puede obtener al suponer un perfil de haz. Considerando los valores de las constantes C_B , para los perfiles mostrados en la tabla 3, se obtiene la duración del pulso mínima t_p para el caso de los dos perfiles. Estos tiempos corresponden a $t_{pG} \approx 58fs$ y $t_{pS} \approx 41fs$ para el perfil gaussiano y el secante hiperbólica respectivamente. Como se mencionó, estos valores son obtenidos al considerar condiciones ideales, es decir pulsos sin “chirp” y con perfil conocido, por lo que es necesario medir experimentalmente la duración del pulso. Un pulso que presenta modulación temporal de frecuencia o “chirp”, tendrá en general una duración mayor a la calculada en el límite teórico. De esta manera al calcular el producto $\Delta\lambda t_p$ podemos estimar el “chirp” del pulso.

3.1.1.1. Duración de los pulsos

Para el estudio de las propiedades no lineales de los materiales nanoestructurados, es importante conocer la duración de los pulsos que inducen la respuesta del material. Pues es necesario calcular la irradiancia pico (irradiancia máxima I_0) incidente sobre el material, la cual está directamente relacionada con la duración del pulso, como se mostrará más adelante.

Existen diferentes técnicas que permiten conocer las características de un pulso ultracorto, entre estas se encuentran; *Interferometría de Fase Espectral para Reconstrucción del Campo-Eléctrico Directo* (por su acrónimo en inglés SPIDER) (Iaconis, 1998) y *Compuerta Óptica Resuelta en Frecuencia* (ídem FROG) (Kane y Trebino, 1993). Ambas, permiten conocer la forma y fase espectral, así como el tiempo de duración de los pulsos ultracortos. Una desventaja es el arreglo experimental requerido para realizar estas técnicas, pues es relativamente complejo.

Sin embargo, existen otros métodos que permiten medir únicamente la duración del pulso, entre estos se encuentran la correlación cruzada y la autocorrelación óptica. En la correlación cruzada se emplea un pulso externo como referencia, éste generalmente es de duración menor a la del pulso que se desea medir, por lo que es necesario tener una fuente que genere pulsos aún más cortos, lo que conlleva una desventaja.

En la autocorrelación óptica se crean dos replicas del mismo pulso mediante un divisor de haz, los cuales se hacen incidir sobre un cristal no lineal, en un arreglo similar a un interferómetro de Michelson. El cristal emplea el fenómeno de generación de segundo armónico (GSA), que genera una señal óptica proporcional al traslape temporal de los pulsos. Esta señal es filtrada y detectada por un fotomultiplicador. Se modifica entonces, el camino óptico de uno de los pulsos y la señal del detector como función del retraso óptico se despliega en un osciloscopio. Debido a que la rapidez de variación de la señal solo depende de qué tan rápido se barre el retraso temporal, tanto el detector como el osciloscopio no necesitan ser particularmente rápidos (García-Arthur *et al.*, 2003). Una desventaja es la alineación a un ángulo crítico que se requiere en la incidencia del pulso sobre el cristal.

Sin embargo, puede utilizarse otro fenómeno no lineal para realizar el proceso de autocorrelación, éste es la absorción de dos fotones. Para esto se utilizan diodos luminiscentes (LEDs) e incluso diodos láser. En este caso no se requiere una alineación a ángulo crítico. Además, el LED o diodo láser realiza la función de medio no lineal y detector al mismo tiempo (García-Arthur *et al.*, 2003). Debido a esta ventaja se emplea un autocorrelador con un LED como detector. La figura 18 muestra el diagrama de un autocorrelador utilizando un LED como detector.

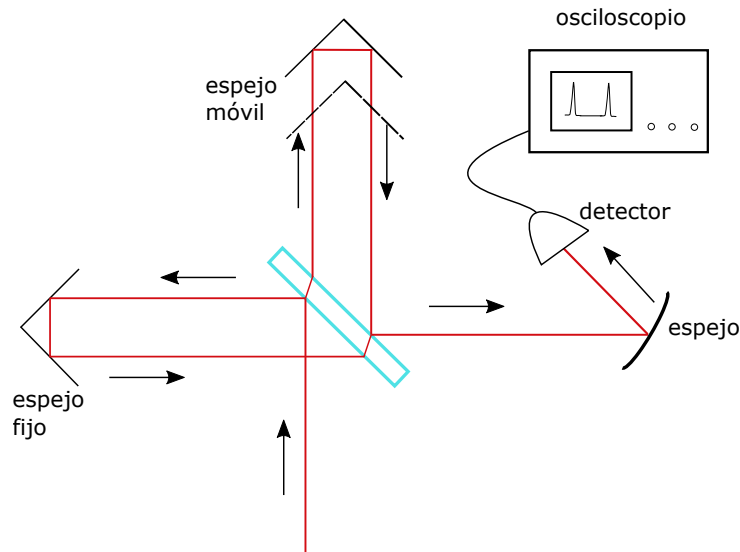


Figura 18: Diagrama de un autocorrelador con un LED como medio no lineal y al mismo tiempo detector.

Dependiendo del tiempo de integración del detector, se puede obtener una señal en intensidad o interferométrica. Cuando el tiempo de integración del detector es comparable al retraso temporal de uno de los pulsos, la señal detectada corresponde a una autocorrelación en intensidad, esta autocorrelación está definida mediante (Diels y Rudolph, 1990):

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt, \quad (35)$$

siendo $I(t)$ la irradiancia del pulso. La autocorrelación en intensidad nos permite conocer la duración del pulso aunque para ello se tiene que suponer que se conoce la forma del perfil del pulso.

Se mencionó previamente que las formas de los perfiles mayormente considerados

son el gaussiano y el secante hiperbólica (sech). La intensidad de estos perfiles se describen a través de:

$$I(t) = I_0 e^{-2t^2/\tau_g^2}, \quad (36)$$

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t^2/\tau_s^2), \quad (37)$$

la ecuación (36) representa la irradiancia de un perfil gaussiano, mientras que la ecuación (37) representa la irradiancia de un perfil secante hiperbólica, con τ_g y τ_s medidos en FWHM de acuerdo a la tabla 3.

Por otra parte, la autocorrelación interferométrica se obtiene al utilizar un tiempo de integración muy corto con respecto al movimiento del retraso temporal de uno de los pulsos, por lo que se puede resolver la fluctuación de la señal debida a la interferencia entre los dos pulsos. En este caso la señal detectada se describe mediante:

$$A_{int}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(E(t) + E(t + \tau))|^2 dt. \quad (38)$$

La autocorrelación interferométrica permite conocer si existe una modulación de fase en el pulso “*chirp*” durante la duración del mismo. Sin embargo, tanto en la autocorrelación en intensidad como interferométrica, es necesario suponer la forma del perfil del pulso, por lo que éstas no arrojan información de la forma real del perfil del pulso medido.

El autocorrelador empleado fue hecho en casa, es decir se construyó en el laboratorio de Pulsos Ultracortos del Departamento de Óptica de CICESE, y funciona mediante la absorción de dos fotones en un diodo luminiscente (García-Arthur *et al.*, 2003). La autocorrelación en intensidad obtenida para el láser Titanio:zafiro se muestra en la figura 19. El tiempo de autocorrelación medido en FWHM fue $\tau_{auto} = 144 fs$. La duración real del pulso t_p puede calcularse mediante un factor numérico que depende del perfil del pulso. La tabla 4 indica la relación entre el tiempo medido en la autocorrelación τ_{auto} y la duración

real del pulso t_p correspondiente a cada perfil.

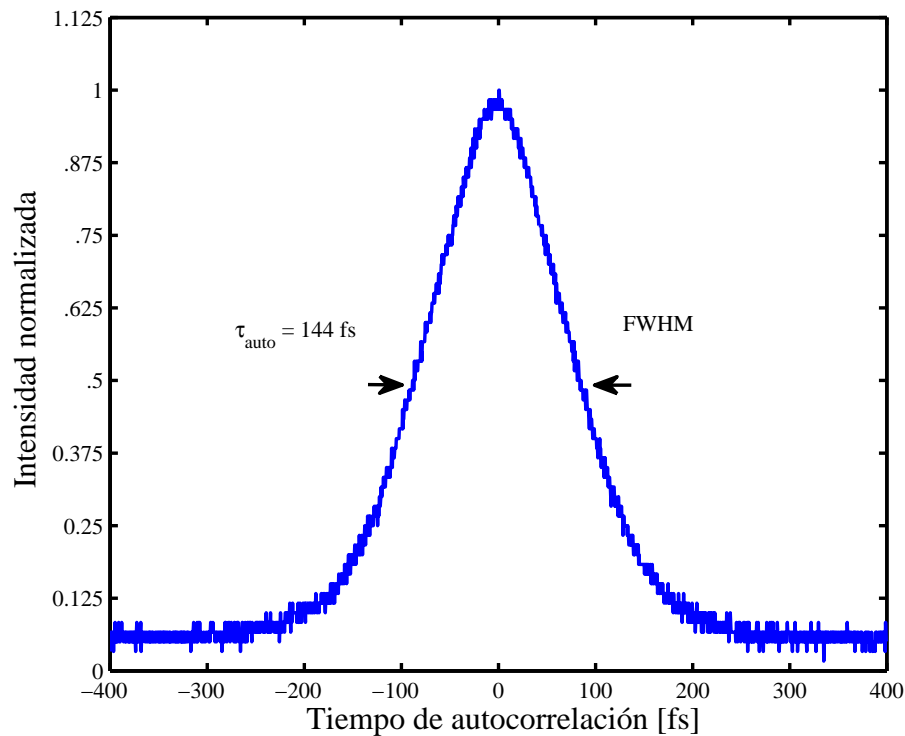


Figura 19: Autocorrelación en intensidad. Tiempo de autocorrelación τ_{auto} medido en FWHM

Para un perfil gaussiano se tiene un tiempo de pulso $t_p \approx 102 fs$ medido en FWHM. El tiempo correspondiente a un perfil secante hiperbólica es $t_p \approx 93 fs$ igualmente medido a FWHM. Los tiempos obtenidos son mayores a los tiempos mínimos calculados mediante la ecuación 34. Esto indica que el pulso tiene una modulación temporal de fase significativa. Para comprobar esto se obtiene la autocorrelación interferométrica.

Tabla 4: Relación entre tiempo de autocorrelación τ_{auto} y duración real del pulso t_p .

| Perfil | Autocorrelación 2 ^{do} orden | Duración real del pulso |
|-----------|--|----------------------------|
| Gaussiano | $\tau_{auto} = \sqrt{2}t_p$ | $t_p \approx 102 fs$ |
| Sech | $\tau_{auto} = 1.542t_p$ | $t_p \approx 93 fs$ |

La figura 20 muestra una captura de la pantalla del osciloscopio para la autocorrelación interferométrica. Un pulso sin chirp exhibe en la autocorrelación interferométrica una relación 8 : 1 entre la amplitud de las envolventes superior e inferior (Diels y Rudolph, 1990). Entre menor sea ésta relación mayor será el chirp contenido en el pulso. En la figura 20 se observa una relación 5 : 2 entre las envolventes superior e inferior de la

autocorrelación, esto aunado a que la duración medida es bastante mayor que la dada por el límite de Fourier, indican que el pulso utilizado presenta una modulación de fase significativa en su duración (chirp).

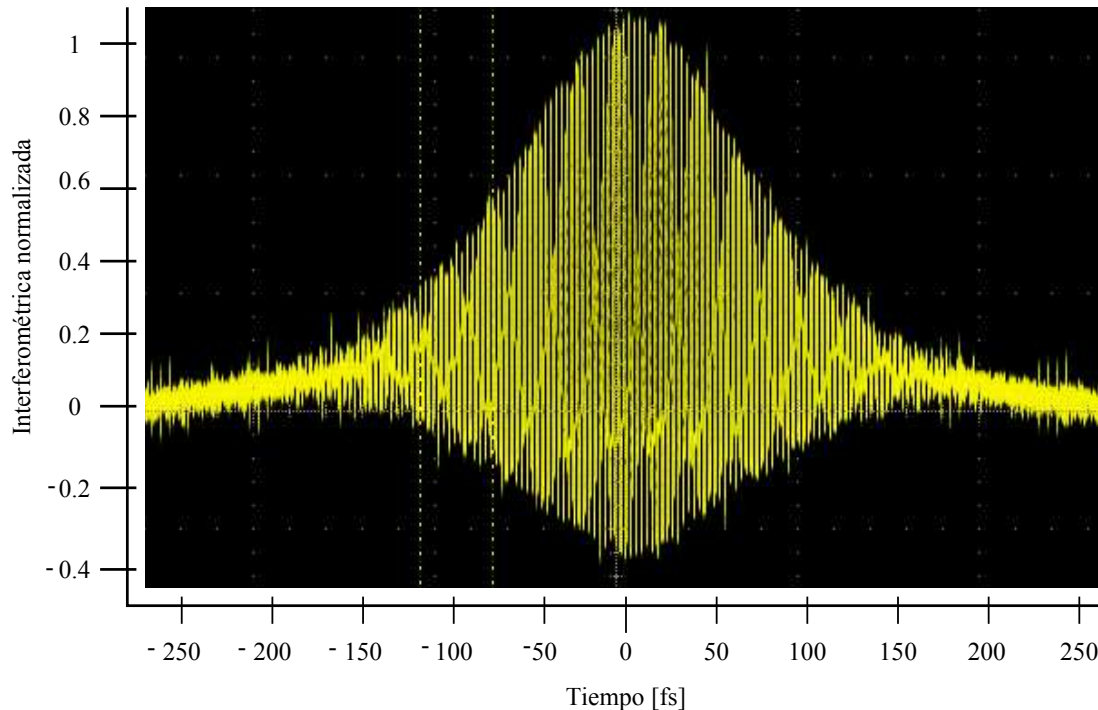


Figura 20: Captura de pantalla del osciloscopio en la autocorrelación interferométrica. Las líneas punteadas no representan nada.

3.1.1.2. Perfil del haz

El estudio de las propiedades no lineales de los materiales se llevó a cabo utilizando la técnica z-scan. El análisis de los resultados del z-scan está basado en que se cuenta con un haz que tiene un perfil espacial gaussiano y por tanto es importante medir qué tan cercano es el haz del láser Titanio:Zafiro en comparación con un haz gaussiano ideal.

Para conocer la forma del perfil espacial del haz se emplea la técnica de la *navaja*. Esta técnica permite determinar el ancho del haz, importante para calcular la irradiancia pico, y analizar qué tan cercano a un haz gaussiano ideal es el haz láser empleado. En la figura 21 se muestra un esquema de esta técnica. Se usa una navaja porque ésta tiene un borde afilado y bien definido lo que permite bloquear de manera transversal la trayectoria del haz manteniendo al mínimo los efectos de difracción.

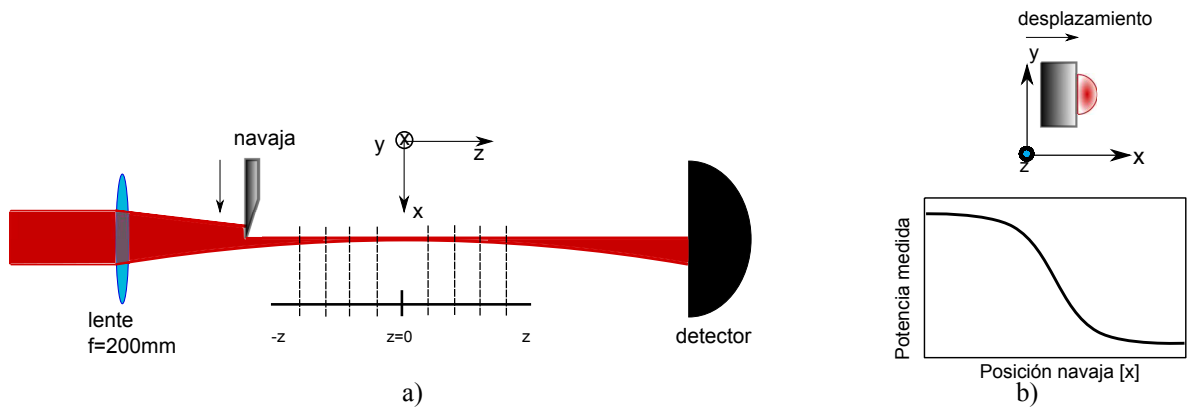


Figura 21: Técnica de la navaja. a) Diagrama del arreglo para medir el perfil del haz. b) Vista frontal y traza característica obtenida.

La técnica consiste en enfocar el haz láser sobre una navaja la cual se desplaza de forma transversal (perpendicular) a la dirección de propagación del haz. Al hacer esto se mide el cambio en la potencia del haz conforme la navaja es desplazada a través de este. La transmitancia del haz medida, como función de la posición de la navaja se puede describir mediante:

$$T(r') \propto \int_{r'}^{\infty} e^{-2r^2/w^2} dr, \quad (39)$$

donde r es la posición radial de la navaja conforme se desplaza dentro del haz y w es la medida del ancho del haz. Por lo que al derivar la ecuación (39) se obtiene el valor correspondiente a w . Esto permite obtener el tamaño del haz en diferentes posiciones a lo largo del eje de propagación del haz enfocado con lo cual se puede determinar que tan gaussiano es el haz láser empleado en los experimentos.

Para realizar las mediciones del perfil del haz se empleó una lente convergente con una distancia focal $f = 200mm$, la misma que se utilizó en el dispositivo del z-scan. El cambio en la potencia del haz como función de la posición de la navaja se midió utilizando un medidor de potencia Newport modelo 28532C, calibrado a la longitud de onda de emisión del láser.

En la figura 22 se pueden observar el resultado al realizar la prueba de la navaja. En la figura 22a) se muestra la transmitancia como función del desplazamiento de la

navaja dentro del haz láser (ecuación (39)). La figura 22b) muestra la derivada a los datos obtenidos y el ajuste realizado para determinar el ancho del haz. Se ajustan los parámetros correspondientes a un perfil gaussiano y de esta forma se conoce el ancho del haz en FWHM.

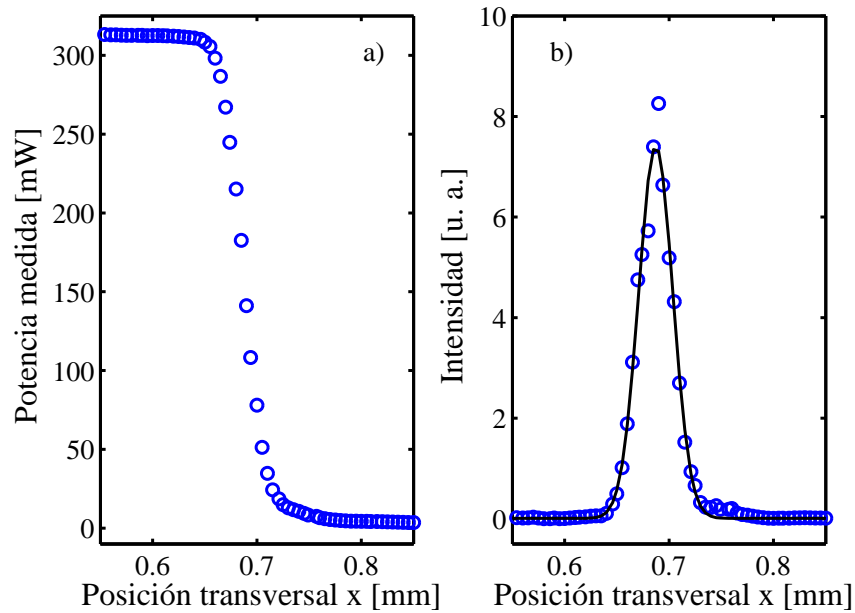


Figura 22: Perfil transversal. a) Potencia medida. b) Derivada y ajuste a los datos obtenidos.

Los diferentes valores encontrados para el tamaño del haz se grafican como función de la posición z a lo largo del eje de propagación. De esta manera es posible realizar el ajuste teórico para determinar que tan gaussiano es el haz, esto se logra mediante (Silfvast, 1999):

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

donde $w(z)$ es el radio del haz en la posición z sobre el eje de propagación, w_0 es el radio en la cintura del haz, λ la longitud de onda, z es la posición donde se realiza la medición del radio del haz y z_0 es la posición en donde se localiza la cintura del haz. Para un haz real M^2 indica que tan cercano o alejado se encuentra éste en comparación a un haz gaussiano ideal. Un valor de $M^2 = 1$ corresponde a un haz gaussiano ideal, mientras que un valor de $M^2 > 1$ es una medida de cuánto se desvía el haz de ser gaussiano.

La figura 23 muestra los datos obtenidos para el radio del haz en distintas posiciones a lo largo del eje z y el ajuste teórico empleando la ecuación (40). Se obtiene un valor de $M^2 = 1.85$ y una cintura del haz $w_0 = 32 \pm 1 \mu\text{m}$. Este valor de M^2 permite considerar al haz aproximadamente gaussiano, toda vez que se considera así cuando $M^2 < 2$. Con el parámetro w_0 es posible calcular la distancia de Rayleigh $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$, así como el área mínima del haz enfocado.

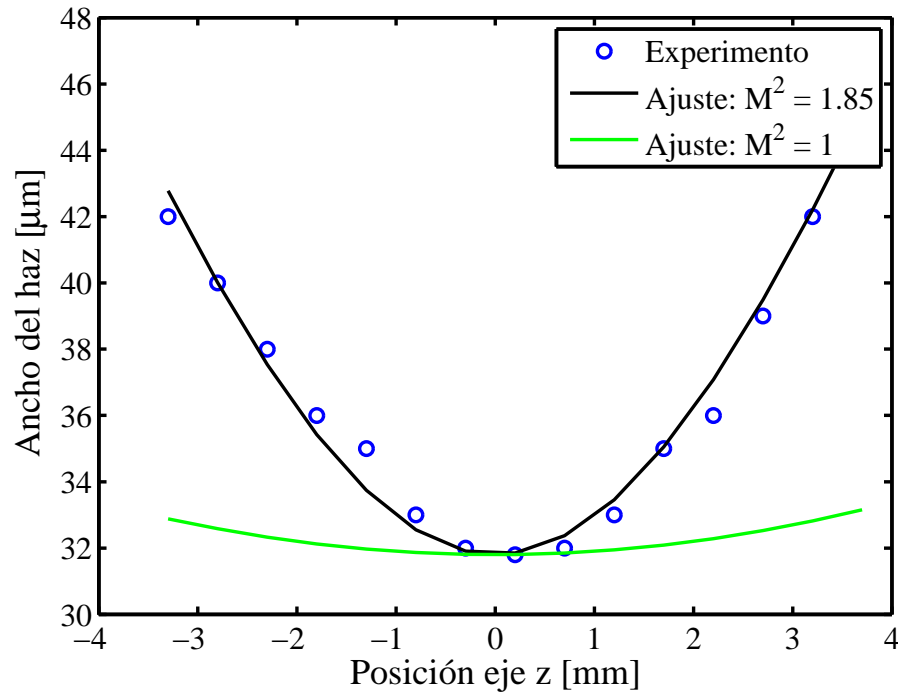


Figura 23: Variación del ancho del haz como función de la posición z alrededor del plano focal y la línea de ajuste teórico a los datos obtenidos.

Con el valor encontrado de w_0 se obtiene una $z_R = 4\text{mm}$ y un área mínima de $A = 3210 \mu\text{m}^2$, estos valores son empleados para calcular la irradiancia pico incidente en los materiales bajo estudio.

La irradiancia máxima incidente en el material, se obtiene cuando el haz es completamente enfocado por la lente, es decir en el plano focal, esta irradiancia se conoce como irradiancia pico I_0 . La irradiancia pico se obtiene mediante:

$$I_0 = \frac{E_p}{A\tau_p}, \quad (41)$$

donde E_p es la energía por pulso, A es el área del haz en el foco de la lente y τ_p es el tiempo de duración del pulso. El área mínima en la cual enfoca la lente se calcula empleando la cintura del haz w_0 , la cual se obtuvo previamente en la sección 3.1.1.2. La duración del pulso τ_p es el encontrado en la sección 3.1.1.1. Para obtener la energía por pulso se utiliza la siguiente relación:

$$E_p = \frac{P_{prom}}{\nu_r}, \quad (42)$$

siendo P_{prom} la potencia promedio de incidencia sobre el material y ν_r es la frecuencia de repetición del tren de pulsos emitidos por el láser. Esto indica que al cambiar la potencia promedio P_{prom} incidente sobre el material es posible cambiar la irradiancia pico I_0 en los materiales. Con estos parámetros es posible entonces calcular el índice de refracción no lineal n_2 el cual está relacionado con la parte real de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ y el coeficiente de absorción no lineal β asociado con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ (ecuaciones (5) y (7)) de los materiales bajo estudio.

3.2. Técnica Z-Scan

Se ha mencionado que la técnica empleada en este trabajo de tesis, para medir la respuesta óptica no lineal de los materiales bajo estudio se conoce como *z-scan*. Esta técnica se basa en el principio de distorsión espacial del haz láser, por efecto de la respuesta no lineal de la muestra; utiliza un único haz láser que permite medir tanto el índice de refracción como la absorción no lineales de los materiales. Para ello se mide la transmitancia del material a través de una apertura finita, en el campo lejano, conforme el material se desplaza a lo largo de la trayectoria del haz láser, es decir en la dirección z . La figura 24 muestra el diagrama de la parte experimental de la técnica, en esta configuración, es decir con la abertura, se traducen cambios en fase por efectos no lineales, los cuales son difíciles de medir, a cambios en amplitud que son más fáciles de medir, permitiendo así conocer la refracción no lineal del material. Normalmente se tiene también el efecto de absorción no lineal, por lo que hay que hacer una medición sin abertura, ésta es insensible a cambios en la refracción pero sensible a cambios en la absorción. Este hecho implica que se tienen dos configuraciones para ésta técnica.

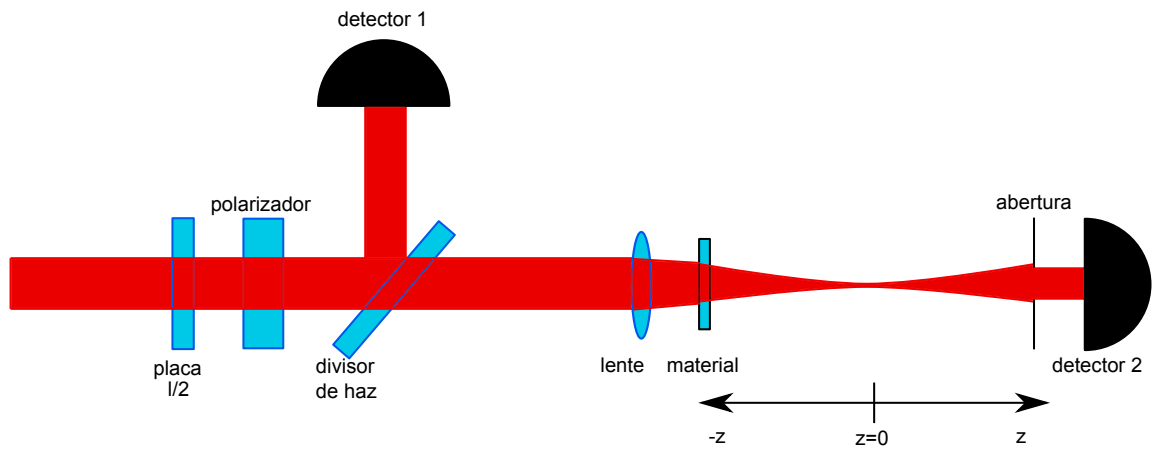


Figura 24: Diagrama de la técnica *z-scan*.

La trayectoria que sigue el haz obtenido del láser Titanio:zafiro de acuerdo a la figura 24 es la siguiente: el haz láser incide en una placa $\lambda/2$ y un cubo polarizador, estos dos componentes permiten realizar cambios en la potencia incidente sobre el material manteniendo la misma polarización. A continuación el divisor de haz separa el haz en dos haces, haz reflejado y haz transmitido. El haz reflejado incide sobre el detector 1 (d_1), el cual se emplea para medir la potencia de incidencia sobre el material, mientras que el haz transmitido se enfoca con una lente. Entre la lente y la abertura (S) se coloca el material a estudiar. Finalmente se coloca la abertura y el detector 2 (d_2), este último mide la potencia transmitida por el material. La transmitancia del material se obtiene como la razón entre las señales medidas por los detectores d_2/d_1 , esto permite eliminar las posibles fluctuaciones de la potencia del láser.

El medidor de potencia empleado (Newport modelo 2832C) está calibrado a la longitud de onda de emisión del láser. El desplazamiento del material se realizó empleando una platina de traslación micrométrica, con un paso mínimo de $1\mu m$, ésta es controlada a través de un dispositivo Newport Esp300. Tanto el control como la captura de los datos de posición y potencia se realizaron utilizando un código elaborado en MatLab conectado a través de una interfase GPIB. Se toman 100 datos en la medición de la potencia para cada posición y se promedia. Las mediciones de potencia y las posiciones se tomaron cada $0.5mm$ en una distancia total de $120mm$.

3.2.1. Z-Scan Abierto

Se conoce como *z-scan abierto* cuando la abertura que se utiliza para medir la transmitancia de la muestra se remueve ($S = 1$). En este caso, los cambios en la transmitancia medidos por el detector sólo serán debidos a cambios en la absorción del material, dado que la irradiancia del haz sobre la muestra es función de la posición z . La absorción no lineal de los materiales, se relaciona con la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden del material, $Im\{\chi^{(3)}\}$. Los procesos de absorción no lineales que pueden estar presentes son: saturación de absorción, en la que la transmitancia aumenta con la irradiancia y por lo tanto la absorción disminuye; y la absorción inducida o absorción saturable inversa (en inglés reversal saturable absorption, RSA) en la que la transmitancia disminuye con la irradiancia y la absorción aumenta. El mecanismo físico que produce una saturación de absorción es la población de estados excitados, mientras que la absorción inducida se puede deber a absorción de dos fotones, absorción de estados excitados, portadores de cargas libres, entre otros.

Para calcular la traza del z-scan abierto, solamente se necesita conocer la propagación del haz a través de la muestra, sin considerar que pasa una vez que ha atravesado la misma. La transmitancia para este caso se puede describir mediante (Poornesh *et al.*, 2009):

$$T(z) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{ef}}{2\sqrt{2}(1 + z^2/z_R^2)}, \quad (43)$$

donde β es el coeficiente de absorción no lineal el cual es proporcional a $Im\{\chi^{(3)}\}$, I_0 es la irradiancia pico incidente, L_{ef} es la longitud efectiva de interacción en el material y z_R es la distancia de Rayleigh. La longitud efectiva L_{ef} depende del espesor físico de la muestra y del coeficiente de absorción α de la siguiente manera:

$$L_{ef} \equiv \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha}. \quad (44)$$

En la figura 25 se muestran las trazas típicas que pueden obtenerse cuando se mi-

de la transmitancia del material haciendo uso del z-scan abierto, cuando está presente únicamente un mecanismo físico asociado a la respuesta no lineal.

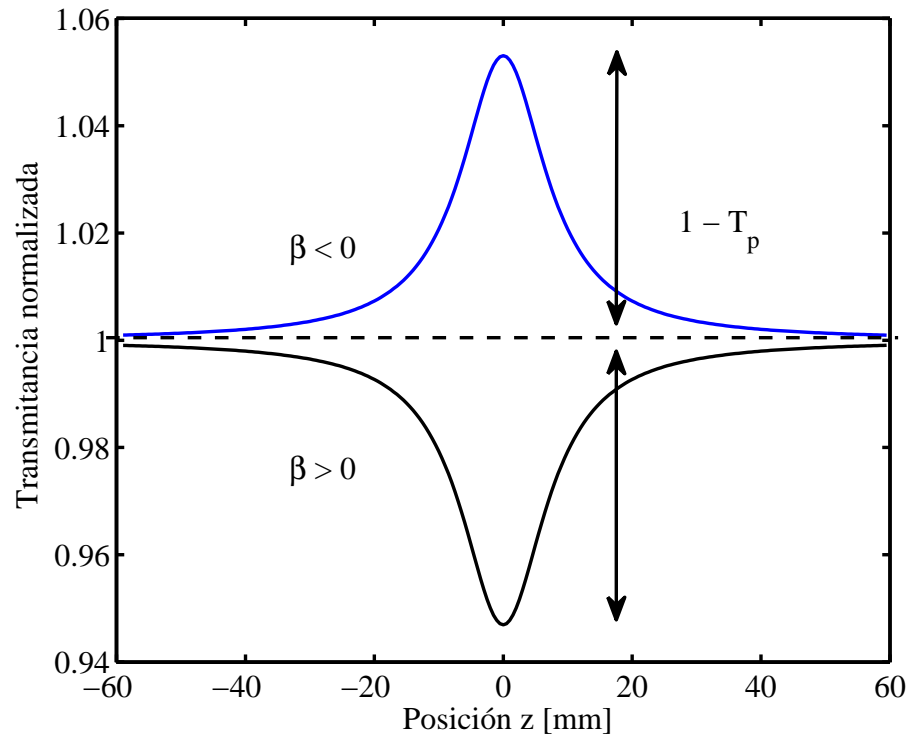


Figura 25: Trazas típicas para el z-scan abierto. a) Absorción saturable inversa $\beta > 0$, b) absorción saturable $\beta < 0$.

3.2.2. Z-Scan Cerrado

En esta modalidad, se coloca una abertura finita ($S < 1$) en el campo lejano para medir la transmitancia del material a través de esta. Al emplear la abertura se obtiene información del índice de refracción no lineal del material.

En este caso, se puede considerar que el material se comporta como una lente delgada de longitud focal variable. Cuando se inicia el escaneo desde una posición alejada del foco el cambio en la transmitancia debido al material es despreciable por lo que puede considerarse constante, conforme la muestra se acerca al plano focal, ésta podría enfocar o desenfocar más el haz incidente. Esto implica que en la abertura se tendrá un tamaño de haz menor o mayor, lo que se traduce en un cambio en la potencia medida por el detector. Conforme el material se aleja del plano focal el cambio provocado en el haz incidente es mínimo por lo que la transmitancia regresa a su valor inicial.

El índice de refracción no lineal del material puede ser positivo o negativo, lo que resultará en un cambio en la posición donde se localizan el mínimo (valle) y el máximo (pico), con respecto al plano focal en la transmitancia del material. Con esto, es posible obtener inmediatamente el signo del índice de refracción no lineal n_2 , negativo para una configuración pico–valle y positivo para una configuración valle–pico.

Para calcular la traza del z-scan abierto, se necesita calcular la transmisión del haz a través de la muestra no lineal y luego la propagación en el espacio libre del haz resultante, desde la cara posterior de la muestra, hasta el plano de la abertura. Este cálculo es complicado y hay diferentes formas de hacerlo. Sin embargo, una expresión aproximada está dada por:

$$T(z) \approx 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (45)$$

donde $x = z/z_R$, z_R es la distancia de Rayleigh y $\Delta\Phi_0$ es el cambio de fase no lineal siendo igual a $\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L_{ef}$ (Sheik-Bahae *et al.*, 1990).

El cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ se obtiene a partir de la diferencia medida en la transmitancia máxima y mínima del material $\Delta T_{p \leftrightarrow v}$, esta relación esta dada mediante:

$$\Delta T_{p \leftrightarrow v} = 0.406 \Delta\Phi_0. \quad (46)$$

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

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0 \lambda}{2\pi L_{ef} I_0}. \quad (47)$$

El índice de refracción no lineal n_2 está relacionado con la parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden del material $\chi^{(3)}$. En la figura 26 se muestra una traza típica obtenida para cada índice de refracción no lineal.

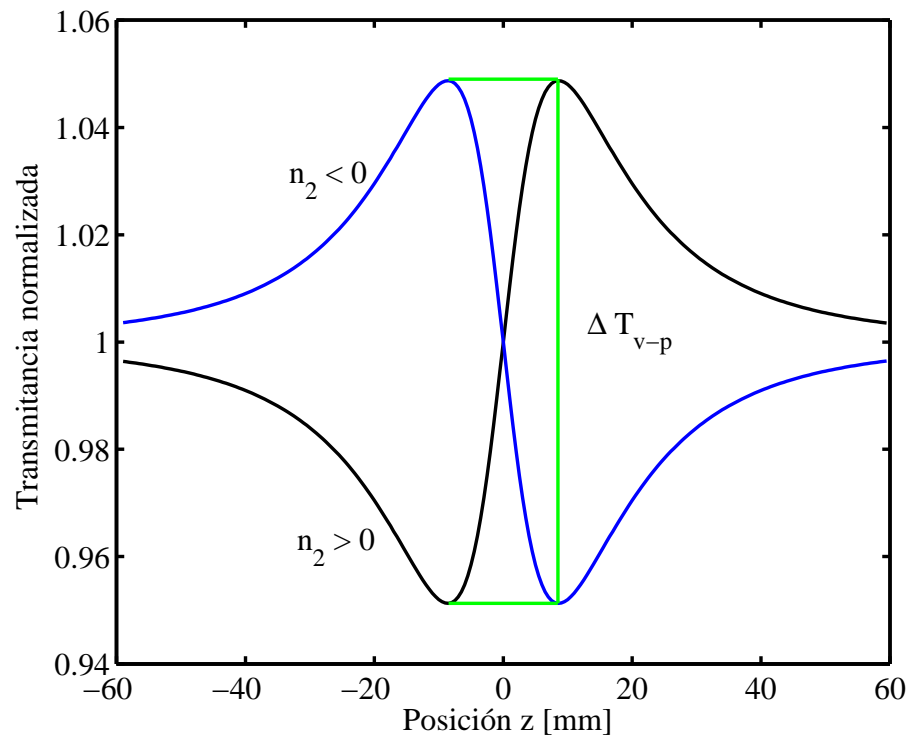


Figura 26: Traza típica para el z-scan cerrado. a) Refracción no lineal negativa $n_2 < 0$, b) refracción no lineal positiva $n_2 > 0$.

Es importante mencionar que cuando un material tiene absorción no lineal, tanto el valle como el pico obtenido en la traza del z-scan cerrado sufren una modificación en su amplitud, haciéndose o más pequeño o más pronunciado. Entonces, para obtener realmente el índice de refracción no lineal es necesario eliminar la contribución de la absorción no lineal, ésto se logra al tomar la razón entre la traza obtenida en z-scan cerrado y la traza del z-scan abierto (Sheik-Bahae *et al.*, 1990).

3.3. Z-Scan del material de referencia utilizado: CS_2

Para probar el buen funcionamiento del sistema experimental se empleó un material que ha sido ampliamente estudiado y que se utiliza como referencia en la literatura, este material es el disulfuro de carbono CS_2 . El CS_2 es un líquido a temperatura ambiente, por lo que su $\chi^{(3)}$ no depende de su estructura, además se sabe que transmite en todo el espectro visible. El CS_2 tiene un momento dipolar igual a cero por lo que, sus propiedades ópticas no lineales están determinadas por los efectos debidos al dipolo inducido por la radiación incidente, es decir es un medio Kerr activo.

Se realizaron mediciones del índice de refracción no lineal n_2 del CS_2 antes de realizar las mediciones de los materiales nanoestructurados, en la figura 27 se muestran las trazas obtenidas al realizar la técnica z-scan.

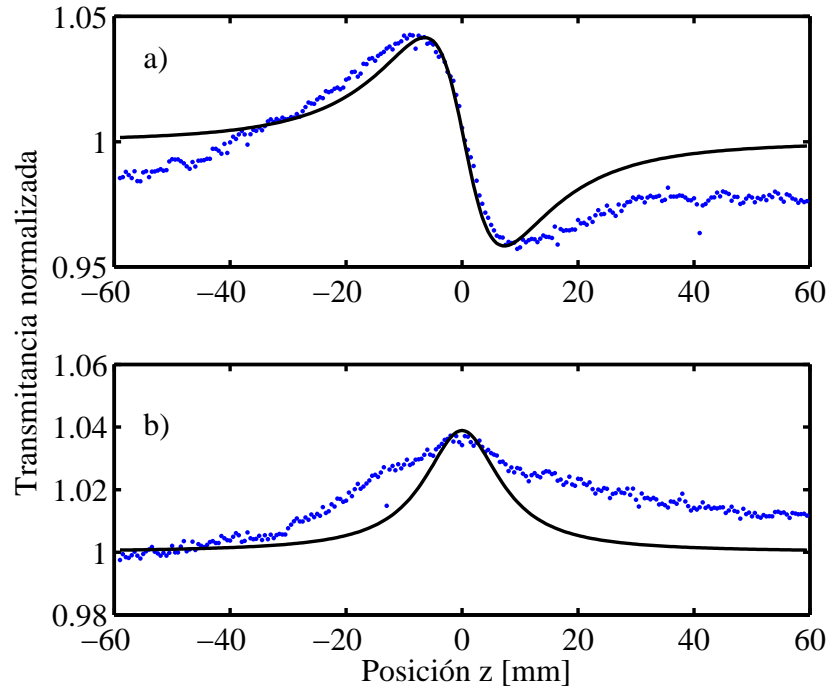


Figura 27: Trazas obtenidas al realizar *z-scan* en CS_2 . a) Cerrado. b) Abierto. Los puntos corresponden a los valores experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado.

La irradiancia pico incidente fue de $I_0 = 274 MW/cm^2$. La distancia efectiva de interacción $L_{ef} = 1 mm$ corresponde al grosor de la cubeta de cuarzo que contiene al líquido. La longitud de onda utilizada fue $\lambda = 837 nm$.

En la figura 27a) se muestra la respuesta correspondiente al índice de refracción no lineal n_2 del CS_2 , esta indica un $n_2 < 0$, pues se presenta un pico (máximo) antes del plano focal y un valle (mínimo) posterior al plano focal. El índice de refracción no lineal n_2 calculado para los parámetros antes mencionados fue $n_2 = -(10.0 \pm 0.8) \times 10^{-14} cm^2/W$. La figura 27b) corresponde a la respuesta de absorción no lineal del CS_2 . Se observa una absorción saturable, lo que implica que el coeficiente de absorción no lineal β es negativo $\beta < 0$. Del ajuste realizado a los datos se obtiene un valor para el coeficiente de absorción no lineal de $\beta = (3.80 \pm 0.1) \times 10^{-9} cm/W$.

Cuando se consideran pulsos ultracortos en el rango de femtosegundos, se ha calculado una $\chi^{(3)} = 1.4 \times 10^{-20} m^2/V^2$ (Tamayo Rivera, 2009), con los valores obtenidos en éste trabajo se calcula una magnitud de $|\chi^3| \approx 9.06 \times 10^{-17} m^2/V^2$, es decir 3 ordenes de magnitud mayor al reportado en (Tamayo Rivera, 2009).

Capítulo 4. Estudio de la respuesta no lineal de nanopartículas de oro embebidas en zafiro

Uno de los objetivos de construir materiales nanoestructurados es el poder diseñar nanodispositivos de alto rendimiento. Sin embargo, antes de poder desarrollar aplicaciones tecnológicas empleando materiales nanoestructurados, es necesario tener un entendimiento claro de la respuesta óptica de los mismos y los mecanismos físicos que están involucrados.

La respuesta óptica tanto lineal como no lineal de las nanopartículas (NPs) está íntimamente relacionada con la resonancia del plasmón de superficie localizado (del inglés LSRP). Como se ha mencionado, esta resonancia depende de la geometría y el tamaño de las nanopartículas, así como del medio que las rodea. El control de estos parámetros permite modificar las propiedades ópticas y electrónicas del material.

Existen diferentes métodos para sintetizar un material nanoestructurado, algunos de estos métodos son: combustión química, sol-gel, ablación láser, implantación de iones, entre otras (Zanella, 2012). En el caso de los materiales que se analizan en este capítulo, nanoesferas de oro embebidas en zafiro $Au : Za$; así como nanoesferas de plata embebidas en sílice $Ag : SiO_2$, fueron fabricadas mediante el método de implantación de iones.

4.1. Síntesis de materiales nanoestructurados

La implantación de iones es una técnica versátil y poderosa que permite formar diferentes tipos de estructuras cristalinas, consiste en implantar iones de un material en un sólido, lo que cambia las propiedades físicas de este último.

Para lograr esto se requiere de una fuente de iones, esta produce los iones del elemento deseado; un acelerador, donde los iones son electrostáticamente acelerados, hasta alcanzar una alta energía; y una cámara, donde los iones impactan contra el objetivo. La energía de los iones, la especie del ion, es decir el tipo de elemento que se utiliza para hacer la implantación, así como el material receptor, objetivo o sustrato, determinan la profundidad de penetración de los iones.

La profundidad a la que las nanopartículas son generadas y el rango de distribución dentro del sustrato medido a la mitad del máximo FWHM, se pueden estimar mediante simulaciones numéricas por computadora. Después de implantar los iones; los materiales son tratados térmicamente en atmósferas reductoras con el propósito de formar las nanopartículas. La duración del tratamiento térmico determina el tamaño de las nanopartículas que se forman (Oliver *et al.*, 2002).

La implantación de iones de oro y plata, embebidos en zafiro y sílice respectivamente, se realizó usando el acelerador Pelletron de 3MeV, tipo Tandem, modelo NEC9SDH-2 del IFUNAM, la fluencia utilizada, el tiempo de tratamiento térmico y el tamaño promedio de las partículas que son obtenidas se muestran en la tabla 5. La energía de implantación empleada para todas las muestras fue de 1.5MeV.

Tabla 5: Características para la síntesis de las nanopartículas embebidas en zafiro y sílice.

| Ion/sustrato | Muestra | Fluencia | Temperatura | Tiempo | Tamaño prom. |
|-----------------------------|------------|--|----------------------|--------------|------------------------|
| <i>Ag : SiO₂</i> | <i>Q07</i> | $3 \times 10^{16} \text{iones/cm}^2$ | 800°C | <i>90min</i> | ... |
| <i>Au : Za</i> | <i>R02</i> | $5.1 \times 10^{16} \text{iones/cm}^2$ | 1100°C | <i>60min</i> | $11.9 \pm 2 \text{nm}$ |
| <i>Au : Za</i> | <i>R04</i> | $5.0 \times 10^{16} \text{iones/cm}^2$ | 1000°C | <i>30min</i> | $9.7 \pm 1 \text{nm}$ |

La profundidad de frenado así como el espesor de la distribución de los iones metálicos dentro del sustrato se calcularon mediante el software SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)((Ziegler, 2008)). Este software, utiliza como datos la energía de implantación, el tipo de ion y el sustrato, en un cálculo tipo Montecarlo, dando como resultado el perfil calculado de concentración de iones. Los resultados obtenidos para el material compuesto por nanopartículas de oro embebidas en zafiro y nanopartículas de plata embebidas en sílice se muestran en la figura 28.

El perfil calculado para el caso de los iones de oro en zafiro, muestra una distribución aproximadamente gaussiana con un máximo a una profundidad de $\approx 0.43 \mu\text{m}$ y un ancho de $\approx 0.2 \mu\text{m}$ medido en FWHM. Al considerar el caso de los iones de plata en sílice, al igual que en los iones de oro, se aprecia una distribución gaussiana con un ancho aproximado de $\approx 0.4 \mu\text{m}$ en FWHM con el máximo localizado a una profundidad de $\approx 0.7 \mu\text{m}$. Esto puede verse en la misma figura 28. Tanto en el caso del zafiro como de la sílice, ambos sustratos tienen un espesor de 1mm . Esto implica que la capa de nanopartículas formada dentro de éste se encuentra muy cerca de la superficie.

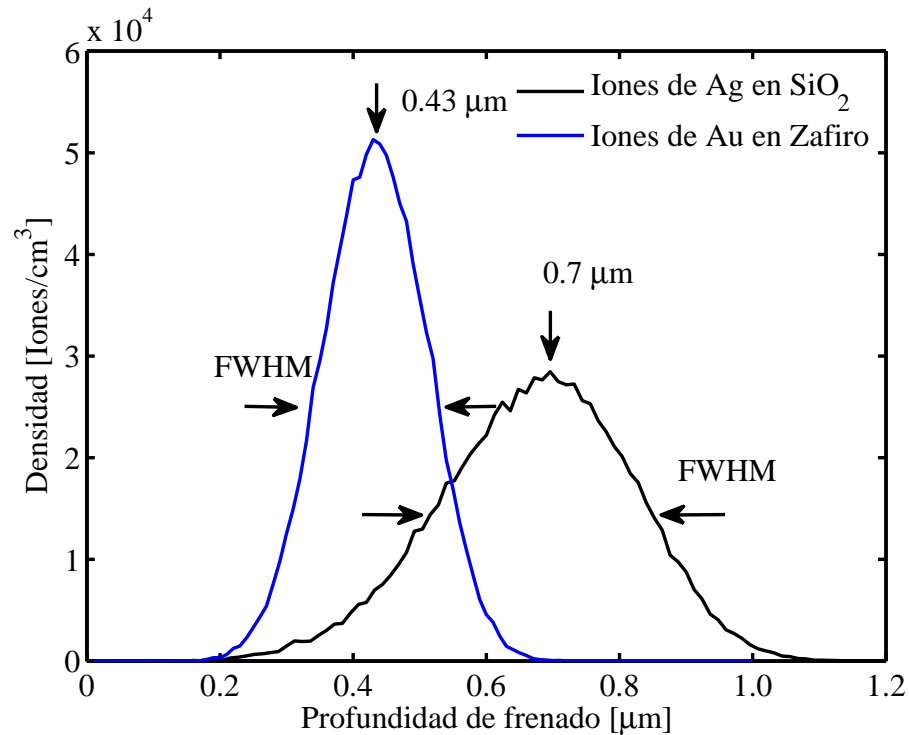


Figura 28: Simulación de la distribución de los iones metálicos dentro de diferentes sustratos. Datos obtenidos mediante SRIM.

4.2. Absorción lineal de las nanopartículas

Como requisito previo al estudio de la respuesta óptica no lineal de tercer orden de los materiales, es necesario conocer su respuesta óptica lineal. Para conocer la absorción óptica de las muestras, se empleó un espectrofotómetro Agilent Cary 600. El espectro obtenido por este dispositivo para cada uno de los materiales de la tabla 5 se muestra en la figura 29. Para todas las muestras se puede apreciar la resonancia del plasmón de superficie localizado, en el caso de las nanopartículas de oro embebidas en zafiro la resonancia se localiza en $\lambda_{Au:Za} = 559\text{nm}$; para el caso de nanopartículas de plata embebidas en sílice, ésta se localiza en $\lambda_{Ag:SiO_2} = 387\text{nm}$.

El espectro de absorción de las muestras *R02* y *R04* es muy similar, además es angosto. Esto indica que las nanopartículas están distribuidas de manera uniforme dentro del zafiro y que las partículas tienen una distribución de tamaños angosta. Por otro lado para la muestra *Q07*, se observa un espectro de absorción ancho. Esto podría indicar una mayor aleatoriedad en la distribución y en el tamaño de las nanopartículas formadas. Como

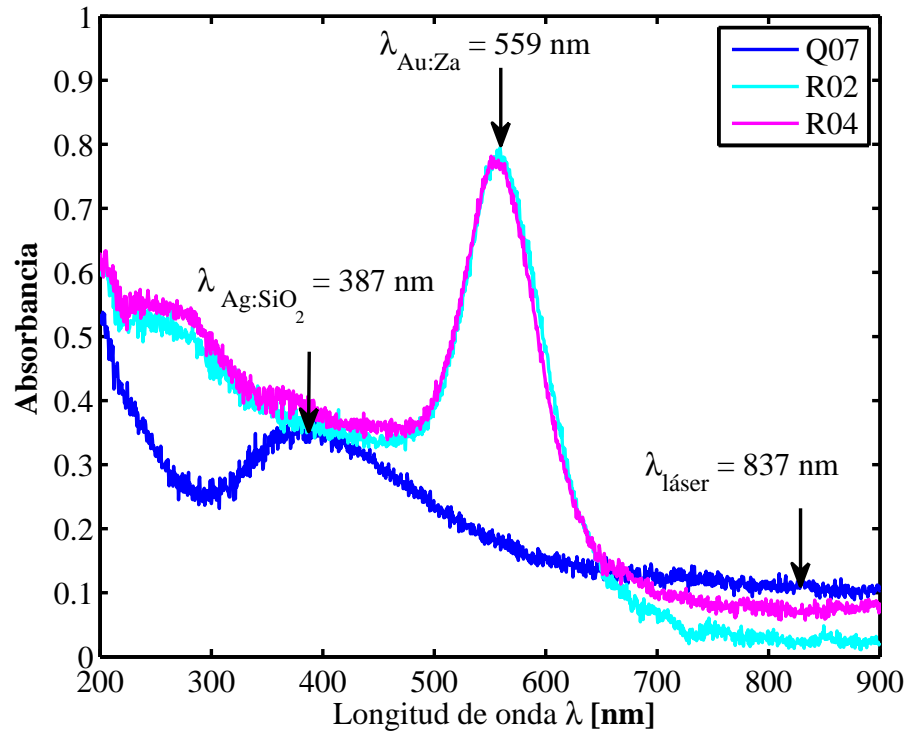


Figura 29: Absorción lineal de los materiales bajo estudio. Nanopartículas de oro embebidas en zafiro, R02 y R04, y plata en sílice Q07.

se ha mencionado la posición y el ancho del espectro de la resonancia dependen del tamaño, forma y distribución de las nanopartículas así como del material anfitrión (Noguez, 2007).

La longitud de onda del láser $\lambda_{\text{láser}} = 837\text{nm}$ que se empleó para medir la respuesta óptica no lineal de los materiales se encuentra en el régimen no resonante, como se aprecia en la figura 29. Esta respuesta no lineal de los materiales se obtuvo mediante la técnica z-scan, esta técnica fue descrita en la sección 3.2, para ello se realizaron mediciones a diferentes irradiancias incidentes sobre el material. A continuación se analizan los resultados correspondientes a las nanopartículas esféricas de oro y plata embebidas en zafiro y sílice respectivamente.

4.3. Irradiancias consideradas para el estudio de la respuesta no lineal

Para analizar la respuesta no lineal de los materiales bajo estudio, a saber las muestras R04, R02 y Q07, se utilizaron diferentes irradiancias incidentes sobre los materiales. Las energías por pulso utilizadas E_p así como las irradiancias pico I_0 con las que se

realizaron las mediciones de z-scan abierto y cerrado de los materiales se muestran en la tabla 6. Las irradiancias pico I_0 se calcularon considerando una duración del pulso $t_p = 93fs$ y una cintura del haz $w_0 = 32\mu m$; estos valores se calcularon previamente en las secciones 3.1.1.1 y 3.1.1.2 de éste trabajo de tesis.

Tabla 6: Energías por pulso E_p e Irradiancias pico I_0 incidentes sobre las muestras con nanopartículas de oro; R02, R04 y plata Q07.

| Energía por pulso E_p | Irradiancia pico I_0 |
|-------------------------|------------------------|
| 0.69nJ | 231MW/cm ² |
| 1.34nJ | 448MW/cm ² |
| 2.05nJ | 686MW/cm ² |
| 2.71nJ | 907MW/cm ² |
| 3.41nJ | 1.14GW/cm ² |
| 4.03nJ | 1.34GW/cm ² |

El estudio de la absorción no lineal del material se llevó a cabo mediante la técnica del z-scan abierto, para ello se consideró una abertura con transmitancia $S = 1$, es decir la potencia medida por el detector es el 100 % de la potencia total transmitida por el material.

La refracción no lineal se estudió mediante el z-scan cerrado. En éste se consideró una abertura con transmitancia $S = 0.5$, esto implica que la potencia medida por el detector es el 50 % de la potencia total transmitida por el material. Para obtener la respuesta no lineal en ambos casos tanto en el z-scan cerrado como el abierto, se utilizaron las mismas irradiancias incidentes ya mencionadas en la tabla 6.

4.4. Resultados experimentales de oro embebido en zafiro

4.4.1. Absorción no lineal

En la figura 30 se muestran los resultados obtenidos al realizar el z-scan abierto en el material R04, para los diferentes valores de la irradiancia incidente. A irradiancias bajas, figuras 30a), b) y c), se observa claramente el efecto de absorción inducida o absorción saturable inversa (RSA) es decir, una transmitancia que decrece con la intensidad. Esto es consistente con la existencia de un coeficiente no lineal $\beta > 0$, como el producido por un proceso de absorción de dos fotones.

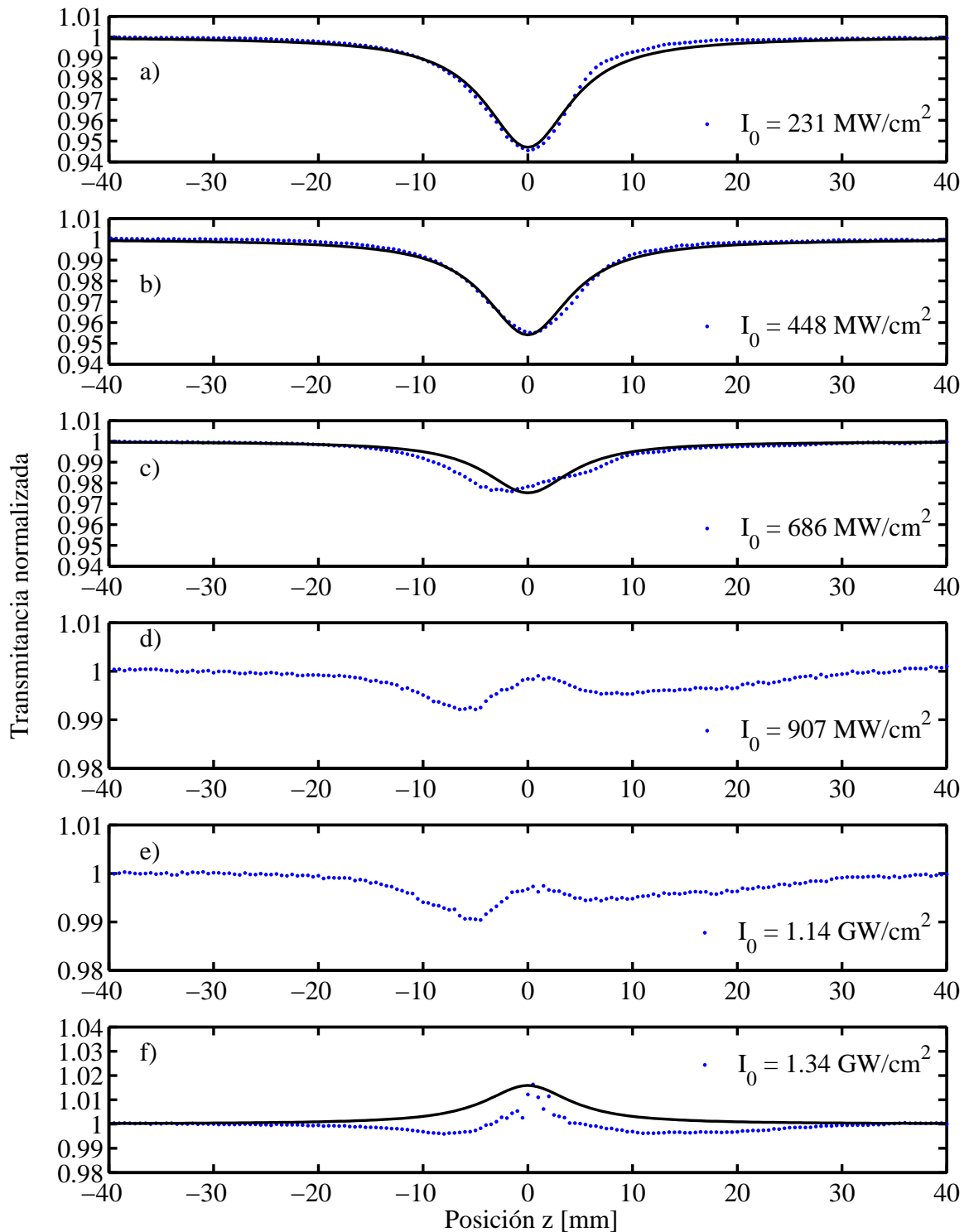


Figura 30: Resultados z-scan abierto. Irradiancias pico I_0 utilizadas para obtener la respuesta de absorción no lineal: a) $I_0 = 231 \text{ MW/cm}^2$, b) $I_0 = 448 \text{ MW/cm}^2$, c) $I_0 = 686 \text{ MW/cm}^2$, d) $I_0 = 907 \text{ MW/cm}^2$, e) $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$ y f) $I_0 = 1.34 \text{ GW/cm}^2$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. Todas pertenecen a la muestra con nanopartículas de oro, R04.

Sin embargo, en los resultados d), e) y f) de la figura 30 se observa ahora un aumento de la transmitancia alrededor del plano focal. En estos resultados se sigue observando una disminución de la transmitancia lejos del foco, consistente con absorción de dos fotones por ejemplo. Para la mayor irradiancia, figura 30f) se ve claramente la presencia de un máximo para $z = 0$, indicativo de un proceso de saturación de la absorción.

Esto parece indicar que hay dos procesos simultáneos, uno de absorción inducida y otro de absorción saturable, el primero dominante para irradiancias bajas y el segundo para irradiancias altas. Se realizó el ajuste a los datos obtenidos en los incisos a)-c) y f) de la figura 30 mediante la ecuación (43). Esto debido a que existe un proceso de absorción que es dominante en estas figuras y que se ha mencionado previamente. Nótese que en la figura 30c) el ajuste no es tan bueno debido a la presencia del segundo proceso, esto también se puede apreciar en la figura 30f).

En la figura 31 se grafican los valores de $1 - T_p$ como función de la irradiancia de entrada. En ésta se observa que la transmitancia de la muestra aumenta conforme la irradiancia se incrementa. Debido a ello existirá un punto donde el coeficiente de absorción de dos fotones será aproximadamente igual a cero $\beta \approx 0$. La aproximación a cero es debida a que el material a irradiancias pico intermedias, de $I_0 \approx 907 MW/cm^2$ a $I_0 \approx 1.14 GW/cm^2$, tiene una respuesta no lineal que depende de la combinación de al menos dos fenómenos no lineales, a saber absorción inducida (o RSA) y absorción saturable. Los puntos correspondientes a estas irradiancias pico I_0 , no se muestran en la figura.

En la figura 31 la línea continua representa un ajuste lineal realizado a los datos correspondientes a irradiancias bajas, $I_0 = 231 MW/cm^2$, $I_0 = 448 MW/cm^2$ y $I_0 = 686 MW/cm^2$. Se consideraron sólo a estos tres datos debido a que presentan un mejor ajuste teniendo en cuenta un sólo proceso de absorción no lineal, ver figuras 30a), b) y c). El valor aproximado para el coeficiente de absorción de dos fotones es $\beta = (-7.59 \pm 0.01) \times 10^{-5} cm/W$. Sin embargo, debido a que existe una irradiancia de saturación I_s a partir de la cual empieza a dominar la absorción saturable por sobre la absorción inducida de acuerdo a las figuras 30d), e) y f), no se puede considerar correcto el valor calculado de β . Pero sirve como una primera aproximación, para estimar el valor real de β , en un modelo que incluya

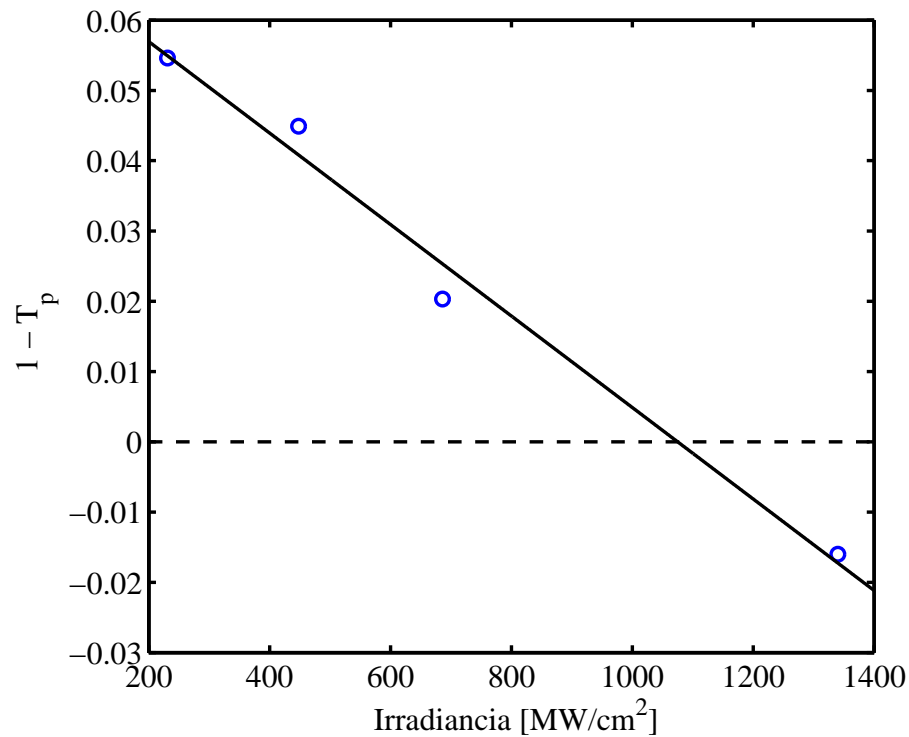


Figura 31: Cambios en transmitancia $1 - T_p$ del z-scan abierto como función de la irradiancia pico I_0 , para la muestra con nanopartículas de oro, R04. La línea continua es el ajuste a los datos obtenidos con $I_0 < 800 \text{ MW}/\text{cm}^2$.

la irradiancia de saturación. Lo cual no fue realizado en éste trabajo de tesis.

Los resultados de la figura 31 indican que existe una irradiancia pico I_0 , en la cual la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $Im\{\chi^{(3)}\}$ del material sea cero (Fernández-Hernández *et al.*, 2012). Es decir, el material no presentará absorción no lineal. Ello conlleva a su posible aplicación en conmutación óptica de señales, donde se desea que no se presenten efectos de absorción no lineal. Sin embargo, para poder sugerir esto, es necesario obtener la respuesta del índice de refracción no lineal n_2 del mismo. La cual se analiza a continuación.

4.4.2. Índice de refracción no lineal

La refracción no lineal se estudió usando el z-scan cerrado. Debido a que el material tiene una absorción no lineal, como puede verse en la figura 30, la respuesta observada será una combinación de la absorción y refracción no lineal, por lo que es necesario eliminar esta contribución de las mediciones realizadas en z-scan cerrado. Para lograr

esto se hace la división de los datos obtenidos en z-scan cerrado y los obtenidos en z-scan abierto, de acuerdo a lo mencionado en la sección 3.2.2. Los resultados de la división se muestran en la figura 32.

Los resultados mostrados en las figuras 32a)–f), indican un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$, es decir en todas las figuras se aprecia una configuración de un valle prefocal seguido de un pico postfocal, como se explicó en la sección 3.2.2. El cambio máximo en la transmitancia se observa con la menor irradiancia incidente sobre el material, ver figura 32a). Este cambio corresponde a una respuesta no lineal de aproximadamente el 4 % en transmitancia. Un efecto interesante es que, contrario a lo esperado, el cambio en transmitancia ΔT_{v-p} disminuye al aumentar la intensidad.

La figura 32 muestra los ajustes teóricos hechos utilizando la expresión aproximada (46). Es claro que los ajustes son cada vez menos buenos para irradiancias que se incrementan. Esto, aunado al hecho de que los valores de ΔT_{v-p} disminuyen para I_0 que aumenta, es consistente con la presencia de dos procesos no lineales diferentes los cuales pueden tener signos diferentes para el índice de refracción no lineal n_2 .

Cuando se tienen contribuciones, tanto electrónicas como térmicas, al índice de refracción no lineal n_2 se tiene que considerar que las contribuciones térmicas exhiben una diferencia dos veces mayor en la distancia entre valle y pico comparada con las no linealidades electrónicas. Ello implica que el perfil del índice de refracción no lineal térmico n_{2ter} , será dos veces más ancho que el perfil del índice de refracción no lineal electrónico n_{2elec} . Además el signo del índice de refracción no lineal térmico puede ser contrario al índice de refracción no lineal electrónico (Andrade *et al.*, 1999).

Esto parece suceder en la muestra R04, pues la diferencia en la transmitancia del valle y el pico no solamente disminuye también se ensancha a aproximadamente el doble. Indicando esto que quizá la respuesta térmica empieza a dominar sobre la electrónica. La presencia de dos efectos no lineales, ya sea uno de ellos térmico o asociado a algún otro proceso, que tengan signos diferentes, podrían explicar el hecho por el cual el valor de ΔT_{p-v} disminuye con la irradiancia de entrada, pero haría falta ahondar más respecto a esto.

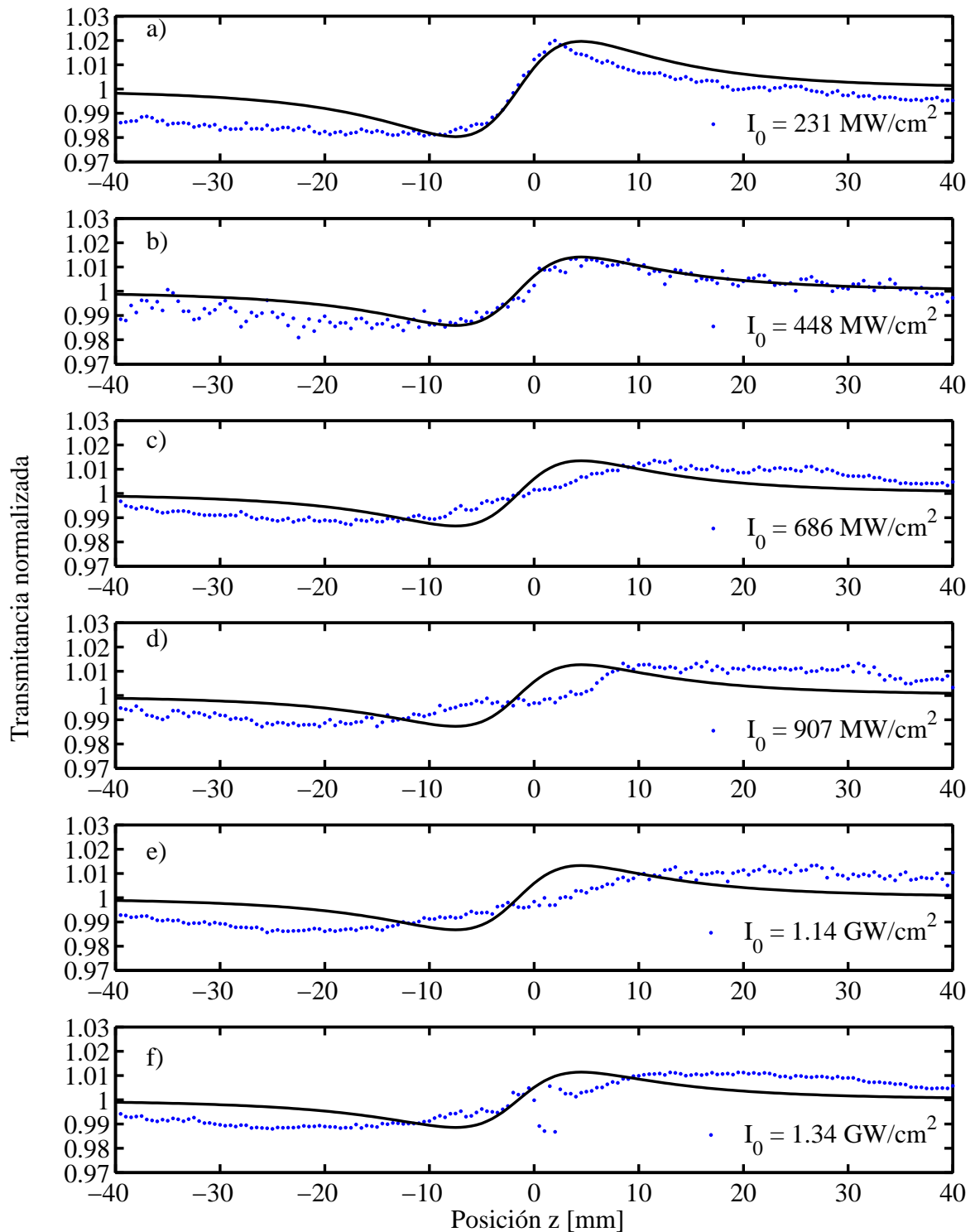


Figura 32: Resultados z-scan cerrado. Irradiancias pico I_0 utilizadas para obtener la respuesta del índice de refracción no lineal: a) $I_0 = 231 \text{ MW/cm}^2$, b) $I_0 = 448 \text{ MW/cm}^2$, c) $I_0 = 686 \text{ MW/cm}^2$, d) $I_0 = 907 \text{ MW/cm}^2$, e) $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$ y f) $I_0 = 1.34 \text{ GW/cm}^2$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. Todas pertenecen a la muestra con nanopartículas de oro, R04.

La figura 33 muestra la tendencia que tiene el comportamiento del índice de refracción no lineal como función de la irradiancia. Se ve claramente, una disminución en la diferencia pico–valle ΔT_{p-v} al aumentar la irradiancia.

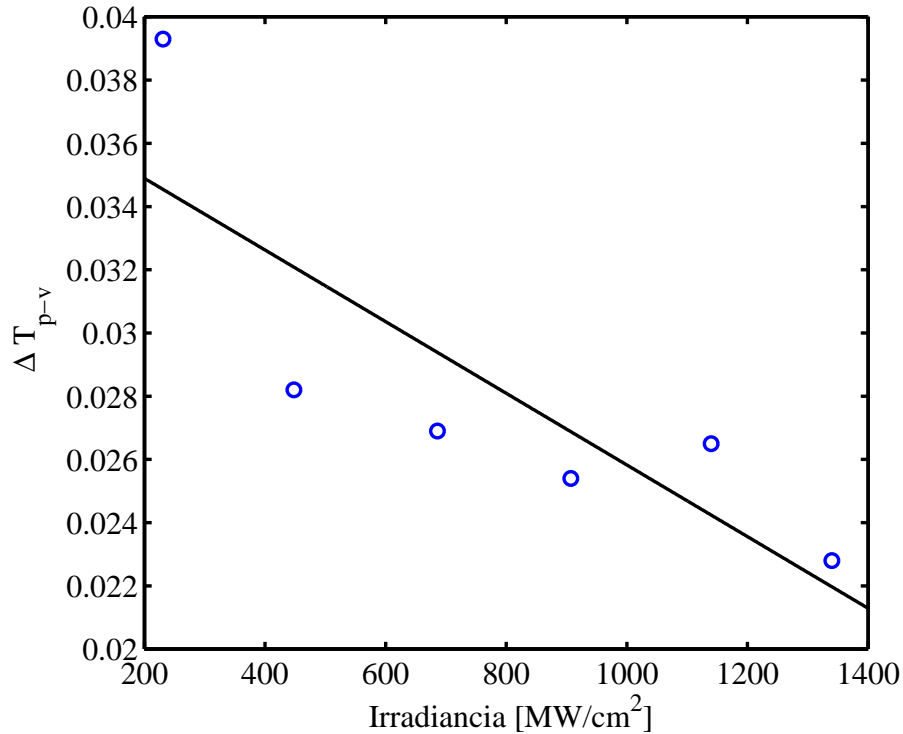


Figura 33: Diferencia en la transmitancia valle-pico ΔT_{v-p} como función de la irradiancia pico I_0 para la muestra compuesta por nanopartículas de oro, *R04*. La línea muestra la tendencia de los datos.

Resultados para la muestra *R02*, también constituida por nanopartículas de oro

Para el caso de esta muestra *R02*, solo fue posible obtener respuesta no lineal cuando la irradiancia pico sobre el material es alta, $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$. Sin embargo, como se aprecia en la figura 34, la respuesta no lineal es muy pequeña, cercana al límite de ruido de nuestras mediciones, la traza correspondiente al z-scan cerrado se muestra en la figura 34a). La configuración pico–valle obtenida, un valle antes del foco seguido por un pico después del foco, es indicativa de un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Se realiza el ajuste de los datos mediante la ecuación (46), descrita en la sección 3.2. El valor calculado mediante la ecuación (47) corresponde a $n_2 = (2.91 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

La absorción no lineal del material se observa en la figura 34b). No se aprecia un cambio claro en la transmitancia al acercarse o alejarse del plano focal por lo que no es

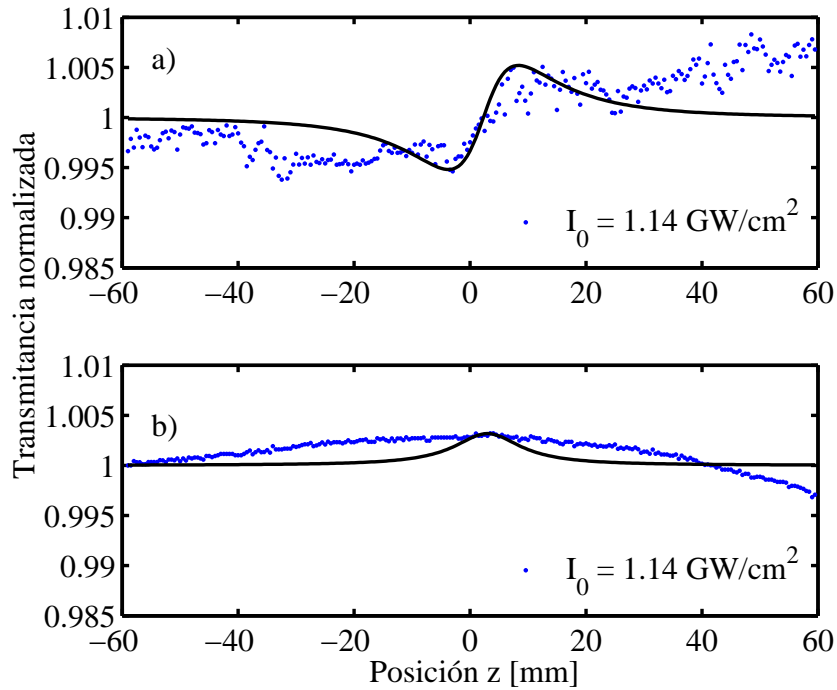


Figura 34: Respuesta no lineal del material R02. a) Índice de refracción no lineal $n_2 > 0$. b) Absorción no lineal. Ambos resultados obtenidos con $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$. Los puntos representan los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado.

posible considerar que se tiene una respuesta no lineal. No se realiza un ajuste a los datos pero se muestra por comparación una curva calculada con una diferencia $1 - T_p = 0.003$, es decir considerando una respuesta no lineal de $\approx 0.3\%$. Debido a que la respuesta no lineal es muy pequeña, para esta muestra R02, no fue posible estudiar la dependencia de ésta con la irradiancia.

4.4.3. Nanopartículas de plata en sílice

La respuesta no lineal para el caso de la muestra Q07, se ve en la figura 35. La traza obtenida en el z-scan cerrado se observa en la figura 35a), la posición del valle y el pico indican otra vez un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Así mismo se muestra el ajuste realizado a los datos, empleando el procedimiento descrito en la sección 3.2.2. El valor calculado para el índice de refracción no lineal mediante la ecuación (47) es: $n_2 = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

La traza de z-scan abierto se muestra en la figura 35b). Se tiene un mínimo en la

transmitancia del material, esto implica un proceso de absorción inducida e indica un coeficiente de absorción de dos fotones positivo $\beta > 0$. El ajuste de la curva a los datos experimentales se realizó empleando lo descrito en la sección 3.2.1. Se calcula el coeficiente de absorción de dos fotones para este material, el valor calculado es $\beta = (7.50 \pm 0.9) \times 10^{-8} \text{ cm/W}$.

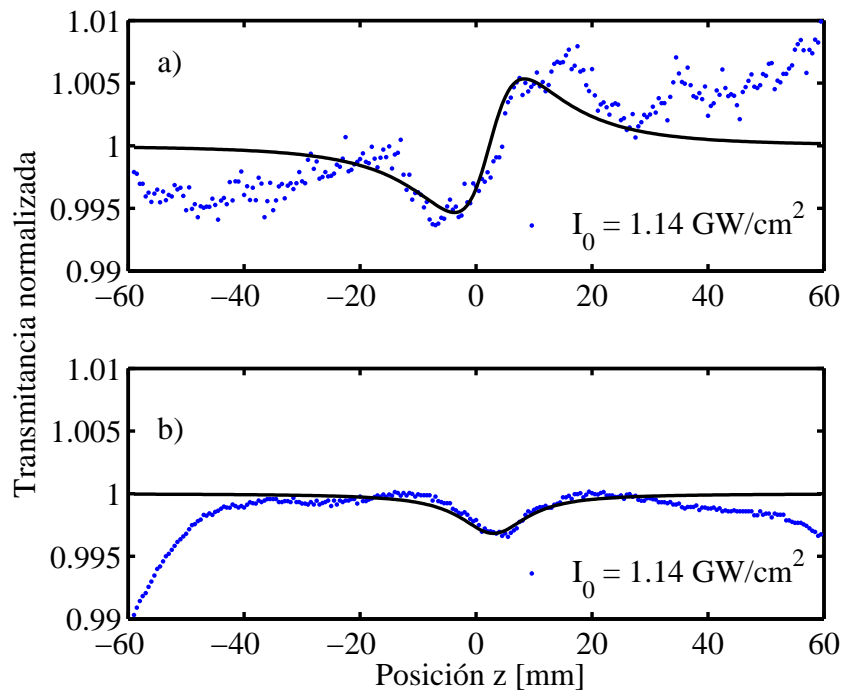


Figura 35: Respuesta no lineal del material Q07. a) Índice de refracción no lineal $n_2 > 0$. b) Absorción saturable inversa $\beta < 0$. Ambos resultados obtenidos con $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$.

Al igual que en el caso del material R02, la respuesta no lineal se obtuvo únicamente empleando una irradiancia pico alta $I_0 = 1.14 \text{ GW/cm}^2$. La respuesta no lineal es demasiado pequeña para estudiar su dependencia con la irradiancia.

Capítulo 5. Propiedades no lineales de arreglos ordenados de nanoprismas triangulares metálicos

Hasta ahora se han estudiado sistemas en los que las nanopartículas están colocadas al azar en el medio, producto del proceso de implantación. Debido a esto la respuesta no lineal del medio compuesto será una suma incoherente de las contribuciones de cada nanopartícula. Resulta interesante poder estudiar un sistema ordenado de nanopartículas, pues es de esperar que se tenga una suma coherente de las contribuciones individuales, por lo que la respuesta será mucho mayor a la de un sistema desordenado bajo las mismas condiciones. Debido a esto, también se espera una respuesta con una fuerte dependencia con la polarización dada por la geometría del sistema ordenado.

En particular, se estudiarán las propiedades ópticas no lineales de arreglos ordenados de nanoprismas triangulares metálicos depositados sobre sílice. Los arreglos ordenados de nanoprismas triangulares metálicos tienen la capacidad de confinar el campo eléctrico en sus puntas, esto produce áreas muy pequeñas donde el campo local es muy intenso (hot-spots). Esta intensidad del campo local, puede aumentar debido al acoplamiento de campo cercano que ocurre cuando los nanoprismas se encuentran ordenados con una distancia de separación comparable a la longitud de decaimiento de la resonancia del plasmón de superficie de un nanoprisma aislado. Como consecuencia, se puede tener una mejora en los efectos ópticos no lineales en este tipo de sistemas (Cesca *et al.*, 2015).

Se ha observado que este tipo de materiales presentan dos picos de resonancia en su espectro de absorción. Estos picos están relacionados con las oscilaciones dipolares y cuadrupolares de los electrones libres en los nanoprismas. Estas resonancias multipolares pueden ser utilizadas para obtener una mejor respuesta no lineal en este tipo de materiales (Cesca *et al.*, 2015). A continuación, se presenta el estudio de este tipo de materiales constituidos por arreglos ordenados de nanoprismas metálicos de oro y plata por separado.

5.1. Síntesis de materiales

El arreglo ordenado de nanoprismas triangulares fue sintetizado mediante la técnica de litografía de nanoesferas. En esta técnica se inicia depositando una capa coloidal de nanoesferas de poliestireno sobre la superficie de un sustrato, en éste caso sílice (Rybczynski *et al.*, 2003). Una vez depositadas las nanoesferas sobre el sustrato, se realiza la evaporación térmica del material metálico. El grosor de la capa evaporada se monitorea mediante una micro-balanza de cuarzo, la cual se encuentra dentro de la cámara de evaporación. Después de la evaporación, las nanoesferas de poliestireno son retiradas mecánicamente con la ayuda de cinta adhesiva.

La capa auto ensamblada de nanoesferas de poliestireno actúa como una máscara en la evaporación del material metálico, por lo que el metal sólo se depositará sobre el sustrato en los intersticios del arreglo de esferas de poliestireno. De esta manera al removerse las esferas se obtiene un arreglo ordenado de nanoprismas triangulares metálicos. En la figura 36 se muestra un diagrama esquemático de la síntesis de estos materiales.

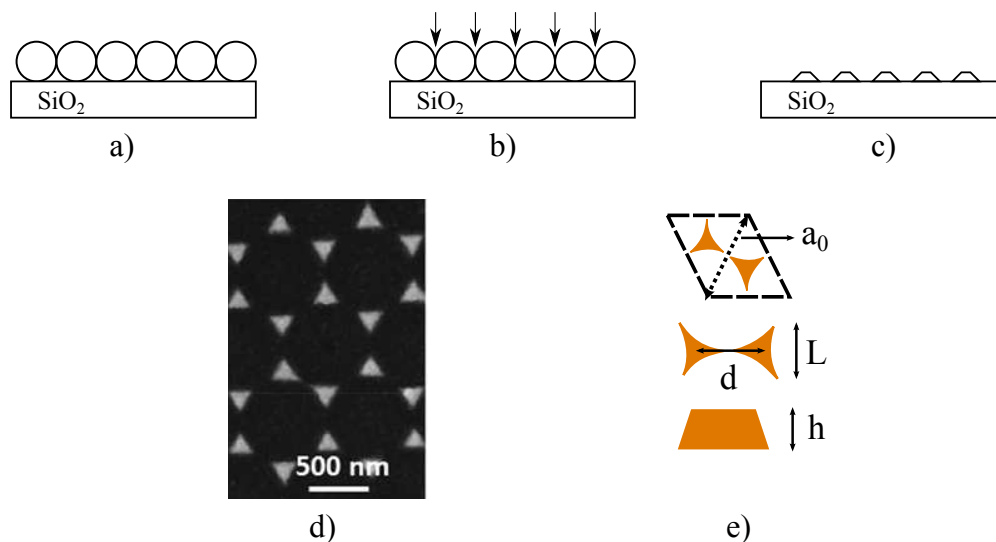


Figura 36: Diagrama de la síntesis del arreglo ordenado de nanoprismas. a) Auto ensamblaje de las nanoesferas. b) Evaporación térmica del material. c) Eliminación de las nanoesferas. d) Vista en plano obtenida en SEM. e) Parámetros geométricos: a_0 parámetro de red, d distancia entre nanoprismas, L longitud lateral y h altura.

En la síntesis de los arreglos de nanoprismas metálicos se emplearon nanoesferas con un diámetro de 721nm . Los materiales depositados fueron oro y plata por separado. Las características geométricas de los nanoprismas son las siguientes: parámetro de red

obtenido $a_0 = 722 \pm 15 \text{ nm}$, distancia entre nanoprismas $d = 417 \pm 8 \text{ nm}$, longitud lateral de nanoprismas $L = 252 \pm 5 \text{ nm}$ y una altura total $h = 70 \pm 2 \text{ nm}$. Los parámetros geométricos de los arreglos ordenados de nanoprismas fueron obtenidos mediante mediciones de microscopia de fuerza atómica (del inglés AFM) y microscopia electrónica de barrido (*ídem* SEM).

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

5.2. Espectros de absorción de los materiales formados por nanoprismas de oro y plata

El espectro de absorción del material correspondiente a los nanoprismas de oro se muestra en la figura 37. Contrario a los espectros de absorción observados en los materiales formados por nanopartículas esféricas embebidas en el sustrato, se aprecian diferentes picos de absorción en éste tipo de arreglo ordenado de nanopartículas.

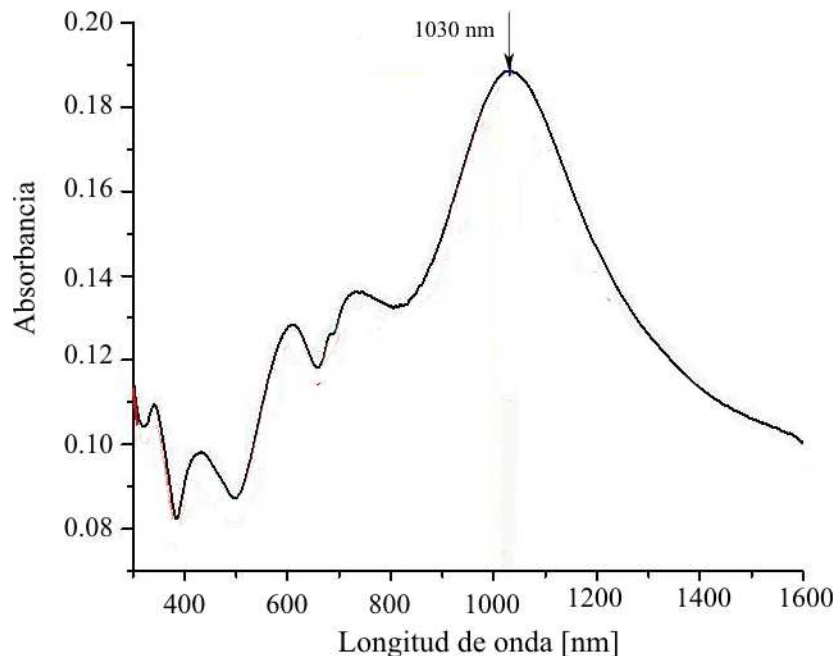


Figura 37: Espectro de absorción de los nanoprismas triangulares de oro depositados sobre sílice, proporcionados por el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia.

Estos picos de absorción están asociados con la resonancia del plasmón de superficie (SPR). La máxima resonancia del plasmón de superficie, está asociada a las oscilaciones dipolares de los electrones dentro de los nanoprismas. En el caso de los nanoprismas de oro, ésta ocurre en la longitud de onda $\lambda = 1030nm$. El segundo máximo de la resonancia ocurre en $\lambda \approx 750nm$, éste se puede asociar a las oscilaciones cuadrupolares de los electrones (Sherry *et al.*, 2006). Sin embargo, se observa en la figura 37, que estos no son los únicos máximos presentes lo que posiblemente implique que se tengan otras contribuciones multipolares.

Para el caso de los nanoprismas de plata, su espectro de absorción puede verse en la figura 38. Se pueden identificar dos máximos de absorción bien definidos; localizados en $\lambda = 855nm$ y $\lambda = 545nm$. Estos están asociados también con la resonancia del plasmón de superficie; el máximo localizado en $\lambda = 855nm$ se relaciona con las oscilaciones dipolares de los electrones, mientras que el máximo localizado en $\lambda = 545nm$, es resultado de las oscilaciones cuadrupolares de los electrones.

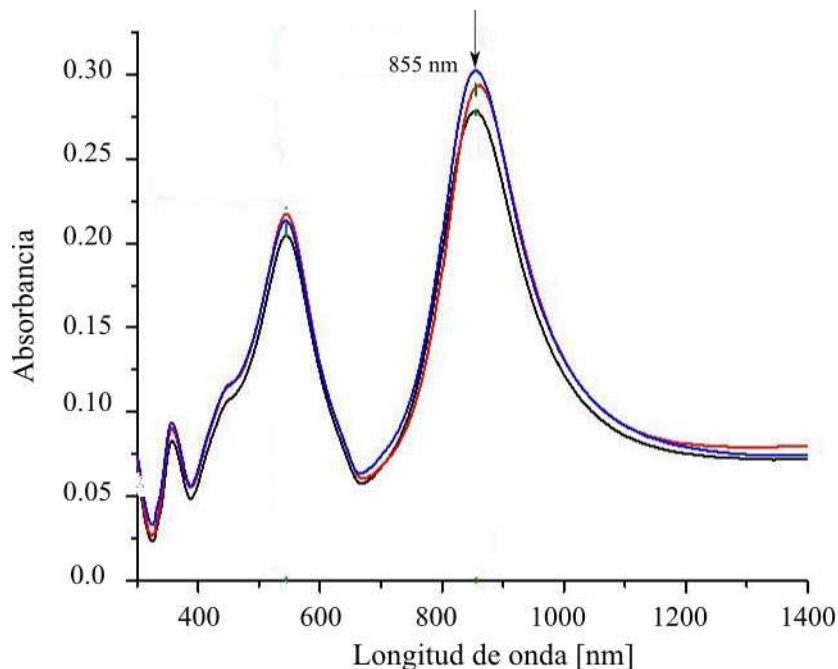


Figura 38: Espectros de absorción de los nanoprismas triangulares de plata depositados sobre sílice, proporcionados por el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Padova, Italia. Se muestran diferentes zonas consideradas en el material, por ello se observan las líneas múltiples.

Para obtener la respuesta óptica no lineal de ambos materiales, se utilizó una longitud

de onda $\lambda = 837nm$. Por lo que en ambos casos la interacción es en resonancia, de hecho por arriba de resonancia con el plasmón de superficie de máxima longitud de onda respectivo.

Al considerar la geometría de éste tipo de arreglo ordenado de nanoprismas, se puede realizar un estudio de la respuesta no lineal dependiente de la polarización que se hace incidir sobre éstos. Para el estudio de ésta dependencia, se consideraron tres ángulos de polarización; 0° , 45° y 90° , estos ángulos se tomaron con respecto al plano horizontal de la mesa de laboratorio. El material se mantuvo en la misma posición y la polarización se ajustó mediante el cubo polarizador, utilizado en la técnica z-scan. La respuesta no lineal se estudió con la técnica z-scan, y al igual que en el caso de los materiales compuestos por nanopartículas esféricas, se consideró una abertura con transmitancia $S = 1$ para el z-scan abierto y $S = 0.5$ para el z-scan cerrado.

Los ángulos de polarización, así como las diferentes irradiancias pico I_0 , se muestran en la tabla 7. El material constituido por nanoprismas triangulares de oro ha sido etiquetado como $M2$. Los nanoprismas de plata han sido marcados como $M1$.

Tabla 7: Valores de la irradiancia incidente y de los ángulos de polarización utilizados para estudiar los nanoprismas triangulares de oro y plata ($M2$ y $M1$ respectivamente).

| Material | Irradiancia pico I_0 | Polarización | Irradiancia pico I_0 | Polarización |
|----------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| $M2$ | $720MW/cm^2$ | 0° | $559MW/cm^2$ | 45° |
| $M2$ | $947MW/cm^2$ | 0° | $834MW/cm^2$ | 45° |
| $M2$ | $1.27GW/cm^2$ | 0° | $1.08GW/cm^2$ | 45° |
| $M2$ | $813MW/cm^2$ | 90° | | |
| $M2$ | $984MW/cm^2$ | 90° | | |
| $M1$ | $720MW/cm^2$ | 0° | | |
| $M1$ | $1.23GW/cm^2$ | 0° | $773MW/cm^2$ | 90° |
| $M1$ | $1.28GW/cm^2$ | 0° | $1.03GW/cm^2$ | 90° |

5.3. Resultados del z-scan abierto para nanoprismas de oro

Se inició el estudio de la respuesta no lineal de los nanoprismas de oro al obtener su absorción no lineal mediante la técnica del z-scan abierto. La primera polarización que se consideró fue a 0° . Las irradiancias que se emplearon para ésta polarización se muestran en la tabla 7. La respuesta no lineal obtenida se observa en la figura 39, para

una irradiancia pico baja $I_0 = 720 \text{ MW/cm}^2$, se aprecia una disminución en la transmitancia de la muestra conforme se acerca al plano focal. Ésto corresponde a un proceso de absorción inducida (o también llamada absorción saturable inversa), por lo tanto el coeficiente de absorción de dos fotones es positivo $\beta > 0$, ver figura 39a). La línea de ajuste a éstos datos se obtuvo de la ecuación (43). Con el ajuste, es posible encontrar el valor del coeficiente de absorción de dos fotones $\beta = (1.66 \pm 0.08) \times 10^{-7} \text{ m/W}$.

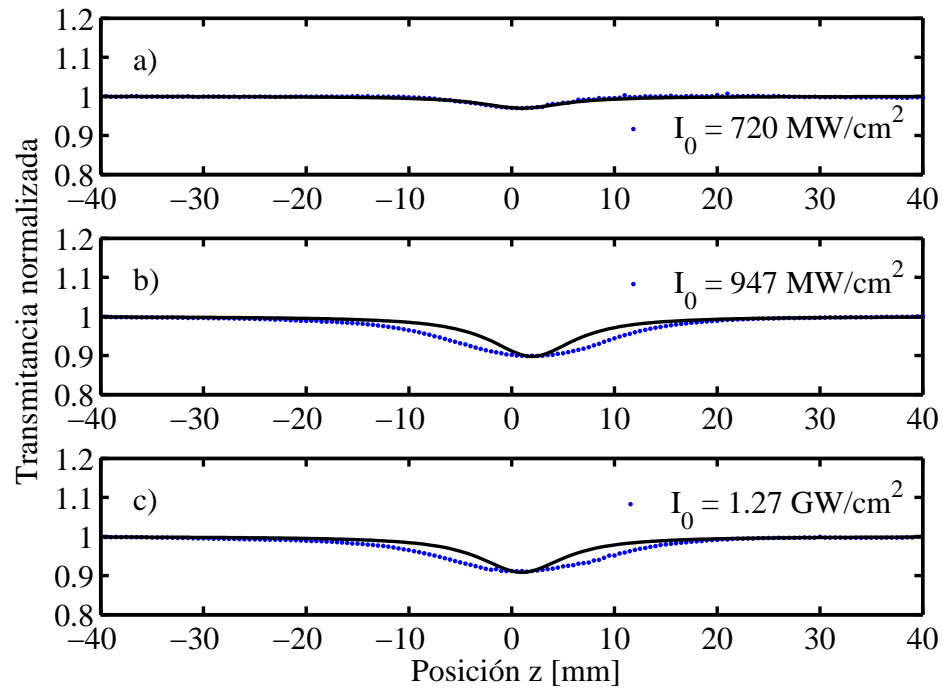


Figura 39: Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 0° . Los puntos representan los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. El ajuste se realizó considerando únicamente absorción inducida.

Sin embargo, al incrementar la irradiancia pico incidente, $I_0 = 947 \text{ MW/cm}^2$ e $I_0 = 1.27 \text{ GW/cm}^2$, se observa un ensanchamiento de la traza del z-scan abierto, con respecto al ajuste teórico realizado, considerando únicamente un proceso no lineal como la absorción de dos fotones. Ésto podría implicar la presencia de contribuciones combinadas de diferentes fenómenos a la absorción no lineal de la muestra, absorción inducida y absorción saturable por ejemplo.

Se puede considerar que se tienen tres tipos de irradiancias pico sobre la muestra: baja 720 MW/cm^2 , media $I_0 = 947 \text{ MW/cm}^2$ y alta $I_0 = 1.27 \text{ GW/cm}^2$, por lo que el coefi-

ciente de absorción de dos fotones β se obtuvo promediando los valores correspondientes a cada irradiancia. El valor promedio resultante es $\beta = (3.0 \pm 0.3) \times 10^{-7} m/W$.

Polarización a 45°

Se obtuvo la respuesta no lineal de la muestra con una polarización de 45° , como ya se mencionó, con respecto al plano horizontal de la mesa. Para lograr esto, se modificó el ángulo de polarización incidente, se ajustó el cubo polarizador, el cuál es utilizado en la técnica de z-scan. La respuesta no lineal obtenida para éste caso se observa en la figura 40. Se puede observar que las trazas obtenidas en z-scan abierto, muestran una disminución en la transmitancia al acercarse al plano focal, además de ello se nota un ensanchamiento en la traza obtenida. Esto sugiere, una vez más, la posibilidad de tener diferentes efectos que contribuyen a la absorción no lineal de ésta muestra.

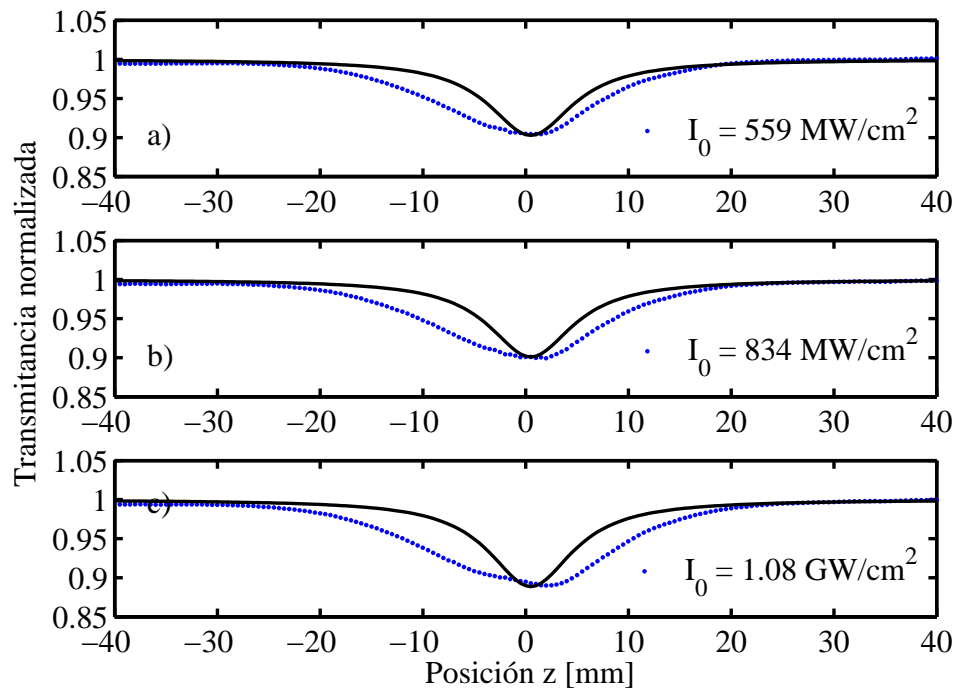


Figura 40: Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 45° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. El ajuste se realizó considerando únicamente absorción inducida.

Como una primera aproximación, y por la traza obtenida, se puede considerar que el efecto no lineal dominante es la absorción inducida. Para éste efecto, el coeficiente de absorción de dos fotones es positivo $\beta > 0$. Se realizó el ajuste a los datos obtenidos

considerando la absorción inducida como único efecto. El ajuste es mostrado en la misma figura 40. Se aprecia que el ajuste teórico es más angosto que los datos obtenidos experimentalmente, los cuales van ensanchándose a irradiancias altas. Por lo que, para obtener un mejor ajuste, es necesario el considerar la contribución de absorción saturable, efectos térmicos, entre otros a la respuesta no lineal.

El caso anterior, es similar al considerado cuando la polarización es 0° , en el sentido que se tienen tres irradiancias pico: baja $I_0 = 559 MW/cm^2$, media $I_0 = 834 MW/cm^2$ y alta $I_0 = 1.08 GW/cm^2$. El promedio de los coeficientes de absorción no lineales obtenido es $\beta = (5.3 \pm 0.1) \times 10^{-7} m/W$.

Polarización a 90°

Se cambió el ángulo de polarización a 90° y se obtuvo la absorción no lineal de la muestra. Los resultados se muestran en la figura 41. Resulta interesante observar en la figura 41a), la cual corresponde a una irradiancia pico $I_0 = 813 MW/cm^2$, una posible combinación de dos procesos de saturación; absorción inducida (absorción saturable inversa) y absorción saturable.

Al incrementar la irradiancia pico, $I_0 = 984 MW/cm^2$, se observa que la contribución debida a absorción inducida es dominante, ver figura 41b). La transmitancia tiene un mínimo en el plano focal. En éste caso, el coeficiente de absorción de dos fotones es positivo $\beta > 0$.

En los ajustes realizados a los datos obtenidos, se consideró a la absorción inducida como contribución dominante. Sin embargo, es posible notar que la línea de ajuste es más angosta que la traza de los datos obtenidos. Esto es debido a que la ecuación que se utiliza para realizar el ajuste (ecuación 43), sólo considera un único proceso de absorción, en éste caso absorción inducida.

El coeficiente de absorción de dos fotones β calculado para cada irradiancia pico es: $\beta = (9.70 \pm 0.4) \times 10^{-8} m/W$ para $I_0 = 813 MW/cm^2$ y $\beta = (2.80 \pm 0.3) \times 10^{-8} m/W$. Sin embargo, estos valores no son muy confiables, debido a que en estos casos es muy evidente la combinación de una absorción saturable y una absorción inducida en la respuesta no

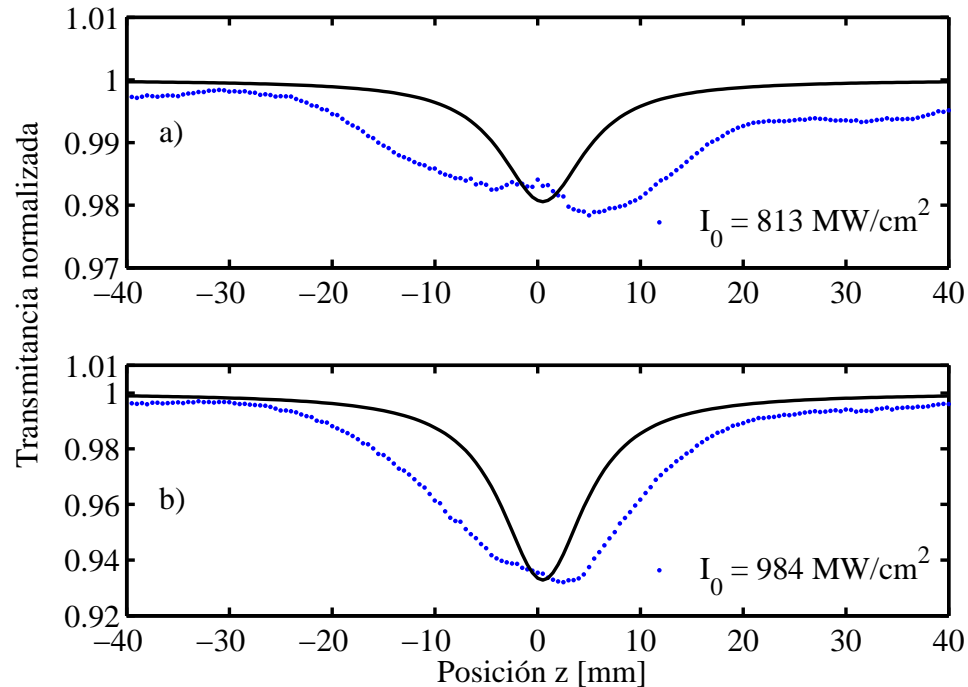


Figura 41: Absorción no lineal de los nanoprismas de oro considerando polarización a 90° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. El ajuste teórico se realizó considerando únicamente absorción inducida.

lineal.

Como resultado del estudio de la dependencia de la absorción no lineal con la polarización se puede decir lo siguiente: las contribuciones a la absorción no lineal del material dependen de la polarización, es decir a 0° se observa una absorción inducida dominante, ver figura 42a). Al cambiar la polarización incidente a 45° y 90° , es más notoria la contribución de una combinación de absorción inducida y absorción saturable, siendo esto más evidente a una polarización de 90° , ver figuras 42b) y c). Se obtiene el mismo orden de magnitud del coeficiente de absorción de dos fotones para el caso de polarización a 0° y 45° . Sin embargo a 90° el ajuste ya no es muy fiable, por lo que se podría mejorar al considerar las dos absorciones de saturación.

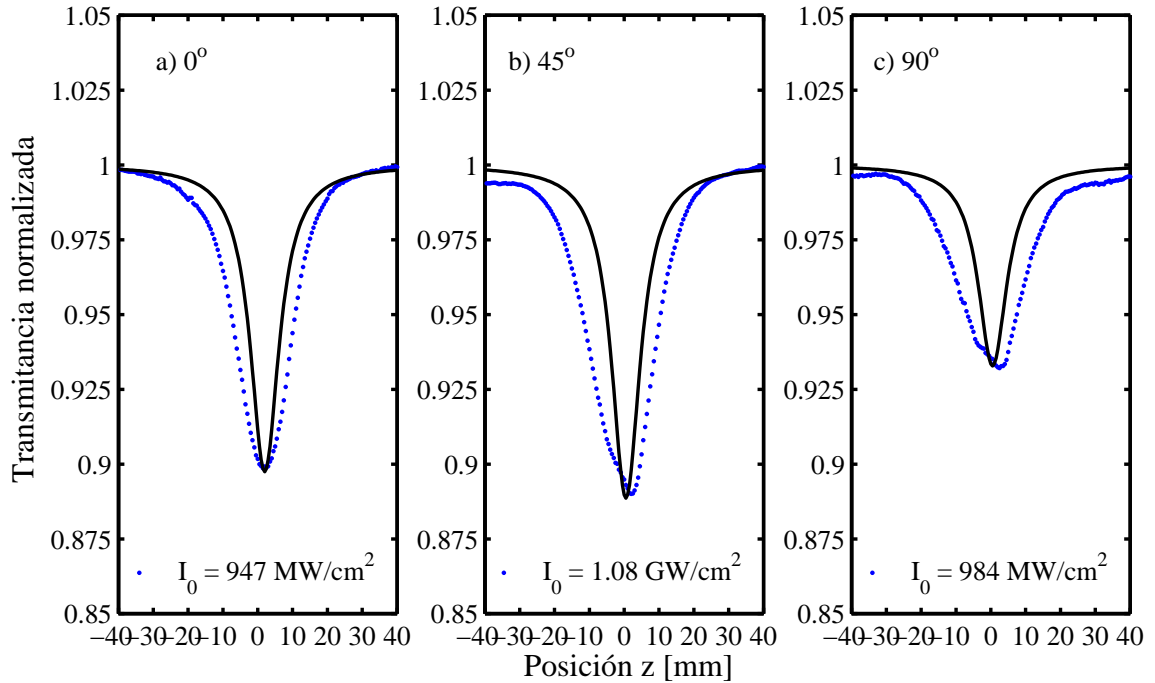


Figura 42: Comparación del z-scan abierto entre tres polarizaciones incidentes: a) 0° , b) 45° y c) 90° , con irradiancias pico I_0 similares. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado.

5.4. Resultados del z-scan cerrado para nanoprismas de oro

El índice de refracción no lineal de los nanoprismas de oro se estudió mediante el z-scan cerrado. Los parámetros considerados, fueron los mismos a los empleados para obtener la absorción no lineal. Las irradiancias pico I_0 correspondientes a cada ángulo de polarización han sido escritos en la tabla 7. Debido a que este tipo de muestra presenta absorción no lineal, es necesario eliminar ésta contribución de los resultados obtenidos mediante el z-scan cerrado. Como ya se ha mencionado, en la sección 3.2.2, esto se logra tomando la razón entre los resultados del z-scan cerrado y los obtenidos previamente en el z-scan abierto. Ésto se ha tomado en cuenta en la presentación de los resultados que se muestran a continuación.

Se considera primero una polarización incidente igual a cero grados 0° . Los resultados obtenidos para las diferentes irradiancias pico I_0 se muestran en la figura 43. En los tres incisos de la figura 43, la transmitancia presenta un valle antes del plano focal y un pico

después de éste. Ésta es la signatura característica de un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. En cada una de las figuras; a), b) y c) es posible observar el ajuste realizado a los datos obtenidos usando la expresión (46).

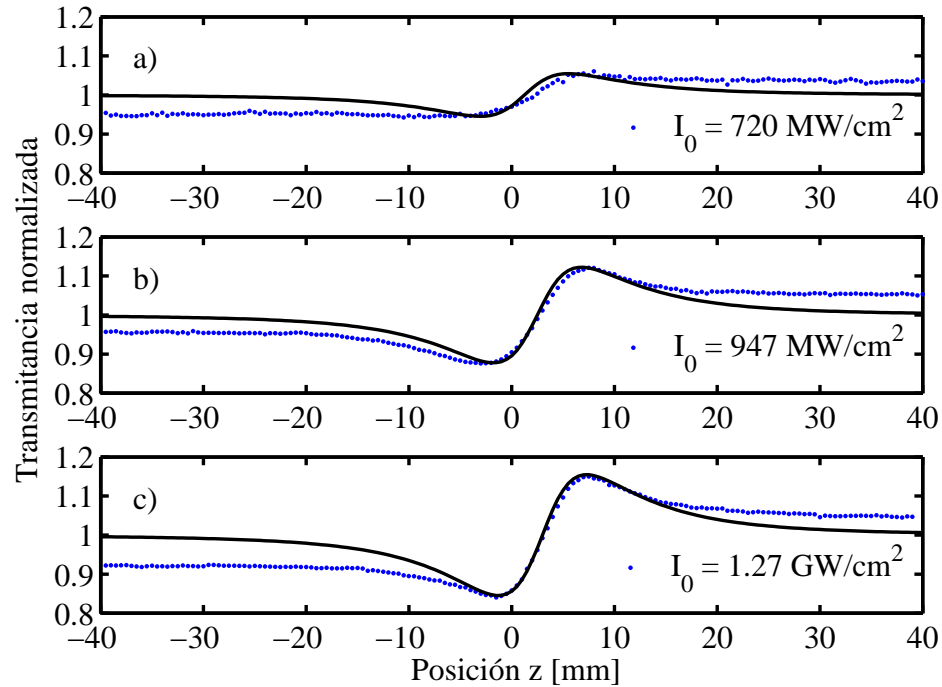


Figura 43: Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 0° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

Haciendo las mismas consideraciones que en el caso de la absorción no lineal, se consideran tres tipos de irradiancia pico: baja, media y alta. El valor promedio de n_2 , obtenido de estas tres irradiancias pico es: $n_2 = (1.02 \pm 0.15) \times 10^{-13} m^2/W$.

Polarización a 45°

Se modifica la polarización incidente sobre el material, se ajusta ahora a una polarización de 45° . En la figura 44 se muestran los resultados para este caso. En las tres subfiguras la transmitancia tiene un valle antes del foco y un pico después de éste. Por lo que se tiene la traza característica correspondiente a un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$.

El ajuste teórico realizado a los datos correspondientes a cada irradiancia pico, se

muestra en la misma figura 44. Con la ayuda de este ajuste, se determinó el índice de refracción no lineal para cada irradiancia pico utilizada. Estos resultados se promediaron y se obtuvo un valor del índice de refracción no lineal igual a $n_2 = (1.15 \pm .02) \times 10^{-13} m^2/W$.

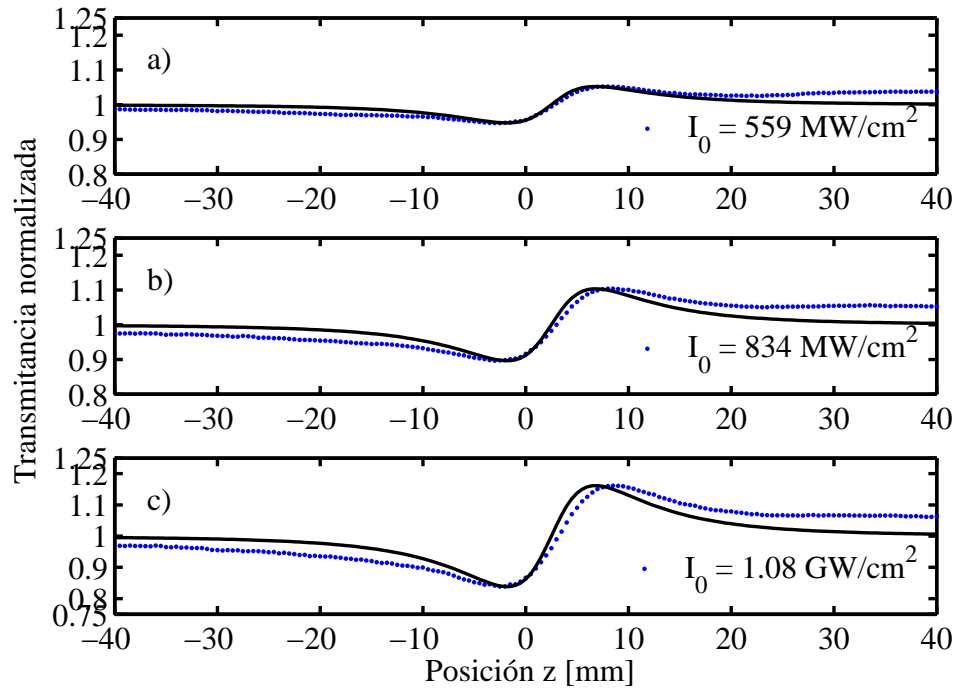


Figura 44: Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 45° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

Polarización a 90°

Finalmente, en el caso de los nanoprismas de oro se considera una polarización de 90° . Los resultados obtenidos para este caso se muestran en la figura 45. El cambio en la transmitancia observado va de un valle anterior al foco a un pico posterior al foco. Lo cual es indicativo de un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Al igual que en los casos anteriores se realizó el ajuste correspondiente a estos datos. Los valores obtenidos para los índices de refracción no lineal n_2 , para las irradiancias pico $I_0 = 813 MW/cm^2$ e $I_0 = 984 MW/cm^2$ son: $n_2 = (9.70 \pm 0.2) \times 10^{-14} m^2/W$ y $n_2 = (1.20 \pm 0.3) \times 10^{-13} m^2/W$.

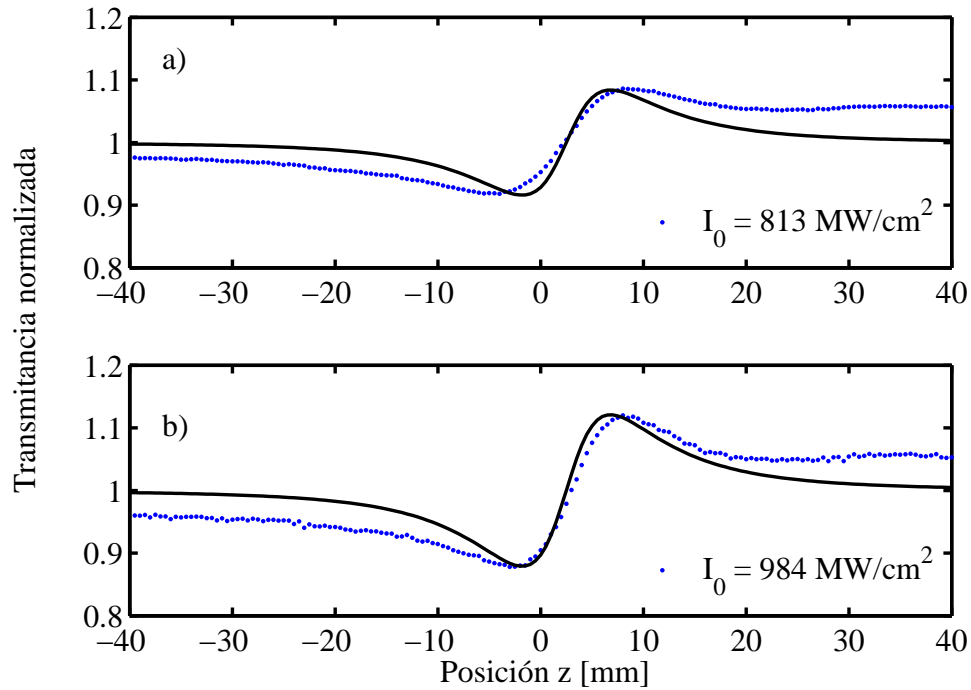


Figura 45: Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de oro, para polarización a 90° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

En la figura 46, se muestra una comparación entre las diferentes polarizaciones consideradas con irradiancias pico I_0 similares. El cambio en la transmitancia para las polarizaciones a 0° y 90° , figuras 46a) y c), corresponde a $\approx 25\%$. Se aprecia un cambio cercano al 30% cuando el ángulo de polarización es 45° , ver figura 46b), esto indica una posible mejora en la respuesta no lineal de n_2 . Sin embargo es necesario llevar a cabo un estudio más detallado para poder determinarlo con certeza.

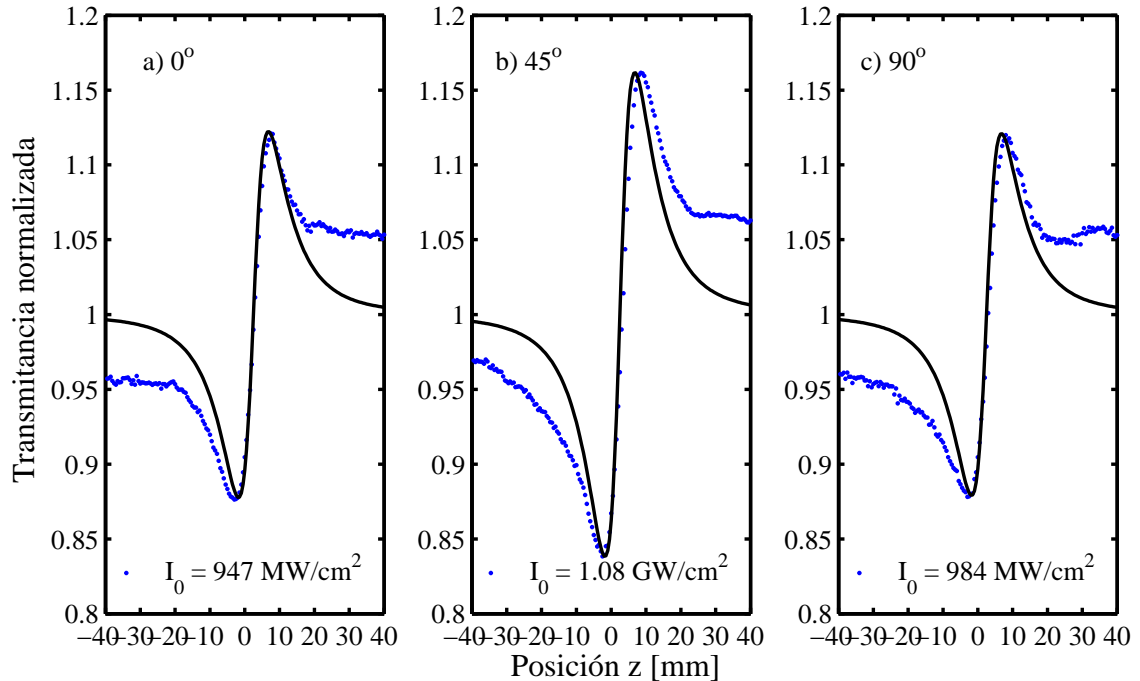


Figura 46: Comparación del z-scan cerrado entre tres polarizaciones incidentes: a) 0° , b) 45° y c) 90° . Con irradiancias pico I_0 similares. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

5.5. Resultados del z-scan abierto para nanoprismas de plata

La absorción no lineal de los nanoprismas de plata se estudió mediante la técnica del z-scan abierto. Se consideraron dos ángulos de polarización incidentes 0° y 90° , con las irradiancias mostradas en la tabla 7. El primer ángulo de polarización incidente que se estudia corresponde a 0° . Los resultados obtenidos para esta polarización y sus respectivas irradiancias se muestran en la figura 47. Para la menor irradiancia pico $I_0 = 720 \text{ MW/cm}^2$, figura 47a), se observa una contribución de dos componentes a la absorción no lineal: absorción inducida y absorción saturable.

Al incrementar la irradiancia pico sobre la muestra, la transmitancia aumenta. Es decir, se tiene un máximo en transmitancia localizado en el plano focal, implicando así una disminución de la absorción conforme se acerca al plano focal. Por lo tanto, empieza a dominar la absorción saturable como mecanismo responsable de la no linealidad. Esto se observa en las figuras 47b) y c). Es posible entonces, considerar un coeficiente de

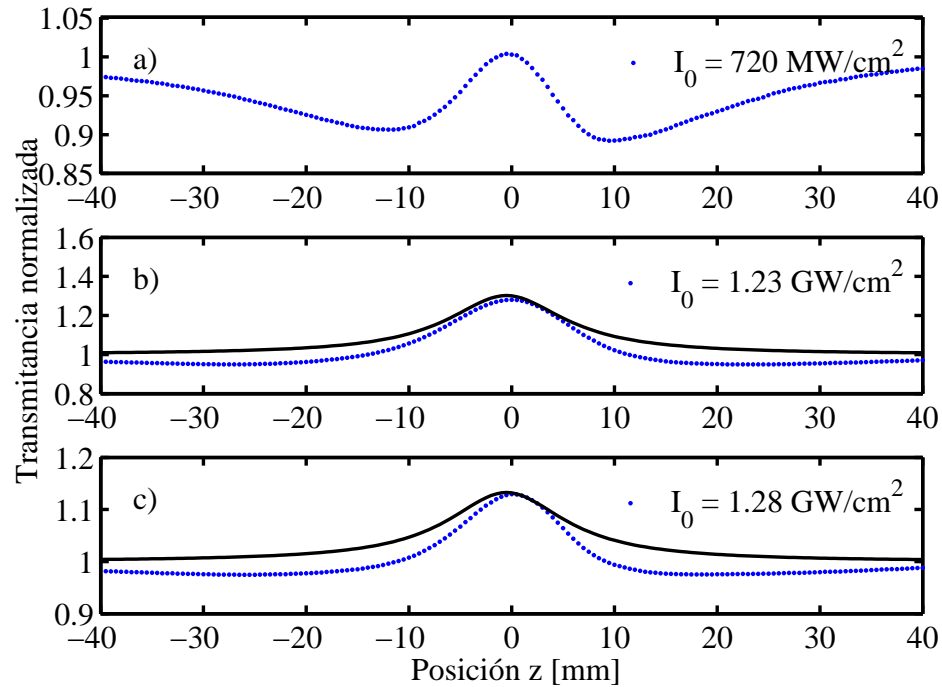


Figura 47: Absorción no lineal de los nanoprismas de plata considerando polarización a 0° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico. Se muestran los ajustes teóricos para b) y c) considerando únicamente absorción saturable.

absorción de dos fotones negativo $\beta < 0$.

Considerando una $\beta < 0$, se realizan los ajuste para los datos obtenidos en las figuras 47b) y c) utilizando la ecuación (43). Al suponer únicamente una contribución a la absorción no lineal, se tiene una primera aproximación de la respuesta no lineal de la muestra. Por lo que el ajuste a los datos no es exacto, como se aprecia en las mismas figuras. Para una mejor descripción de los mecanismos de absorción es necesario por lo tanto, considerar la contribución de la absorción inducida a la respuesta no lineal.

Los valores calculados para el coeficiente de absorción de dos fotones β , de los datos mostrados en las figuras 47b) y c), son los siguientes: $\beta = (10.0 \pm 1.0) \times 10^{-7} m/W$ y $\beta = (4.20 \pm 0.50) \times 10^{-7} m/W$ para $I_0 = 1.23 GW/cm^2$ e $I_0 = 1.28 GW/cm^2$. No se realiza el ajuste a los datos de la figura 47a) porque no se desarrolló un modelo que incluya una combinación de absorción inducida y absorción saturable.

Polarización a 90°

Se estudió la absorción no lineal cuando el ángulo de incidencia de la polarización es 90° . Los resultados obtenidos para las irradiancias pico I_0 consideradas, se ven en la figura 48. En ambos casos se tiene una disminución en la absorción de la muestra, es decir la transmitancia de la muestra aumenta conforme ésta se desplaza hacia el plano focal.

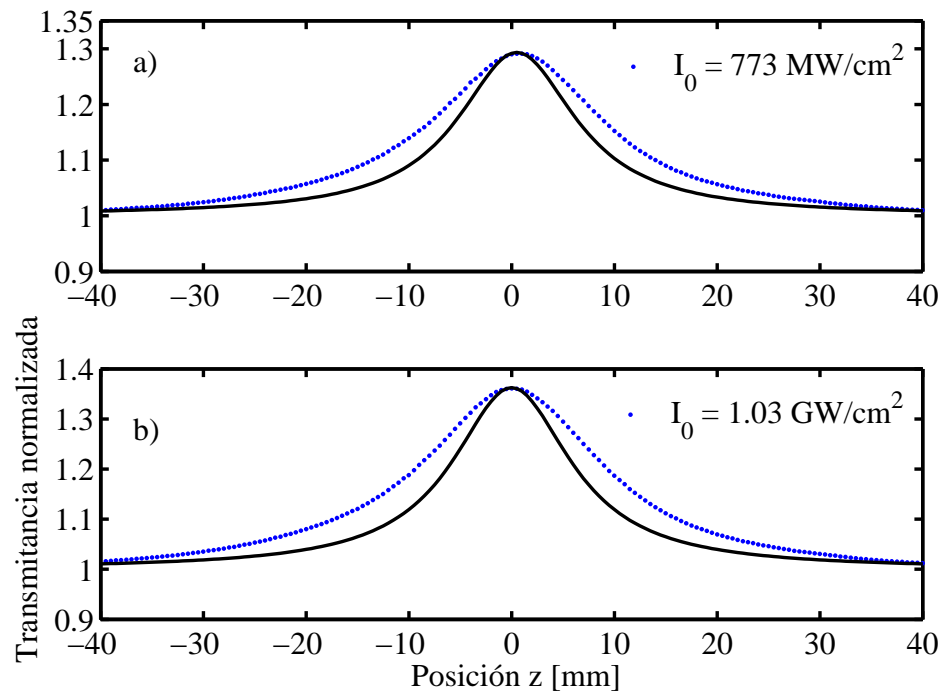


Figura 48: Absorción no lineal de los nanoprismas de plata considerando polarización a 90° . Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico realizado. El ajuste teórico se realizó considerando únicamente absorción saturable.

El obtener un máximo en el foco indica un proceso de absorción saturable. A éste está asociado un coeficiente de absorción de dos fotones negativo $\beta < 0$. Con este parámetro es posible realizar el ajuste teórico a los datos obtenidos al utilizar la expresión dada en (43). Al hacer una comparación de los datos obtenidos y el ajuste teórico realizado en las figuras 48a) y b), se observa que la línea de ajuste es más angosta en la parte central que el ancho de los datos obtenidos. Esto podría implicar la presencia de diferentes procesos no lineales que contribuyen a la respuesta en absorción no lineal de la muestra.

Sin embargo, de los ajustes realizados se obtuvo el coeficiente de absorción de dos

fotones correspondiente a cada irradiancia pico I_0 utilizada. Los valores calculados son los siguientes: $\beta = (1.55 \pm 0.07) \times 10^{-6} m/W$ con $I_0 = 773 MW/cm^2$, y un valor de $\beta = (1.40 \pm 0.06) \times 10^{-6} m/W$ para $I_0 = 1.03 GW/cm^2$.

De los datos recolectados para las dos polarizaciones 0° y 90° , es decir de las trazas obtenidas, parece haber una dependencia en la respuesta de la absorción no lineal como función de la polarización para este material. Esto puede verse en las figuras 47a) y 48a), donde las irradiancias pico incidentes se encuentran por debajo de $1 GW/cm^2$. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más detallado de esto para corroborarlo.

5.6. Resultados del z-scan cerrado para nanoprismas de plata

Una vez que se obtuvo la absorción no lineal de los nanoprismas de plata, toca el turno de estudiar el índice de refracción no lineal n_2 . Debido a que la muestra tiene una absorción no lineal considerable, es necesario eliminar esta contribución de los datos obtenidos al realizar las mediciones para el índice de refracción no lineal. Como ya se ha mencionado, esto se logra al efectuar la razón entre el z-scan cerrado y el z-scan abierto. Los resultados que a continuación se presentan así han sido obtenidos.

Considerando un ángulo de polarización incidente igual a cero 0° y las respectivas irradiancias pico I_0 se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 49. En los tres incisos de la figura 49, se tiene un mínimo en la transmitancia antes del foco (valle) seguido por un máximo después de éste (pico). La traza característica de un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Así mismo, se muestran los ajustes realizados mediante la expresión 45.

Es notoria la diferencia en la amplitud de los datos experimentales y el ajuste teórico. El ajuste es más angosto que los datos reales. Una posible explicación es que al igual que hay dos procesos de absorción no lineal, se tengan dos contribuciones también en refracción no lineal.

Al realizar los ajustes teóricos a los datos obtenidos se calculó el valor del índice de refracción no lineal n_2 correspondiente a cada irradiancia. Para la irradiancia $I_0 = 720 MW/cm^2$, $I_0 = 1.23 GW/cm^2$ e $I_0 = 1.28 GW/cm^2$ el valor encontrado es: $n_2 = (2.10 \pm$

$0.20) \times 10^{-13} m^2/W$, $n_2 = (1.70 \pm 0.10) \times 10^{-13} m^2/W$ y $n_2 = (1.32 \pm 0.08) \times 10^{-13} m^2/W$ respectivamente.

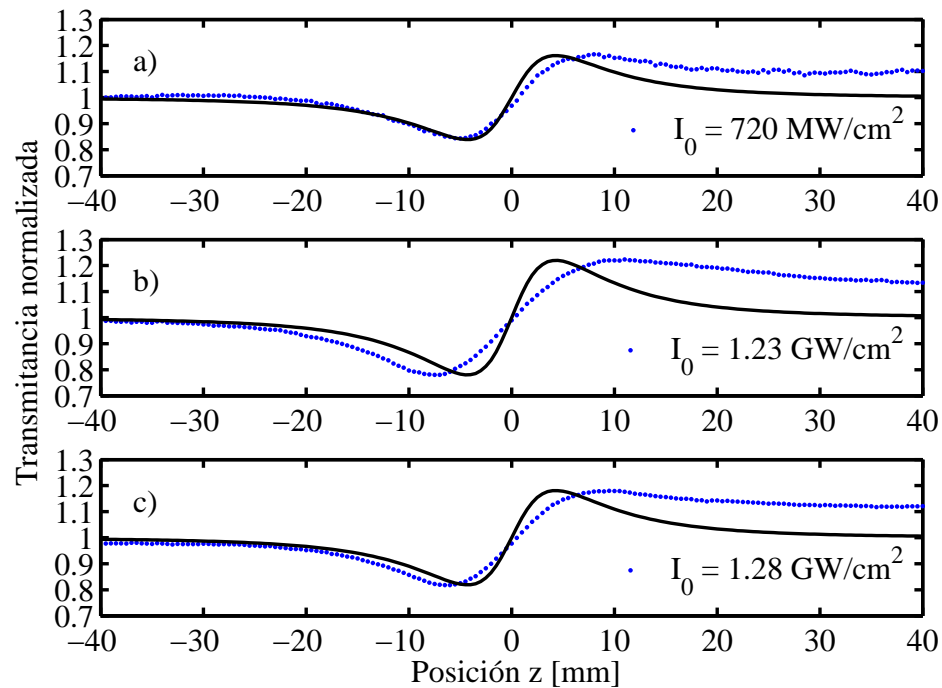


Figura 49: Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de plata, para polarización de 0° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

Polarización a 90°

El índice de refracción no lineal también fue estudiado considerando un ángulo de polarización igual a 90° . La figura 50 muestra los resultados obtenidos. El cambio en la transmitancia de la muestra va de un mínimo antes del foco a un máximo posterior a éste. Ésta es la signatura característica de un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Así mismo es posible observar el ajuste realizado a los datos.

Al igual que en el caso de considerar una polarización de 0° , se aprecia una diferencia en los anchos de las trazas obtenidas experimental y teóricamente. Como se ha mencionado una posible explicación es la contribución de efectos de orden superior de la susceptibilidad.

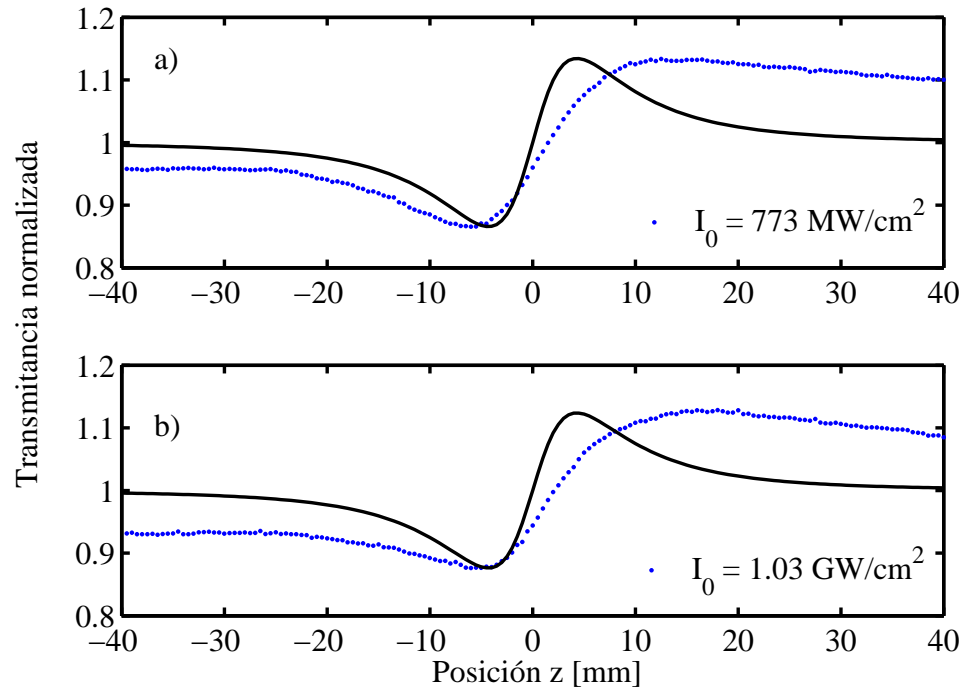


Figura 50: Índice de refracción no lineal de los nanoprismas triangulares de plata, para polarización de 90° . Se muestra la razón normalizada de los datos obtenidos del z-scan cerrado y el z-scan abierto. Exhiben un índice de refracción no lineal positivo $n_2 > 0$. Los puntos son los datos experimentales y la línea es el ajuste teórico.

Los valores de los índices de refracción no lineales obtenidos son: $n_2 = (1.62 \pm 0.08) \times 10^{-13} m^2/W$ y $n_2 = (1.12 \pm 0.05) \times 10^{-13} m^2/W$ para $I_0 = 773 MW/cm^2$ e $I_0 = 1.03 GW/cm^2$ respectivamente.

Los resultados obtenidos indican una disminución en el valor del índice de refracción no lineal al incrementar la irradiancia de entrada incidente. Esto parece indicar un proceso de saturación de refracción no lineal, es decir el cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ observado no crece linealmente con la irradiancia. Lo cual es consistente con el proceso de absorción saturable que se obtiene en el z-scan abierto. Para determinar de forma precisa la dependencia de la respuesta no lineal con la polarización es necesario realizar más estudios considerando un mayor número de ángulos e irradiancias pico incidentes.

Capítulo 6. Conclusiones

La motivación de este trabajo de tesis fue el estudio de la respuesta no lineal de materiales nanoestructurados. Los materiales estudiados están formados por nanopartículas de oro embebidas en zafiro y nanopartículas de plata en sílice. Así como estructuras depositadas sobre un sustrato.

La respuesta no lineal, en el caso de las nanopartículas, está íntimamente relacionada con la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSRP), por lo tanto se realizó una caracterización de las propiedades de absorción lineal usando modelos y datos experimentales para el índice de refracción n y la función dieléctrica ϵ .

La absorción lineal de los materiales estudiados se modeló usando la teoría de Maxwell-Garnett, lo cual permite calcular la posición de la LSRP, pues se conoce el sustrato y el material que forma a las nanopartículas metálicas. Se utilizaron dos modelos para describir la función dieléctrica de los metales ϵ : el de Drude y el de Lorentz, pues se consideran las contribuciones de las transiciones electrónicas que tienen lugar dentro del metal. Los resultados obtenidos teóricamente y los espectros de absorción lineal medidos experimentalmente, concuerdan en la posición de la resonancia del plasmón de superficie localizado, el ancho del espectro podría mejorarse en principio si se considera en el modelo el tamaño de las nanopartículas.

Un factor importante es el factor de campo local, el cual influye fuertemente en la susceptibilidad efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ del medio compuesto. Calculamos que poner el oro Au , en un medio con un índice de refracción lineal n alto incrementaría el factor de campo local y por tanto la susceptibilidad efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$, razón por la cual usamos zafiro como el material anfitrión.

Se estudió la respuesta no lineal de nanopartículas en zafiro, en el caso de la absorción no lineal, se observó un cambio de efecto en la absorción; para irradiancias bajas se observó absorción inducida como efecto no lineal dominante; para irradiancias intermedias su respuesta es una contribución de dos efectos no lineales a saber absorción inducida y absorción saturable; sin embargo, al utilizar una irradiancia alta, el efecto dominante en la respuesta no lineal es la absorción saturable. Es decir, el material presenta

un cambio de absorción inducida a absorción saturable al cambiar la irradiancia. Esto es indicativo de la existencia de una irradiancia en la cual es posible anular el efecto de la absorción no lineal. Algo que es deseable cuando se busca desarrollar un interruptor o conmutador puramente óptico.

La respuesta en el índice de refracción no lineal que se observó en la nanopartículas en zafiro, corresponde a una contribución de al menos dos mecanismos físicos diferentes. Sin embargo, es necesario realizar más pruebas para caracterizar completamente a este material.

Uno de los puntos de este trabajo de tesis consistía en comparar materiales equivalentes de nanopartículas cambiando el sustrato. Desgraciadamente no se tuvo una muestra equivalente de nanopartículas de oro en sílice para comparar. Sin embargo, se estudió también la respuesta de una muestra que contenía nanopartículas de plata en sílice, únicamente para contrastar el comportamiento cuando los materiales están constituidos por diferentes elementos. Lo que se obtuvo fue una respuesta no lineal muy pequeña y sólo se observó utilizando una irradiancia incidente alta. Por ello no fue posible realizar un estudio más completo y llevar a cabo el contraste de resultados.

Finalmente se presentan resultados de la respuesta de un arreglo ordenado de nanoprismas. Los nanoprismas metálicos están formados por oro y plata. Estos sistemas son interesantes por la geometría bien definida que presentan, lo que ayudaría para obtener una mejor respuesta no lineal. En ambos materiales se observó una combinación de absorción no lineal inducida y saturable en su respuesta no lineal. En los nanoprismas de oro la absorción inducida es el efecto no lineal dominante mientras que, en los nanoprismas de plata, lo es una absorción saturable. Por otro lado, su índice de refracción no lineal resultó ser positivo. Además, del estudio realizado se puede determinar que la respuesta no lineal de este tipo de sistemas parece depender de la polarización incidente.

Es interesante notar que la respuesta no lineal de los materiales formados por el arreglo ordenado de nanoprismas es mucho mayor que el observado en las nanopartículas esféricas embebidas en el material. En los nanoprismas se observó un cambio en la transmitancia cercana al 30% mientras que en las nanopartículas el cambio máximo ob-

servado fue de un 4 %.

Conclusión general

Se realizó un estudio para caracterizar las propiedades ópticas de algunos materiales nanoestructurados. Sin embargo, aún quedan puntos que pueden ser considerados para determinar completamente el comportamiento no lineal de este tipo de materiales. Dentro de estos, es posible tener en cuenta las diferentes contribuciones no lineales a la respuesta de los materiales, por ejemplo las contribuciones térmicas. Por lo que resultaría interesante poder discriminar las contribuciones térmicas de las electrónicas del índice de refracción no lineal de los materiales. Además, se estudió de forma preliminar la dependencia con la polarización de los arreglos ordenados de nanoprismas, por lo que aún se puede determinar de forma más precisa esta dependencia con la polarización y la irradiancia incidente. Esto podría lograrse utilizando un mayor número de irradiancias incidentes, así como un rango más amplio de ángulos de polarización.

Otro punto fundamental en el estudio de la respuesta óptica no lineal de los materiales es el tiempo de respuesta de la no linealidad del material, la cual puede obtenerse empleando por ejemplo, la compuerta Kerr óptica. De esta manera el estudio de la respuesta no lineal de los materiales estaría más completa.

Lista de referencias bibliográficas

- Adair, R., Chase, L. L., y Payne, S. A. (1987). Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. *Journal of the Optical Society of America B*, **4**(6): 875–881.
- Andrade, A. A., Tenório, E., Catunda, T., Baesso, M. L. and Cassanho, A., y Jenssen, H. P. (1999). Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of SrAlF₅:Cr³⁺. *Journal of the Optical Society of America B*, **16**(3): 395–400.
- Bolger, J., Kar, A., Wherrett, B., DeSalvo, R., Hutchings, D., y Hagan, D. (1993). Nondegenerate two-photon absorption spectra of ZnSe, ZnS and ZnO. *Optics Communications*, **97**(3–4): 203–209.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego.
- Can Uc, B. A., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2013). Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica. *Optical Materials Express*, **3**(12): 2012–2021.
- 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**(27): 12411–12418.
- Diels, J. C. y Rudolph, W. (1990). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press.
- 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.
- Duval, M. M., K., K. L., Schatz, G. C., y Van Duyne, R. P. (2001). Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(7): 1421–1428.
- Fernández-Hernández, R. C., Gleason-Villagran, R., Torres-Torres, C., Rodríguez-Fernández, L., Crespo-Sosa, A., Cheang-Wong, J. C., López-Suárez, A., Rangel-Rojo, R., Oliver, A., y Reyes-Esqueda, J. A. (2012). On the physical contributions to the third-order nonlinear optical response in plasmonic nanocomposites. *Journal of Optics*, **14**(12): 10.
- Flory, F., Escoubas, L., y Berginc, G. (2011). Optical properties of nanostructured materials: a review. *J. Nanophoton*, **5**(1): 052502.
- Fowles, G. R. (1975). *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, Inc., New York.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., y Weinreich, G. (1961). Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, **7**(4): 118–119.
- Friberg, S. y Smith, P. (1987). Nonlinear Optical Glasses for Ultrafast Optical Switches. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **23**(12): 2089–2094.

- García-Arthur, M., 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.
- Göppert-Mayer, M. (1931). Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik*, **401**(3): 273–294.
- Gray, D. E. (1972). *American Institute of Physics handbook*. McGraw-Hill, Inc.
- Haglund Jr., R., Yang, L., Magruder III, R., White, C., Zuhr, R., Yang, L., Dorsinville, R., y Alfano, R. (1994). Nonlinear optical properties of metal-quantum-dot composites synthesized by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **91**(1–4): 493–504.
- Haus, H. A., Fujimoto, J. G., y Ippen, E. P. (1991). Structures for additive pulse mode locking. *Journal of the Optical Society of America B*, **8**(10): 2068–2076.
- Iaconis, C. and Walmsley, I. A. (1998). Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *Optics Letters*, **23**(10): 792–794.
- Kaiser, W. y Garrett, C. G. B. (1961). Two-Photon Excitation in $CaF_2 : Eu^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.*, **7**(6): 229–231.
- Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., y Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced Kerr responses in liquid carbon disulfide. *J. Phys. Chem.*, **91**(8): 2028–2030.
- Kane, D. J. y Trebino, R. (1993). Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **29**(2): 571–579.
- Lewis, G. N., Lipkin, D., y Magel, T. T. (1941). Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. *J. Am. Chem. Soc*, **63**(11): 3005–3018.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, **187**(4736): 493–494.
- Maxwell-Garnett, J. C. (1904). Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **203**: 385–420.
- Meldrum, A., Lopez, R., Magruder, R., Boatner, L. A., y White, C. W. (2009). Structure and Properties of Nanoparticles Formed by Ion Implantation. *Topics in Applied Physics*, **116**: 255–285.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen Der Physik*, **25**(4): 377–445.
- Moran, M., She, C. Y., y Carman, R. (1975). Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS_2 in laser-system-related materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **11**(6): 259–263.

- Mota-Santiago, P. E., Crespo-Sosa, A., Jiménez-Hernández, J. L., Sánchez-Dena, O., Fernández-Hernández, R. C., Reyes-Esqueda, J. A., y Oliver, A. (2011). Linear and non-linear optical properties of metallic nanocrystals in sapphire. *SPIE Proceedings*, **8011**.
- Munn, R. W., Ironside, C. N., Munn, R. W., y Ironside, C. N. (1993). *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*. Springer Science+Business Media Dordrecht 1993.
- Noguez, C. (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, **111**(10): 3806–3819.
- Oliver, A., Cheang-Wong, J., Roiz, J., Rodríguez-Fernández, L., Hernández, J., Crespo-Sosa, A., y Muñoz, E. (2002). Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **191**(1–4): 333–336.
- Owyong, A. (1973). Ellipse rotation studies in laser host materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **9**(11): 1064–1069.
- Papadopoulos, M. G., Sadlej, A. J., y Leszczynski, J. (2006). *Non-Linear Optical Properties of Matter: From molecules to condensed phases*. Springer.
- Pashcotta, R. (2008). *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley VCH.
- Poornesh, P., Umesh, G., Hegde, P. K., Manjunatha, M. G., y Manjunatha, K. B. (2009). Studies on third-order nonlinear optical properties and reverse saturable absorption in polythiophene/poly (methylmethacrylate) composites. *Applied Physics B*, **97**(1): 117–124.
- Rakić, A. D., Djurišić, A. B., Elazar, J. M., y Majewski, M. L. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, **37**(22): 5271–5283.
- 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): 1376–1382.
- Rangel Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H. T., Kar, A. K., Rodríguez Fernández, L., Cheang-Wong, C., J., Crespo Sosa, A., López Suárez, A., Oliver, A., Rodríguez Iglesias, V., 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.
- Ryasnyanskiy, A., Palpant, B., Debrus, S., Pal, U., y Stepanov, A. (2007). Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices. *Journal of Luminescence*, **127**(1): 181–185.
- Rybczynski, J., Ebels, U., y Giersig, M. (2003). Large-scale, 2d arrays of magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **219**(1–3): 1–6.

- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., y Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement 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 Lett.*, **6**(9): 2060–2065.
- Silfvast, W. (1999). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, Cambridge UK.
- Sipe, J. E. y Boyd, R. W. (2002). Nanocomposite Materials for Nonlinear Optics Based on Local Field Effects. *Topics in Applied Physics*, **82**(1): 1–19.
- Stepanov, A. L. (2011). Nonlinear Optical Properties of Implanted Metal Nanoparticles in Various Transparent Matrixes: a Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **27**(2): 115–145.
- Tamayo Rivera, L. (2009). *Estudio de la dinámica de la respuesta no lineal en materiales orgánicos y materiales nanoestructurados..* Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 110 p.
- Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Crespo-Sosa, A., Alonso, J. C., 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): 18390–18396.
- Weber, M. J., Milam, D., y Smith, W. L. (1978). Nonlinear Refractive Index Of Glasses And Crystals. *Opt. Eng.*, **17**(5): 175453.
- William, E. W., Soileau, M., y Van Stryland, E. W. (1984). Optical switching and n_2 measurements in CS_2 . *Optics Communications*, **50**(4): 256–260.
- Yacamán, M. J., Ascencio, J. A., Liu, H. B., y Gardea-Torresdey, J. (2001). Structure shape and stability of nanometric sized particles. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(4): 1091–1103.
- Yu, B., Bykov, A., Qiu, T., Ho, P. P., Alfano, R. R., y Borrelli, N. (2008). Femtosecond optical Kerr shutter using lead–bismuth–gallium oxide glass. *Optics Communications*, **215**(4–6): 407–411.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, **5**(1).
- Ziegler, J. (2008). *SRIM, The Stopping and Range of Ions in Matter*. Recuperado el 04 de enero de 2016, de <http://www.srim.org/>.