

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



**Maestría en Ciencias  
en Óptica con orientación en Óptica Física**

---

**Estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de  
materiales hiperbólicos basados en sistemas multicapa**

Tesis

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

Presenta:

**Fernando Arturo Araiza Sixtos**

Ensenada, Baja California, México

2020

Tesis defendida por

**Fernando Arturo Araiza Sixtos**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Raúl Rangel Rojo  
Director de tesis

Dra. Karina Garay Palmett

Dr. Jacob Licea Rodríguez

Dra. Carolina Álvarez Delgado



---

Dr. Israel Rocha Mendoza  
Coordinador del Posgrado en Óptica

---

Dra. Rufina Hernández Martínez  
Directora de Estudios de Posgrado

*Fernando Arturo Araiza Sixtos © 2020*

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

Resumen de la tesis que presenta Fernando Arturo Araiza Sixtos, como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

### **Estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de materiales hiperbólicos basados en sistemas multicapa**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de tesis

En este trabajo de tesis se presenta el diseño, fabricación y estudio de las propiedades ópticas de materiales hiperbólicos basados en nanolaminados de capas alternadas de un metal Ru y un dieléctrico  $\text{TiO}_2$ . Las muestras fueron producidas por la técnica de Depósito de Capas Atómico (ALD), cuyas dimensiones fueron calculadas para producir un punto de Permitividad Casi Cero cerca de  $800 \text{ nm}$ , con el fin de coincidir con el láser de femtosegundos que se usó para el estudio de sus propiedades no lineales. Las propiedades ópticas lineales se midieron utilizando espectrofotometría y elipsometría espectrográfica. Las propiedades ópticas no lineales se estudiaron utilizando la técnica de barrido en z (z-scan) con un láser de Titanio-Zafiro pulsado de femtosegundos. Los resultados del barrido en z confirman la presencia de efectos no lineales en el sistema multicapas a pesar de tener un ancho aproximado de  $100 \text{ nm}$ , encontrando para la refracción no lineal un índice positivo  $n_2 = 0,208 \pm 0,013 \text{ cm}^2/\text{GW}$  y para la absorción no lineal un coeficiente negativo  $\beta = -3,21 \pm 0,07 \times 10^5 \text{ cm}/\text{GW}$ . Por otro lado, aunque al usar pulsos de fs se minimiza la contribución de posibles efectos térmicos a la respuesta del material, una absorción finita y la alta tasa de repetición de los pulsos, hacen posible la contribución de efectos térmicos acumulados de pulso a pulso, que necesita ser cuantificada. Para hacerlo, se modifica la técnica del z-scan añadiendo un cortador de haz que permite variar la carga térmica a la muestra, manteniendo la irradiancia pico constante. Mediante esta técnica, se consiguió separar las componentes electrónica y térmica a la respuesta no lineal, obteniéndose  $n_2^{\text{electronica}} = 0,084 \text{ cm}^2/\text{GW}$  y  $n_2^{\text{termica}} = 0,178 \text{ cm}^2/\text{GW}$ , la suma de ambas respuestas nos da un valor consistente con el que se encontró anteriormente.

**Palabras clave: Óptica No lineal, Materiales Hiperbólicos, Permitividad Casi Cero.**

Abstract of the thesis presented by Fernando Arturo Araiza Sixtos, as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master in Science in Optics with orientation in Physics Optics.

### **Study of the linear and nonlinear properties of hyperbolic materials based in multilayered systems**

Abstract approved by:

---

Raúl Rangel Rojo

Thesis Director

In this thesis work we will present the design, fabrication and study of the optical properties of hyperbolic materials based on multilayered metal-dielectric Ru/TiO<sub>2</sub> structures. The samples were fabricated using the Atomic Layer Deposition technique, the width of the layers was calculated to generate a point of Epsilon Near Zero near 800 nm, to match the femtosecond laser used to study the nonlinear response. The linear optical properties were studied using Spectrophotometry and Ellipsometry. The nonlinear response was studied using the z-scan technique with a femtosecond pulsed Titanium-Sapphire laser. The z-scan confirms the existence of nonlinear response in our multilayered structure even though its total width is around 100 nm, and we measured a nonlinear index of refraction  $n_2 = 0,208 \pm 0,013 \text{ cm}^2/\text{GW}$  and a nonlinear absorption coefficient  $\beta = -3,21 \pm 0,07 \times 10^5 \text{ cm}/\text{GW}$ . On the other hand, although using fs pulses minimizes the possible contribution of thermic effects to the nonlinear response, the existence of linear absorption and the high repetition rate of the pulses makes possible the existence of an accumulated thermic effect, that needs to be quantified. To do so, the z-scan technique is modified and a chopper is added to vary the thermal load in the sample, maintaining the peak irradiance constant. Using this method, the thermal response was successfully separated from the electronic response, obtaining  $n_2^{\text{electronic}} = 0,084 \text{ cm}^2/\text{GW}$  and  $n_2^{\text{thermal}} = 0,178 \text{ cm}^2/\text{GW}$ , these results are consistent with the nonlinear index of refraction previously stated.

**Keywords: Nonlinear Optics, Hyperbolic Materials, Epsilon Near Zero.**

## Dedicatoria

*Al Diablo.*

## Agradecimientos

A mi director de tesis, el Dr. Raúl Rangel Rojo, por su guía y enseñanzas durante la elaboración de este trabajo de tesis, además de ser un excelente amigo.

A mi comité de tesis, la Dra. Karina Garay Palmett, el Dr. Jacob Licea Rodríguez, y la Dra. Carolina Álvarez Delgado, por sus comentarios y correcciones para este trabajo.

Al grupo del Dr. Hugo Tiznado en el CNyN, en especial a Fernando Solorio y Eder Guzmán por tomarse el tiempo para fabricar las muestras estudiadas en este trabajo de tesis.

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

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por todas las oportunidades de crecimiento que me fueron brindadas a lo largo de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No. de becario: 847770

## Tabla de Contenido

Resumen en español . . . . .	ii
Resumen en inglés . . . . .	iii
Dedicatoria . . . . .	iv
Agradecimientos . . . . .	v
Lista de Figuras . . . . .	vii
Lista de Tablas . . . . .	xi
<b>Capítulo 1 Introducción . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos . . . . .	8
1.2 Estructura de la Tesis . . . . .	9
<b>Capítulo 2 Materiales Hiperbólicos . . . . .</b>	<b>10</b>
2.1 Aproximación de Medio Efectivo . . . . .	13
2.2 Óptica No Lineal . . . . .	20
2.2.1 Efectos de Segundo Orden . . . . .	21
2.2.2 Efectos de Tercer Orden . . . . .	22
2.3 Permittividad Casi Cero . . . . .	26
2.4 Diseño de una Estructura Multicapas. . . . .	28
<b>Capítulo 3 Fabricación y Caracterización de Materiales Hiperbólicos . . . . .</b>	<b>34</b>
3.1 Depósito de Capas Atómicas . . . . .	34
3.2 Caracterización Lineal . . . . .	35
<b>Capítulo 4 Técnicas Experimentales . . . . .</b>	<b>42</b>
4.1 Técnica de Barrido en Z . . . . .	42
4.1.1 Barrido en Z Cerrado . . . . .	42
4.1.2 Barrido en Z Abierto. . . . .	48
4.2 Contribución Electrónica y Térmica . . . . .	51
4.3 Caracterización del Láser de Femtosegundos. . . . .	53
4.3.1 Espectro del Haz . . . . .	54
4.3.2 Duración del Pulso . . . . .	54
4.3.3 Perfil del Haz . . . . .	58
<b>Capítulo 5 Estudio de la Respuesta No Lineal de Materiales Hiperbólicos. . . . .</b>	<b>62</b>
5.1 Respuesta No Lineal . . . . .	62
5.1.1 Resultados Barrido en Z Abierto . . . . .	64
5.1.2 Resultados Barrido en Z Cerrado. . . . .	67
5.2 Separación de las Componentes Electrónica Rápida y Térmica Lenta . . . . .	70
<b>Capítulo 6 Conclusiones . . . . .</b>	<b>73</b>
6.1 Trabajo a Futuro . . . . .	74
Literatura Citada. . . . .	76

## Lista de Figuras

- 1 La limitación de las lentes convencionales y la idea de una placa NIM como lente. (a) Una lente convencional solamente junta las ondas propagadas. (b) La pérdida de las ondas evanescentes. (c) La habilidad de una placa NIM produce una imagen. (d) En la placa NIM las ondas evanescentes crecen, recuperando así las ondas evanescentes y propagadas. . . . . 3
- 2 Superficies de isofrecuencia ( $\omega = \text{constante}$ ) para ondas transversales magnéticas en materiales hiperbólicos. (a) La superficie es una hiperboloide de dos ramas para los materiales hiperbólicos de Tipo I  $\epsilon_{\perp} < 0$  y  $\epsilon_{\parallel} > 0$ , (b) la superficie es una hiperboloide de una rama para los materiales hiperbólicos de Tipo II  $\epsilon_{\perp} > 0$  y  $\epsilon_{\parallel} < 0$  4
- 3 Ejemplos de materiales hiperbólicos (Poddubny et al., 2013). (a) Estructura multicapas metal-dieléctrico. (b) Hiper-lente. (c) Mallas multicapas. (d) Arreglos de nanoalambres. (e) Arreglos de nanopirámides metal-dieléctrico. (f) Metamateriales basados en grafeno. . . . . 5
- 4 Superficies de isofrecuencia ( $\omega = \text{constante}$ ) para ondas transversales magnéticas en materiales hiperbólicos. (a) La superficie es una hiperboloide de dos ramas para los materiales hiperbólicos de Tipo I  $\epsilon_{\perp} < 0$  y  $\epsilon_{\parallel} > 0$ , (b) la superficie es una hiperboloide de una rama para los materiales hiperbólicos de Tipo II  $\epsilon_{\perp} > 0$  y  $\epsilon_{\parallel} < 0$  13
- 5 Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas. . . . . 15
- 6 Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas. . . . . 17
- 7 Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas. . . . . 18
- 8 Ejemplos de fenómenos no lineales de segundo orden. (a) Generación de segundo armónico, una onda de frecuencia  $\omega$  genera una onda con el doble de frecuencia  $2\omega$ . (b) Conversión paramétrica, una onda de frecuencia  $\omega_B$  genera dos ondas de frecuencia  $\omega_S$  y  $\omega_I$ , respectivamente y cuya suma es igual a la frecuencia original. . 22
- 9 Proceso de autoenfocamiento para un haz Gaussiano interactuando con un material no lineal. Para un índice de refracción positivo  $n_2 > 0$  los frentes de onda planos adquieren una curvatura positiva y convergen, para el caso negativo  $n_2 < 0$  los frentes divergen. . . . . 26
- 10 Estructura multicapas. . . . . 28
- 11 Permitividad del rutenio y del dióxido de titanio obtenidas de la literatura. La permitividad del dióxido de titanio (negro) y la parte real de la permitividad del rutenio (rojo) siguen la escala del eje izquierdo. La parte imaginaria de la permitividad del rutenio (azul) sigue la escala del eje de la derecha. . . . . 29

12	Diferentes permitividades cuando el ancho del dieléctrico $d_1 = 9 \text{ nm}$ está fijo y el ancho del metal $d_2$ se varía. $d_2 = 8 \text{ nm}$ en rojo, $d_2 = 9 \text{ nm}$ en amarillo, $d_2 = 10 \text{ nm}$ en verde, $d_2 = 11 \text{ nm}$ en azul, y $d_2 = 12 \text{ nm}$ en morado. Entre más ancho se hace la capa del metal se obtienen valores menores de la permitividad de la estructura multicapas. . . . .	31
13	Diferentes permitividades cuando el ancho del metal $d_2 = 10 \text{ nm}$ está fijo y el ancho del dieléctrico $d_1$ se varía. $d_1 = 7 \text{ nm}$ en rojo, $d_1 = 8 \text{ nm}$ en amarillo, $d_1 = 9 \text{ nm}$ en verde, $d_1 = 10 \text{ nm}$ en azul, y $d_1 = 11 \text{ nm}$ en morado. Entre más ancho se hace la capa del dieléctrico se obtienen valores mayores de la permitividad de la estructura multicapas. . . . .	32
14	Índice de refracción lineal $n_0$ calculado con la permitividad del sistema multicapas simulado, se observa un punto de índice de refracción casi cero alrededor de $\lambda = 800 \text{ nm}$ . . . . .	32
15	Índice de refracción no lineal $n_2$ simulado para el sistema multicapas, se observa un crecimiento significativo de índice de refracción no lineal alrededor de $\lambda = 800 \text{ nm}$ . . . . .	33
16	Esquema gráfico de las cuatro etapas de un ciclo del depósito de capa atómica. . . . .	35
17	Esquema gráfico de un espectrofotómetro. Consiste de una fuente de luz, un colimador, un monocromador, una rendija, una cubeta y un detector. . . . .	36
18	Espectro de absorción de la estructura multicapas medido con un espectrofotómetro en el espectro visible. . . . .	37
19	Arreglo experimental utilizado en la técnica de elipsometría. . . . .	38
20	Permitividades del rutenio y del dióxido de titanio depositados por depósito de capa atómica medidas con elipsometría espectrográfica, se observa que el rutenio depositado solamente actúa como metal para ciertas longitudes de onda. . . . .	39
21	Permitividad de la estructura metal-dieléctrico medida con elipsometría espectrográfica. Se observa un punto de permitividad casi cero recorrido al ultravioleta. . . . .	40
22	Índice de refracción lineal calculado utilizando la permitividad medida por elipsometría espectrográfica, se observa que el punto de índice de refracción casi cero se recorrió al ultravioleta. . . . .	40
23	Sistema experimental del barrido en z cerrado, el detector A mide la irradiancia de entrada y un diafragma se coloca antes del detector B que mide la irradiancia transmitida por la muestra. . . . .	43
24	Diagrama del comportamiento del haz debido al desplazamiento de una muestra con refracción no lineal positiva. Se puede observar como el haz se enfoca antes del foco generando un pico en la transmitancia, y diverge después del foco generando un valle en la transmitancia. . . . .	44

25	Trazas de transmitancia del barrido en z cerrado, en rojo se tiene refracción positiva y en azul refracción negativa. . . . .	45
26	Traza típica del barrido en z cerrado para una muestra con refracción no lineal positiva, se pueden observar la diferencia en la posición pico-valle $\Delta z_{P-V}$ y la diferencia de transmitancia pico-valle $\Delta T_{P-V}$ . . . . .	49
27	Trazas de transmitancia típicas del barrido en z abierto, en rojo se tiene absorción positiva y en azul absorción negativa. . . . .	50
28	Trazas del barrido en z cuando hay refracción y absorción no lineal. (a) Trazas teóricas del barrido en z abierto (rojo) y cerrado (azul). (b) Traza obtenida de dividir el barrido en z cerrado entre el barrido en z abierto. . . . .	51
29	Arreglo experimental del barrido en z modificado con el cortador de haz incluido para discernir entre la componente electrónica y la componente térmica. . . . .	52
30	Efecto de la ventana generada cortador de haz en la tasa de repetición de los pulsos. . . . .	52
31	Espectro del haz del láser de Titanio:Zafiro, en negro se muestran los datos experimentales y en rojo el ajuste teórico. El ajuste se encuentra centrado en $\lambda = 800 \text{ nm}$ y tiene un ancho espectral FWHM de $\Delta\lambda = 7,7 \text{ nm}$ . . . . .	54
32	Diagrama de la técnica de auto-correlación óptica. . . . .	55
33	Traza de auto-correlación en intensidad de un pulso del láser Titanio:Zafiro con un ancho temporal $t_p = 95 \text{ fs}$ . En negro se muestran los datos experimentales obtenidos con el auto-correlador, y en rojo se muestra el ajuste teórico de la secante hiperbólica. . . . .	57
34	Traza de auto-correlación interferométrica de un pulso del láser Titanio:Zafiro, la razón entre la envolvente superior e inferior casi cumplen la regla 8 : 1 por lo que el efecto de modulación de fase temporal es mínimo. . . . .	58
35	Diagrama de la técnica de la navaja, la cual es utilizada para caracterizar el perfil y la cintura del haz. . . . .	59
36	Resultados experimentales típicos de la prueba de la navaja para un haz. (a) Conjunto de datos experimentales obtenidos al medir la transmitancia $T(r)$ mientras la navaja se mueve transversalmente la posición $r$ . (b) Derivada numérica de los datos experimentales, se le ajusta una Gaussiana para obtener el radio del haz $w(z)$ . . . . .	60
37	Cintura del haz y ajuste teórico del perfil del haz. . . . .	61
38	Traza del barrido en z cerrado para $\text{CS}_2$ , con una irradiancia pico $163,82 \text{ MW/cm}^2$ . . . . .	63
39	Traza del barrido en z abierto (verde), cerrado (rojo) y la razón cerrado/abierto (azul) para la muestra de $\text{Ru/TiO}_2$ , con una irradiancia pico $1638,26 \text{ MW/cm}^2$ . . . . .	64

40	Resultados del barrido en z abierto para distintas irradiancias pico, (a) $I_0 = 54 \text{ MW/cm}^2$ , (b) $I_0 = 273 \text{ MW/cm}^2$ , (c) $I_0 = 1092 \text{ MW/cm}^2$ y (d) $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ . . . . .	65
41	Dependencia del cambio en transmitancia en el barrido en z abierto como función de la irradiancia pico de entrada $I_0$ . . . . .	66
42	Barrido en z abierto para una irradiancia pico $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ , en gris se muestra el ajuste utilizando el modelo de tercer orden y en rojo se muestra el ajuste con el modelo considerando la saturación usando $I_s = 1765 \text{ MW/cm}^2$ . . .	68
43	Resultados del barrido en z cerrado para irradiancias pico altas, (a) $I_0 = 54 \text{ MW/cm}^2$ , (b) $I_0 = 273 \text{ MW/cm}^2$ , (c) $I_0 = 1092 \text{ MW/cm}^2$ y (d) $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ . . . . .	69
44	Dependencia de la diferencia pico-valle en el barrido en z cerrado como función de la irradiancia pico. . . . .	70
45	Resultados de la diferencia pico-valle $\Delta T_{P-V}$ en el barrido en z cerrado como función de la frecuencia $\nu$ del cortador de haz, junto con el ajuste numérico que se le realizó. . . . .	72

## Lista de Tablas

1	Anchos de las capas que cumplen la condición necesaria para tener un punto de permitividad casi cero en $\lambda = 800 \text{ nm}$ . . . . .	30
2	Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante $C$ . . . . .	56
3	Energías por pulso e irradiancias pico utilizadas en el barrido en $z$ para caracterizar la respuesta no lineal del arreglo multicapa Ru/TiO <sub>2</sub> como función de la irradiancia pico. . . . .	62

## Capítulo 1 Introducción

---

A lo largo de la historia la ciencia se ha interesado en estudiar, explicar e implementar los fenómenos conocidos. De esta manera, se logró caracterizar a los materiales que se encuentran con facilidad en la naturaleza de acuerdo a su respuesta a la interacción con la luz, y esta respuesta se describe con el tensor de permitividad  $\epsilon$ . En general el tensor de permitividad tiene 9 componentes que describen la respuesta en distintas direcciones y estas pueden ser números complejos. En el caso de un material isotrópico en el cual no importa la dirección de propagación de la luz, los valores de las entradas son iguales y se puede considerar al tensor como una constante. Ejemplos de materiales isotrópicos son los medios dieléctricos o aislantes, que se caracterizan por tener una permitividad real y que siempre es positiva  $\epsilon > 0$ , y los materiales conductores como lo son los metales que se caracterizan porque su permitividad es un número complejo y para longitudes de onda en el espectro visible la parte real de la permitividad es negativa  $\Re\{\epsilon\} < 0$ . Para un material anisotrópico no todas las componentes del tensor de permitividad  $\epsilon$  son iguales y en general la respuesta del material irá en una dirección diferente a la del campo eléctrico. En estos materiales siempre se puede escoger un sistema coordenado que permita reducir a un mínimo el número de elementos del tensor.

Sin embargo, debido a que el número de materiales presentes en la naturaleza es finito, el número de fenómenos ópticos posibles de observar se veía limitado. Por esto, con todos los avances en la óptica que se obtuvieron de estudiar los materiales y fenómenos, fue necesario preguntarse cómo romper los límites de la óptica conocida. La respuesta a esta pregunta resultó en la creación de los metamateriales ópticos, los cuales son estructuras de escala nanométrica que han sido diseñadas y fabricadas con el fin de presentar propiedades que no se encuentran en la naturaleza. Estos materiales han atraído la atención de la comunidad científica en las últimas décadas debido a sus propiedades extraordinarias, y gracias a éstos la electromagnética clásica y la óptica han experimentado grandes avances y descubrimientos en el campo de investigación. Los metamateriales fueron anteriormente conocidos como materiales levógiros (LHM del inglés: left-handed media) y medios de índice de refracción negativo (NIM del inglés: negative refractive index material). Debido a que las escalas de la estructura suelen ser menor a la longitud de onda de la luz, ésta los ve macroscópicamente como un medio homogéneo, el cual presenta excitantes e inusuales respuestas a la interacción con la luz.

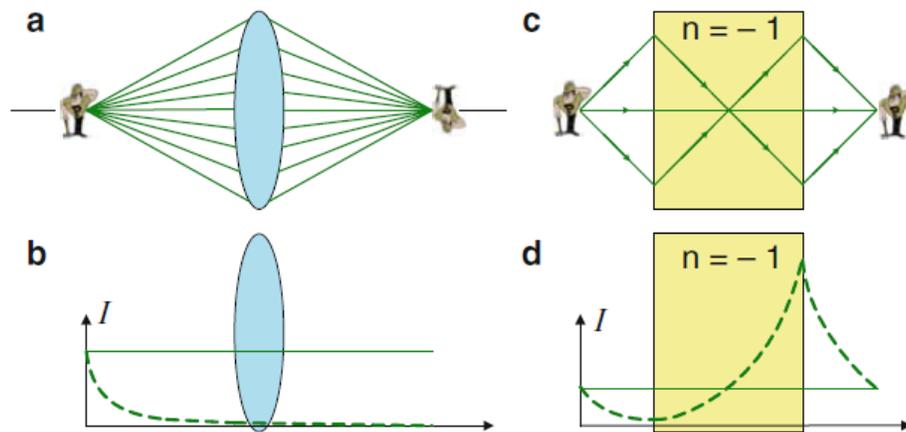
Los metamateriales fueron propuestos teóricamente por primera vez en 1968 por Veselago (1968), éstos poseen muchas características nunca antes vistas como refracción negativa, propagación inversa de ondas electromagnéticas, corrimiento Doppler inverso, y radiación Cherenkov hacia atrás. Sin embargo, debido a las limitaciones experimentales para producir estos materiales, la investigación de los metamateriales estuvo detenida durante 30 años. Hasta que en 1996, Sir Pendry descubrió un alambre cuya permitividad eléctrica era negativa (Pendry et al., 1996), seguido del descubrimiento de materiales con permeabilidad magnética negativa (Pendry et al., 1999) y de materiales isotrópicos levógiros (Shelby et al., 2001).

Los metamateriales en general pueden tener propiedades más complicadas e interesantes que ser levógiros y tener índice de refracción negativo, por esto, los científicos se han dedicado a estudiar y explorar todas estas nuevas propiedades. En 2005, se utilizó un medio de índice de refracción con gradiente para curvar una onda electromagnética (Smith et al., 2005), y en 2006 se utilizó este material para crear una capa óptica invisible, lo que se conoce como *invisible cloacking* (Schurig et al., 2006). El alma de los metamateriales es la capacidad de controlar la propagación de ondas electromagnéticas, y después de la creación de las capas ópticas invisibles, el interés en los metamateriales para su uso en la óptica creció exponencialmente resultando en numerosos artículos científicos.

Los metamateriales han presentado increíbles propiedades para controlar la luz como lo hemos mencionado antes, pero fue gracias a las técnicas de nanofabricación, métodos numéricos para modelar, y herramientas para caracterizar, que los metamateriales fueron acogidos y ganando popularidad en el campo de la óptica. Entre las muchas aplicaciones de los metamateriales en la óptica podemos hablar del uso de un bloque con índice de refracción negativo para crear una super-lente<sup>1</sup> que supera el límite de difracción y hace posible obtener una resolución por debajo de la longitud de onda (Pendry, 2000) como se muestra en la Figura 1. Por otra parte, como ya habíamos mencionado, los metamateriales se pueden utilizar para hacer capas invisibles y se han propuesto dispositivos para frecuencias de microondas (Schurig et al., 2006; Liu et al., 2009). Aunque hasta ahora solamente hemos mencionado el estudio de los metamateriales en procesos ópticos lineales, las propiedades ópticas no lineales también se han estudiado con igual interés en las últimas décadas. En general, se ha estudiado la propagación no lineal de ondas y lo que se

---

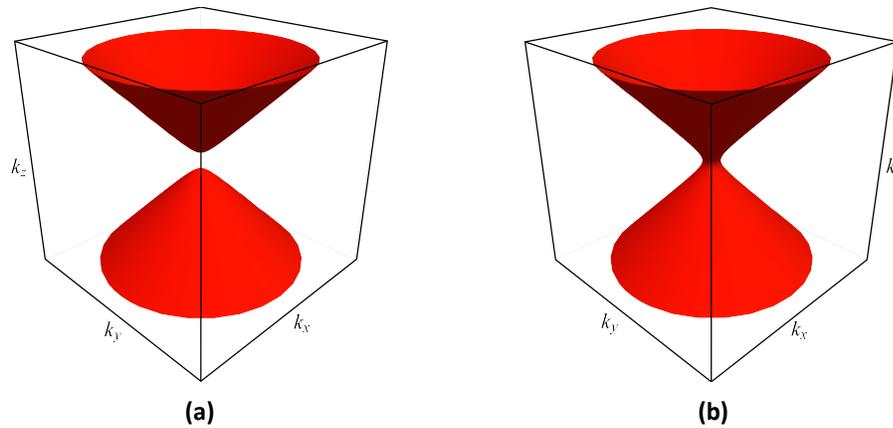
<sup>1</sup>También llamadas lentes de Veselago por haber precedido su comportamiento teóricamente (Veselago, 1968).



**Figura 1:** La limitación de las lentes convencionales y la idea de una placa NIM como lente. (a) Una lente convencional solamente junta las ondas propagadas. (b) La pérdida de las ondas evanescentes. (c) La habilidad de una placa NIM produce una imagen. (d) En la placa NIM las ondas evanescentes crecen, recuperando así las ondas evanescentes y propagadas.

conoce como la ecuación no lineal de Schrödinger para la propagación de luz en un medio no lineal (Agranovich et al., 2004; Scalora et al., 2005), así como el estudio de procesos no lineales como la generación de segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés: Second-Harmonic Generation) y la amplificación paramétrica (Popov and Shalaev, 2006a,b; Shadrivov et al., 2006; Scalora et al., 2006).

El tema de interés principal de este trabajo de tesis son un tipo especial de metamateriales, **los materiales hiperbólicos** (HM por sus siglas en inglés: Hyperbolic Materials), específicamente su aplicación a la óptica no lineal. Los materiales hiperbólicos son un tipo de metamaterial anisotrópico que ha estado ganando mucho interés en los últimos años por sus propiedades únicas y casi imposibles de encontrar en la naturaleza. A diferencia de otros materiales, los materiales hiperbólicos tienen una naturaleza no resonante con un alto parámetro de desempeño, y pueden ser fabricados con técnicas de nanofabricación estándares, y sus propiedades pueden ser fácilmente sintonizables en un rango espectral muy amplio. Los materiales hiperbólicos se presentan cuando las componentes principales del tensor de permitividad eléctrica  $\epsilon$  tienen signos opuestos, cuando lo normal es que todas las entradas del tensor tengan el mismo signo. Existen materiales naturales que presentan este tipo de propiedad para un cierto rango espectral, como el bismuto y el grafito (Alekseyev et al., 2012) y el óxido de indio y aluminio (ITO por sus siglas en inglés: Indium Tin Oxide) (Wang et al., 2015). Debido al signo opuesto en las componentes del tensor de permitividad

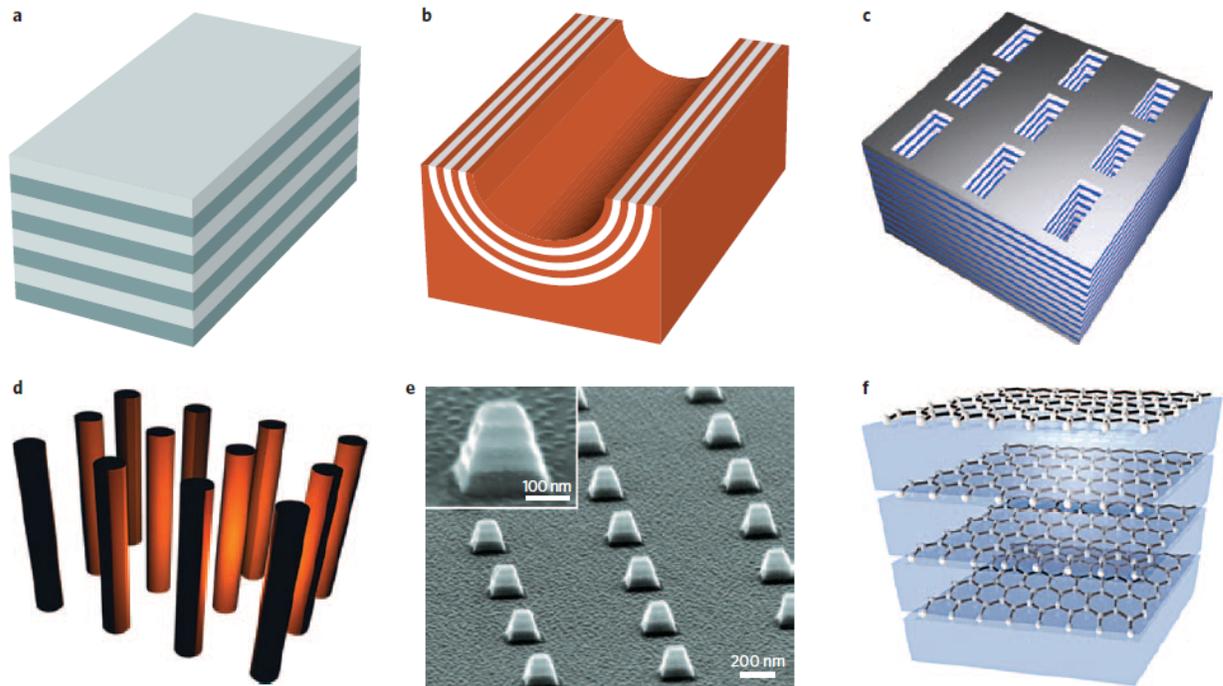


**Figura 2:** Superficies de isofrecuencia ( $\omega = \text{constante}$ ) para ondas transversales magnéticas en materiales hiperbólicos. (a) La superficie es una hiperboloide de dos ramas para los materiales hiperbólicos de Tipo I  $\epsilon_{\perp} < 0$  y  $\epsilon_{\parallel} > 0$ , (b) la superficie es una hiperboloide de una rama para los materiales hiperbólicos de Tipo II  $\epsilon_{\perp} > 0$  y  $\epsilon_{\parallel} < 0$

se tiene que para una frecuencia de luz dada, las curvas de nivel en el espacio  $(k, \omega)$  dadas por la relación de dispersión  $k = \omega/c$  son hiperboloides en lugar de elipsoides como pasa en materiales normales como se muestra en la Figura 2. Estas superficies de isofrecuencia nos dicen que, a diferencia del caso elipsoidal donde el vector de onda está restringido a valores definidos, para un material hiperbólico el vector de onda es indefinido y se rompe el límite de difracción. Como consecuencia de esto se puede confinar luz en un volumen cada vez más pequeño.

Para fabricar un material hiperbólico sólo es necesario seguir un criterio: restringir el movimiento de los electrones en una o dos direcciones espaciales. Para conseguir esto en el rango espectral visible, es suficiente combinar un metal cuya parte real del tensor dieléctrico  $\epsilon$  es negativo por debajo de la frecuencia de plasma, con un dieléctrico cuyo tensor dieléctrico  $\epsilon$  es puramente real y positivo. Cuando la luz interactúa con un material hiperbólico, ésta observa las propiedades del material como un medio promedio en lugar de observar individualmente las propiedades de los materiales que lo componen. Por ello es necesario definir la permitividad eléctrica efectiva, la cual estudiaremos a fondo en esta tesis y depende tanto de las propiedades ópticas de los materiales utilizados, como de su geometría física.

Existen varias formas de lograr un material hiperbólico, entre los diseños más comunes se encuentran los arreglos multicapas metal-dieléctrico, donde las componentes principales del tensor



**Figura 3:** Ejemplos de materiales hiperbólicos (Poddubny et al., 2013). (a) Estructura multicapas metal-dieléctrico. (b) Hiper-lente. (c) Mallas multicapas. (d) Arreglos de nanoalambres. (e) Arreglos de nanopirámides metal-dieléctrico. (f) Metamateriales basados en grafeno.

dieléctrico dependen únicamente de la geometría del arreglo y de las propiedades ópticas de los materiales que lo conforman. Otro tipo de material hiperbólico consiste en arreglos periódicos de nano alambres metálicos colocados en paralelo en un dieléctrico. De igual manera, se han estudiado teóricamente y experimentalmente los arreglos de pirámides multicapas metal-dieléctrico. Estos ejemplos de materiales hiperbólicos se pueden observar en la Figura 3.

Los materiales hiperbólicos son de gran interés, entre otras cosas, pues la manipulación correcta de sus parámetros puede llevar a la fabricación de un material con una longitud de onda para la cual la permitividad efectiva sea casi cero (ENZ por sus siglas en inglés: Epsilon Near Zero), o al menos su parte real. Estos materiales son muy importantes debido a que entre los efectos únicos que presenta, la respuesta óptica no lineal de tercer orden puede ser incrementada considerablemente sin la necesidad de un sistema de iluminación más intenso. Los materiales con permitividad casi cero funcionan para una longitud de onda dada, por lo cual la fabricación debe ser muy meticulosa para conseguir el efecto deseado.

Considerando la teoría electromagnética (EM) de Maxwell y la teoría ondulatoria de la luz, los

parámetros  $\epsilon$  y  $\mu$ , que son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética respectivamente, de materiales continuos o de metamateriales artificiales, se pueden usar para proporcionar una descripción completa de las propiedades ópticas de los materiales. Al manipular estas constantes se pueden conseguir fenómenos interesantes, y, recientemente, se ha manipulado el valor de la permitividad para que éste tienda a cero a través del diseño apropiado de los materiales. Para facilitar los cálculos en un futuro es conveniente definir la permitividad y permeabilidad relativas como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \text{y} \quad \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (1)$$

donde  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad y permeabilidad del vacío. Estas constantes definen como se comporta la luz en el material en comparación al vacío, y facilitan los cálculos puesto que son adimensionales.

La elección de manipular la permitividad en vez de la permeabilidad se debe a que, en el régimen óptico, la mayoría de los materiales tienen una respuesta magnética significativamente pequeña y por lo tanto la permeabilidad magnética puede ser considerada como constante, donde  $\mu_r = 1$ . Como ya mencionamos, haciendo que para una longitud de onda se tenga una permitividad eléctrica casi cero se pueden conseguir valores del índice de refracción que también tienden a cero ( $n \approx 0$ ), ya que, según las ecuaciones de Maxwell,  $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ .

Entonces, el numero de onda  $k$  dentro de un material con permitividad casi cero, que está dado por  $k = 2\pi n/\lambda_0$ , también se vuelve cero. Cuando una onda electromagnética llega al material con permitividad casi cero, se tiene un número de onda casi cero y se produce una situación en que la onda electromagnética viaja con una fase constante a través del medio. Debido a esto, las señales no lineales que se generan en diferentes posiciones se pueden combinar coherentemente, lo que resulta en una alta eficiencia de generación y una intensidad de salida alta. Esta propiedad libre de desempate de fase también supera las limitaciones donde la señal sólo puede ser generada en una dirección, y ahora puede propagarse hacia adelante y hacia atrás simultáneamente permitiendo un control más preciso de la señal generada.

Al considerar las condiciones de frontera en un material con permitividad casi cero para la amplitud de la componente longitudinal del desplazamiento eléctrico, que puede ser expresada como  $D_{\perp} = \epsilon_i E_{\perp}$ , se observa que la magnitud del campo eléctrico dentro del material con permitividad

casi cero crece significativamente, pues está dada por la relación:

$$E_{ENZ} = \frac{\epsilon_1 E_1}{\epsilon_{ENZ}}, \quad (2)$$

donde  $\epsilon_1$  y  $E_1$  son la permitividad y el campo eléctrico de un material adyacente al material con permitividad casi cero. Nótese que aunque el campo  $E_1$  sea muy pequeño, debido a que  $\epsilon_{ENZ}$  tiende a cero, el campo resultante siempre se incrementará considerablemente. En consecuencia, debido a que las propiedades ópticas no lineales de los materiales dependen de la intensidad del campo, los materiales con permitividad casi cero pueden incrementar la respuesta no lineal considerablemente.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el índice de refracción no lineal  $n_2$  está relacionado con la susceptibilidad no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  a través de la relación:

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

se puede ver que en vez de intentar modificar el tensor intrínseco  $\chi^{(3)}$ , se puede concentrar en hacer que el índice  $n_0$  tienda a cero para obtener una respuesta no lineal alta.

La óptica no lineal tiene un gran potencial para aplicaciones en el procesamiento óptico de señales, pero, tiene dos grandes desventajas que limitan este objetivo: el desajuste de fase y las interacciones débiles de la luz con la materia. En las últimas décadas se han realizado diversos avances en el procesamiento de información digital utilizando propiedades ópticas no lineales, sin embargo, este campo no ha tenido el éxito esperado debido a que se necesitan láseres muy potentes y costosos debido a la respuesta no lineal usualmente débil de los materiales. Debido a esto, los sistemas no se pueden hacer lo suficientemente pequeños para competir con los transistores electrónicos. Es por esto que los materiales hiperbólicos son tan importantes, pues como ya vimos, estos materiales pueden superar las dos barreras que han detenido la implementación de la óptica no lineal en el procesamiento de señales. La gran ventaja de los sistemas no lineales, es que son capaces de procesar información a frecuencias más altas que el límite de la electrónica comercial.

La primera elaboración experimental de un metamaterial hiperbólico multicapas fue la elaboración de una super lente (Liu et al., 2007). Subramania et al. (2012) fabricaron un material multicapas de  $\text{TiO}_2$  y Ag con anchos de 54 y 16 nm respectivamente, y utilizando espectroscopia de transmisión y reflexión determinaron que el punto de permitividad casi cero se encontraba en el

espectro visible. Si el material tiene propiedades ópticas no lineales se puede explorar la región de índice de refracción casi cero, con el fin de maximizar la respuesta no lineal (Feng and Halterman, 2008). (Kaipurath et al., 2016) exploraron la no linealidad de los materiales ENZ experimentalmente, su muestra constaba de capas de  $\text{SiO}_2$  y Ag de 70 y 5 nm de grosor respectivamente. Adicionalmente, el tiempo de respuesta de la no linealidad inducida estaba en una escala temporal de unos cuantos femtosegundos, ofreciendo la oportunidad de crear materiales no lineales ultra-rápidos. Utilizando la misma estructura cambiando el Ag por  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , el cual es un semiconductor en lugar de la capa metálica, Campione et al. (2016) crearon un material con permitividad casi cero cuyo punto de operación estaba localizado en una longitud de onda cerca de  $8 \mu\text{m}$ . Numerosos materiales hiperbólicos han sido demostrados experimentalmente consistentes en multicapas de pares metal/dieléctrico; por ejemplo, Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Liu et al., 2007), Ag/LiF (Tumkur et al., 2011), Ag/ $\text{TiO}_2$  (Krishnamoorthy et al., 2012), Ag/Ge (Yang et al., 2012), Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kim et al., 2012), Ag/ $\text{MgF}_2$  (Tumkur et al., 2012), y Ag/ $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (Rho et al., 2010).

Se han creado arreglos de nano alambres en dimensiones de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$  (Noginov et al., 2009). La primer propiedad hiperbólica demostrada de estos arreglos fue la refracción negativa a  $\lambda = 780 \text{ nm}$  (Yao et al., 2008). Los arreglos de nano alambres han sido ampliamente estudiados, y, en particular, han sido utilizados experimentalmente en bio sensores (Kabashin et al., 2009) y en el incremento del factor de Purcell (Noginov et al., 2010). Las pirámides multicapas han sido estudiadas experimentalmente (Yang et al., 2012), en este modelo las pirámides (de aproximadamente  $100 \text{ nm}$ ) actúan como una cavidad hiperbólica operando en  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ .

## 1.1 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es diseñar teóricamente y estudiar las propiedades ópticas no lineales de un material hiperbólico hecho con capas nanométricas de dióxido de titanio (dieléctrico) y rutenio (metal).

Para conseguir esto, primero se hará un modelo para estudiar las propiedades ópticas lineales del arreglo multicapas considerando las propiedades de los materiales que lo conforman y su geometría. Después, se calculará el punto de permitividad casi cero para el sistema específico a estudiar, es decir, se calculará la longitud de onda a la que el sistema multicapas tendrá permitividad

casi cero.

Por último, se estudiarán experimentalmente las propiedades ópticas lineales de los materiales fabricados, y, se estudiarán las propiedades ópticas no lineales utilizando la técnica z-scan con un láser de Titanio-Zafiro pulsado en femtosegundos.

Las muestras a estudiar serán elaboradas por el Dr. Hugo Tiznado en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, mediante la técnica de depósito de capas atómicas, utilizando los parámetros de diseño que se obtuvieron en esta tesis.

## **1.2 Estructura de la Tesis**

En el Capítulo 2 se estudiará la teoría electromagnética de la estructura multicapas considerando las propiedades de los materiales que lo conforman y su geometría. Después, se modelará la respuesta lineal y en particular la posición del punto de permitividad casi cero para el sistema específico a estudiar, es decir, se calculará la longitud de onda a la que el sistema multicapas tendrá permitividad casi cero.

En el Capítulo 3 se hablará brevemente de la técnica de depósito de capas atómicas ALD (de sus siglas en inglés Atomic Layer Deposition), así como de los parámetros de fabricación calculados en el Capítulo 2. De igual manera, se caracterizarán las propiedades lineales de las estructuras fabricadas por medio de espectrofotometría y elipsometría espectrográfica.

En el Capítulo 4 se explicará la técnica de barrido en z (z-scan) que se empleará para estudiar la respuesta no lineal de los sistemas multicapas. También se hablará del láser pulsado en femtosegundos de Titanio-Zafiro utilizado en el arreglo experimental y de su caracterización.

En el Capítulo 5 se discutirán los resultados del estudio de la respuesta no lineal como función de la intensidad utilizando la técnica de z-scan.

## Capítulo 2 Materiales Hiperbólicos

---

En 1861 James Clerk Maxwell publicó *On Physical Lines of Force*, un artículo de 4 partes en el cual introdujo su teoría electromagnética. En esta publicación, Maxwell introdujo la idea de que la luz es una onda electromagnética y su comportamiento se puede explicar con las ecuaciones macroscópicas en el sistema internacional de unidades (Born and Wolf, 1986a)

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (4a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad (4b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (4c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (4d)$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{D}$  es el vector de desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{H}$  es el campo magnético,  $\mathbf{B}$  es el vector de inducción magnética,  $\mathbf{J}$  es el vector de corriente eléctrica, y  $\rho$  es la densidad de carga eléctrica.

Los vectores participantes en las ecuaciones de Maxwell (4) se relacionan entre sí de manera particular, dichas relaciones son conocidas como relaciones constitutivas (Born and Wolf, 1986a):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} = \mu \mathbf{H}, \quad (6)$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica,  $\mu$  es la permeabilidad magnética,  $\mathbf{P}$  es la polarización, y  $\mathbf{M}$  es la magnetización y describen la respuesta del medio ante la propagación de una onda electromagnética.

En general, la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética son tensores de segundo orden. En las Ecuaciones (5) y (6) la segunda igualdad se logra definiendo una relación entre la polarización y la magnetización con el campo eléctrico y magnético, respectivamente (Born and Wolf, 1986d):

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \cdot \mathbf{E} \quad \text{y} \quad \mathbf{M} = \mu_0 \chi_m \cdot \mathbf{H}, \quad (7)$$

donde  $\chi_{e(m)}$  es la susceptibilidad eléctrica (magnética) y en general es un tensor de segundo orden.

En su artículo Maxwell utilizó el conjunto de Ecuaciones (4) para demostrar que la luz es una onda electromagnética, de las Ecuaciones (4a) y (4b) se puede llegar a unas expresiones para el

campo eléctrico y el magnético que describen su movimiento ondulatorio. También se introdujo el término índice de refracción que establece una relación entre la velocidad de propagación de la luz en el material con la velocidad de propagación en el vacío, dicha relación está dada por:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}, \quad (8)$$

donde  $\epsilon$  y  $\mu$  son la permitividad y permeabilidad del material, y  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad y permeabilidad del vacío. Para facilitar los cálculos en un futuro es conveniente definir la permitividad y permeabilidad relativa como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \text{y} \quad \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (9)$$

es importante resaltar que estas cantidades son adimensionales. Entonces podemos escribir el índice de refracción como:

$$n = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (10)$$

En general la permitividad  $\epsilon$  y la permeabilidad  $\mu$  están descritas por los tensores (Born and Wolf, 1986c):

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mu = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

cada componente  $\epsilon_{ii}$  y  $\mu_{ii}$ , con  $i = x, y, z$ , describe el comportamiento de la luz viajando en diferentes direcciones dentro del material. En muchos casos las componentes cruzadas son muy pequeñas, o se puede escoger un sistema coordenado especial dejando solamente las componentes de la diagonal:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mu = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{pmatrix}.$$

Existen diferentes casos particulares que han sido estudiados previamente, por ejemplo, el caso de un material homogéneo isotrópico donde todas las componentes son iguales, es decir, no importa en qué dirección viaje la luz, la respuesta del material siempre será la misma. Otro caso particular y que es de gran interés para esta tesis es el de un material homogéneo anisotrópico uniaxial donde dos componentes de la diagonal son iguales y la tercera es distinta, es decir, en un plano la luz se comporta de una manera y en el plano perpendicular de otra manera. Escogiendo

adecuadamente el sistema de coordenadas, se pueden definir las componentes iguales como las del plano perpendicular  $xx = yy$  y la coordenada paralela  $zz$ , los tensores de permitividad y permeabilidad se transforman entonces en:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mu = \begin{pmatrix} \mu_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

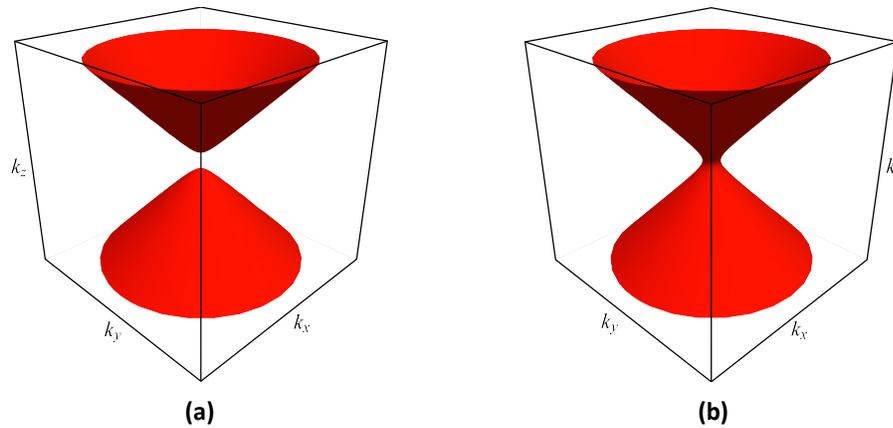
En las últimas décadas se han intentado diseñar materiales que puedan tener propiedades ópticas que no se encuentran en la naturaleza, estos materiales hechos por el hombre son conocidos como metamateriales y las dimensiones de sus componentes suelen ser menores a la longitud de onda de la luz. Entre los metamateriales estudiados han sobresalido unos materiales que presentan alta anisotropía y tienen dispersión hiperbólica, determinada por el tensor efectivo de permitividad y/o permeabilidad. Dichos metamateriales representan el límite ultra-anisotrópico de los cristales uniaxiales tradicionales, y una de las componentes principales del tensor de permitividad o permeabilidad tiene signo opuesto a la otra componente, pudiendo existir dos posibilidades. El **Tipo I** en el cual  $\epsilon_{\perp} < 0$  y  $\epsilon_{\parallel} > 0$ , y el **Tipo II** con  $\epsilon_{\perp} > 0$  y  $\epsilon_{\parallel} < 0$ .

Las propiedades extraordinarias de los materiales hiperbólicos se aprecia en las superficies de isofrecuencia para ondas transversales magnéticas, esta superficie está definida en el espacio  $(k, \omega)$  por la relación de dispersión (Poddubny et al., 2013):

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_{\parallel}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{\perp}} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad (13)$$

donde  $k_i$  son las componentes del vector de onda  $\mathbf{k}$ ,  $\omega$  es la frecuencia de la luz, y  $c$  es la velocidad de la luz. A diferencia de la elipsoide que se obtiene cuando ambas componentes del tensor eléctrico tienen el mismo signo, debido a que las componentes tienen signos diferentes la Ecuación (13) resulta en un hiperboloide como se ve en la Figura 4, . Dependiendo del tipo de material hiperbolico se tiene una hiperboloide de dos ramas para el tipo I (Figura 4a) y de una rama para el tipo II (Figura 4b).

Los materiales hiperbólicos son fáciles de diseñar, puesto que el principal y único criterio que se debe seguir es restringir el movimiento de los electrones en una o dos direcciones. Estas estructuras fueron demostradas experimentalmente en 1969 en un plasma magnetizado (Fisher and



**Figura 4:** Superficies de isofrecuencia ( $\omega = \text{constante}$ ) para ondas transversales magnéticas en materiales hiperbólicos. (a) La superficie es una hiperboloide de dos ramas para los materiales hiperbólicos de Tipo I  $\epsilon_{\perp} < 0$  y  $\epsilon_{\parallel} > 0$ , (b) la superficie es una hiperboloide de una rama para los materiales hiperbólicos de Tipo II  $\epsilon_{\perp} > 0$  y  $\epsilon_{\parallel} < 0$

Gould, 1969), y en la naturaleza se han encontrado materiales que presentan dispersión hiperbólica como lo son el bismuto y el grafito (Alekseyev et al., 2012).

Se han estudiado diversas estructuras para restringir el movimiento de los electrones libres y cumplir con el criterio de fabricación de los materiales hiperbólicos, el método más sencillo y por lo tanto más común para fabricar estas estructuras consiste en combinar un metal y un dieléctrico. En un metal se tiene una permitividad negativa por debajo de las frecuencias del plasma, y en un dieléctrico la permitividad siempre es positiva. Entre las estructuras metal-dieléctrico que han sido estudiadas se encuentran los arreglos multicapas, los nanoalambres metálicos embebidos en un dieléctrico, arreglos periódicos de pirámides multicapas, estructuras de grafeno, entre otras.

Debido a que las técnicas de fabricación de los arreglos multicapas son más sencillas, son los materiales hiperbólicos más comunes. Para estudiar el comportamiento de la luz a través de estos materiales es necesario utilizar la teoría de aproximación de medio efectivo.

## 2.1 Aproximación de Medio Efectivo

A continuación se utilizarán permitividades y permeabilidades relativas pero se omite el subíndice  $r$  para evitar tener constantes con muchos indicadores. Se quiere estudiar el comportamiento

de la luz a través de un sistema multicapas periódico, cuyas capas tienen un ancho  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente. Las capas están caracterizadas por las constantes ópticas de cada material  $\epsilon_1, \mu_1$ , y  $\epsilon_2, \mu_2$ , respectivamente. Para esto se tienen que tomar en cuenta diferentes casos que a continuación se mencionan.

Como se ha mencionado anteriormente los metamateriales consisten de estructuras de dimensiones menores a la longitud de onda de la luz, por lo que es necesario trabajar con las ecuaciones de Maxwell microscópicas:

$$\nabla \times \mathbf{e} = -\mu \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t}, \quad (14a)$$

$$\nabla \times \mathbf{h} = \epsilon \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t}, \quad (14b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{\rho}{\epsilon}, \quad (14c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{h} = 0, \quad (14d)$$

donde  $\mathbf{e}$  y  $\mathbf{h}$  son los campos eléctrico y magnético medidos en un volumen de dimensiones menores a la longitud de onda, es decir, con dimensiones de unos cuantos nanómetros.

### Propagación en $x$ , $e$ en dirección $y$ .

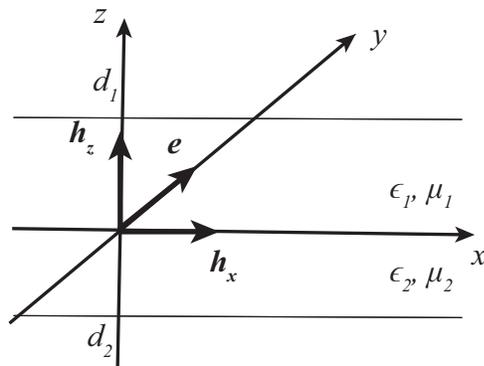
En este caso, consideramos que la frontera entre ambos materiales se encuentra en el plano  $xy$ , y las componentes del campo quasi-microscópico que no se hacen cero, son  $e_y = e$ ,  $h_x$  y  $h_z$  (véase Figura 5). Estas componentes cumplen las ecuaciones de Maxwell y se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial z} &= ik\mu h_x, \\ \frac{\partial e}{\partial x} &= -ik\mu h_z, \\ \frac{\partial h_x}{\partial z} - \frac{\partial h_z}{\partial x} &= ik\epsilon e, \end{aligned} \quad (15)$$

donde las constantes  $\epsilon$  y  $\mu$  son funciones periódicas de  $z$  y toman distintos valores dependiendo de la capa en que se encuentren.

Se busca una solución periódica en  $z$ , con periodo  $d = d_1 + d_2$ , de la forma:

$$\begin{aligned} e &= U(z)e^{iknx}, \\ h_y &= V(z)e^{iknx}, \\ h_z &= W(z) = e^{iknx}, \end{aligned} \quad (16)$$



**Figura 5:** Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas.

donde la solución exacta es:

$$\begin{aligned}
 U(z) &= \begin{cases} A \cos(\alpha_1 z) + B \sin(\alpha_1 z) & \text{si } 0 \leq z \leq d_1 \\ C \cos(\alpha_2 z) + D \sin(\alpha_2 z) & \text{si } -d_2 \leq z \leq 0 \end{cases} \\
 V(z) &= \begin{cases} -\frac{\alpha_1}{ik\mu_1} (A \sin(\alpha_1 z) - B \cos(\alpha_1 z)) & \text{si } 0 \leq z \leq d_1 \\ -\frac{\alpha_2}{ik\mu_2} (C \sin(\alpha_2 z) - D \cos(\alpha_2 z)) & \text{si } -d_2 \leq z \leq 0 \end{cases}, \\
 W(z) &= \begin{cases} \frac{n}{\mu_1} (A \cos(\alpha_1 z) + B \sin(\alpha_1 z)) & \text{si } 0 \leq z \leq d_1 \\ \frac{n}{\mu_2} (C \cos(\alpha_2 z) + D \sin(\alpha_2 z)) & \text{si } -d_2 \leq z \leq 0 \end{cases},
 \end{aligned} \tag{17}$$

con:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= k\sqrt{n_1^2 - n^2}, & n_1^2 &= \epsilon_1\mu_1, \\
 \alpha_2 &= k\sqrt{n_2^2 - n^2}, & n_2^2 &= \epsilon_2\mu_2.
 \end{aligned}$$

Aplicando condiciones de frontera entre las capas y la periodicidad del sistema a las Ecuaciones (17) se obtiene el sistema de ecuaciones homogéneas para las constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ :

$$\begin{aligned}
 C &= A, & D &= \eta B, \\
 C \cos(\alpha_2 d_2) - D \sin(\alpha_2 d_2) &= A \cos(\alpha_1 d_1) + B \sin(\alpha_1 d_1), \\
 C \sin(\alpha_2 d_2) + D \cos(\alpha_2 d_2) &= -\eta (A \sin(\alpha_1 d_1) - B \cos(\alpha_1 d_1)),
 \end{aligned} \tag{18}$$

donde  $\eta = \alpha_1\mu_2/\alpha_2\mu_1$ .

Para encontrar la ecuación de dispersión y determinar  $n$  como función de  $k$ , se tiene que igualar el determinante del sistema de Ecuaciones (18) a cero y se obtiene que:

$$(1 + \eta^2) \sin(\alpha_1 d_1) \sin(\alpha_2 d_2) + 2\eta(1 - \cos(\alpha_1 d_1) \cos(\alpha_2 d_2)) = 0. \tag{19}$$

Resolviendo para  $\eta$ , se puede reducir a una ecuación más simple:

$$\frac{\tan\left(\frac{\alpha_2 d_2}{2}\right)}{\tan\left(\frac{\alpha_1 d_1}{2}\right)} = \begin{cases} -\eta, \\ -1/\eta. \end{cases} \quad (20)$$

Utilizando las Ecuaciones (17) y (18), se puede calcular el valor promedio de las funciones  $U$ ,  $V$  y  $W$  sobre un periodo  $d$  y se obtiene:

$$\frac{\bar{U}}{\bar{W}} = \frac{\bar{e}}{\bar{h}_z} = \frac{\mu_1 \alpha_2^2 - \mu_2 \alpha_1^2}{n(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)}, \quad (21)$$

$$\frac{\bar{V}}{\bar{W}} = \frac{\bar{h}_x}{\bar{h}_z} = -\frac{ik\mu_1}{\alpha_1} \frac{1/\mu_1 - 1/\mu_2}{k^2(1/\alpha_1^2 - 1/\alpha_2^2)} \frac{1}{\tan(\alpha_2 d_2/2) \tan(\alpha_1 d_1/2) + \eta \tan(\alpha_2 d_2/2)}.$$

Si se toma en cuenta la Ecuación (20) la segunda razón presenta dos casos: se hace cero o se hace infinito. En el primer caso el campo microscópico es una onda transversal  $h_x = 0$ , en el segundo caso se tiene lo opuesto y solamente se tiene la componente  $h_x$ .

Para que las componentes promedio del campo  $E_y = \bar{U} \exp(-iknx)$  y  $H_z = \bar{W} \exp(-iknx)$  cumplan las ecuaciones de Maxwell:

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} = -ik\mu_{eff} H_z, \quad \frac{\partial H_z}{\partial x} = -ik\epsilon_{eff} E_y, \quad (22)$$

es necesario definir la permitividad eléctrica efectiva  $\epsilon_{eff}$  y la permeabilidad magnética efectiva  $\mu_{eff}$  usando las ecuaciones:

$$n = \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}}, \quad \frac{E_y}{H_z} = \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}}}. \quad (23)$$

Por lo tanto, usando las ecuaciones (21), se obtiene:

$$\epsilon_{eff} = n^2 \frac{\alpha_2^2 - \alpha_1^2}{\mu_1 \alpha_2^2 - \mu_2 \alpha_1^2}, \quad (24)$$

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_1 \alpha_2^2 - \mu_2 \alpha_1^2}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2},$$

donde  $n$  cumple la ecuación:

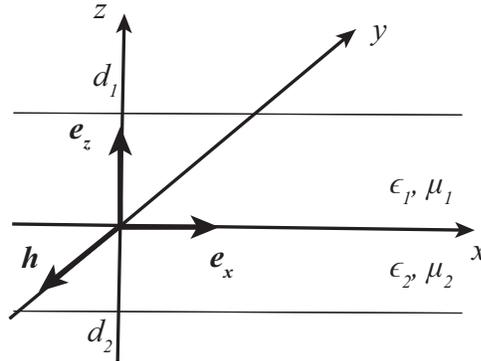
$$\frac{\alpha_2}{\mu_2} \tan\left(\frac{\alpha_2 d_2}{2}\right) = -\frac{\alpha_1}{\mu_1} \tan\left(\frac{\alpha_1 d_1}{2}\right) \quad (25)$$

## Propagación en $x$ , $h$ en dirección $y$ .

En este caso, nuevamente se toma la frontera entre ambos materiales en el plano  $xy$ , y se tienen las componentes del campo microscópico  $h$ ,  $e_x$  y  $e_z$  (véase Figura 6). Las ecuaciones de

Maxwell que se cumplen son:

$$\begin{aligned}\frac{\partial h}{\partial z} &= -ik\epsilon e_x, \\ \frac{\partial h}{\partial x} &= -ik\epsilon e_z, \\ \frac{\partial e_x}{\partial z} - \frac{\partial e_z}{\partial x} &= -ik\mu h.\end{aligned}\quad (26)$$



**Figura 6:** Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas.

Comparando con las Ecuaciones (15), es evidente que para obtener las ecuaciones de este caso es suficiente cambiar  $h, e, \epsilon, \mu$  por  $e, -h, \mu, \epsilon$ , respectivamente. Efectuando ese cambio en las Ecuaciones (24) y (25) se obtiene:

$$\begin{aligned}\mu_{eff} &= n^2 \frac{\alpha_2^2 - \alpha_1^2}{\epsilon_1 \alpha_2^2 - \epsilon_2 \alpha_1^2}, \\ \epsilon_{eff} &= \frac{\epsilon_1 \alpha_2^2 - \epsilon_2 \alpha_1^2}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2},\end{aligned}\quad (27)$$

donde  $n$  cumple la ecuación:

$$\frac{\alpha_2}{\epsilon_2} \tan\left(\frac{\alpha_2 d_2}{2}\right) = -\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} \tan\left(\frac{\alpha_1 d_1}{2}\right)\quad (28)$$

Para el caso de longitudes de onda suficientemente grandes, se tiene que  $|\alpha_1 d_1|$  y  $|\alpha_2 d_2| \ll 1$ . En este caso se puede sustituir la tangente por el argumento en las Ecuaciones (25) y (28).

Combinando (24) y (25) se tiene :

$$\begin{aligned}n &= \sqrt{\epsilon_{eff} \mu_{eff}}, \\ \epsilon_{eff} &= \epsilon_{\perp} = \frac{d_1 \epsilon_1 + d_2 \epsilon_2}{d_1 + d_2}, \\ \frac{1}{\mu_{eff}} &= \frac{1}{\mu_{\parallel}} = \frac{d_1/\mu_1 + d_2/\mu_2}{d_1 + d_2},\end{aligned}\quad (29)$$

por otro lado, combinando (27) y (28) se tiene:

$$\begin{aligned}
 n &= \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}}, \\
 \mu_{eff} &= \mu_{\perp} = \frac{d_1\mu_1 + d_2\mu_2}{d_1 + d_2}, \\
 \frac{1}{\epsilon_{eff}} &= \frac{1}{\epsilon_{\parallel}} = \frac{d_1/\epsilon_1 + d_2/\epsilon_2}{d_1 + d_2}.
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

### Propagación perpendicular a las caras.

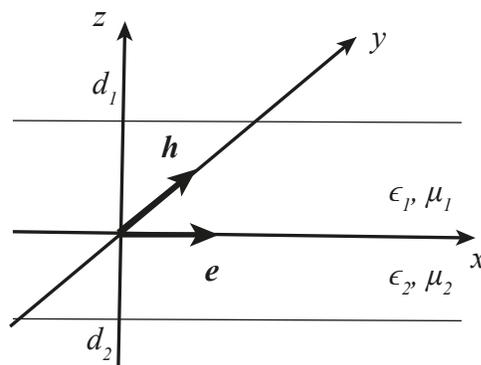
Por último, consideremos el caso de interés donde la luz se propaga en dirección  $z$  perpendicular a las caras de las capas del sistema como se muestra en la Figura 7, y los campos microscópicos eléctrico  $\mathbf{e}$  y magnético  $\mathbf{h}$  son paralelos a la cara de las capas y se encuentran en la dirección  $x$  e  $y$  respectivamente. En estas condiciones las ecuaciones de Maxwell se reducen a:

$$\begin{aligned}
 \frac{de}{dz} &= -ik\mu h, \\
 \frac{dh}{dz} &= -ik\epsilon e,
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

y de acuerdo al teorema de Floquet la solución tiene la forma:

$$\begin{aligned}
 e &= U(z) \exp(-iknz), \\
 h &= V(z) \exp(-iknz),
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

donde  $U(z)$  y  $V(z)$  son funciones periódicas de  $z$  y tienen periodo  $d = d_1 + d_2$ .



**Figura 7:** Esquema geométrico de la propagación en un sistema multicapas.

Integrando las Ecuaciones (31) para cada capa y comparando con las Ecuaciones (32) se obtiene:

$$U(z) = \begin{cases} \exp(iknz)(A \exp(i\alpha_1 z) + B \exp(-i\alpha_1 z)) & \text{si } 0 \leq z \leq d_1 \\ \exp(iknz)(C \exp(i\alpha_2 z) + D \exp(-i\alpha_2 z)) & \text{si } -d_2 \leq z \leq 0 \end{cases}, \quad (33)$$

$$V(z) = \begin{cases} -\frac{\alpha_1}{k\mu_1} \exp(iknz)(A \exp(i\alpha_1 z) - B \exp(-i\alpha_1 z)) & \text{si } 0 \leq z \leq d_1 \\ -\frac{\alpha_2}{k\mu_2} \exp(iknz)(C \exp(i\alpha_2 z) - D \exp(-i\alpha_2 z)) & \text{si } -d_2 \leq z \leq 0 \end{cases}, \quad (34)$$

donde  $\alpha_1 = k\sqrt{\epsilon_1\mu_1}$ ,  $\alpha_2 = k\sqrt{\epsilon_2\mu_2}$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son constantes de integración.

Aplicando condiciones de frontera entre cada capa y condiciones de periodicidad se llega a un sistema de ecuaciones para las constantes de integración:

$$\begin{aligned} C + D &= A + B, \\ C - D &= \eta(A - B), \\ \exp(-iknd_2)(C \exp(-\alpha_2 d_2) + D \exp(\alpha_2 d_2)) &= \\ &= \exp(iknd_1)(A \exp(\alpha_1 d_1) + B \exp(-\alpha_1 d_1)), \\ \exp(-iknd_2)(C \exp(-\alpha_2 d_2) - D \exp(\alpha_2 d_2)) &= \\ &= \eta \exp(iknd_1)(A \exp(\alpha_1 d_1) - B \exp(-\alpha_1 d_1)), \end{aligned} \quad (35)$$

donde  $\eta = \alpha_1\mu_2/\alpha_2\mu_1 = \sqrt{\epsilon_1\mu_2/\epsilon_2\mu_1}$ .

La ecuación de dispersión se obtiene igualando el determinante del sistema de ecuaciones a cero, esta ecuación de dispersión determina  $n$ :

$$\cos(knd) = \cos(\alpha_1 d_1) \cos(\alpha_2 d_2) - \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \sin(\alpha_1 d_1) \sin(\alpha_2 d_2). \quad (36)$$

Nuevamente consideramos longitudes de onda lo suficientemente grandes para que  $|\alpha_1 d_1|$  y  $|\alpha_2 d_2| \ll 1$ , y tomando aproximaciones a primer orden sobre  $k$  para los promedios sobre un periodo  $d$  se obtiene:

$$\frac{\bar{U}}{\bar{V}} = \frac{\bar{e}}{\bar{h}} = \sqrt{\frac{\mu_\perp}{\epsilon_\perp}} \left( 1 + \frac{ikd_1 d_2}{4d} \frac{\mu_1 \epsilon_2 - \mu_2 \epsilon_1}{\sqrt{\epsilon_\perp \mu_\perp}} \right). \quad (37)$$

Si se quiere que los campos promedio  $E_x = \bar{e}$  y  $H_y = \bar{h}$  cumplan las ecuaciones de Maxwell

macroscópicas:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_x}{\partial z} &= -ik\mu_{eff}H_y, \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -ik\epsilon_{eff}E_x,\end{aligned}\quad (38)$$

es necesario definir  $\epsilon_{eff}$  y  $\mu_{eff}$  tales que cumplan:

$$n = \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}}, \quad \frac{E_x}{H_y} = \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}}} = \frac{\bar{U}}{\bar{V}}, \quad (39)$$

de donde:

$$\epsilon_{eff} = n \frac{\bar{V}}{\bar{U}}, \quad \mu_{eff} = n \frac{\bar{U}}{\bar{V}}. \quad (40)$$

Finalmente, usando (37) se obtiene

$$\begin{aligned}\epsilon_{eff} &= \epsilon_{\perp} \left( 1 - \frac{ikd_1d_2}{4d} \frac{\mu_1\epsilon_2 - \mu_2\epsilon_1}{\sqrt{\epsilon_{\perp}\mu_{\perp}}} \right), \\ \mu_{eff} &= \mu_{\perp} \left( 1 + \frac{ikd_1d_2}{4d} \frac{\mu_1\epsilon_2 - \mu_2\epsilon_1}{\sqrt{\epsilon_{\perp}\mu_{\perp}}} \right),\end{aligned}\quad (41)$$

y si se hace el ancho de las capas lo suficientemente pequeño tal que  $kd \ll 1$  se obtiene que

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{\perp} \text{ y } \mu_{eff} = \mu_{\perp}.$$

## 2.2 Óptica No Lineal

Para poder estudiar una de las propiedades más importantes de los metamateriales hiperbólicos es necesario recordar un poco de óptica no lineal. La interacción de la luz con la materia da origen a distintos fenómenos ópticos, los cuales se pueden dividir en dos grandes grupos: lineales y no lineales. Se le conoce como fenómeno lineal, cuando la interacción de la luz con materia no modifica las propiedades ópticas de ésta y se presenta cuando la irradiancia de la luz incidente es relativamente moderada o baja.

En el campo de la óptica lineal, el campo eléctrico induce un reacomodo de las cargas libres en la materia causando una *polarización* del material. En la Ecuación (5) introdujimos el vector de polarización  $\mathbf{P}$ , y en la Ecuación (7) describimos una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\chi_e \cdot \mathbf{E}. \quad (7)$$

En general, la susceptibilidad eléctrica es un número complejo  $\chi_e = \chi' + i\chi''$ , la parte real  $\chi'$  está relacionada con el fenómeno de refracción y birrefringencia, mientras que la parte imaginaria  $\chi''$  está relacionada con la absorción en el material (Born and Wolf, 1986d).

Por otro lado, la óptica no lineal ocurre cuando las propiedades de la luz y de la materia cambian como consecuencia de la interacción entre ambas. Estos fenómenos ocurren a irradiancias suficientemente altas, y fueron posibles de observar gracias a la invención del láser en 1960. En estos casos la polarización se puede escribir como una serie de potencias del campo  $\mathbf{E}$  (Boyd, 2003):

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \epsilon_0\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(4)} \mathbf{E}^4 + \dots \quad (42)$$

donde  $\mathbf{P}_0$  es la polarización permanente (o espontánea) y sólo se presenta en materiales ferroeléctricos,  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad de primer orden o lineal,  $\chi^{(2)}$  es la susceptibilidad no lineal de segundo orden,  $\chi^{(3)}$  es la susceptibilidad no lineal de tercer orden, y en general  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad no lineal de  $n$  orden. Para evitar que la Ecuación (42) diverja, se requiere que  $\chi^{(n)}\mathbf{E}^n < \chi^{(n-1)}\mathbf{E}^{n-1}$ , o bien que  $\chi^{(n)} < \chi^{(n-1)}/\mathbf{E}$ , es decir, las  $\chi^{(n)}$  son cada vez más pequeñas.

### 2.2.1 Efectos de Segundo Orden

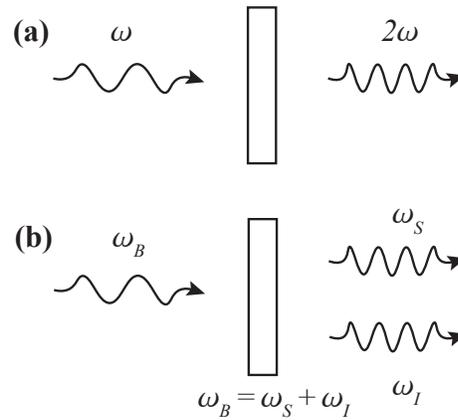
El primer término no lineal es el término de segundo orden:

$$\mathbf{P}_{NL} = \epsilon_0\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}, \quad (43)$$

donde la susceptibilidad de segundo orden es un tensor de tercer grado  $\chi^{(2)} \equiv \chi_{ijk}^{(2)}$  que cuenta con 27 elementos tensoriales. Cabe resaltar que este término sólo se encuentra presente en materiales no centrosimétricos. Es importante notar también que en general casi todos los fenómenos de segundo orden implican un cambio en la frecuencia de la luz. La respuesta no lineal de segundo orden es en general debida al reacomodo de la nube electrónica, no se pueblan estados excitados, lo que significa que se tiene un tiempo de respuesta ultra-rápido y que las componentes de  $\chi^{(2)}$  son reales.

Ejemplos de fenómenos no lineales de segundo orden (véase Figura 8): la generación de segundo armónico, donde se genera una onda con frecuencia  $2\omega$  a partir de una onda de alta irradiancia con frecuencia  $\omega$ ; la conversión paramétrica, donde a partir de una onda de frecuencia  $\omega_B$  se gene-

ran dos ondas con frecuencias  $\omega_S$  y  $\omega_I$  respectivamente y la suma de ambas es igual a la primera; etcétera.



**Figura 8:** Ejemplos de fenómenos no lineales de segundo orden. (a) Generación de segundo armónico, una onda de frecuencia  $\omega$  genera una onda con el doble de frecuencia  $2\omega$ . (b) Conversión paramétrica, una onda de frecuencia  $\omega_B$  genera dos ondas de frecuencia  $\omega_S$  y  $\omega_I$ , respectivamente y cuya suma es igual a la frecuencia original.

### 2.2.2 Efectos de Tercer Orden

En el caso de materiales centrosimétricos se tiene que  $\chi^{(2)} = 0$ , entonces el primer término no lineal es el de tercer orden:

$$\mathbf{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{EEE}, \quad (44)$$

donde la susceptibilidad de tercer orden es un tensor de cuarto grado  $\chi^{(3)} \equiv \chi_{ijkl}^{(3)}$ , lo que implica que tendrá 81 componentes. En general, no todos los elementos son distintos entre sí y consideraciones sobre la simetría del medio reducirán el número de elementos independientes. A diferencia de las no linealidades de segundo orden, existen una serie de diferentes procesos que pueden dar origen a la no linealidad de tercer orden. Estos procesos pueden ser clasificados utilizando como parámetro el tiempo de respuesta de la no linealidad, es decir, cuanto tiempo le toma al material regresar a su estado original una vez que termina el estímulo luminoso.

Los procesos se dividirán en dos categorías:

- *Rápidos.* Estas no linealidades están generadas por la deformación de la nube electrónica

fuera del régimen resonante. Estas no linealidades tienen un tiempo de respuesta de unos pocos femtosegundos.

- *Lentos*. Estas no linealidades son producidas por movimiento nuclear, usualmente son asociadas a estimulación vibracional, térmica, acústica, etcétera. También la población de estados excitados en el régimen resonante puede resultar en no linealidades lentas. Estas no linealidades tienen un tiempo de respuesta que depende del mecanismo específico y puede ir desde unos picosegundos hasta milisegundos.

Debido a que el origen de la no linealidad de tercer orden puede ser debido tanto a las deformaciones en la nube electrónica como a la población de estados excitados, en general  $\chi^{(3)}$  será un número complejo  $\chi^{(3)} = \Re\{\chi^{(3)}\} + i\Im\{\chi^{(3)}\}$ , donde la parte real  $\Re\{\chi^{(3)}\}$  está asociada a la refracción no lineal y la parte imaginaria  $\Im\{\chi^{(3)}\}$  está asociada a la absorción no lineal.

Algunos ejemplos de fenómenos es de tercer orden son: generación de tercer armónico, una onda incidente de frecuencia  $\omega$  con alta irradiancia genera una onda con el triple de frecuencia  $3\omega$ ; la mezcla de cuatro ondas no degenerada (FWM por sus siglas en inglés: Four Wave Mixing), donde se combinan dos ondas de frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_2$  para generar dos ondas de frecuencias  $\omega_i$  y  $\omega_s$  que cumplen la relación  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_s + \omega_i$ ; y el caso de mezcla de cuatro ondas degenerado, el cual es de interés para esta tesis y se explicarán más a fondo a continuación.

Consideremos un material centrosimétrico tal que  $\chi^{(2)} = 0$ , entonces se tiene la polarización:

$$\mathbf{P} \approx \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad (45)$$

también consideremos un campo que consista de una sola frecuencia:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t) + \mathbf{E}_\omega^* \exp(+i\omega t)], \quad (46)$$

$$\mathbf{P}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{P}_\omega \exp(-i\omega t) + \mathbf{P}_\omega^* \exp(+i\omega t)], \quad (47)$$

realizando el triple producto  $\mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E}$  en la Ecuación (44) se obtienen 8 términos, los cuales oscilan a frecuencias  $\omega$  y  $3\omega$ . Tomando en cuenta solo los que oscilan a frecuencia  $\omega$  se tiene:

$$\mathbf{P}_{NL} = \frac{3}{8} \epsilon_0 \chi^{(3)} : [\mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega^* \mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t) + c.c.], \quad (48)$$

entonces de las Ecuaciones (45) y (47) se tiene:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_\omega &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}_\omega + \epsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega^* \mathbf{E}_\omega, \\
 &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} + \chi^{(3)} \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega^*] \mathbf{E}_\omega, \\
 &= \epsilon \chi_{eff} \mathbf{E}_\omega,
 \end{aligned} \tag{49}$$

donde se definió la susceptibilidad efectiva  $\chi_{eff}$  como:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\mathbf{E}_\omega|^2. \tag{50}$$

Podemos entonces al igual que en el caso de la óptica lineal, definir una permitividad efectiva  $\epsilon_{eff} = 1 + \chi_{eff}$  (Born and Wolf, 1986d). Y conectando con el índice de refracción complejo  $n = \eta + i\kappa$ , tendremos un índice de refracción efectivo  $n_{eff}$  definido como:

$$n_{eff}^2 = \epsilon_{eff} = 1 + \chi_{eff}. \tag{51}$$

Separando partes real e imaginaria, y en el caso de absorción despreciable ( $\kappa^2 \ll \eta^2$ ) podemos aproximar:

$$\begin{aligned}
 \eta_{eff} &\approx \sqrt{1 + \Re\{\chi_{eff}\}} \\
 &= \sqrt{1 + \Re\{\chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\mathbf{E}_\omega|^2\}}
 \end{aligned} \tag{52}$$

y recordando que el índice de refracción lineal es  $n_0 = \sqrt{1 + \Re\{\chi^{(1)}\}}$  (Born and Wolf, 1986d), podemos escribir:

$$\eta_{eff} = n_0 \sqrt{1 + \frac{|\mathbf{E}_\omega|^2}{n_0^2} \Re\{\chi^{(3)}\}}. \tag{53}$$

Para una no linealidad débil y valores moderados del campo se tiene  $|\mathbf{E}_\omega|^2 \Re\{\chi^{(3)}\} / n_0^2 \ll 1$ , y podemos entonces aproximar la Ecuación (53) como:

$$\eta_{eff} \approx n_0 + \frac{|\mathbf{E}_\omega|^2}{2n_0^2} \Re\{\chi^{(3)}\}, \tag{54}$$

finalmente, si sustituimos el campo eléctrico por la irradiancia  $I = \epsilon_0 c n_0 |\mathbf{E}_\omega|^2 / 2$

$$\begin{aligned}
 \eta_{eff} &= n_0 + \frac{\Re\{\chi^{(3)}\}}{\epsilon_0 c n_0^2} I \\
 &= n_0 + n_2 I
 \end{aligned} \tag{55}$$

donde definimos el índice de refracción no lineal  $n_2$  como:

$$n_2 \equiv \frac{\Re\{\chi^{(3)}\}}{\epsilon_0 c n_0^2}. \quad (56)$$

Esta expresión implica que la refracción no lineal está asociada a la parte real de la susceptibilidad de tercer orden.

De manera análoga, volviendo a la Ecuación (51) se tiene que la parte imaginaria es:

$$2\eta\kappa = \Im\{\chi^{eff}\}, \quad (57)$$

podemos primero aproximar  $\eta \approx n_0$  y con esto se tiene:

$$\begin{aligned} \kappa &\approx \frac{\Im\{\chi^{eff}\}}{2n_0} \\ &= \frac{1}{2n_0} (\Im\{\chi^{(1)}\} + \Im\{\chi^{(3)}\}|\mathbf{E}_\omega|^2) \end{aligned} \quad (58)$$

Se puede sustituir el coeficiente de extinción  $\kappa$  por el coeficiente de absorción  $\alpha = 2\omega\kappa/c$ , y se obtiene:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\omega}{cn_0} \Im\{\chi^{(1)}\} + \frac{\omega}{cn_0} \Im\{\chi^{(3)}\}|\mathbf{E}_\omega|^2 \\ &= \alpha_0 + \beta I \end{aligned} \quad (59)$$

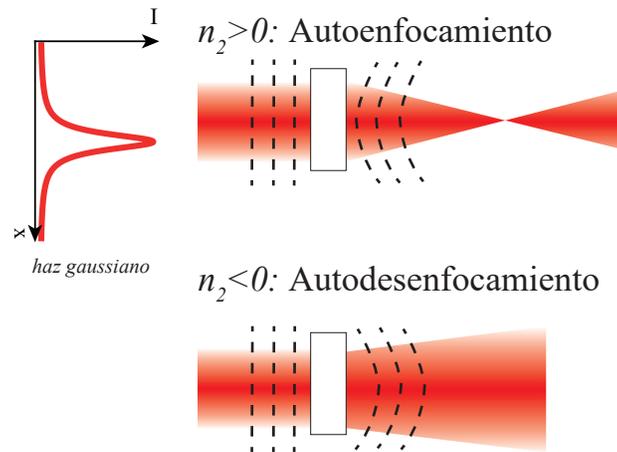
donde utilizamos la definición del coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0 = \omega\Im\{\chi^{(1)}\}/cn_0$  y definimos el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  a través de:

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda\epsilon_0 cn_0^2} \Im\{\chi^{(3)}\}. \quad (60)$$

El índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción de dos fotones son los parámetros más importantes que se deben usar para calcular la evolución de la fase y la amplitud de una onda propagándose a través de un medio.

Para el trabajo de esta tesis, nos interesa uno de los fenómenos generados por la refracción no lineal: el *autoenfocamiento*. Si se considera un haz Gaussiano, el cual tiene mayor intensidad en el centro que en las orillas, debido a la respuesta no lineal, para una  $n_2 > 0$  el índice de refracción será mayor en el centro que en las orillas, como se muestra en la Figura 9. Un índice de refracción mayor implica una menor velocidad de propagación, por lo que para una onda que incide inicialmente con

frentes de onda planos, estos adquirirán una curvatura positiva. Ésto corresponde a un haz que se enfoca y por tanto se puede ver a la muestra que actúa como una lente positiva. Análogamente, para el caso en que  $n_2 < 0$ , la velocidad de propagación en el eje es mayor que fuera de eje y los frentes de onda adquirirán una curvatura negativa, por lo que el haz divergirá ahora. Por lo que la muestra actúa en este caso como una lente negativa.



**Figura 9:** Proceso de autoenfocamiento para un haz Gaussiano interactuando con un material no lineal. Para un índice de refracción positivo  $n_2 > 0$  los frentes de onda planos adquieren una curvatura positiva y convergen, para el caso negativo  $n_2 < 0$  los frentes divergen.

### 2.3 Permittividad Casi Cero

Ahora ya se tienen las bases necesarias para analizar la propiedad de los materiales hiperbólicos que se utilizarán en este trabajo de tesis. En la sección 2.1 se obtuvieron unas expresiones que relacionan las propiedades de la estructura multicapa, con las propiedades de los materiales que la conforman y el ancho de las capas. Para las componentes principales del tensor de permitividad efectiva se obtuvieron las expresiones:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp} &= \frac{d_1 \epsilon_1 + d_2 \epsilon_2}{d_1 + d_2} \\ \frac{1}{\epsilon_{\parallel}} &= \frac{d_1 / \epsilon_1 + d_2 / \epsilon_2}{d_1 + d_2} \end{aligned} \quad (61)$$

mientras que para el tensor de permeabilidad se tiene

$$\begin{aligned}\mu_{\perp} &= \frac{d_1\mu_1 + d_2\mu_2}{d_1 + d_2} \\ \frac{1}{\mu_{\parallel}} &= \frac{d_1/\mu_1 + d_2/\mu_2}{d_1 + d_2}\end{aligned}\quad (62)$$

Esto implica que para dos materiales caracterizados por  $\epsilon_{1,2}$  y  $\mu_{1,2}$  respectivamente, solo es necesario modificar los anchos de las capas  $d_{1,2}$  para conseguir las propiedades que se desean para el material hiperbólico. En este trabajo de tesis nos concentraremos en el tensor de permitividad, puesto que, a diferencia del tensor de permeabilidad, es fácil medir su valor experimentalmente.

La propiedad de los materiales hiperbólicos que es de interés en esta tesis, es aquella para la cual manipulando correctamente el ancho de las capas se hace que el valor de la permitividad tienda a cero para una longitud de onda dada. A esta propiedad se le conoce como punto de *permitividad casi cero*. Recordemos que el índice de refracción lineal lo definió Maxwell como  $n_0^2 = \epsilon_r \mu_r$ , y además, se sabe que para casi todos los materiales ópticos la permeabilidad es prácticamente igual a la unidad Born and Wolf (1986a). En este caso se puede aproximar al índice de refracción lineal como:

$$n_0 \approx \sqrt{\epsilon}.\quad (63)$$

Entonces cuando se tiene un punto de permitividad casi cero  $\epsilon = 0$ , también se tiene un punto de índice de refracción lineal casi cero  $n_0 = 0$ .

Recordando la Ecuación (56):

$$n_2 \equiv \frac{\Re\{\chi^{(3)}\}}{\epsilon_0 c n_0^2},\quad (56)$$

vemos que el índice de refracción no lineal  $n_2$  es inversamente proporcional al cuadrado del índice de refracción lineal  $n_0$ . Por lo tanto, si la permitividad  $\epsilon$  tiende a cero y por ende el índice de refracción lineal  $n_0$  también lo hace, entonces el índice de refracción no lineal  $n_2$  en principio tenderá a infinito.

Esto es interesante ya que para cualquier posible aplicación práctica de estos materiales, se requiere maximizar el índice de refracción no lineal ya que recordando la Ecuación (55)

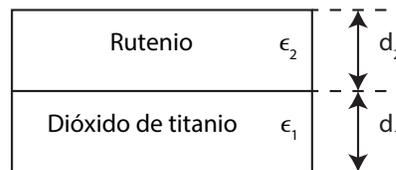
$$\eta_{eff} = n_0 + n_2 I,\quad (55)$$

se puede observar que ya no se necesita una irradiancia suficientemente grande para observar la

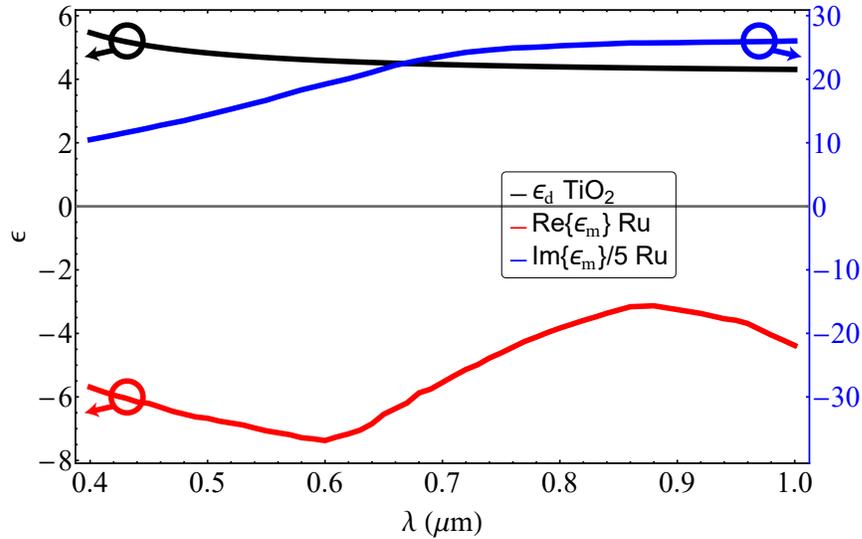
respuesta no lineal. Es decir, manipulando correctamente los anchos de las capas en la estructura multicapas, se obtiene una respuesta no lineal que no requiere una irradiancia grande.

## 2.4 Diseño de una Estructura Multicapas

Para el trabajo de esta tesis, se diseñará una estructura multicapas metal-dieléctrico (véase Figura 10) para obtener un material hiperbólico con punto de permitividad casi cero que coincida con la longitud de onda del láser que se utilizará en el laboratorio  $\lambda = 0,8 \mu m$  para así maximizar la respuesta no lineal. Para fabricar la estructura multicapas se utilizará *rutenio* Ru como metal y *dióxido de titanio*  $TiO_2$  como dieléctrico. El cálculo de las propiedades de los materiales nanoestructurados depende de las propiedades lineales de cada material, las cuales serán tomadas de los valores previamente reportados en la literatura (Krest and Lapeyre, 1970; Devore, 1951). Estos valores se muestran en la Figura 11. Se puede observar que la permitividad del dióxido de titanio es puramente real y positiva por ser un dieléctrico transparente, mientras que la parte real de la permitividad del rutenio es negativa debido a que es un metal. Ambos materiales cumplen con los requisitos para formar un material hiperbólico.



**Figura 10:** Estructura multicapas.



**Figura 11:** Permitividad del rutenio y del dióxido de titanio obtenidas de la literatura. La permitividad del dióxido de titanio (negro) y la parte real de la permitividad del rutenio (rojo) siguen la escala del eje izquierdo. La parte imaginaria de la permitividad del rutenio (azul) sigue la escala del eje de la derecha.

En el arreglo experimental que se utilizará, el haz de luz incidirá normalmente sobre la estructura multicapas. Como se estudió en la Sección 2.1, para este caso sólo se observará la componente perpendicular de la permitividad  $\epsilon_{\perp}$ :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{d_1 \epsilon_1 + d_2 \epsilon_2}{d_1 + d_2}. \quad (64)$$

Para trabajar con esta ecuación es necesario insertar los valores de las permitividades a  $800 \text{ nm}$ , es decir, sustituir  $\epsilon_1$  por los valores de la permitividad del dióxido de titanio y  $\epsilon_2$  por los valores de la parte real de la permitividad del rutenio. Una vez que se hace la sustitución de los valores en la longitud de onda deseada, es necesario resolver  $\epsilon_{\perp} = 0$  para encontrar los valores de los anchos de las capas  $d_1$  y  $d_2$  que nos darán un punto de permitividad casi cero a  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .

Al resolver  $\epsilon_{\perp} = 0$  se encontró que los anchos de las capas deben cumplir la relación:

$$d_1 = 0,8735d_2, \quad (65)$$

para obtener el punto de permitividad casi cero en la longitud de onda deseada. Algunos valores se muestran en la Tabla 1, y debido a que se desea que la estructura tenga dimensiones menores a la longitud de onda estos valores serán en nanómetros. Se toma un conjunto de valores de la

Tabla 1 para insertar en la Ecuación (64) y poder obtener el valor de la permitividad a diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, se escoge  $d_1 = 8,735 \text{ nm} \approx 9 \text{ nm}$ <sup>1</sup> y  $d_2 = 10 \text{ nm}$ .

**Tabla 1:** Anchos de las capas que cumplen la condición necesaria para tener un punto de permitividad casi cero en  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .

$d_1$	5,241	6,115	6,988	7,862	8,735	9,609	10,482	11,356	12,229
$d_2$	6	7	8	9	10	11	12	13	14

En las Figuras 12 y 13 se pueden observar ejemplos de simulaciones realizadas para obtener los valores de la permitividad en diferentes longitudes de onda.

En la Figura 12 se dejó fijo el ancho de la capa dieléctrica  $d_1 = 9 \text{ nm}$  y se varió el ancho de la capa metálica  $d_2$ , se observa que conforme crece el ancho de la capa metálica el punto de permitividad casi cero se va recorriendo a longitudes de onda más largas debido a que el espectro se va haciendo cada vez más negativo. También se puede observar que, como se esperaba, cuando  $d_2 = 10 \text{ nm}$  (en verde) el punto de permitividad casi cero está cerca de  $800 \text{ nm}$ .

Por otro lado, en la Figura 13 se dejó fijo el ancho de la capa metálica  $d_2 = 10 \text{ nm}$  y se varió el ancho de la capa dieléctrica  $d_1$ , se observa que conforme crece el ancho de la capa dieléctrica el punto de permitividad casi cero se va recorriendo a longitudes de onda más cortas debido a que el espectro se va haciendo cada vez más positivo. Esto explica por qué el punto de permitividad casi cero no se encuentra exactamente en  $800 \text{ nm}$  cuando  $d_1 = 9 \text{ nm}$ , ya que el ancho es mayor al ancho exacto calculado  $d_1 = 8,735 \text{ nm}$ .

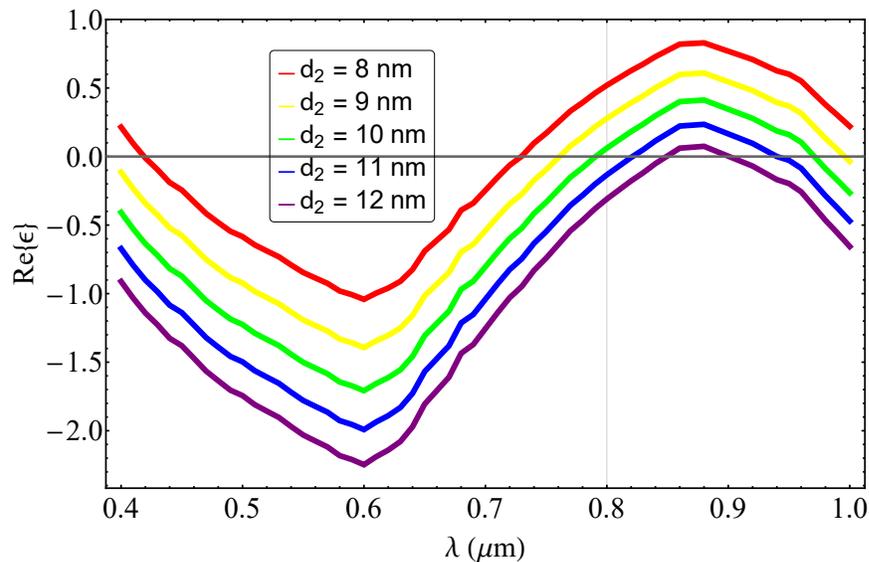
Usando el conjunto de anchos  $d_1 = 9 \text{ nm}$  y  $d_2 = 10 \text{ nm}$ , vemos en las Figuras 12 y 13 que se presentan dos puntos de permitividad casi cero. Esto se debe a que la permitividad del rutenio utilizada en las simulaciones presenta un máximo al rededor de  $880 \text{ nm}$ , y debido a que la permitividad del dióxido de titanio presenta un valor casi constante, la permitividad del rutenio define en gran parte la forma del espectro del arreglo multicapas.

Con estos anchos se puede calcular el índice de refracción lineal como se muestra en la Figura 14. Como se esperaba, se observa un punto de índice de refracción casi cero al rededor de  $\lambda =$

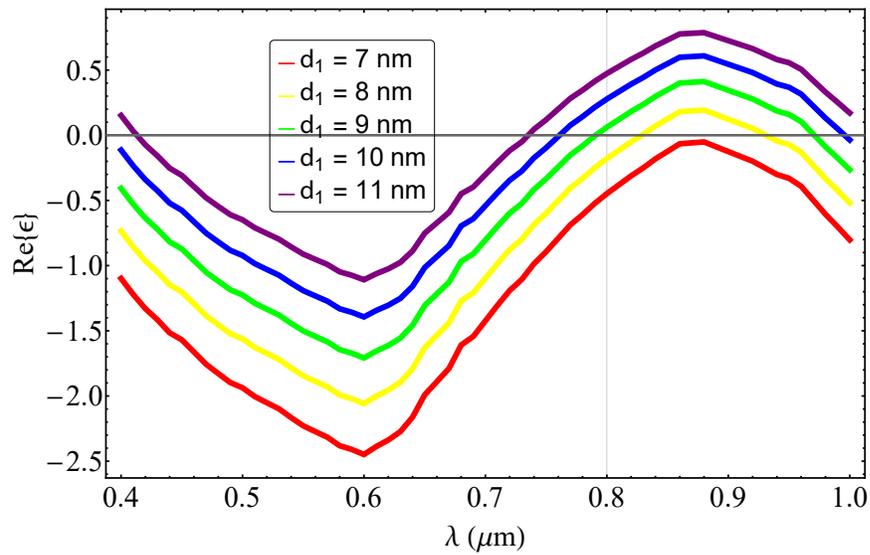
<sup>1</sup>Se aproxima a un valor entero para no tener problemas a la hora de la fabricación del sistema multicapas.

800 nm. Como era de esperarse, al igual que para la permitividad, existe otra longitud de onda para la cual se tiene índice de refracción casi cero.

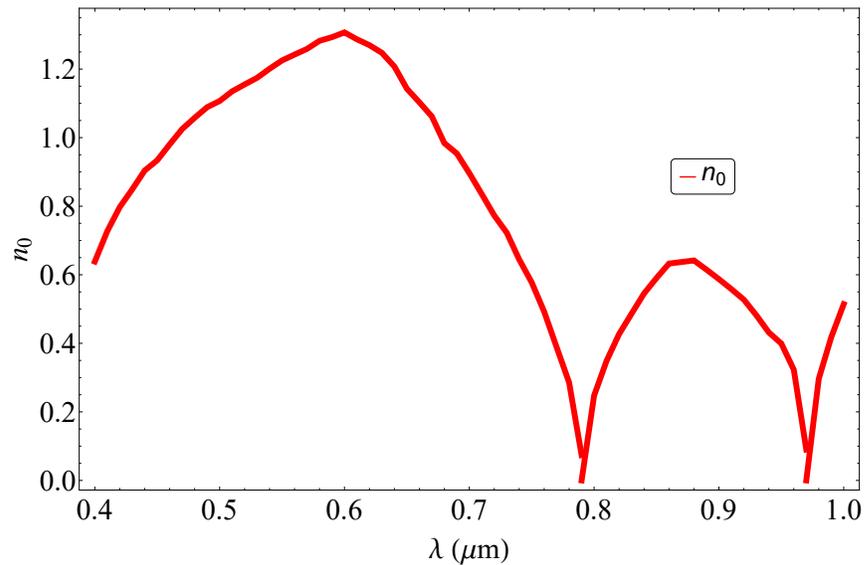
De igual manera, si en la Ecuación (56) se tratan a  $\Re\{\chi^{(3)}\}$ ,  $\epsilon_0$ , y  $c$  como constantes, se puede aproximar al índice de refracción no lineal como  $n_2 \approx 1/n_0^2$ . En la Figura 15 se puede observar como se espera que se comporte el índice de refracción no lineal en la estructura multicapas, vemos que al rededor de  $\lambda = 800 \text{ nm}$  crece significativamente comparado con el índice del Rutenio.



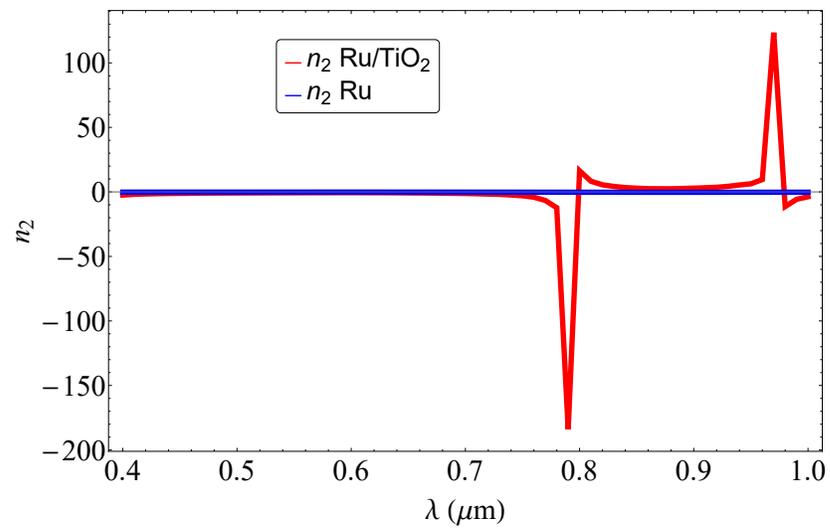
**Figura 12:** Diferentes permitividades cuando el ancho del dieléctrico  $d_1 = 9 \text{ nm}$  está fijo y el ancho del metal  $d_2$  se varía.  $d_2 = 8 \text{ nm}$  en rojo,  $d_2 = 9 \text{ nm}$  en amarillo,  $d_2 = 10 \text{ nm}$  en verde,  $d_2 = 11 \text{ nm}$  en azul, y  $d_2 = 12 \text{ nm}$  en morado. Entre más ancho se hace la capa del metal se obtienen valores menores de la permitividad de la estructura multicapas.



**Figura 13:** Diferentes permitividades cuando el ancho del metal  $d_2 = 10 \text{ nm}$  está fijo y el ancho del dieléctrico  $d_1$  se varía.  $d_1 = 7 \text{ nm}$  en rojo,  $d_1 = 8 \text{ nm}$  en amarillo,  $d_1 = 9 \text{ nm}$  en verde,  $d_1 = 10 \text{ nm}$  en azul, y  $d_1 = 11 \text{ nm}$  en morado. Entre más ancho se hace la capa del dieléctrico se obtienen valores mayores de la permitividad de la estructura multicapas.



**Figura 14:** Índice de refracción lineal  $n_0$  calculado con la permitividad del sistema multicapas simulado, se observa un punto de índice de refracción casi cero alrededor de  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .



**Figura 15:** Índice de refracción no lineal  $n_2$  simulado para el sistema multicapas, se observa un crecimiento significativo de índice de refracción no lineal alrededor de  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .

## Capítulo 3 Fabricación y Caracterización de Materiales Hiperbólicos

---

Existen diversas técnicas de depósito de películas delgadas, entre las más conocidas están la pulverización catódica (Sputter Deposition), depósito por haz de electrones (e-beam), depósito por evaporación térmica, depósito de capas atómicas ALD (por sus siglas en inglés: Atomic Layer Deposition), entre muchas más.

En este Capítulo se mencionará en breve de la técnica de depósito de capas atómicas que se utilizó para la fabricación de la estructura metal-dieléctrico multicapas que se diseñó en el Capítulo 2, de igual manera, se hablará brevemente de las técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades ópticas lineales de la estructura.

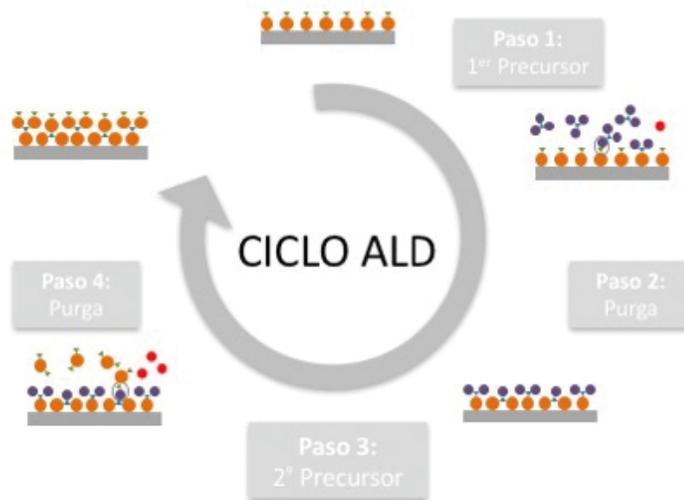
### 3.1 Depósito de Capas Atómicas

La técnica de Depósito de Capas Atómicas es una técnica de crecimiento de capas monoatómicas de un material, haciendo que el crecimiento de películas delgadas sea preciso y uniforme. El depósito de capas atómicas permite tener un control de espesor a escala atómica, uniformidad en una gran área, alta conformalidad y crecimiento a baja temperatura. Se escogió la técnica de depósito de capas atómicas sobre las otras técnicas debido a que, si bien no es más rápida, el ancho de las películas puede ser controlado más precisamente y el crecimiento de las mismas es uniforme a lo largo del sustrato. El depósito de capas atómicas es una técnica de síntesis química en fase gaseosa que consiste en una secuencia cíclica de 4 pasos:

- El primer paso es un pulso o dosis de un compuesto precursor generalmente organometálico del material que se quiere depositar, que se adsorbe químicamente en la superficie.
- En el siguiente paso se realiza una purga que consiste en un flujo de un gas inerte,  $N_2$  o Ar comúnmente, con el fin de retirar los subproductos de la reacción y las moléculas de precursor no absorbidas.
- En el tercer paso se aplica una dosis de un agente oxidante, que reacciona con las especies adsorbidas formando el material deseado.

- Finalmente se realiza una segunda purga para eliminar los excesos producidos en la reacción de la creación de la monocapa.

Típicamente por cada ciclo la capa crece alrededor de un angstrom ( $0,1 \text{ nm}$ ), el ciclo se repite hasta obtener el ancho de capa deseado. En la Figura 16 se puede observar un esquema gráfico del ciclo del depósito de capa monoatómica (Knez and Juárez, 2016).



**Figura 16:** Esquema gráfico de las cuatro etapas de un ciclo del depósito de capa atómica.

En este trabajo de tesis las estructuras multicapas de rutenio y dióxido de titanio fueron realizadas en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma Nacional, por el grupo de investigación del Dr. Hugo Tiznado Vázquez. Como se mencionó en el Capítulo 2, los espesores de las capas serán:  $10 \text{ nm}$  para la capa de rutenio y  $9 \text{ nm}$  para la capa de dióxido de titanio. El arreglo metal-dieléctrico se repetirá periódicamente hasta obtener un espesor total de alrededor de  $100 \text{ nm}$ , es decir, se depositarán 5 capas de cada material respectivamente.

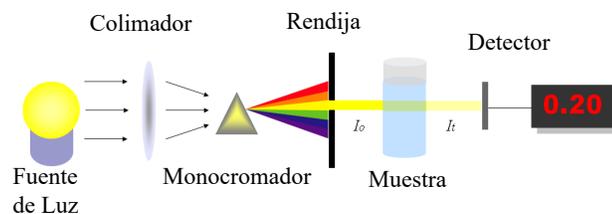
### 3.2 Caracterización Lineal

La interacción de la luz al viajar a través de un material se puede describir completamente con las propiedades ópticas del mismo, es suficiente conocer la susceptibilidad eléctrica  $\chi$ , la permitivi-

dad eléctrica  $\epsilon$  ó el índice de refracción  $n$  para describir el comportamiento de la luz en el material. En general estas cantidades son números complejos y se puede relacionar diversos fenómenos de la propagación de la luz con la parte real e imaginaria de éstos. Por ejemplo, la parte real de la susceptibilidad eléctrica  $\Re\{\chi\}$  está relacionada con el fenómeno de refracción y birrefringencia, mientras que la parte imaginaria  $\Im\{\chi\}$  está relacionada con la absorción en el material (Born and Wolf, 1986d). Es por esto que para poder describir el comportamiento de la luz a través del material que se fabricó es necesario caracterizar sus propiedades ópticas, en especial la absorción y refracción lineal en el material.

Para estudiar la absorción lineal de la estructura multicapas, es necesario utilizar la técnica de *espectofotometría*. La espectofotometría es una técnica que se utiliza para medir cuánta luz absorbe una muestra, midiendo la intensidad del haz al pasar a través de la muestra. El principio básico en el que se basa la espectofotometría es que cada compuesto absorbe o emite luz en un rango específico de longitudes de onda.

Un espectofotómetro consiste, como se observa en la Figura 17, de una fuente de luz, un colimador para enfocar el haz en un monocromador, el cual consta usualmente un prisma, para separar el haz en las diferentes longitudes de onda que lo componen, una rendija para seleccionar una longitud de onda, una cubeta para contener la muestra, y un detector para medir la luz transmitida.



**Figura 17:** Esquema gráfico de un espectofotómetro. Consiste de una fuente de luz, un colimador, un monocromador, una rendija, una cubeta y un detector.

Al pasar la luz a través de una muestra de ancho  $L$ , la irradiancia transmitida  $I_T$  se relaciona con la irradiancia incidente  $I_0$  de la forma (Born and Wolf, 1986b)

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha_0 L), \quad (66)$$

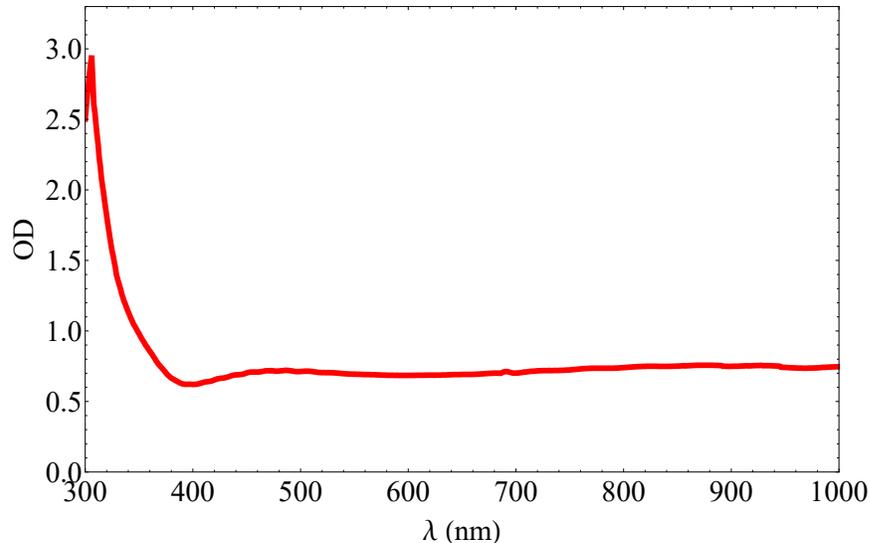
donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal. Esta relación es conocida como la ley de Beer-Lambert, y dice que la luz transmitida por una muestra de espesor  $L$  y con coeficiente de ab-

sorción  $\alpha_0$  decae exponencialmente con la distancia de propagación dentro de la muestra. En un espectrofotómetro se mide primero la irradiancia incidente  $I_0$  sin la muestra, después se coloca la muestra y se mide la irradiancia transmitida  $I_T$ . El espectrofotómetro calcula entonces la transmitancia  $T = I_T/I_0$ , y presenta los resultados en valores de la densidad óptica  $OD$  que se relaciona con la transmitancia de la forma

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

Conociendo el ancho de la muestra  $L$  es fácil obtener el coeficiente de absorción  $\alpha_0$  de la muestra a partir de las Ecuaciones (66) y (67).

Para caracterizar el sistema multicapas se utilizó un espectrofotómetro con la colaboración del grupo de la Dra. María del Pilar Sánchez Saavedra en el departamento de Acuicultura de CICESE, este espectrofotómetro ofrece barridos de longitud de onda de alta velocidad a través del espectro ultravioleta y visible. En la Figura 18 podemos observar la densidad óptica que presenta nuestro sistema multicapas en el rango espectral del espectrofotómetro, y del cual se pudo obtener un coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0 = 1,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .



**Figura 18:** Espectro de absorción de la estructura multicapas medido con un espectrofotómetro en el espectro visible.

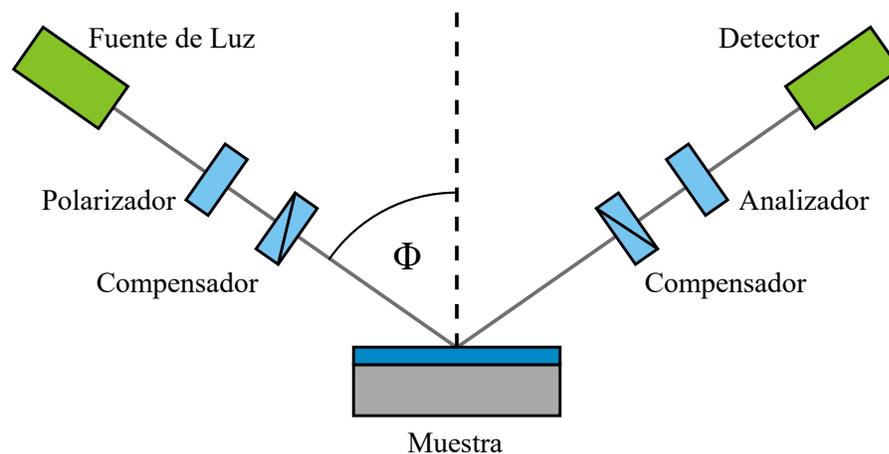
Por otro lado, para medir el índice de refracción lineal y en general la permitividad de la estructura es necesario hacer uso de otra técnica conocida como *elipsometría*. La elipsometría es una

técnica que permite estudiar el índice de refracción lineal  $n_0$ , la permitividad  $\epsilon$  y el ancho  $d$  de un material midiendo el cambio en la polarización elíptica de un haz reflejado sobre su superficie.

En la Figura 19 se puede observar un esquema del arreglo experimental utilizado en la elipsometría. Un haz de luz polarizada se hace incidir en la muestra y se mide el cambio en la polarización de la luz reflejada para obtener los parámetros ópticos y el ancho de la muestra utilizando la ecuación fundamental de la elipsometría (Goldstein, 2003):

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta), \quad (68)$$

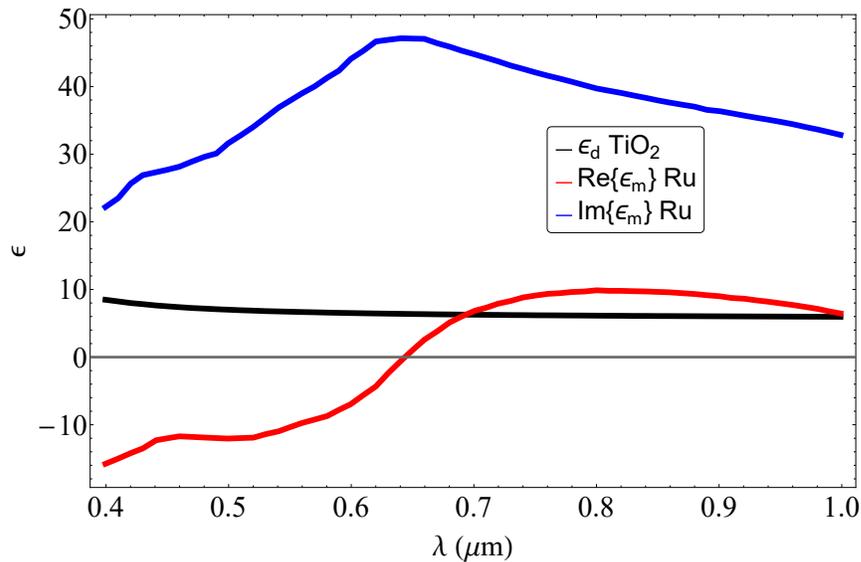
donde  $\tan \Psi$  es la razón entre las intensidades de las polarizaciones paralela y perpendicular del haz incidente y reflejado,  $\rho$  es la razón entre los coeficientes de reflexión de Fresnel, y  $\Delta$  es un ángulo de fase. En general,  $\rho$  es una función que depende del índice de refracción y del ancho de la muestra, por lo que, midiendo  $\tan \Psi$  y  $\Delta$  se puede aplicar un modelo matemático para obtener las características de la muestra. Si al arreglo de la Figura 19 se le agrega un colimador y un monocromador, se pueden estudiar las propiedades ópticas de la muestra como función de la longitud de onda en el rango espectral deseado.



**Figura 19:** Arreglo experimental utilizado en la técnica de elipsometría.

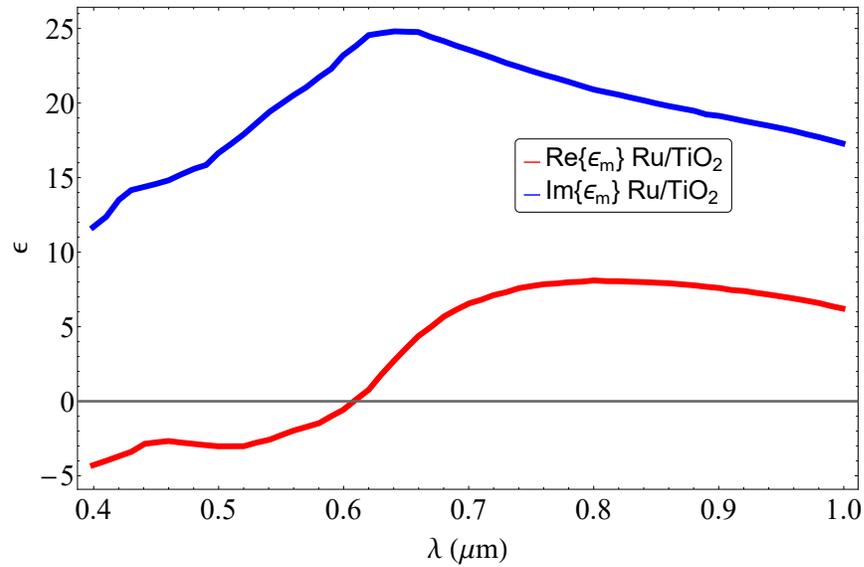
Primero, con el fin de caracterizar los materiales que se utilizarían para hacer el material hiperbólico, se hicieron muestras de rutenio y dióxido de titanio por separado utilizando la técnica de depósito de capas atómicas. Estas muestras se caracterizaron utilizando elipsometría espectrográfica, la cuál se realizó por colaboradores del grupo del Dr. Hugo Tizado en Mexicali. En la Figura 20 se pueden observar las permitividades del rutenio y del dióxido de titanio. En el Capítulo 2 se

utilizaron en las simulaciones valores obtenidos de la literatura y es importante resaltar que los espectros medidos son muy diferentes en forma y magnitud. Ésto se puede deber a que al crecer las capas se contaminan los materiales obteniendo óxido de rutenio que se comporta como metal ( $\epsilon < 0$ ) para ciertas longitudes de onda, y como dieléctrico para otras longitudes.

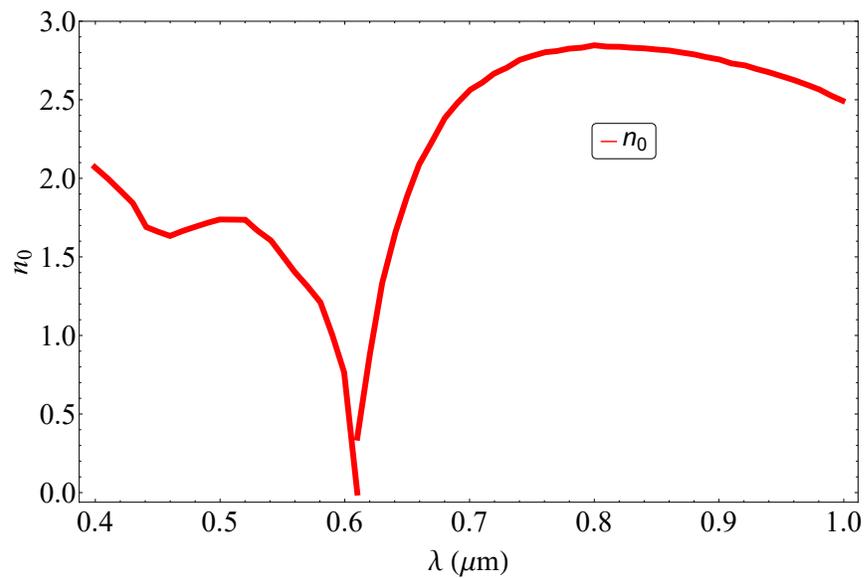


**Figura 20:** Permitividades del rutenio y del dióxido de titanio depositados por depósito de capa atómica medidas con elipsometría espectrográfica, se observa que el rutenio depositado solamente actúa como metal para ciertas longitudes de onda.

De igual manera, utilizando elipsometría espectrográfica se caracterizó la estructura metal-dieléctrico depositada, la permitividad extraída de estas mediciones se presenta en la Figura 21. Se observa que el material presenta un punto de permitividad casi cero pero no se encuentra a la longitud de onda deseada, éste se encuentra para una longitud de onda de alrededor  $620 \text{ nm}$  y puede ser debido a que el rutenio depositado no actúa como metal en  $800 \text{ nm}$ . Utilizando estos valores se puede calcular el índice de refracción lineal como se observa en la Figura 22, se observa nuevamente que el punto de índice de refracción casi cero está recorrido hacia el azul.



**Figura 21:** Permitividad de la estructura metal-dieléctrico medida con elipsometría espectrográfica. Se observa un punto de permitividad casi cero recorrido al ultravioleta.



**Figura 22:** Índice de refracción lineal calculado utilizando la permitividad medida por elipsometría espectrográfica, se observa que el punto de índice de refracción casi cero se recorrió al ultravioleta.

Utilizando las permitividades medidas del rutenio y del dióxido de titanio de la Figura 20 para hacer nuevas simulaciones, se observó que es imposible conseguir mover el punto de permitividad

casi cero hacia  $800 \text{ nm}$ . Esto se debe a que la permitividad del rutenio depositado no es negativa para longitudes de onda más grandes que  $630 \text{ nm}$ , y por esto no importa que anchos se le asigne a cada material ya que ambos tendrán permitividad positiva.

## Capítulo 4 Técnicas Experimentales

---

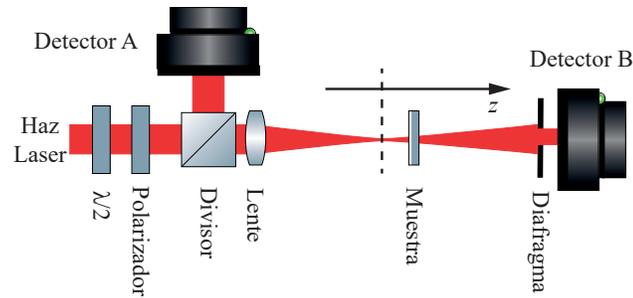
En este Capítulo se presenta la implementación de las técnicas experimentales para estudiar las propiedades ópticas no lineales de la muestra fabricada en el Capítulo 3; de igual manera, se presentan los dispositivos que se utilizarán para llevar a cabo los experimentos y su caracterización.

### 4.1 Técnica de Barrido en Z

La técnica de barrido en z se inventó para medir los cambios en fase experimentados por la luz al pasar por un material que presenta refracción no lineal. La técnica está basada en traducir estos cambios en fase, a cambios en irradiancia que son más sencillos de medir. Esto se logra midiendo los cambios en la transmitancia de una apertura colocada en el campo lejano, producidos cuando la posición de una muestra es escaneada a lo largo del eje óptico a través del plano focal de un haz Gaussiano enfocado (Sheik-Bahae et al., 1990). Debido a que en general la absorción no lineal puede estar presente, existen dos variantes de la técnica: barrido en z *cerrado* y barrido en z *abierto*.

#### 4.1.1 Barrido en Z Cerrado

En la Figura 23 se observa el diagrama experimental del barrido en z cerrado. El haz pasa a través de una placa retardadora de media onda y un polarizador, este conjunto hace posible ajustar la irradiancia de entrada manteniendo la polarización de la luz constante. Después, el haz incide en un divisor de haz con una razón de transmisión/reflexión de 90/10; el haz reflejado incide en el detector A para registrar la irradiancia de entrada. El haz transmitido se enfoca mediante una lente, al enfocar el haz se obtiene una irradiancia dependiente de la posición debido a que el ancho del haz varía como función de la posición y al mismo tiempo un radio de curvatura dependiente de la posición. El haz enfocado se hace pasar por la muestra, la cual se desplaza a lo largo del eje óptico del sistema usando una platina de traslación, y finalmente se hace incidir sobre una apertura  $S$  con una transmitancia dada, típicamente de 50 %, antes de incidir sobre el detector B que registra la irradiancia transmitida. Con el fin de tomar en cuenta las fluctuaciones de la irradiancia del láser, la transmitancia se obtiene como la razón de los detectores B/A.



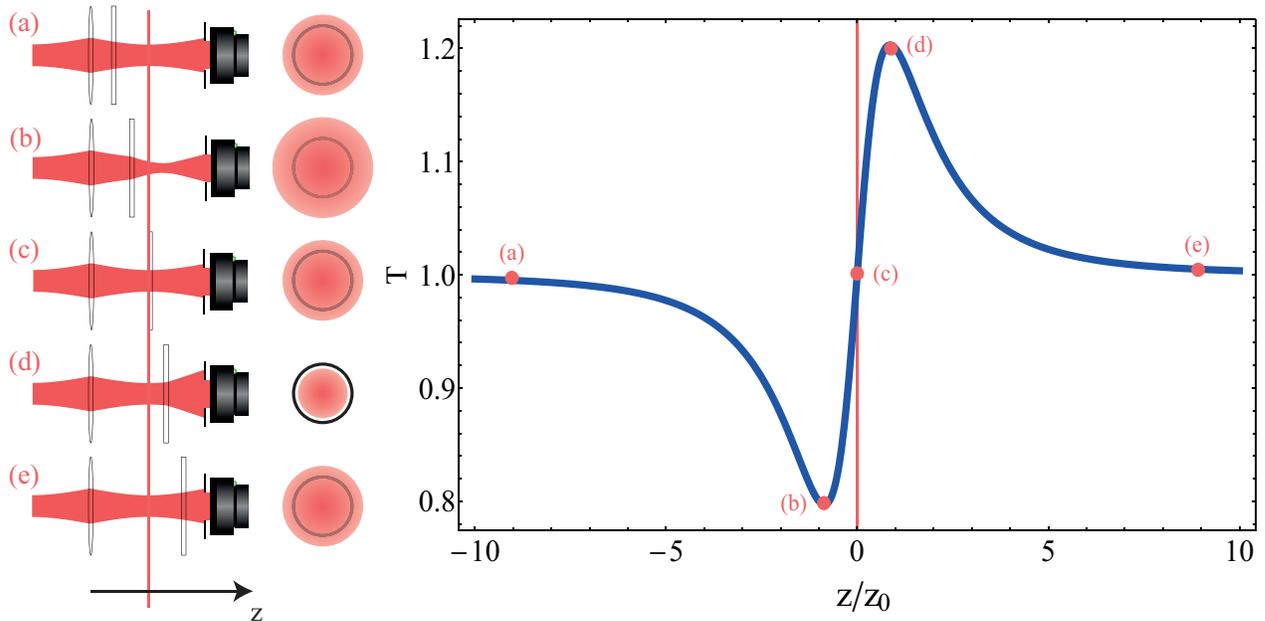
**Figura 23:** Sistema experimental del barrido en  $z$  cerrado, el detector A mide la irradiancia de entrada y un diafragma se coloca antes del detector B que mide la irradiancia transmitida por la muestra.

Como se vió en el Capítulo 2, la refracción no lineal es función lineal de la irradiancia, por lo que al recorrer la muestra sobre el eje del haz enfocado la respuesta no lineal cambiará como función de la posición y el radio de curvatura del haz. Debido a ésto la muestra se comporta como lente de longitud focal que varía como función de la posición, esta variación focal producirá un mayor enfocamiento o divergencia sobre la apertura  $S$  lo que a su vez genera cambios en la transmisión a través de ésta.

Para evitar autoenfocamiento interno, la muestra debe cumplir que el espesor  $L$  del material sea menor que la longitud de divergencia del haz Gaussiano  $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$  donde  $w_0$  es la cintura del haz en el foco, es decir  $L \ll z_0$  aunque esta condición puede relajarse un poco, siempre y cuando  $L$  permanezca menor a  $z_0$  (Stryland et al., 1985).

Considerando una muestra que presenta únicamente refracción no lineal positiva  $n_2 > 0$ , cuando la muestra se encuentra en la posición  $(a)$  (véase Figura 24) la cintura del haz incidente es muy ancha, por lo que la irradiancia es muy baja y la contribución no lineal es insignificante, manteniéndose la transmitancia a través de la apertura constante. En la posición  $(b)$  el haz incidente tiene un radio menor por lo que la irradiancia de entrada es ahora alta, la contribución no lineal hace que el foco del haz cambie provocando una disminución en la transmitancia debido a que el haz tiene ahora una mayor divergencia. En la posición  $(c)$  la muestra se encuentra justo sobre el foco por lo que la curvatura del haz es infinita, y el cambio de fase en la muestra es constante por lo que no hay efecto de enfocamiento o divergencia. Para la posición  $(d)$  la irradiancia de entrada es alta por lo que el foco del haz varía de nuevo, y como resultado se enfoca sobre la apertura, aumentando la transmitancia. Por último, en la posición  $(e)$  la irradiancia es menor y la respuesta no

lineal vuelve a ser insignificante. El resultado es una traza con un mínimo prefocal (valle) seguido por un máximo postfocal (pico).

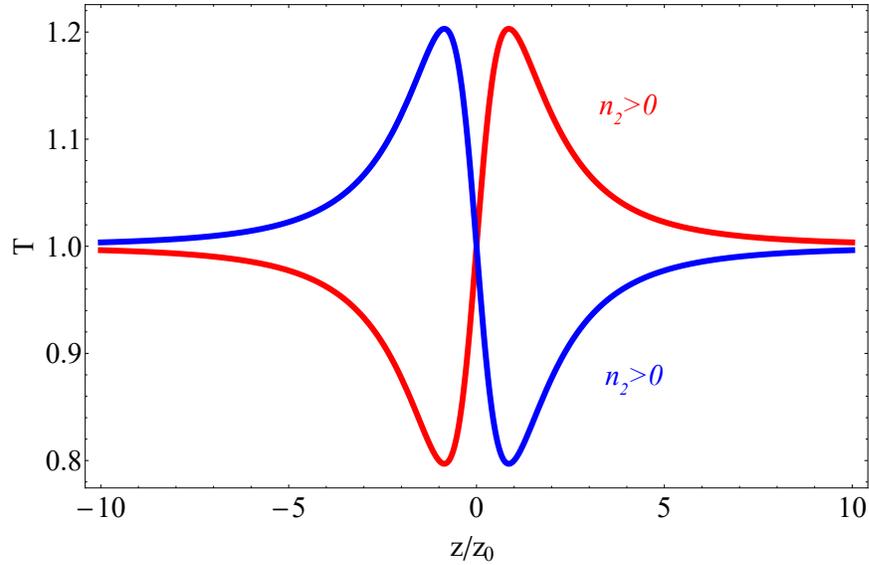


**Figura 24:** Diagrama del comportamiento del haz debido al desplazamiento de una muestra con refracción no lineal positiva. Se puede observar como el haz se enfoca antes del foco generando un pico en la transmitancia, y diverge después del foco generando un valle en la transmitancia.

Para el caso de refracción negativa  $n_2 < 0$  se tiene lo contrario, un pico prefocal y un valle postfocal. En la Figura 25 se muestran las curvas típicas obtenidas del barrido en  $z$  cerrado para ambos casos de refracción no lineal. Es importante resaltar que estas curvas son cuando la muestra presenta únicamente refracción no lineal, en este caso el pico y el valle presentan simetría perfecta en magnitud. En el caso que la muestra presente también absorción no lineal como comúnmente sucede, la transmitancia a través de la muestra se verá afectada y como resultado se romperá la simetría.

Como se estudiará a continuación, el cambio pico-valle en la transmitancia estará relacionado con el valor del índice de refracción no lineal  $n_2$ .

Para analizar las curvas obtenidas del barrido en  $z$  cerrado es necesario estudiar la propagación del haz a través de la muestra hasta la apertura. Suponiendo que se tiene un haz Gaussiano con una cintura en el foco  $w_0$  viajando en la dirección  $z$ , el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  se puede escribir como



**Figura 25:** Trazas de transmitancia del barrido en  $z$  cerrado, en rojo se tiene refracción positiva y en azul refracción negativa.

(Siegman, 1989):

$$\mathbf{E}(z, r, t) = \mathbf{E}_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{w^2(z)} - i \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \exp(-i\phi(z, t)), \quad (69)$$

donde  $\phi(z, t)$  es una fase radialmente homogénea del haz, el ancho del haz  $w(z)$  y el radio de curvatura  $R(z)$  están dados por las expresiones:

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

$$R(z) = z \left( 1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right),$$

con  $z_0$  la longitud de difracción o distancia de Rayleigh.

Se quiere que los efectos de difracción y refracción no lineal dentro de la muestra sean despreciables, para esto la muestra debe ser suficientemente delgada y se considera en este caso que el medio es ópticamente delgado. Un medio óptico delgado debe cumplir que  $L \ll z_0$  para la refracción lineal y  $L \ll z_0/\Delta\phi_{NL}$  para la refracción no lineal, donde  $L$  es el ancho de la muestra y  $\Delta\phi_{NL}$  es el cambio de fase no lineal (Stryland et al., 1985). Debido a que  $\Delta\phi_{NL}$  es muy pequeña la segunda condición se cumple automáticamente, además se ha comprobado experimentalmente que la primer condición es demasiado restrictiva y es suficiente cumplir que  $L < z_0$ .

Utilizando la aproximación de envolventes de variación lenta, la evolución del campo queda descrita por el sistema de ecuaciones para el cambio de fase no lineal  $\Delta\phi_{NL}$  y la irradiancia  $I$  (Stryland et al., 1985):

$$\frac{d\Delta\phi_{NL}}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (70)$$

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz'} = -\alpha(I)I(z, r, t), \quad (71)$$

donde  $\alpha(I)$  es el coeficiente de absorción que contiene la contribución lineal y la no lineal que se describió en el Capítulo 2,  $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ ,  $z'$  es la posición dentro de la muestra, y  $z$  es la posición de la muestra con respecto al plano focal del haz. Las Ecuaciones (70) y (71) se resuelven para obtener el cambio de fase no lineal a la salida de la muestra para una posición  $z$ .

En ausencia de absorción no lineal ( $\beta = 0$ ) el coeficiente de absorción es  $\alpha(I) = \alpha_0$ , y la Ecuación (71) se resuelve:

$$I(z' = L) = I(z' = 0) \exp(-\alpha_0 L), \quad (72)$$

donde  $I(z' = 0) = I(z, r, t)$ . Sustituyendo en (70) e integrando sobre  $z'$  se obtiene el cambio de fase no lineal:

$$\Delta\phi_{NL} = kn_2 I(z' = 0) \left( \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \right) = kn_2 I(z' = 0) L_{eff}, \quad (73)$$

donde se definió  $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$  la longitud efectiva de la muestra. La irradiancia  $I$  también es una función de  $z$  y  $r$  a través de la relación:

$$I(z' = 0) = \frac{n_0 \epsilon_0 c}{2} |\mathbf{E}(z, r, t)|^2 = \frac{n_0 \epsilon_0 c}{2} |\mathbf{E}(t)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (74)$$

por lo que se puede escribir al cambio de fase de manera compacta como:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (75)$$

donde se definió el cambio de fase como función de la posición  $\Delta\phi_0(z, t)$ :

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (76)$$

con  $\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}$  el cambio de fase en el plano focal,  $I_0(t)$  la irradiancia pico en el foco.

Entonces el campo eléctrico después de la muestra es:

$$\mathbf{E}(z' = L) = \mathbf{E}_{salida} = \mathbf{E}(z, r, t) \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{2}\right) \exp(i\Delta\phi_{NL}(z, r, t)), \quad (77)$$

es importante señalar que debido al cambio de fase no lineal el haz deja de ser Gaussiano. Para calcular el campo en una apertura colocada a una distancia  $D$  del plano focal, se utiliza el principio de Huygens-Fresnel (Rangel-Rojo, 1994):

$$\mathbf{E}_a(z + D, r, t) = \frac{2\pi}{\lambda d} \exp\left(i\frac{\pi r^2}{\lambda d}\right) \int_0^\infty r' dr' \mathbf{E}_{salida}(z, r', t) \exp\left(-i\frac{\pi r'^2}{\lambda d}\right) J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d}\right), \quad (78)$$

lo que corresponde a una transformada de Hankel de orden cero donde,  $d = z + D$  es la distancia total que se propaga el campo cuando la muestra está en la posición  $z$ .

En general, la Ecuación (78) no tiene solución analítica por lo que es necesario resolverla utilizando métodos numéricos. También se puede resolver de manera aproximada utilizando la técnica de descomposición Gaussiana (Weaire et al., 1979), donde el término de fase no lineal del campo a la salida  $\exp(i\Delta\phi_{NL}(z, r, t))$  se expande en serie de Taylor. Esto es:

$$\exp(i\Delta\phi_{NL}(z, r, t)) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \exp\left(-\frac{2mr^2}{w^2(z)}\right). \quad (79)$$

Cada haz Gaussiano de la suma es propagado hasta la apertura donde se sumarán para reconstruir el haz original. Entonces se obtiene el campo en la apertura (Sheik-Bahae et al., 1990):

$$\mathbf{E}_a(r, t) = \mathbf{E}(z, r = 0, t) \exp\left(\frac{\alpha_0 L}{2}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_m}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{2w_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m\right). \quad (80)$$

Este método es muy útil ya que para no linealidades de tercer orden el cambio de fase es muy pequeño, por lo que solo son necesarios unos pocos términos de la suma.

La potencia transmitida a través de la apertura se obtiene integrando espacialmente el campo  $\mathbf{E}_a$  sobre el radio de la apertura  $r_a$ , obteniendo:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |\mathbf{E}_a(r, t)|^2 r dr, \quad (81)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. Incluyendo las variaciones temporales del pulso, la transmitancia  $T(z)$  se calcula como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (82)$$

donde  $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$  es la potencia de entrada instantánea, y  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  es la transmitancia lineal de la apertura, con  $w_a$  denotando la cintura del haz en la apertura.

La Ecuación (82) se puede aproximar utilizando los primeros términos de la suma en (80) y con  $d \gg z_0$ , obteniendo una expresión de la transmitancia independiente de la geometría de la apertura (Sheik-Bahae et al., 1990):

$$T(z, \Delta\Phi_0) \approx 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (83)$$

donde  $x = z/z_0$ . Se quiere encontrar la posición del pico y el valle en la transmitancia, para esto es necesario resolver  $dT(z)/dz = 0$  y se obtiene  $x_{p,v} = \pm 0,858$  por lo que la separación entre el pico-valle es:

$$\Delta z_{P-V} \approx 1,7z_0. \quad (84)$$

Sustituyendo en la Ecuación (83) se obtiene la diferencia de transmitancia pico-valle

$$\Delta T_{P-V} = 0,406\Delta\Phi_0, \quad (85)$$

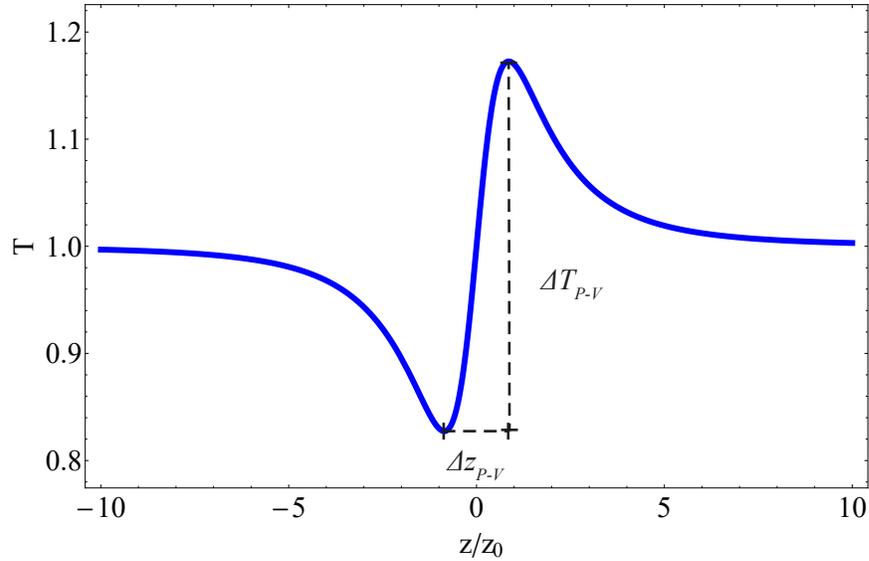
donde podemos observar claramente que la diferencia pico-valle es linealmente proporcional al cambio de fase no lineal. En la Figura 26 se pueden apreciar estas dos cantidades en una traza normal para una muestra con refracción no lineal positiva  $n_2 > 0$ .

Sustituyendo  $\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}$  en (85) se obtiene una relación directa entre la diferencia de transmitancia pico-valle y la intensidad pico. Realizando el barrido en  $z$  cerrado para diferentes irradiancias pico y midiendo la diferencia de transmitancia pico-valle para cada una de éstas, es posible obtener la pendiente  $0,406kL_{eff}n_2$  que relaciona linealmente estas dos cantidades de donde se puede obtener fácilmente el índice de refracción no lineal  $n_2$ .

#### 4.1.2 Barrido en Z Abierto

El barrido en  $z$  abierto consiste del mismo arreglo experimental presentado en la Figura 23, la diferencia con el barrido en  $z$  cerrado es que la apertura se remueve por completo. En el barrido en  $z$  abierto se observa únicamente la absorción no lineal, esto es debido a que como se estudió en el Capítulo 2, la absorción es función lineal de la irradiancia y al recorrer la muestra en el haz cuya irradiancia es función de la posición, la transmitancia cambia como función de la posición. En la Figura 27 se observan las trazas experimentales típicas del barrido en  $z$  abierto.

Debido a que la no linealidad puede ser debido a diferentes mecanismos, por ejemplo, absorción de estados excitados, absorción de dos fotones, etc., existen dos posibles casos de absorción



**Figura 26:** Traza típica del barrido en  $z$  cerrado para una muestra con refracción no lineal positiva, se pueden observar la diferencia en la posición pico-valle  $\Delta z_{P-V}$  y la diferencia de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{P-V}$ .

no lineal que se presentan en el barrido en  $z$  abierto: saturación de absorción, donde la transmitancia aumenta con la irradiancia y por lo tanto la absorción disminuye; y la absorción inducida o absorción saturable inversa, donde la transmitancia disminuye con la irradiancia y la absorción aumenta.

Nuevamente se quiere estudiar la propagación del campo dentro de la muestra con absorción no lineal puramente, para esto hay que sustituir  $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$  en la Ecuación (71):

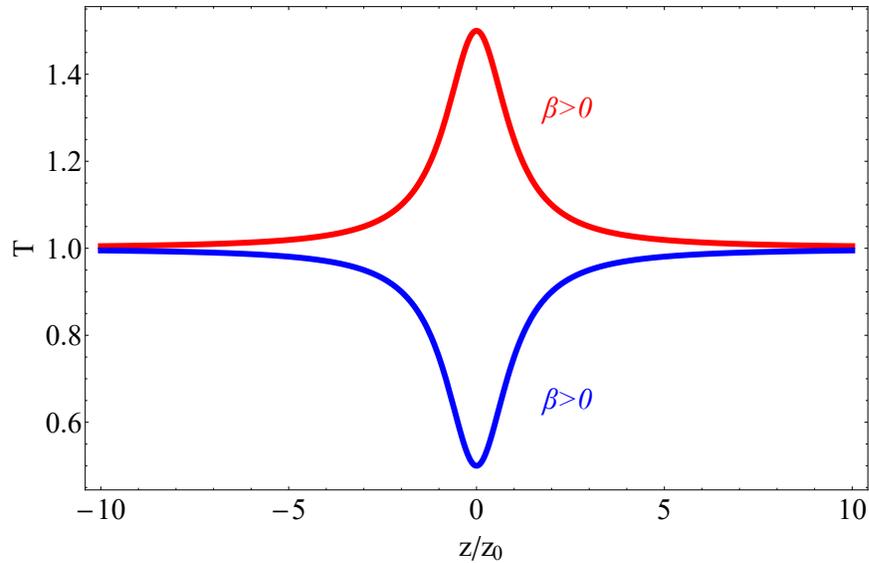
$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (86)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de absorción de dos fotones y  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal. La solución a esta ecuación diferencial para la irradiancia es:

$$I_{sal}(z = L) = \frac{I_0 \exp(-\alpha_0 L)}{1 + \beta I_0 L_{eff}}. \quad (87)$$

Para obtener la transmitancia de la muestra, es necesario calcular la razón entre la irradiancia de salida y la irradiancia de entrada:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_{sal}(L, r, t) r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(z, r, t) r dr dt}, \quad (88)$$



**Figura 27:** Trazas de transmitancia típicas del barrido en  $z$  abierto, en rojo se tiene absorción positiva y en azul absorción negativa.

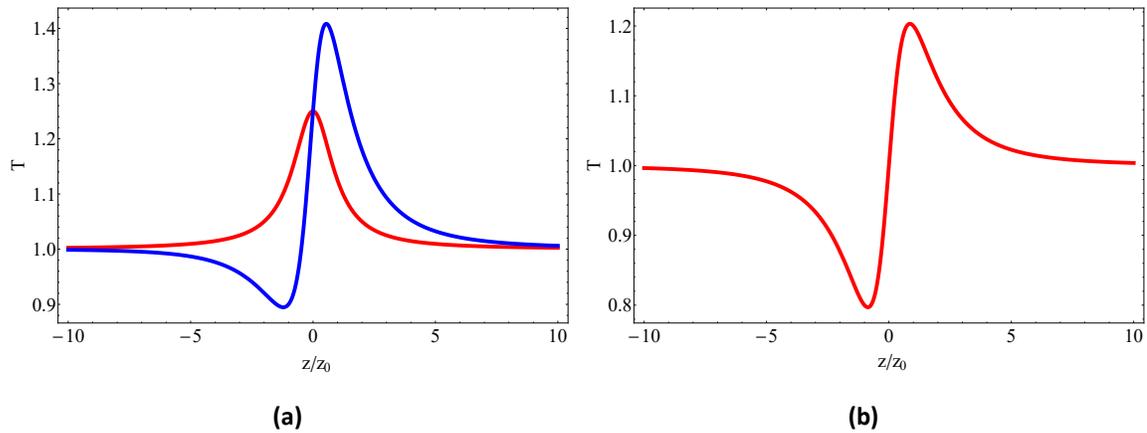
resolviendo utilizando la Ecuación (87) se obtiene:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, t=0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0) \exp(-t^2)] dt, \quad (89)$$

donde  $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{eff} / (1 - z^2/z_0^2)$ . La Ecuación (89) se puede aproximar mediante (Poor-nesh et al., 2009):

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1 + z^2/z_0^2}. \quad (90)$$

Es necesario llevar a cabo el barrido en  $z$  abierto ya que en presencia de refracción y absorción no lineal, la traza del barrido en  $z$  cerrado se ve afectada. En la Figura 28 se observa un ejemplo cuando se tienen absorción y refracción no lineal positivas. En 28a se observan las trazas teóricas del barrido en  $z$  abierto (rojo) y cerrado (azul), la deformación del pico-valle se debe a la contribución de la absorción no lineal. Por otro lado, en 28b se observa la contribución puramente de la refracción no lineal, la cual se obtiene al dividir el barrido en  $z$  cerrado entre el abierto para quitar la contribución de la absorción.

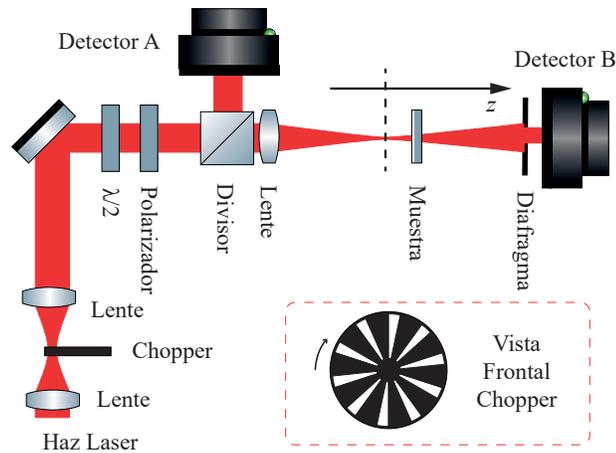


**Figura 28:** Trazas del barrido en  $z$  cuando hay refracción y absorción no lineal. (a) Trazas teóricas del barrido en  $z$  abierto (rojo) y cerrado (azul). (b) Traza obtenida de dividir el barrido en  $z$  cerrado entre el barrido en  $z$  abierto.

## 4.2 Contribución Electrónica y Térmica

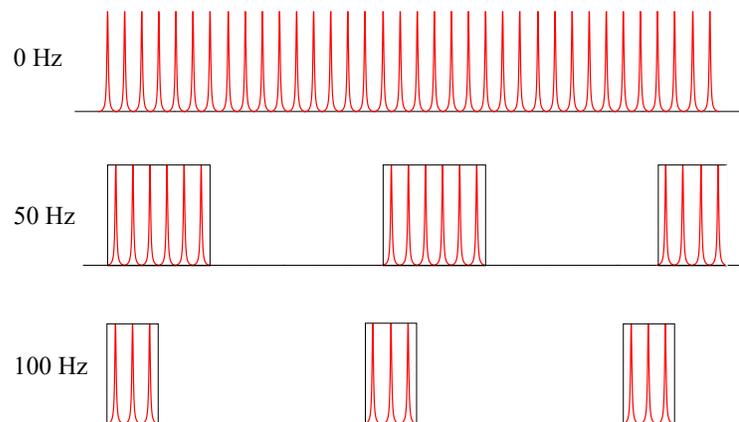
Anteriormente se mencionó que la respuesta no lineal de tercer orden puede ser rápida o lenta dependiendo del mecanismo físico que la genera. Se usan pulsos ultrarápidos para evitar efectos térmicos y en general lentos, ya que la energía depositada es pequeña y los cambios lentos no suceden durante la duración del pulso. Sin embargo, cuando la tasa de repetición del láser es alta, del orden de MHz (típico en los osciladores de Titanio:Zafiro), pueden existir efectos térmicos acumulados debido a que la energía absorbida de cada pulso es disipada térmicamente y este proceso pasa en un tiempo mucho mayor al tiempo entre pulsos. De esta manera, para un tren de pulsos habrá una acumulación de efectos térmicos inter-pulso, resultando en una componente finita de esta contribución térmica a la respuesta no lineal medida. Por esto, es necesario proponer una manera de separar la contribución electrónica de cualquier contribución térmica que pueda existir en la respuesta no lineal estudiada.

Con el fin de discernir entre la respuesta electrónica rápida y la respuesta térmica se utilizará el arreglo experimental desarrollado por nuestro grupo de investigación, en el cual se incluye un cortador de haz (chopper) de frecuencia variable en el arreglo experimental como se muestra en la Figura 29 (Can-Uc et al., 2019).



**Figura 29:** Arreglo experimental del barrido en  $z$  modificado con el cortador de haz incluido para discernir entre la componente electrónica y la componente térmica.

La idea general de la técnica es variar la carga térmica sobre la muestra, manteniendo la irradiancia pico constante. Entonces las variaciones observadas en la respuesta provienen de la componente térmica. Esto se logra usando un cortador de haz. Al cambiar la frecuencia del cortador de haz cambia el número de pulsos por cada ciclo del cortador de haz (véase Figura 30), entonces se tiene menos energía absorbida y por lo tanto el cambio en la temperatura es menor. A frecuencias del cortador de haz suficientemente altas se puede asegurar que la contribución térmica se ha removido del sistema, y puesto que la irradiancia de los pulsos se mantiene constante la respuesta electrónica se mantiene constante.



**Figura 30:** Efecto de la ventana generada cortador de haz en la tasa de repetición de los pulsos.

Con este arreglo se realiza un barrido en  $z$  cerrado para diferentes frecuencias del cortador de haz manteniendo la irradiancia incidente constante, debido a que la irradiancia incidente es constante no se esperan cambios en la traza del barrido en  $z$  abierto debido a que sólo depende de la irradiancia. Para un ciclo del cortador de haz, la irradiancia transmitida a través de la apertura como función de la posición de la muestra y del tiempo es (Falconieri, 1999):

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \nu(1) \arctan \left( \frac{2\zeta}{[9 + \zeta^2]^{\frac{t_c(\zeta)}{2t}} + 3 + \zeta^2} \right), \quad (91)$$

donde  $\zeta = z/z_0$  es la posición de la muestra normalizada a la distancia de Rayleigh,  $\nu(1)$  es la fuerza de la lente térmica para un proceso de absorción lineal,  $t_c(\zeta) = w(z)/(4D)$  es el tiempo térmico característico, con  $w(z)$  el ancho del haz y  $D$  el coeficiente de difusión térmico del material. Se define  $t_c^0 = w_0/(4D)$ , como el tiempo característico de respuesta en la cintura del haz, y se utiliza como parámetro junto con  $\nu(1)$  para el ajuste a los datos experimentales.

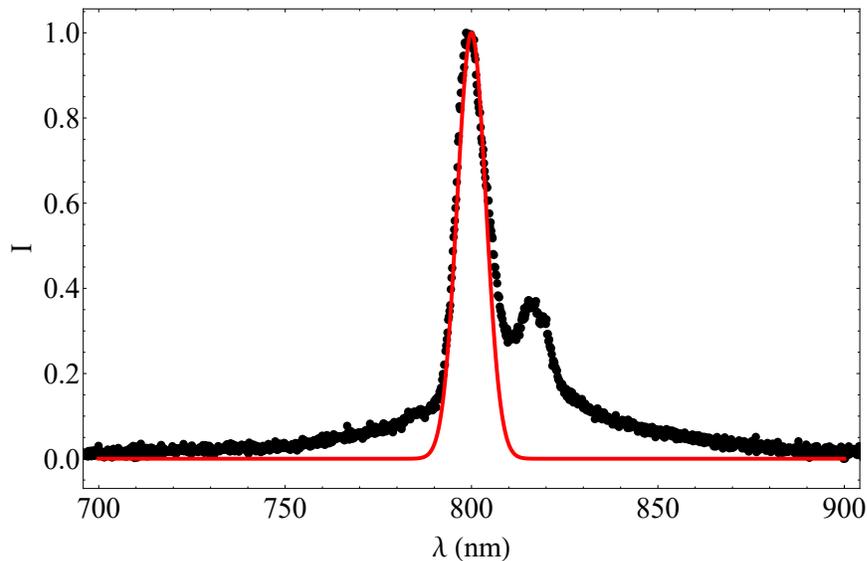
### 4.3 Caracterización del Láser de Femtosegundos

La fuente de excitación utilizado en este trabajo de tesis ha sido un láser de Titanio:Zafiro Mira-900 de modos amarrados (mode-locked) fabricado por Coherent, que permite producir pulsos de corta duración en el régimen de femtosegundos y sintonizar la longitud de onda en un rango espectral amplio  $700 - 980 \text{ nm}$ . El láser es bombeado por un láser a una longitud de onda  $532 \text{ nm}$  con  $5 \text{ W}$  de potencia, el cual está basado en Nd:YAG y doblado en frecuencia bombeado por diodos dentro de la cavidad. El resultado son pulsos con duración de unos cuantos femtosegundos, con una tasa de repetición de  $76 \text{ MHz}$ , y que tienen una potencia promedio máxima de  $500 \text{ mW}$  correspondiendo a energías por pulso de  $6,58 \text{ nJ}$ .

Para obtener los valores del índice de refracción no lineal  $n_2$  y el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$ , es necesario conocer el valor de la intensidad pico  $I_0$ . Por esto es necesario caracterizar el haz del láser, esto es, medir la duración del pulso y el ancho del haz, además de cerciorarnos de tener un haz Gaussiano de dimensiones conocidas para la técnica de barrido en  $z$ .

### 4.3.1 Espectro del Haz

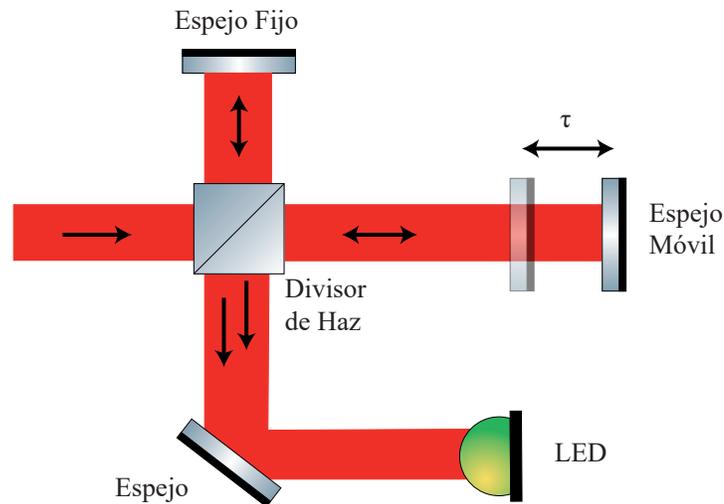
Para medir el espectro de los pulsos se utilizó un espectrómetro USB Stellar Net, el cual tiene un rango espectral que va desde  $200 \text{ nm}$  hasta  $1000 \text{ nm}$ . El espectro se muestra en la Figura 31, se le ajustó una Gaussiana centrada en  $\lambda = 800 \text{ nm}$  con un ancho espectral FWHM (por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum)  $\Delta\lambda = 7,7 \text{ nm}$ . El espectro no es Gaussiano como se aprecia en la Figura, pero en el pico central se puede ajustar una Gaussiana como una aproximación confiable.



**Figura 31:** Espectro del haz del láser de Titanio:Zafiro, en negro se muestran los datos experimentales y en rojo el ajuste teórico. El ajuste se encuentra centrado en  $\lambda = 800 \text{ nm}$  y tiene un ancho espectral FWHM de  $\Delta\lambda = 7,7 \text{ nm}$ .

### 4.3.2 Duración del Pulso

Dada la corta duración temporal de los pulsos, es necesario utilizar técnicas basadas en efectos ópticos no lineales, la técnica que se utilizó en este trabajo de tesis fue la de auto-correlación óptica. Esta técnica consiste en un arreglo similar a un interferómetro Michelson como se muestra en la Figura 32 (García-Arthur et al., 2003), el haz se separa utilizando un divisor de haz y cada brazo se hace incidir a un espejo. Uno de los espejos es móvil lo cual introduce un retraso temporal  $\tau$  en el camino de uno de los brazos, los pulsos se recombinan y se utiliza un efecto no lineal que produzca una señal proporcional al traslape temporal entre los pulsos.



**Figura 32:** Diagrama de la técnica de auto-correlación óptica.

Para traducir el traslape temporal es necesario utilizar un efecto no lineal, puede ser generación de segundo armónico o absorción de dos fotones en un diodo. La señal que se obtiene como función del retraso  $\tau$  de los pulsos integrada sobre un tiempo dado, es proporcional a la auto-correlación en intensidad definida por (Diels and Rudolph, 1990):

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt. \quad (92)$$

La auto-correlación en intensidad nos provee información sobre la duración de los pulsos pero tiene la desventaja que no nos da información sobre la forma temporal del pulso, solamente nos da información sobre el perfil de intensidad de la señal por lo que se pierde la información sobre la fase del campo eléctrico.

Por otro lado, si se utiliza un tiempo de integración muy corto en el detector, se logra detectar variaciones de amplitud en la traza producidas por la interferencia de los dos haces, lo que se conoce como auto-correlación interferométrica y está definida como:

$$A_{int}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(\mathbf{E}(t) + \mathbf{E}(t - \tau))^2|^2 dt. \quad (93)$$

Esta auto-correlación interferométrica nos proporciona información adicional del pulso, en particular, nos proporciona información para determinar si el pulso tiene alguna modulación temporal de fase, conocida como *chirp*.

Sin embargo, con ninguna de estas funciones se puede determinar la función de la envolvente del pulso. Para interpretar los resultados de la auto-correlación es necesario suponer una forma predeterminada del pulso, las formas más comunes utilizadas para láseres de femtosegundos son la Gaussiana y la secante hiperbólica, que se definen respectivamente como:

$$I_g(t) = I_0 \exp\left(-\frac{2t^2}{\tau_g^2}\right), \quad (94)$$

$$I_s(t) = I_0 \operatorname{sech}^2\left(\frac{t^2}{\tau_s^2}\right), \quad (95)$$

con  $\tau_g$  y  $\tau_s$  relacionados con la duración FWHM de los pulsos, de acuerdo a la Tabla 2.

**Tabla 2:** Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante  $C$ .

Perfil Temporal	Duración del Pulso FWHM	Campo Eléctrico FWHM	Auto-Correlación 2° orden	$C$
Gaussiana	$t_p = \sqrt{2 \ln(2)} \tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2} t_p$	$\tau_{corr} = \sqrt{2} t_p$	0,441
Secante Hiperbólica	$t_p = 1,763 \tau_s$	$\tau_p = 1,495 t_p$	$\tau_{corr} = 1,542 t_p$	0,315

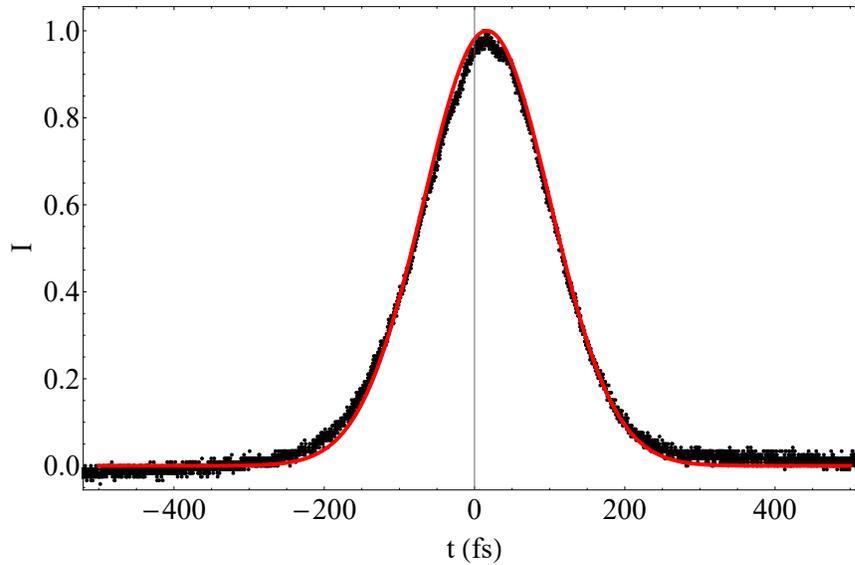
El auto-correlador utilizado en este trabajo de tesis para caracterizar los pulsos del láser de femtosegundos Titanio:Zafiro fue construido en nuestro laboratorio, y está basado en la absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. El auto-correlador se calibra utilizando el procedimiento descrito en (García-Arthur et al., 2003). Los láseres de Titanio:Zafiro producen pulsos que se asemejan más al perfil de la secante hiperbólica más que a una Gaussiana.

En la Figura 33 se muestra el el perfil temporal de la auto-correlación del pulso, el cual tiene un ancho  $\tau_{corr} = 108 \text{ fs}$  y en base a la Tabla 2 se obtiene  $t_p = 95 \text{ fs}$ .

Es importante conocer cuál puede ser la duración más corta del pulso y si existe algún corrimiento de fase temporal. Para comprobar ésto, se utiliza la desigualdad dada por la transformada de Fourier que relaciona el ancho espectral con el ancho temporal de un pulso (Paschotta, 2008):

$$t_p \Delta\nu \geq C, \quad (96)$$

donde  $t_p$  es la duración del pulso,  $\Delta\nu$  es el ancho espectral y  $C$  es una constante numérica que depende de la forma del perfil temporal del pulso y su valor está dado en la Tabla 2. El ancho  $\Delta\nu$



**Figura 33:** Traza de auto-correlación en intensidad de un pulso del láser Titanio:Zafiro con un ancho temporal  $t_p = 95 \text{ fs}$ . En negro se muestran los datos experimentales obtenidos con el auto-correlador, y en rojo se muestra el ajuste teórico de la secante hiperbólica.

se relaciona con el ancho  $\Delta\lambda$  obtenido anteriormente con la ecuación:

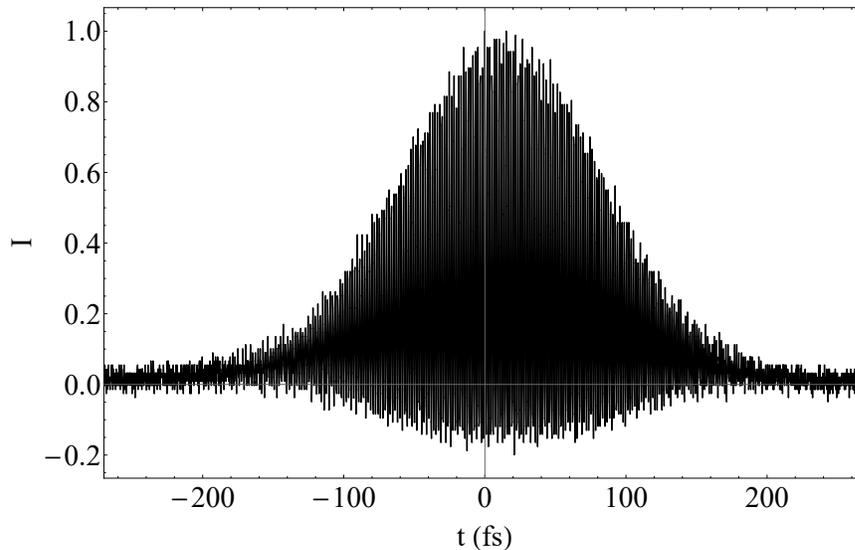
$$\Delta\nu = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}, \quad (97)$$

donde  $c$  es la constante de la velocidad de la luz,  $\Delta\lambda$  es el ancho que se encontró en el ajuste Gaussiano, y  $\lambda$  es la longitud de onda.

Utilizando los valores experimentales obtenidos previamente, se tiene  $t_p\Delta\nu = 0,338$ . La igualdad en la Ecuación (96) se tiene solamente para pulsos que no tienen modulación de fase temporal, y en general, si el pulso tiene modulación de fase temporal se tendrá que el producto siempre cumplirá la desigualdad. En nuestro caso se usó la secante hiperbólica para el perfil temporal del pulso, por lo que de acuerdo a la Tabla 2 se tiene  $C = 0,315$ . El valor obtenido es mayor a  $C$  por lo que existe un poco de modulación de fase temporal, pero debido a la pequeña diferencia se puede asegurar que el efecto es pequeño.

Para confirmar la existencia de modulación de fase temporal es necesario analizar la traza de la auto-correlación interferométrica, en caso de que no exista modulación de fase temporal, la envolvente superior e inferior cumplirán una relación 8 : 1 (Diels and Rudolph, 1990). En la Figura 34 se presenta la traza de la auto-correlación interferométrica que se midió del pulso, se puede

observar que la relación entre la envolvente superior y la inferior cumple casi la regla 8 : 1. Por esto, podemos afirmar que existe modulación de fase temporal, pero el efecto es muy pequeño como se predijo con el producto  $t_p \Delta\nu$ .



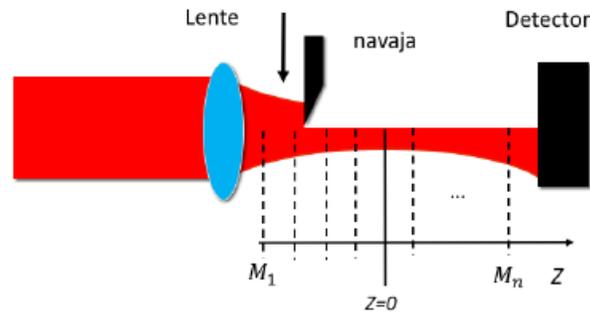
**Figura 34:** Traza de auto-correlación interferométrica de un pulso del láser Titanio:Zafiro, la razón entre la envolvente superior e inferior casi cumplen la regla 8 : 1 por lo que el efecto de modulación de fase temporal es mínimo.

### 4.3.3 Perfil del Haz

Toda la teoría detrás de la técnica del barrido en  $z$  se basa en la propagación de un haz Gaussiano, por lo que es importante comprobar que el haz del láser Titanio:Zafiro se asemeja a un haz Gaussiano ideal. También es importante conocer el valor del radio del haz en la cintura  $w_0$ , pues este valor se utiliza para conocer el valor de la irradiancia pico  $I_0$ .

Para caracterizar estos parámetros se utiliza la técnica de la navaja, en la cual se mide la irradiancia transmitida cuando el haz se va bloqueando por una pantalla de borde recto. Se emplea una navaja para tener una orilla lo mejor definida posible y evitar los efectos de difracción. En la Figura 35 se muestra un diagrama de la técnica de la navaja.

Midiendo la potencia colectada por un detector conforme la navaja bloquea el haz progresivamente es posible medir el radio del haz como función de la posición  $w(z)$ . Considerando un haz



**Figura 35:** Diagrama de la técnica de la navaja, la cual es utilizada para caracterizar el perfil y la cintura del haz.

Gaussiano, se tiene que su irradiancia es:

$$I(z) \propto |\mathbf{E}(z)|^2 = \left| E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)}\right) \right|^2, \quad (98)$$

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

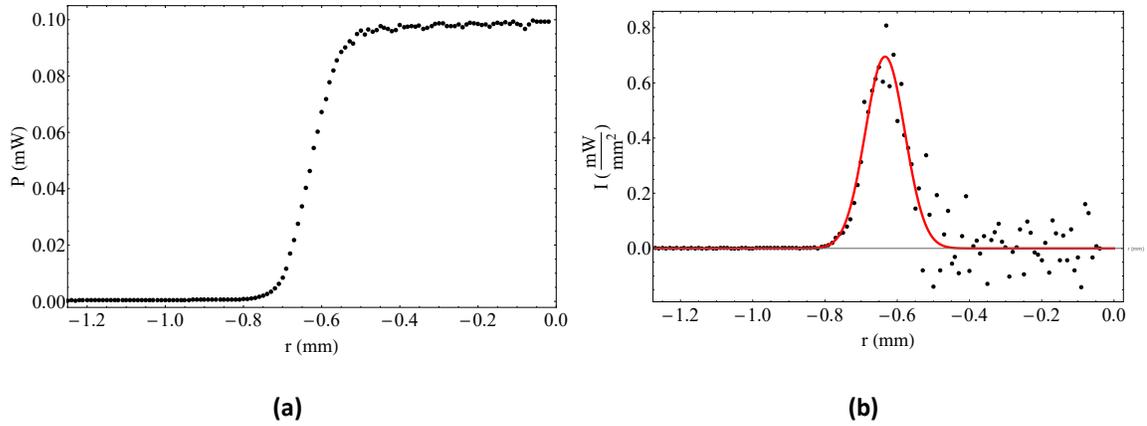
$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right), \quad (99)$$

se observa claramente que  $r_0 = w(z)/\sqrt{2}$ . Por esto, se puede obtener el valor de  $w(z)$  al medir el valor  $HW_{1/e^2}M$  de la irradiancia.

La transmitancia del haz como función de la posición de la navaja se puede presentar como:

$$T(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{r'^2}{w^2(z)}\right) dr', \quad (100)$$

donde  $r$  es la posición radial de la navaja según se desplaza y bloquea el haz. Es importante señalar que la Ecuación (100) tiene la forma de la función error, por lo que su derivada es una Gaussiana. El experimento resulta en un conjunto de datos de  $T(r)$  para cada  $r$ , a estos datos se le realiza una derivada numéricamente para obtener un conjunto de datos a los cuales se les puede ajustar una Gaussiana. De el ajuste a la derivada numérica se puede obtener el valor del radio  $w(z)$  para diferentes posiciones de la navaja en el eje óptico. En la Figura 36 se aprecian las trazas típicas que se obtienen experimentalmente de la prueba de la navaja; en 36a se aprecia la transmitancia  $T(r)$  para cada posición  $r$  de la navaja, mientras que en 36b se muestra la derivada numérica de estos datos junto con el ajuste Gaussiano para medir el radio del haz  $w(z)$ .



**Figura 36:** Resultados experimentales típicos de la prueba de la navaja para un haz. (a) Conjunto de datos experimentales obtenidos al medir la transmitancia  $T(r)$  mientras la navaja se mueve transversalmente la posición  $r$ . (b) Derivada numérica de los datos experimentales, se le ajusta una Gaussiana para obtener el radio del haz  $w(z)$ .

La Figura 37 muestra los datos experimentales del perfil del haz, en rojo se muestra la traza ideal para un haz Gaussiano cuya cintura cumple:

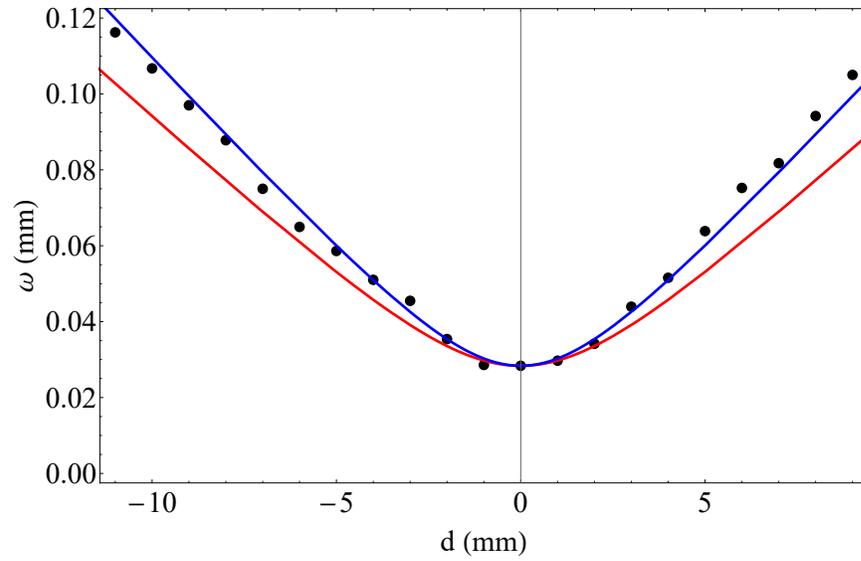
$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (101)$$

donde  $w_0$  es el valor de la cintura en el foco, y  $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$  es la distancia de Rayleigh. Se puede observar que los datos experimentales no coinciden con el ajuste de un haz Gaussiano ideal, por lo que se tiene una cierta desviación con respecto al caso ideal. Esta desviación se mide introduciendo un factor  $M^2$  en la Ecuación (101) (Siegman, 1989):

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + M^2 \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (102)$$

donde  $M^2$  es el parámetro que permite medir que tanto se aleja de un haz Gaussiano ideal. Una  $M^2 = 1$  corresponde a un haz Gaussiano ideal, entre más grande sea este parámetro más grande será la desviación del haz ideal. Se considera que si se cumple  $1 < M^2 < 2$ , se puede considerar que se tiene un haz Gaussiano de buena calidad.

De la prueba de la navaja se obtuvo que nuestro haz tiene una cintura en el foco  $w_0 = 28 \mu m$ , lo que da una distancia de Rayleigh  $z_0 = 3,15 mm$ . Del ajuste a los datos experimentales se obtuvo



**Figura 37:** Cintura del haz y ajuste teórico del perfil del haz.

una  $M^2 = 1,39$  por lo que podemos considerar que nuestro haz, dentro de una buena aproximación, es un haz Gaussiano.

## Capítulo 5 Estudio de la Respuesta No Lineal de Materiales Hiperbólicos

En esta tesis se estudió la respuesta no lineal de un material hiperbólico constituido de un arreglo de multicapas metal-dieléctrico, con Rutenio como el metal y Dióxido de Titanio como el dieléctrico. En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales de los estudios del barrido en  $z$  así como la separación de la componente electrónica rápida y la térmica lenta.

### 5.1 Respuesta No Lineal

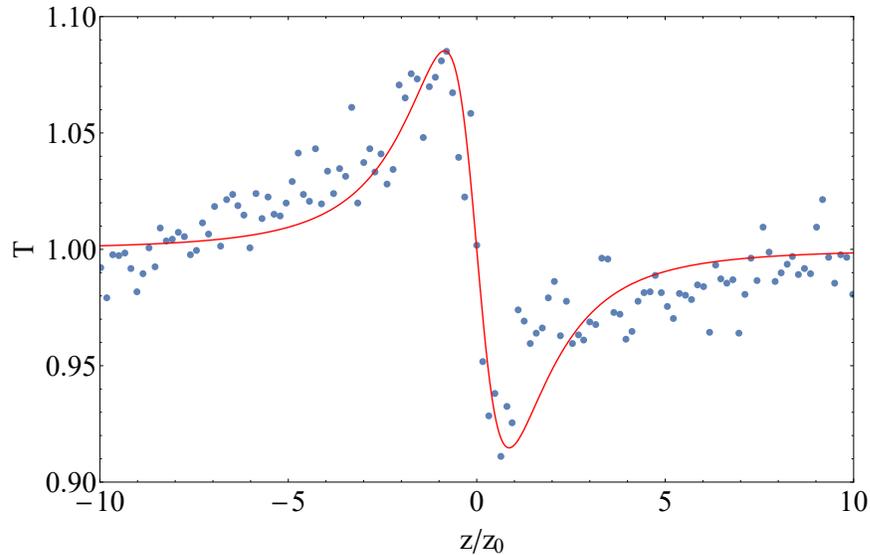
El estudio de la respuesta no lineal se realizó utilizando la técnica de barrido en  $z$ , el láser de Titanio:Zafiro utilizado genera pulsos de duración  $t_p = 95 \text{ fs}$ , centrados en  $\lambda = 800 \text{ nm}$  como se caracterizó en la Sección 4.3.2. En la Tabla 2 se muestran las diferentes energías de pulso  $E_p$  y sus correspondientes intensidades pico  $I_0$ , que se utilizaron para realizar el barrido en  $z$ .

**Tabla 3:** Energías por pulso e irradiancias pico utilizadas en el barrido en  $z$  para caracterizar la respuesta no lineal del arreglo multicapa Ru/TiO<sub>2</sub> como función de la irradiancia pico.

Energía por pulso $E_p$	Irradiancia Pico $I_0$	Energía por pulso $E_p$	Irradiancia Pico $I_0$
0,06 $nJ$	27 $MW/cm^2$	1,32 $nJ$	546 $MW/cm^2$
0,13 $nJ$	54 $MW/cm^2$	1,97 $nJ$	819 $MW/cm^2$
0,33 $nJ$	136 $MW/cm^2$	2,63 $nJ$	1092 $MW/cm^2$
0,65 $nJ$	273 $MW/cm^2$	3,94 $nJ$	1638 $MW/cm^2$

Con el fin de asegurar que la alineación del arreglo experimental y los ajustes numéricos propuestos eran correctos, se estudió la respuesta no lineal de un material con propiedades bien conocidas: disulfuro de carbono CS<sub>2</sub>. Este material ha sido estudiado ampliamente puesto que la respuesta no lineal no depende de la polarización del haz, y además presenta únicamente refracción no lineal. La respuesta no lineal del CS<sub>2</sub> ha sido caracterizada por muchos estudios y su coeficiente no lineal  $n_2$  se reporta para pulsos de femtosegundos con un valor de  $n_2 = -3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/GW$  (Ganeev et al., 2006).

En la Figura 38 se muestra la traza del barrido en  $z$  cerrado para el  $\text{CS}_2$  utilizando una irradiancia pico de  $163,82 \text{ MW}/\text{cm}^2$ , también se puede observar el ajuste realizado a los datos experimentales. La traza presenta un pico prefocal y un valle postfocal, indicativo de un índice de refracción no lineal negativo  $n_2 < 0$ . De la Figura 38 se ve que el valor del cambio pico-valle  $\Delta T_{P-V}$  es alrededor del 20 %, y utilizando la Ecuación (4.17) se obtiene un índice de refracción no lineal  $n_2 = -3,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{GW}$ , consistente con el valor reportado previamente.

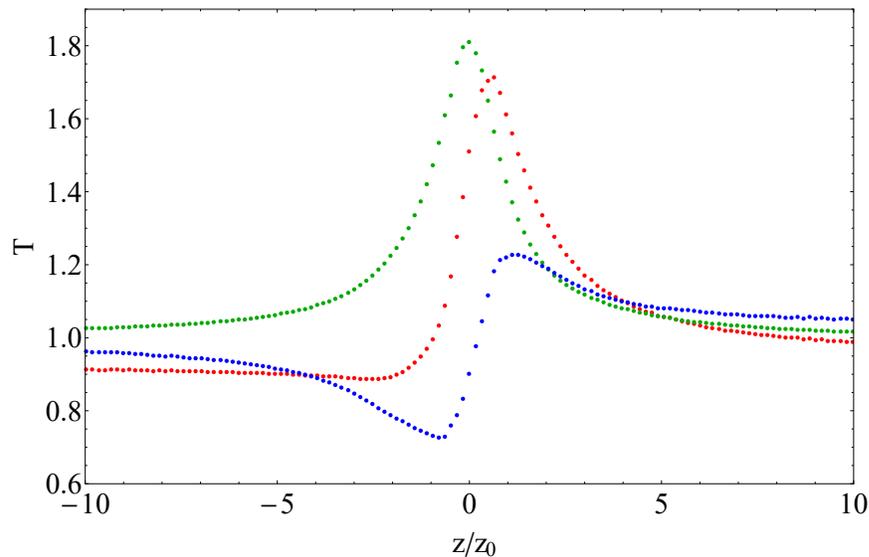


**Figura 38:** Traza del barrido en  $z$  cerrado para  $\text{CS}_2$ , con una irradiancia pico  $163,82 \text{ MW}/\text{cm}^2$ .

Otro aspecto de la Figura 38 es que los datos se ajustan muy bien usando el valor de la distancia de Rayleigh  $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ , donde  $w_0$  es la cintura del haz en el foco y  $\lambda$  es la longitud de onda, valor que se obtuvo en la medición de la divergencia del haz presentado en la Sección 4.3. Por otro lado, de esta Figura se puede deducir que el arreglo experimental está correctamente alineado, ya que el pico y el valle coinciden con los que presenta el ajuste teórico el cual depende fuertemente de la distancia de Rayleigh.

En la Figura 39 se presentan los resultados del barrido en  $z$  para la muestra multicapas  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , se pueden observar el barrido en  $z$  abierto (puntos verdes), cerrado (puntos rojos), y la razón cerrado/abierto (puntos azules). Del barrido en  $z$  abierto se observa que la muestra presenta saturación de absorción ( $\beta < 0$ ), es decir, la transmitancia crece como función de la irradiancia. Por otra parte, del barrido en  $z$  cerrado se observa que la muestra tiene refracción no lineal positiva ( $n_2 > 0$ ), es

decir, la traza presenta un valle prefocal seguido de un pico posfocal. Esto se revela mejor cuando graficamos la razón cerrado/abierto, ya que se remueve la contribución de la absorción no lineal y se observa únicamente la contribución de la refracción no lineal. La diferencia pico-valle  $\Delta T_{P-V}$  en la traza de la división alcanza un 50 % aproximadamente, a continuación se discutirán los datos con mayor detalle.



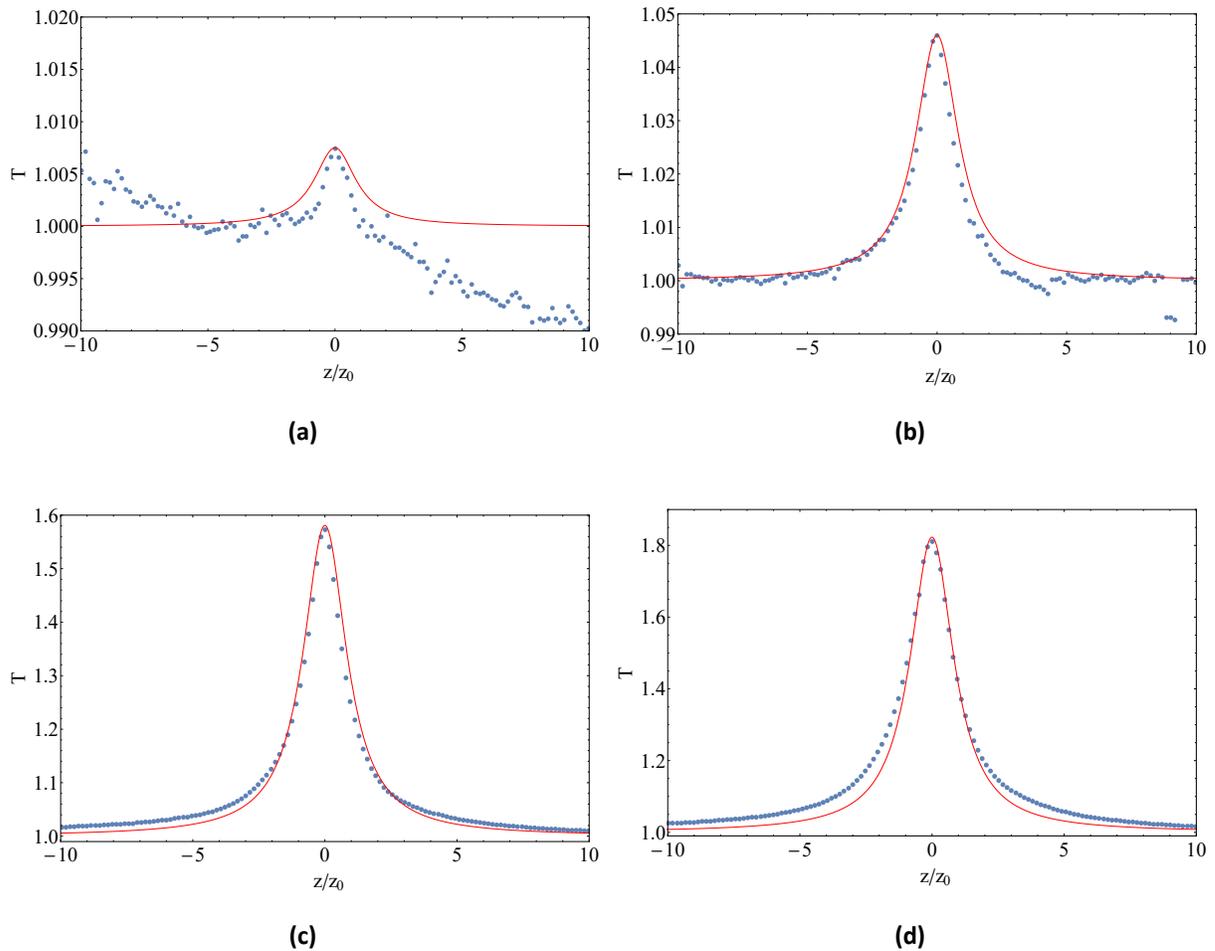
**Figura 39:** Traza del barrido en z abierto (verde), cerrado (rojo) y la razón cerrado/abierto (azul) para la muestra de Ru/TiO<sub>2</sub>, con una irradiancia pico 1638,26 MW/cm<sup>2</sup>.

### 5.1.1 Resultados Barrido en Z Abierto

Para comprobar si la muestra poseía absorción no lineal se utilizó el barrido en z abierto a las diferentes irradiancias pico de la Tabla 3. Por un lado, es importante conocer la contribución de la absorción no lineal, ya que es un proceso que va en detrimento de las posibles aplicaciones. Por otro lado, es importante comprobar si la muestra posee absorción no lineal para poder remover su efecto del barrido en z cerrado, tomando la razón cerrado/abierto, y así poder estudiar únicamente la refracción no lineal.

En la Figura 40 se muestran los resultados obtenidos del barrido en z abierto para diferentes irradiancias pico. De los resultados se observa que la transmitancia presenta un pico en el foco, es decir, la transmitancia crece como función de la intensidad. Por esto, al observar la traza que pre-

sentan los resultados se puede inferir que el arreglo multicapas presenta saturación de absorción, lo que se traduce en un coeficiente de absorción de dos fotones negativo  $\beta < 0$ .



**Figura 40:** Resultados del barrido en  $z$  abierto para distintas irradiancias pico, (a)  $I_0 = 54 \text{ MW/cm}^2$ , (b)  $I_0 = 273 \text{ MW/cm}^2$ , (c)  $I_0 = 1092 \text{ MW/cm}^2$  y (d)  $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ .

Para los ajustes en la Figura 40 se utilizó la aproximación obtenida en la Sección 4.1.2:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1 + z^2/z_0^2}. \quad (88)$$

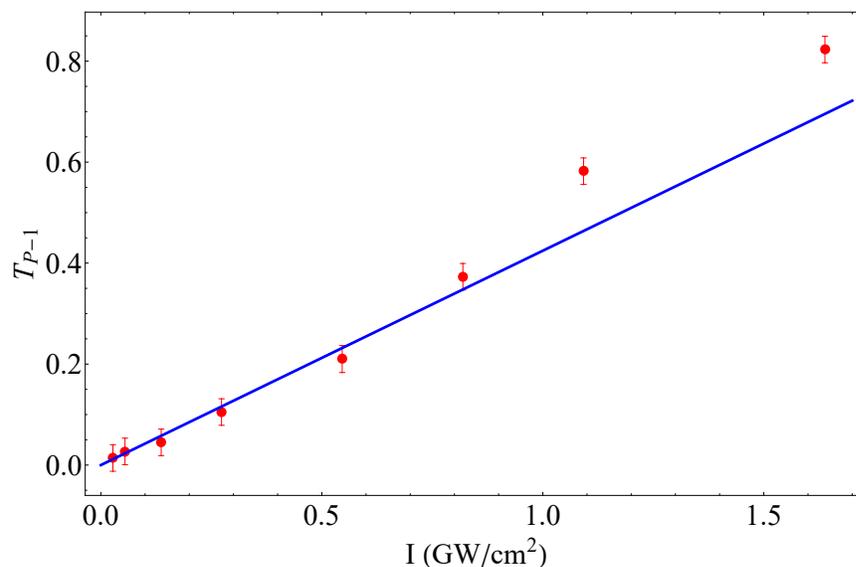
Se puede observar en la Figura 40a que para irradiancias muy pequeñas la respuesta no lineal es muy pequeña y sumando el ruido el ajuste no queda completamente bien con los datos experimentales. Por otro lado, para irradiancias aún bajas donde la respuesta no lineal se puede distinguir claramente del ruido como en la Figura 40b, el ajuste queda correcto con los datos experimentales. Finalmente, para irradiancias suficientemente altas como se muestra en las Figuras 40c y 40d,

se puede notar que el ajuste queda por debajo de los datos experimentales, esto se puede deber a que la respuesta no lineal ya no es estrictamente función lineal de la intensidad, y tiene que modelarse de otra manera, como se verá más adelante.

Una cuestión importante es la dependencia de la respuesta como función de la irradiancia incidente, para el barrido en  $z$  abierto la cantidad importante es el cambio máximo de la transmitancia respecto a la unidad  $T_P - 1$ . De los resultados obtenidos para distintas irradiancias pico se extrae el valor  $T_P - 1$ , y en la Figura 41 se muestra la dependencia de este valor como función de la irradiancia. Escribiendo la Ecuación (88) de la forma:

$$T_P - 1 = \frac{\beta L_{eff}}{2\sqrt{2}} I_0, \quad (103)$$

donde  $T_P = T(0)$  es la transmitancia pico en el foco. Es fácil observar que se espera que el cambio en la transmitancia  $T_P - 1$  crezca linealmente como función de la irradiancia  $I_0$ .



**Figura 41:** Dependencia del cambio en transmitancia en el barrido en  $z$  abierto como función de la irradiancia pico de entrada  $I_0$ .

En la Figura 41 se aprecia que para irradiancias pequeñas efectivamente  $T_P - 1$  crece linealmente con  $I_0$ , mientras que para irradiancias altas estos valores se desvían del comportamiento esperado. Para irradiancias bajas, donde una aproximación lineal es válida, se puede obtener a través de la pendiente del ajuste un valor para el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta = -3,21 \pm 0,07 \times 10^5 \text{ cm/GW}$ .

El hecho de que para las irradiancias más altas empleadas los resultados se desvían del ajuste lineal obtenido para irradiancias bajas, implica que la respuesta no lineal ya no se puede considerar como un proceso puramente de tercer orden. Esto se puede ver de diferentes formas, una de ellas es que para estas irradiancias empiezan a importar efectos de orden mayor, debidos a  $\chi^{(5)}$  o incluso  $\chi^{(7)}$  en la expansión

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \epsilon_0\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(4)} \mathbf{E}^4 + \dots \quad (42)$$

Por otro lado, se sabe que para un sistema en resonancia, la saturación de absorción observada se puede describir por

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0 I}{1 + I/I_s}. \quad (104)$$

Utilizando este modelo, la Ecuación diferencial  $dI/dz = \alpha(I)I$  tiene la solución (Rangel-Rojo et al., 1995)

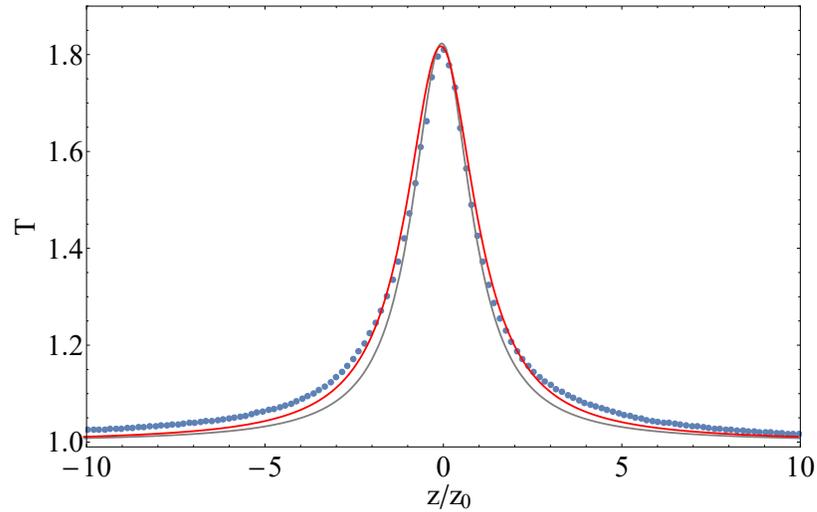
$$\ln \left( \frac{I(z = L, r, t)}{I(z = 0, r, t)} \right) = -\alpha_0 L - \frac{I(z = L, r, t) - I(z = 0, r, t)}{I_s}, \quad (105)$$

donde  $I(z = 0, r, t)$  es la irradiancia de entrada. Debido a que no se puede resolver analíticamente para  $I(z = L)$ , es necesario utilizar métodos numéricos para encontrar la solución. La traza de la transmitancia normalizada  $T(z)$  para cada posición de  $z$  que se ajuste mejor a los datos experimentales, se obtiene entonces resolviendo la Ecuación (105) numéricamente e integrando sobre  $r$  y  $t$ .

En la Figura 42 se muestra los resultados del barrido en  $z$  abierto con  $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ , y se muestra también la diferencia entre el modelo descrito en la Sección 4.1.2 en gris y el modelo de saturación (104) en rojo con  $I_s = 1765 \text{ MW/cm}^2$ . Se puede apreciar que el modelo de saturación se ajusta mejor a los resultados experimentales, cabe resaltar que este caso es con la irradiancia más alta que se usó por lo que el efecto de saturación está más presente, de acuerdo a la Figura 41.

### 5.1.2 Resultados Barrido en Z Cerrado

Para estudiar la refracción no lineal de la muestra se realizó el barrido en  $z$  cerrado con las irradiancias pico mencionadas en la Tabla 3, es importante recordar que debido a que hay absor-



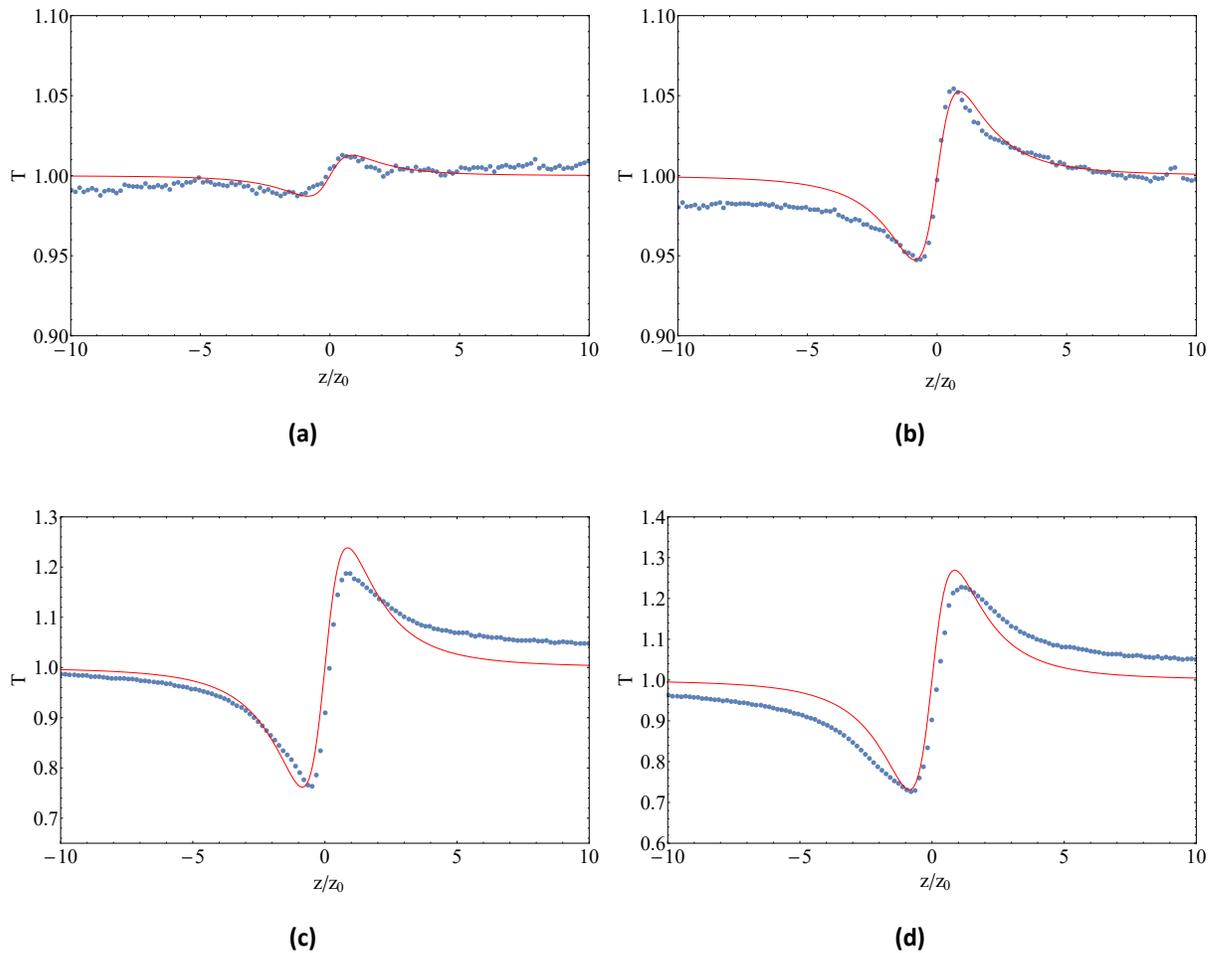
**Figura 42:** Barrido en  $z$  abierto para una irradiancia pico  $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ , en gris se muestra el ajuste utilizando el modelo de tercer orden y en rojo se muestra el ajuste con el modelo considerando la saturación usando  $I_s = 1765 \text{ MW/cm}^2$ .

ción no lineal presente es necesario tomar la razón cerrado/abierto para estudiar únicamente la refracción no lineal.

En las Figuras 43 se muestran ejemplos de los resultados obtenidos del barrido en  $z$  cerrado para diferentes irradiancias pico. En las Figuras 43a y 43b se muestran irradiancias pico bajas, mientras que en las Figuras 43c y 43d se muestran irradiancias pico altas. En los resultados se puede observar como ya se había explicado antes, que la muestra tiene refracción positiva  $n_2 > 0$ , ya que existe un valle prefocal y un pico postfocal.

Para un material con una no linealidad de tercer orden el modelo que se presentó en la Sección 4.1.1 predice que, para el barrido en  $z$  cerrado, la diferencia pico-valle  $\Delta T_{P-V}$  es una función lineal de la intensidad, y utilizando la Ecuación (85) es posible calcular  $n_2$ .

En la Figura 44 se muestra la dependencia de  $\Delta T_{P-V}$  como función de la irradiancia pico  $I_0$ , al igual que con el barrido en  $z$  abierto se observa que para irradiancias pequeñas el comportamiento es lineal como se esperaba, mientras que para irradiancias altas el comportamiento se desvía de la linealidad como en el caso del barrido en  $z$  abierto. Como ya se mencionó esto se debe a que la muestra presenta saturación, es decir, la respuesta no lineal no solamente es de tercer orden y presenta órdenes mayores. Que la muestra presente saturación puede ser un problema para las



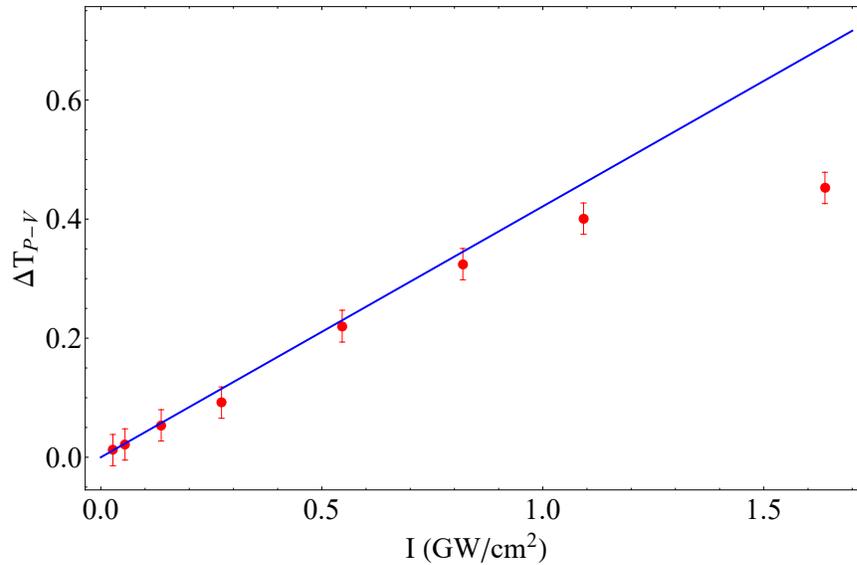
**Figura 43:** Resultados del barrido en  $z$  cerrado para irradiancias pico altas, (a)  $I_0 = 54 \text{ MW/cm}^2$ , (b)  $I_0 = 273 \text{ MW/cm}^2$ , (c)  $I_0 = 1092 \text{ MW/cm}^2$  y (d)  $I_0 = 1638 \text{ MW/cm}^2$ .

posibles aplicaciones, ya que estas explotan la no linealidad refractiva y la saturación puede evitar lograr un  $\Delta n$  dado.

En la Figura 44 se puede observar que para irradiancias bajas el ajuste lineal es una aproximación aceptable, por lo que se procede a calcular el índice de refracción no lineal utilizando la Ecuación (4.17) y se obtiene  $n_2 = 0,208 \pm 0,013 \text{ cm}^2/\text{GW}$ .

Nuevamente es necesario cambiar el modelo donde sólo se consideran efectos de tercer orden por uno más completo donde se considera el efecto de saturación. Esto se ha modelado como (Rangel-Rojo et al., 1995):

$$n_2 = n_0 + \frac{n_2 I}{1 + I/I_S}. \quad (106)$$



**Figura 44:** Dependencia de la diferencia pico-valle en el barrido en  $z$  cerrado como función de la irradiancia pico.

Con este modelo la Ecuación  $d\Delta\phi_{NL}/dz = k\Delta n(I)$  tiene como solución:

$$\Delta\phi_{NL}(z = L, r, t) = kn_2 \int_0^L \frac{I(z')}{1 + I(z')/I_S} dz', \quad (107)$$

y se procede nuevamente utilizando el principio de Huygens-Fresnel (Rangel-Rojo, 1994) para calcular el campo en la apertura. Sin embargo, este estudio va más allá del trabajo de esta tesis por lo que no se elaborará más al respecto.

## 5.2 Separación de las Componentes Electrónica Rápida y Térmica Lenta

Hasta ahora sólo se ha considerado que el origen de la respuesta no lineal es debido a la deformación de la nube de electrones debido a la luz que pasa a través de la muestra, esta respuesta electrónica normalmente es ultra rápida con tiempos de respuesta del orden de femtosegundos. Sin embargo, cuando la muestra presenta absorción la energía absorbida se transforma en calor, lo que produce un aumento local de la temperatura y en consecuencia se produce un cambio en la densidad local. Debido a que el índice de refracción  $n$  es, entre otras cosas, función de la densidad, se genera un cambio en el índice de refracción. Este cambio en el índice de refracción por el calentamiento local de la muestra debido a la luz incidente representa un efecto de refracción no

lineal, mediado por un efecto térmico.

Normalmente al usar pulsos de pico o femto segundos, por su corta duración, la energía necesaria para conseguir una irradiancia alta es muy baja, y se evitan efectos térmicos debido a que el aumento de temperatura de la red cristalina es más lento que la duración de los pulsos, por lo tanto, los efectos térmicos intrapulso no se ven. Sin embargo, debido a que el láser de Titanio-Zafiro tiene una tasa de repetición alta, al rededor de  $100 \text{ MHz}$ , es decir, se produce un pulso cada  $10 \text{ ns}$ , y este tiempo es muy corto para que el aumento de la temperatura se haya disipado. Por lo tanto, el aumento en la temperatura producido por un pulso lo alcanza a percibir el pulso siguiente, y así se va acumulando en el tiempo el aumento de temperatura y los efectos térmicos pueden ser observados.

En este caso es necesaria una técnica que permita separar las contribuciones electrónica y térmica. En la Sección 4.2 se presentó una técnica desarrollada por nuestro grupo de investigación, en el cual se incluye un cortador de haz (chopper) de frecuencia variable en el arreglo experimental como se muestra en la Figura 29(Can-Uc et al., 2019).

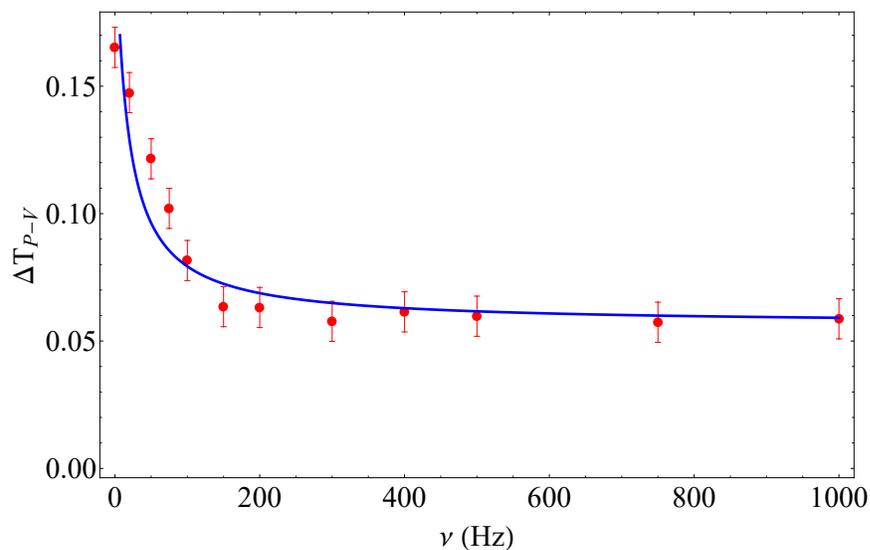
La idea general de la técnica es variar la carga térmica sobre la muestra, manteniendo la irradiancia pico constante. Entonces las variaciones observadas a la respuesta provienen de la componente térmica. Esto se logra usando un cortador de haz. Al cambiar la frecuencia del cortador de haz cambia el número de pulsos por cada ciclo del cortador de haz, entonces se tiene menos energía absorbida y por lo tanto el cambio en la temperatura es menor. A frecuencias del cortador de haz suficientemente altas se puede asegurar que la contribución térmica se ha removido del sistema, y puesto que la irradiancia de los pulsos se mantiene constante la respuesta electrónica se mantiene constante.

En la Figura 45 se muestran las diferencias pico-valle  $\Delta T_{P-V}$  del barrido en  $z$  cerrado como función de la frecuencia  $\nu$  del cortador de haz, se puede observar que conforme la frecuencia aumenta  $\Delta T_{P-V}$  disminuye esto quiere decir que la componente electrónica y térmica tienen el mismo signo. También se observa que para frecuencias suficientemente altas se mantiene constante el valor  $\Delta T_{P-V}$ , y se puede considerar que se ha eliminado completamente la componente térmica por lo que se mide únicamente la respuesta no lineal electrónica rápida.

Esto se puede cuantificar utilizando (Falconieri, 1999):

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \nu(1) \arctan \left( \frac{2\zeta}{[9 + \zeta^2] \frac{t_c(\zeta)}{2t} + 3 + \zeta^2} \right). \quad (108)$$

Se observa que el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales. Del ajuste se obtiene que la muestra tiene un tiempo característico  $t_c(\zeta) = 0,078 \text{ s}$ , esto corrobora que la respuesta térmica de la muestra es muy lenta y la alta tasa de repetición de pulsos del láser provoca un efecto térmico acumulado. Por otro lado, para la frecuencia cero donde la respuesta no lineal es la suma de las contribuciones térmica y electrónica, se midió un índice de refracción no lineal  $n_2 = 0,262 \text{ cm}^2/\text{GW}$  y este resultado es consistente con el obtenido en la Sección 5.1. Para frecuencias del cortador de haz lo suficientemente altas donde el valor  $\Delta T_{P-V}$  se comporta como una constante, se puede asegurar que se ha eliminado la contribución térmica y se está midiendo la contribución electrónica únicamente obteniendo un índice de refracción no lineal electrónico  $n_2^{\text{electronica}} = 0,084 \text{ cm}^2/\text{GW}$ . Por último, a la respuesta no lineal en la frecuencia cero se le resta la contribución electrónica para quedarnos únicamente con la mayor contribución térmica y se obtiene el índice de refracción no lineal térmico  $n_2^{\text{termica}} = 0,178 \text{ cm}^2/\text{GW}$ .



**Figura 45:** Resultados de la diferencia pico-valle  $\Delta T_{P-V}$  en el barrido en z cerrado como función de la frecuencia  $\nu$  del cortador de haz, junto con el ajuste numérico que se le realizó.

## Capítulo 6 Conclusiones

---

En este trabajo de tesis se diseñaron materiales hiperbólicos basados en arreglos nanolaminados periódicos conformados por un metal (rutenio) y un dieléctrico (dióxido de titanio), y usando la aproximación de medio efectivo con un punto de permitividad casi cero en  $\lambda = 800 \text{ nm}$  para maximizar la respuesta no lineal de tercer orden. Las muestras fueron fabricadas con ayuda del grupo del Dr. Hugo Tiznado en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología utilizando la técnica de Depósito de Capas Atómicas. Las propiedades ópticas lineales y no lineales de los materiales hiperbólicos fueron estudiadas utilizando distintas técnicas: elipsometría espectrográfica, espectrofotometría, y el barrido en  $z$ .

De la elipsometría espectrográfica se observó que la muestra presenta un punto de permitividad casi cero pero no se encuentra en la longitud de onda deseada, éste se encuentra recorrido hacia el azul, localizado a  $\lambda = 620 \text{ nm}$ . La razón de esta discrepancia probablemente se deba a que durante el depósito del rutenio, éste se contamina, resultando en un óxido de rutenio que para ciertas longitudes de onda actúa como un metal, mientras que para otras actúa como un dieléctrico, rompiendo así la condición de que un material hiperbólico consiste de un metal y un dieléctrico. Estudios previos del grupo que fabricó las muestras parecen favorecer esta explicación.

Lamentablemente debido a la situación mundial actual, no se pudo comprobar si la muestra era en efecto un arreglo de capas bien definidas y no alguna combinación de los materiales. Esto se podría lograr usando alguna técnica de microscopía, por ejemplo microscopía electrónica de transmisión, que permita observar si las capas están bien definidas y si el ancho de las capas es el que se calculó para el diseño del material hiperbólico.

Aunque el punto de permitividad casi cero no se encontraba en la longitud de onda deseada, la respuesta no lineal de tercer orden estudiada con la técnica de barrido en  $z$  resultó ser muy buena.

Del barrido en  $z$  cerrado se observó que la muestra presenta la traza típica de absorción saturable, es decir, un coeficiente de absorción no lineal negativo  $\beta < 0$ . Se observó también que al ir aumentando la irradiancia pico incidente, la respuesta no lineal se desviaba del comportamiento esperado. Esto se debe a que la respuesta no lineal no es puramente de tercer orden, y al incrementar la irradiancia pico la respuesta de órdenes mayores comienza a ser significativa. Para irradiancias bajas donde podemos asumir que la respuesta no lineal es en su mayoría de tercer

orden, se obtiene el coeficiente de absorción lineal  $\beta = -3,21 \pm 0,07 \times 10^5 \text{ cm/GW}$ .

Por otro lado, del barrido en  $z$  cerrado se observó que la muestra presenta autoenfocamiento, es decir, un índice de refracción no lineal positivo  $n_2 > 0$ . De igual manera que el barrido en  $z$  cerrado, al ir aumentando la irradiancia pico en los barridos la respuesta no lineal divergía del comportamiento esperado. Nuevamente para irradiancias bajas se puede aproximar la respuesta no lineal como de tercer orden, y se obtiene un índice de refracción no lineal  $n_2 = 0,208 \pm 0,013 \text{ cm}^2/\text{GW}$ .

Para irradiancias altas donde la respuesta no lineal diverge del comportamiento esperado, es necesario considerar un modelo más general que tome en cuenta la contribución de respuestas de órdenes mayores. Para el caso de la absorción no lineal se utilizó el modelo de la Ecuación (91), encontrando una irradiancia de saturación  $I_S = 1,7 \text{ GW/cm}^2$ .

Por último, se estudió si la respuesta no lineal era únicamente debido al reacomodo de la nube de electrones, o si algún proceso térmico contribuía de igual manera. Se encontró que efectivamente la respuesta consiste de una mezcla de efectos térmicos y electrónicos y se logró separar la componente electrónica de la térmica exitosamente. Se obtuvieron los valores  $n_2^{\text{electronica}} = 0,084 \text{ cm}^2/\text{GW}$  y  $n_2^{\text{termica}} = 0,178 \text{ cm}^2/\text{GW}$ . La suma de estos valores nos da un valor consistente con el índice de refracción no lineal previamente calculado.

En general la respuesta no lineal observada es grande comparada con la de otros nanocompuestos estudiados en el grupo, por ejemplo, Uc et al. (2013) reportó un índice de refracción no lineal para nanopartículas de plata  $n_2 = 0,038 \text{ cm}^2/\text{GW}$ , mientras que nuestra muestra presentó un índice de  $n_2 = 0,208 \pm 0,013 \text{ cm}^2/\text{GW}$ . De igual manera, la respuesta no lineal es muy buena considerando que el ancho total de la muestra es de al rededor de  $100 \text{ nm}$  pudiéndose considerar al material como interesante para su posible aplicación en procesamiento óptico de señales.

## 6.1 Trabajo a Futuro

Como trabajo a futuro sería interesante utilizar la muestra en algún arreglo para realizar procesamiento óptico de señales.

Por otro lado, es de suma importancia buscar algún otro metal que se pueda depositar con la

menor oxidación posible para conseguir que el punto de permitividad casi cero se encuentre en la longitud de onda que se escoja.

De igual manera, se debe estudiar la dependencia del ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. Ya que, según la aproximación de medio efectivo, al tener incidencia normal una de las componentes principales del tensor de permitividad se hace cero. Al hacer variar el ángulo de incidencia se observarán las dos componentes y como consecuencia se podrían generar fenómenos interesantes.

Por último, debido a las constricciones de tiempo para la realización de esta tesis de maestría, quedó pendiente el estudio de la refracción no lineal utilizando el modelo que considera respuesta de órdenes mayores.

## Literatura Citada

- Agranovich, V. M., Shen, Y. R., Baughman, R. H., y Zakhidov, A. A. 2004. Linear and nonlinear wave propagation in negative refraction metamaterials. *Phys. Rev. B*, 69(16):165112.
- Alekseyev, L. V., Podolskiy, V. A., y Narimanov, E. E. 2012. Homogeneous hyperbolic systems for terahertz and far-infrared frequencies. *Advances in Optoelectronics*, 2012.
- Born, M. y Wolf, E. 1986a. *Principles of Optics*, Cap. 1, pp 1–70. Reino Unido, A. Wheaton & Co. Ltd., (6ta. ed).
- Born, M. y Wolf, E. 1986b. *Principles of Optics*, Cap. 13, pp 611–664. Reino Unido, A. Wheaton & Co. Ltd., (6ta. ed).
- Born, M. y Wolf, E. 1986c. *Principles of Optics*, Cap. 14, pp 665–718. Reino Unido, A. Wheaton & Co. Ltd., (6ta. ed).
- Born, M. y Wolf, E. 1986d. *Principles of Optics*, Cap. 2, pp 71–108. Reino Unido, A. Wheaton & Co. Ltd., (6ta. ed).
- Boyd, R. W. 2003. *Nonlinear Optics*, Cap. 1. Estados Unidos, Academic Press.
- Campione, S., Marquier, F., Hugonin, J. P., Ellis, A. R., Klem, J. F., Sinclair, M. B., y Luk, T. S. 2016. Directional and monochromatic thermal emitter from epsilon-near-zero conditions in semiconductor hyperbolic metamaterials. *Scientific Reports*, 6(1).
- Can-Uc, B., López, J., Lizarraga-Medina, E. G., Borbon-Nuñez, H. A., Rangel-Rojo, R., Marquez, H., Tiznado, H., Jurado-González, J. A., y Hirata-Flores, G. 2019. Third-order nonlinear optical properties of a multi-layer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  for nonlinear optical waveguides. *Optics Express*, 27(12):17359–17368.
- Devore, J. R. 1951. Refractive indices of rutile and sphalerite. *J. Opt. Soc. Am.*, 41(6):416–419.
- Diels, J. C. y Rudolph, W. 1990. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*, Cap. 9. Estados Unidos, Academic Press, (2da. ed).
- Falconieri, M. 1999. Thermo-optical effects in z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 1(6):662–667.
- Feng, S. y Halterman, K. 2008. Parametrically shielding electromagnetic fields by nonlinear metamaterials. *Phys. Rev. Lett.*, 100(6):063901.
- Fisher, R. K. y Gould, R. W. 1969. Resonance cones in the field pattern of a short antenna in an anisotropic plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 22(21):1093–1095.
- Ganeev, R. A., Ryasnyanskiĭ, A. I., y Kuroda, H. 2006. Nonlinear optical characteristics of carbon disulfide. *Optics and Spectroscopy*, 100(1):108–118.
- García-Arthur, M. A., Rangel-Rojo, R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. 2003. Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Rev. Mex. Fis.*, 49(3):259–263.

- Goldstein, D. 2003. *Polarized Light*, Cap. 29. Estados Unidos, Marcel Dekker, Inc., (2da. ed).
- Kabashin, A. V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G. A., Atkinson, R., Pollard, R., Podolskiy, V. A., y Zayats, A. V. 2009. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature Materials*, 8(11):867–871.
- Kaipurath, R. M., Pietrzyk, M., Caspani, L., Roger, T., Clerici, M., Rizza, C., Ciattoni, A., Falco, A. Di, y Faccio, D. 2016. Optically induced metal-to-dielectric transition in epsilon-near-zero metamaterials. *Scientific Reports*, 6(1).
- Kim, J., Drachev, V. P., Jacob, Z., Naik, G. V., Boltasseva, A., Narimanov, E. E., y Shalaev, V. M. 2012. Improving the radiative decay rate for dye molecules with hyperbolic metamaterials. *Optics Express*, 20(7):8100–8116.
- Knez, M. y Juárez, M. V. 2016. Recubrimientos avanzados a escala nanométrica, donde otras técnicas no llegan. Revisado el 1 de julio de 2020, Revisado el 1 de julio de 2020. URL <http://cicnetwork.es/>.
- Krest, K. A. y Lapeyre, G. J. 1970. Optical properties of molybdenum and ruthenium. *J. Opt. Soc. Am.*, 60(12):1681–1684.
- Krishnamoorthy, H. N. S., Jacob, Z., Narimanov, E., Kretzschmar, I., y Menon, V. M. 2012. Topological transitions in metamaterials. *Science*, 336(6078):205–209.
- Liu, R., Ji, C., Mock, J. J., Chin, J. Y., Cui, T. J., y Smith, D. R. 2009. Broadband ground-plane cloak. *Science*, 323(5912):366–369.
- Liu, Z., Lee, H., Xiong, Y., Sun, C., y Zhang, X. 2007. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects. *Science*, 315(5819):1686.
- Noginov, M. A., Barnakov, Y. A., Zhu, G., Tumkur, T., Li, H., y Narimanov, E. E. 2009. Bulk photonic metamaterial with hyperbolic dispersion. *Appl. Phys. Lett.*, 94(15):151105.
- Noginov, M. A., Li, H., Barnakov, Yu. A., Dryden, D., Nataraj, G., Zhu, G., Bonner, C. E., Mayy, M., Jacob, Z., y Narimanov, E. E. 2010. Controlling spontaneous emission with metamaterials. *Optics Letters*, 35(11):1863–1865.
- Paschotta, R. 2008. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, volume 1–2. Estados Unidos, Wiley - VCH.
- Pendry, J. B. 2000. Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.*, 85(18):3966–3969.
- Pendry, J. B., Holden, A. J., Stewart, W. J., y Youngs, I. 1996. Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 76(25):4773–4776.
- Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J., y Stewart, W. J. 1999. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47(11):2075–2084.
- Poddubny, A., I. Iorsh, P. Belov, y Kivshar, Y. 2013. Hyperbolic materials. *Nature Photonics*, 7(12):948–957.

- Poornesh, P., Umesh, G., Hegde, P. K., Manjunatha, M. G., Manjunatha, K. B., y Adhikari, A. V. 2009. Studies on third-order nonlinear optical properties and reverse saturable absorption in polythiophene/poly (methylmethacrylate) composites. *Appl. Phys. B*, 97:117–124.
- Popov, A. K. y Shalaev, V. M. 2006a. Negative-index metamaterials: second-harmonic generation, manley–rowe relations and parametric amplification. *Appl. Phys.*, 84(1-2):131–137.
- Popov, A. K. y Shalaev, V. M. 2006b. Compensating losses in negative-index metamaterials by optical parametric amplification. *Optics Letters*, 31(14):2169–2171.
- Rangel-Rojo, R. 1994. *Picosecond Third-Order Nonlinearities in Organic Materials and Chalcogenide Glasses*. Tesis de Doctorado, Heriot-Watt University, Reino Unido.
- Rangel-Rojo, R., Kar, A. K., y Wherrett, B. S. 1995. Third-order optical nonlinearities of a polymeric film doped with a novel zwitterion, demi-3cnq. *Rev. Mex. Fis.*, 41(6):832–840.
- Rho, J., Ye, Z., Xiong, Y., Yin, X., Liu, Z., Choi, H., Bartal, G., y Zhang, X. 2010. Spherical hyperlens for two-dimensional sub-diffractive imaging at visible frequencies. *Nature Communications*, 1:143.
- Scalora, M., Syrchin, M. S., Akozbek, N., Poliakov, E. Y., D’Aguanno, G., Mattiucci, N., Bloemer, M. J., y Zheltikov, A. M. 2005. Generalized nonlinear schrödinger equation for dispersive susceptibility and permeability: application to negative index materials. *Phys. Rev. Lett.*, 95(1): 013902.
- Scalora, M., D’Aguanno, G., Bloemer, M., Centini, M., de Ceglia, D., Mattiucci, N., y Kivshar, Y.S. 2006. Dynamics of short pulses and phase matched second harmonic generation in negative index materials. *Optics Express*, 14(11):4746–4756.
- Schurig, D., Mock, J. J., Justice, B. J., Cummer, S. A., Pendry, J. B., Starr, A. F., y Smith, D. R. 2006. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science*, 314(5801):977–980.
- Shadrivov, I. V., Zharov, A. A., y Kivshar, Y. S. 2006. Second-harmonic generation in nonlinear left-handed metamaterials. *J. Opt. Soc. Am.*, 23(3):529–534.
- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., y Stryland, E. W. Van 1990. Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):760–769.
- Shelby, R. A., Smith, D. R., Nemat-Nasser, S. C., y Schultz, S. 2001. Microwave transmission through a two-dimensional, isotropic, left-handed metamaterial. *Appl. Phys. Lett.*, 78(4):489.
- Siegman, A. E. 1989. *Lasers*, Cap. 17. Estados Unidos, University Science Books.
- Smith, D. R., Mock, J. J., Starr, A. F., y Schurig, D. 2005. Gradient index metamaterials. *Phys. Rev. E*, 71(3):036609.
- Stryland, E. W. Van, Vanherzeele, H., Woodall, M., Soileau, M., Smirl, A. L., Guha, S., y Boggess, T. F. 1985. Two photon absorption, nonlinear refraction and optical limiting in semiconductors. *Optical Engineering*, 24(4):613–623.

- Subramania, G., Fischer, A., y Luk, T. 2012. Optical properties of metal-dielectric based epsilon near zerometamaterials. *Appl. Phys. Lett.*, 101(24):241107.
- Tumkur, T., Zhu, G., Black, P., Barnakov, Yu. A., Bonner, C. E., y Noginov, M. A. 2011. Control of spontaneous emission in a volume of functionalized hyperbolic metamaterial. *Appl. Phys. Lett.*, 99(15):151115.
- Tumkur, T. U., Gu, Lei, Kitur, J. K., Narimanov, E. E., y Noginov, M. A. 2012. Control of absorption with hyperbolic metamaterials. *Appl. Phys. Lett.*, 100(16):161103.
- Uc, B. A. Can, Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. 2013. Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica. *Optical Material Express*, 3(12):2012–2021.
- Veselago, V. G. 1968. Electrodynamics of substances with simultaneously negative electrical an magnetic permeabilities. *Soviet Physics*, 10(4):517–526.
- Wang, Y., Capretti, A., y Negro, L. Dal 2015. Wide tuning of the optical and structural properties of alternative plasmonic materials. *Opt. Mat. Exp.*, 5(11):2415–2430.
- Weaire, D., Wherrett, B. S., Miller, D. A. B., y Smith, S. D. 1979. Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Optics Letters*, 4(10):331–333.
- Yang, X., Yao, J., Rho, J., Yin, X., y Zhang, X. 2012. Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws. *Nature Photonics*, 6(7): 450–454.
- Yao, J., Liu, Z., Liu, Y., Wang, Y., Sun, C., Bartal, G., Stacy, A. M., y Zhan, X. 2008. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires. *Science*, 32(5891):930.