

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CICESE © 2025, Todos los Derechos Reservados, CICESE

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 nanolaminados de dos dieléctricos alternados

Tesis

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

Presenta:

Emmanuel Alfonso Rodríguez Juárez

Ensenada, Baja California, México

2025

Tesis defendida por

Emmanuel Alfonso Rodríguez Juárez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de tesis

Dra. Karina Garay Palmett

Dra. Noemí Abundiz Cisneros

Dr. Jacob Licea Rodríguez

Dr. Roger Sean Cudney Bueno



Dr. Daniel Jáuregui Vázquez

Coordinador del Posgrado en Óptica

Dra. Ana Denise Re Araujo

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Emmanuel Alfonso Rodríguez Juárez 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 nanolaminados de dos dieléctricos alternados

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de tesis

En este trabajo de tesis se presenta el estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de materiales dieléctricos: nanolaminados de capas alternadas de alúmina (Al_2O_3) e itria (Y_2O_3) y de películas delgadas de dióxido de titanio. Todas las muestras analizadas fueron fabricadas mediante técnica de deposición de capa atómica (ALD por sus siglas en inglés). Las propiedades ópticas lineales de las muestras se determinaron empleando espectrofotometría y elipsometría espectral, mientras que las propiedades ópticas no lineales se estudiaron con la técnica de barrido en z (z -scan) usando un láser de titanio: zafiro que produce pulsos de femtosegundos. Se contrastaron los resultados de la elipsometría con el análisis espectral de las muestras por la técnica de Swanepoel, respaldando los resultados más robustos de la elipsometría espectral. Los resultados encontrados del barrido en z indican la presencia de refracción no lineal en las muestras nanolaminadas, logrando medir el índice de refracción no lineal (n_2) para una muestra nanolaminada, resultando en $n_2 = 0.034 cm^2/GW$, mientras que las señales de absorción no lineal resultaron demasiado bajas para las muestras nanolaminadas. Se estudió de manera numérica la respuesta óptica de los nanolaminados con dieléctricos arbitrarios, encontrando condiciones para la fabricación de nuevas muestras con coeficientes no lineales mayores a los de sus materiales componentes. Adicionalmente, del barrido en z para las películas delgadas de TiO_2 , se encontró la presencia de refracción no lineal positiva resultando en los valores $n_2 = 0.051 cm^2/GW$ y $n_2 = 0.035 cm^2/GW$, para las películas con espesores de 255 nm y 663 nm ($TiO_2 - 1$ y $TiO_2 - 2$) respectivamente, mostrando una discrepancia que atribuimos a diferencias en espesor, grado de compactación o cristalinidad de las películas delgadas. En todas las muestras se despreció la contribución térmica por acumulación de energía pulso a pulso debido a la baja absorción óptica de las muestras en la longitud de onda de análisis.

Palabras clave: Óptica No lineal, Metamateriales, Nanolaminados, Refracción No lineal.

Abstract of the thesis presented by Emmanuel Alfonso Rodríguez Juárez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Science in Optics with orientation in Physics Optics.

Study of linear and non-linear optical properties of all-dielectric nanolaminates

Abstract approved by:

PhD. Raúl Rangel-Rojo

Thesis Director

In this thesis we present the study of the linear and nonlinear optical properties of dielectric materials: nanolaminates of bilayers of alumina (Al_2O_3) and yttria (Y_2O_3) and thin films of titanium oxide (TiO_2). All samples were fabricated using atomic layer deposition technique (ALD). The linear optical properties were determined by using spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry, while the nonlinear properties were studied by the z-scan technique employing a femtosecond-pulsed titanium: sapphire laser. The ellipsometric results were compared to those obtained by the Swanepoel method from the spectroscopic data, supporting the more robust results from spectroscopic ellipsometry. The results found from performing the z-scan technique show the presence of positive nonlinear refraction in one the nanolaminate samples, achieving the measurement of the nonlinear refractive index of $n_2 = 0.034 cm^2/GW$ while nonlinear absorption signals were low for all samples studied. We studied the linear and nonlinear optical properties of arbitrary nanolaminates showing the optimal conditions for the fabrication of new samples. Additionally, from the z-scan results of the TiO_2 thin films we found the presence of positive nonlinear refraction with the values $n_2 = 0.051 cm^2/GW$ and $n_2 = 0.035 cm^2/GW$, for the films of 255 and 663 nm in thickness respectively, which we attribute this discrepancy in value to the differences in thickness, compaction, crystallinity, etc. Thermal contributions to the refractive index were dismissed for all the samples studied as the absorption in all samples was very low.

Keywords: Nonlinear Optics, Metamaterials, Nanolaminates, Nonlinear Refraction.

Dedicatoria

**A mi familia, a mi paciencia y a todos aquellos quienes
me formaron**

Agradecimientos

A mi familia, por el apoyo durante la realización de mis estudios de licenciatura y maestría.

A todos mis compañeros del posgrado en óptica, especialmente a Cristian Barrero, Guillermo Delgadillo, Leydy Velasco, Arturo García y Mauricio Sauzamedia, por el compañerismo durante la realización de mis estudios de maestría.

A mi director de tesis, el Dr. Raúl Rangel Rojo, por su guía y enseñanzas durante la elaboración del presente trabajo de tesis.

A mi comité de tesis, la Dra. Karina Garay Palmett, el Dr. Jacob Licea Rodríguez, la Dra. Noemí Abundiz Cisneros y el Dr. Roger Sean Cudney Bueno.

Al grupo del Dr. Hugo Tiznado en el CNyN, en particular al Dr. Bonifacio Can Uc por la fabricación y provisión de las muestras estudiadas.

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

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No. de CVU: 1204733

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xii
 Capítulo 1. Introducción	
1.1. Objetivos	4
1.2. Estructura de la tesis	5
 Capítulo 2. Propiedades de los Metamateriales en Óptica Lineal y Nolineal	
2.1. Metamateriales	6
2.2. Óptica lineal	7
2.3. Óptica nolineal	10
2.3.1. Efectos nolineales de segundo orden	11
2.3.2. Efectos nolineales de tercer orden	12
2.4. Nanolaminados dieléctricos	16
2.4.1. Polarización perpendicular	17
2.4.2. Polarización paralela	18
 Capítulo 3. Técnicas experimentales y dispositivo láser	
3.1. Espectro de absorción	24
3.2. Método de Swanepoel	25
3.2.1. Transmitancia de una película delgada	26
3.2.2. Cálculo del índice de refracción	28
3.2.3. Cálculo del espesor	30
3.3. Elipsometría espectral	30
3.3.1. Teoría general	32
3.3.2. Modelado elipsométrico	34
3.3.3. Modelo de Cauchy para materiales dieléctricos	36
3.4. Técnicas de caracterización nolineal	36
3.4.1. Barrido en z	37
3.4.2. Barrido en z cerrado	38
3.4.3. Barrido en z abierto	42
3.5. Caracterización de fuente láser de femtosegundos	45
3.5.1. Duración del pulso	45
3.5.2. Espectro de emisión del láser de titanio: zafiro	48
3.5.3. Perfil espacial del haz	50

Capítulo 4. Resultados y discusión: Nanolaminados

4.1.	Nanolaminados dieléctricos	53
4.2.	Estudio de la respuesta óptica lineal de nanolaminados dieléctricos	54
4.2.1.	Espectro de absorción	55
4.2.2.	Estimación de las propiedades lineales por el método de Swanepoel	56
4.2.3.	Elipsometría espectral	56
4.3.	Estudio de la respuesta óptica no lineal de nanolaminados dieléctricos	59
4.3.1.	Resultados del barrido en z abierto	60
4.3.2.	Resultados del barrido en z cerrado	62
4.4.	Propiedades lineales y no lineales	64
4.5.	Modelado de las propiedades de los nanolaminados	66
4.5.1.	Propiedades lineales	66
4.5.2.	Propiedades no lineales	69
4.5.3.	Propuesta de diseño de nanolaminados dieléctricos	71

Capítulo 5. Resultados y discusión: Películas delgadas de dióxido de titanio

5.1.	Películas delgadas de dióxido de titanio	72
5.2.	Respuesta óptica lineal	72
5.2.1.	Espectrofotometría	72
5.2.2.	Estimación de las propiedades lineales por el método de Swanepoel	73
5.2.3.	Elipsometría espectral	74
5.3.	Espectroscopía Raman	76
5.4.	Respuesta óptica no lineal	77
5.4.1.	Resultados del barrido en z abierto	77
5.4.2.	Resultados del barrido en z cerrado	78
5.5.	Propiedades lineales y no lineales	79

Capítulo 6. Conclusiones

6.1.	Trabajo a futuro	83
------	----------------------------	----

Literatura citada	84
------------------------------------	----

Anexos	89
-------------------------	----

Lista de figuras

Figura	Página
1. Ejemplos de metamateriales (a) nanoestructuras en arreglo (Vabishchevich & Kivshar (2023)) (b) nanopartículas metálicas embebidas en un dieléctrico (Rangel-Rojo et al. (2019)) (c) nanolaminados dieléctricos (Can-Uc et al. (2022)).	6
2. Proceso de generación de suma de frecuencias, (a) esquema y (b) descripción energética de dos niveles.	12
3. Modificación del perfil de intensidad y radio de curvatura del frente de onda para un haz gaussiano al atravesar una lente Kerr, (a) cuando $n_2 > 0$ y cuando (b) $n_2 < 0$	15
4. Esquema de un nanolaminado y un campo electromagnético incidente. Los grosores individuales de las capas de los materiales componentes son mucho menores a la longitud de onda de operación.	17
5. Volúmenes considerados para el cálculo de campos mesoscópicos y macroscópicos.	19
6. Esquema simplificado de los elementos de un espectrofotómetro.	24
7. Transmisión de un haz a través de un material translúcido.	25
8. Esquema de una película delgada depositada sobre un sustrato grueso transparente.	26
9. Espectro de transmitancia de una película delgada típica identificando sus máximos y mínimos en la región "transparente".	27
10. Índice de refracción típico para una película delgada dieléctrica (línea sólida) e índice de refracción calculado por el método de Swanepoel para los máximos y mínimos en el espectro.	29
11. Cálculo gráfico del espesor de una película delgada por el método de Swanepoel y ajuste lineal realizado.	30
12. Medición elipsométrica ilustrada con un haz de luz elípticamente polarizado con componentes p y s. La interacción con la muestra produce alteraciones en las magnitudes y la fase de ambas componentes, modificando el estado de polarización final.	31
13. Esquema básico de un elipsómetro: Un haz de luz se hace pasar por un sistema de generación de estados de polarización para crear un estado de polarización conocido que se refleja sobre la superficie de la muestra a un ángulo fijo. La luz es reflejada hacia un sistema de detección de estados de polarización para determinar el cambio en el estado de polarización.	31
14. Flujo de pasos típicos para la elipsometría espectral: (1) Medición (2) Descripción de la estructura de la muestra mediante el modelo elegido (3) Ajuste del modelo a los datos experimentales al variar las propiedades desconocidas en el modelo (4) Resultados.	35
15. Sistema experimental del barrido en z. Mediante el detector 1 se miden las variaciones en la irradiancia de entrada, mientras que el detector 2 mide la irradiancia transmitida por la muestra.	37
16. Diagrama del comportamiento del tamaño del haz en función de la posición de la muestra durante el experimento de z-scan cerrado y su efecto en la transmitancia normalizada para una muestra que presenta refracción no lineal positiva.	38

17.	Trazas típicas del barrido en z en configuración cerrado. La curva en rojo muestra la transmitancia de una muestra con refracción no lineal positiva, mientras que la curva en azul muestra una traza de una muestra con refracción no lineal negativa.	39
18.	Trazas típicas del z-scan abierto, en azul absorción inducida y en rojo absorción saturable.	43
19.	Trazas típicas del z-scan cerrado de un material al contar con refracción y absorción no lineal y traza típica del barrido en z cerrado recuperado al dividir por la contribución de la absorción no lineal.	44
20.	Esquema de un autocorrelador óptico.	45
21.	Traza de autocorrelación en intensidad de pulsos del láser de titanio: zafiro con un ancho temporal $t_p = 79$ fs. En azul se muestran los datos experimentales obtenidos con el autocorrelador, y en rojo se muestra el ajuste teórico tipo secante hiperbólica cuadrada.	47
22.	Traza de autocorrelación interferométrica. La relación de aspecto entre la envolvente superior e inferior es de aproximadamente 6:1.	48
23.	Espectro de emisión del láser de titanio:zafiro Milenia 900.	49
24.	Variación del tamaño de haz en un haz gaussiano. Tomado de Milonni & Eberly (2010).	50
25.	Variación del tamaño de haz en un haz gaussiano.	51
26.	Resultados experimentales típicos para la prueba de la navaja. (a) Curva de transmitancia al desplazar la obstrucción plana, y (b) Derivada numérica de los datos de transmitancia y ajuste gaussiano para obtener el radio transversal del haz.	51
27.	Datos experimentales del tamaño de haz al variar la posición en la dirección de propagación, curva de ajuste introduciendo el factor de calidad $M^2 \neq 1$, y curva de ajuste para $M^2 = 1$	52
28.	Micrografía TEM de nanolaminado Al_2O_3/Y_2O_3 y espesores obtenidos por procesamiento de imágenes. Can-Uc et al. (2022)	53
29.	Procedimiento de depósito de películas delgadas por deposición de capa atómica o ALD.	54
30.	Espectros de absorbancia para las distintas muestras en el rango espectral 200-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	55
31.	Parámetros elipsométricos ψ y Δ obtenidos para el rango espectral 400-1000 nm para las muestras nanolaminadas analizadas.	56
32.	Índice de refracción como función de la longitud de onda calculado por medio de elipsometría espectral en el rango 400-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	58
33.	Transmitancia normalizada del barrido en z cerrado para el disulfuro de carbono (CS_2), analizado para la irradiancia pico de 0.13 GW/cm^2 . Los puntos azules corresponden a los datos experimentales y la curva de color rojo al ajuste a los datos.	60

34.	Datos experimentales de las trazas de transmitancia normalizada del barrido en z (puntos azules) en configuración abierto y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras nanolaminadas con una irradiancia de 0.34 GW/cm^2 ($\bar{P} = 100 \text{ mW}$). (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	61
35.	Variación de la distancia pico a 1 ($T_p - 1$) con la irradiancia pico para las muestras nanolaminadas. Muestra $M_{1.2}$	62
36.	Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración cerrado (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras nanolaminadas analizadas con una irradiancia de 0.34 GW/cm^2 ($\bar{P} = 100 \text{ mW}$). (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	63
37.	Distancia pico a valle (ΔT_{p-v}) contra la irradiancia pico, muestras nanolaminadas. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	64
38.	Permitividad eléctrica efectiva del nanolaminado al variar el factor de llenado de los materiales componentes para las componentes paralela y perpendicular.	67
39.	Permitividad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales y la longitud de onda. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.	68
40.	Permitividad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales y su contraste dieléctrico. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.	68
41.	Susceptibilidad no lineal efectiva ($\chi_{eff}^{(3)}$), valores respecto a la susceptibilidad eléctrica de la alúmina.	70
42.	Susceptibilidad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.	70
43.	Espectros de absorbancia para las distintas muestras en el rango espectral 200-1000 nm. (a) $TiO_2 - 1$, (b) $TiO_2 - 2$, (c) $TiO_2 - 3$, (d) $TiO_2 - 4$	73
44.	Parámetros elipsométricos ψ y Δ obtenidos para el rango espectral 400-1000 nm para las muestras de dióxido de titanio analizadas. (a) $TiO_2 - 1$ y (b) $TiO_2 - 2$	74
45.	Índice de refracción y coeficiente de extinción en el rango 400-1000 nm para las muestras de dióxido de titanio analizadas. (a) $TiO_2 - 1$ y (b) $TiO_2 - 2$	75
46.	Espectros Raman de las muestras (a) $TiO_2 - 1$ y (b) $TiO_2 - 2$	76
47.	Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración abierta (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1 @ .67 \text{ GW/cm}^2 (P = 200 \text{ mW})$ (b) $TiO_2 - 2 @ .61 \text{ GW/cm}^2 (P = 180 \text{ mW})$	77
48.	Distancia pico a 1 ($T_p - 1$) contra la irradiancia pico y líneas de ajuste, muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1$, (b) $TiO_2 - 2$	77
49.	Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración cerrada (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1 @ .67 \text{ GW/cm}^2 (P = 200 \text{ mW})$ (b) $TiO_2 - 2 @ .61 \text{ GW/cm}^2 (P = 180 \text{ mW})$	78
50.	Distancia pico a valle (ΔT_{p-v}) contra la irradiancia pico. (a) $TiO_2 - 1$, (b) $TiO_2 - 2$	79

51. Espectros de transmitancia para las distintas muestras nanolaminadas en el rango espectral 200-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	89
52. Índice de refracción calculado y ajuste de modelo tipo Cauchy para el índice de refracción de los nanolaminados estudiados en el rango espectral 400-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	90
53. Relación lineal entre el cociente n/λ contra el valor $\ell/2$, asignando el valor de $\ell = 0$ para el primer máximo o mínimo en el espectro de transmitancia a longitudes de onda mayores y ajuste lineal realizado. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$	91
54. Espectros de transmitancia de las muestras de TiO_2 -1 y TiO_2 -2 en el rango espectral 400-1000 nm. (a) $TiO_2 - 1$ (b) $TiO_2 - 2$	92
55. Índice de refracción calculado y ajuste de modelo tipo Cauchy para el índice de refracción de las películas delgadas estudiadas en el rango espectral 400-1000 nm. (a) $TiO_2 - 1$ (b) $TiO_2 - 2$	92
56. Relación lineal entre el parámetro $\ell/2$ contra n/λ y ajuste lineal realizado. (a) $TiO_2 - 1$ (b) $TiO_2 - 2$	93

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Cantidades y fórmulas relacionadas a la permitividad eléctrica y susceptibilidad eléctrica de tercer orden efectivas de los nanolaminados dieléctricos.	23
2. Relación entre el ancho de la autocorrelación en intensidad y el ancho temporal de los pulsos láser de femtosegundos.	47
3. Espesores de las capas componentes de los nanolaminados estudiados.	53
4. Espesores e índices de refracción estimados para muestras nanolaminadas.	56
5. Propiedades estructurales estimadas de los nanolaminados estudiados mediante el modelado elipsométrico multicapa.	57
6. Propiedades físicas calculadas tomando como medio efectivo a las muestras de nanolaminados.	58
7. Propiedades ópticas lineales y no lineales de las muestras nanolaminadas de Al_2O_3/Y_2O_3 . 65	
8. Propiedades no lineales de las muestras nanolaminadas de Al_2O_3/Y_2O_3	66
9. Índice de refracción no lineal y susceptibilidad eléctrica de tercer orden de la itria (Y_2O_3) y alúmina (Al_2O_3), $\lambda = 1064nm$ (Adair et al. (1989)).	69
10. Películas delgadas de dióxido de titanio y sus espesores especificados.	72
11. Propiedades estimadas de películas delgadas estudiadas mediante el método de Swanepoel.	74
12. Propiedades físicas calculadas para las muestras de dióxido de titanio.	75
13. Propiedades ópticas lineales y no lineales de las muestras de TiO_2	79
14. Propiedades no lineales de las muestras de TiO_2	80

Capítulo 1. Introducción

A lo largo de la historia, la ciencia y la tecnología han brindado herramientas útiles a la sociedad para diversas tareas. Diversas ramas de la física han florecido y se han expandido durante periodos de tiempo que coinciden con grandes revoluciones tecnológicas y científicas en la historia humana. En la antigüedad, el conocimiento disperso de conceptos científicos o el entendimiento simple de la naturaleza condujo a avances tecnológicos a un ritmo lento al pasar los siglos. En la llamada era del descubrimiento, posterior a la edad media, los avances en astronomía de pioneros como Galileo Galilei, Nicolás Copérnico o Johannes Kepler condujeron al entendimiento de la mecánica clásica, trayendo consigo grandes avances en herramientas de navegación y conocimiento astronómico (Woodruff (2002)). Más tarde, con el auge de la termodinámica, nuevas máquinas térmicas fueron implementadas para industrializar al mundo, produciendo en masa objetos de la vida cotidiana con menor esfuerzo, mayor repetibilidad y permitiendo tareas que nunca habían sido realizadas debido a la limitación de las herramientas básicas.

Con la llegada de la electrificación y el motor de combustión interna, la humanidad experimentó una mejora de sus condiciones de vida al permitir automatizar procesos y prolongar las horas de trabajo de las sociedades. La llegada de la electrónica moderna ha transformado enormemente a la sociedad, permitiendo tecnologías avanzadas de alta precisión y procesos altamente eficientes. Ahora, con las necesidades tecnológicas vertidas en mejorar los sistemas de cómputo y la velocidad de transmisión de información, la ciencia moderna se centra en tecnologías que permitan mejorar las herramientas convencionales creadas en las décadas y siglos pasados.

Dentro de las ramas más versátiles de la física, la óptica y la fotónica destacan como disciplinas que impulsan el desarrollo tecnológico y científico, mejoran la calidad de vida y abren las puertas para nuevas oportunidades de aplicación en campos diversos (Garmire (2013)). Desde la primera demostración experimental de un láser en 1960 por Theodore Maiman (Maiman (1960)) la investigación y tecnologías ópticas y fotónicas han revolucionado al mundo moderno. La óptica, enfocada a describir la interacción de la luz con la materia y su naturaleza misma, permite conocer nuevas maneras de aprovechar propiedades de fuentes y materiales para aplicaciones en diversas industrias y tecnologías, desde la fotografía hasta los dispositivos médicos y la microscopía (Hunsperger (2009)). Por otro lado, la fotónica, dirigida al control, producción y detección de la luz, desarrolla herramientas útiles para tecnologías y aplicaciones modernas, como los sensores ópticos, nuevas fuentes láser y sistemas de comunicación basados en fibra óptica (Jahns et al. (2008)).

Es posible mencionar muchos más campos de aplicación de la óptica y la fotónica modernas. Por

ejemplo, las comunicaciones modernas se basan en la transmisión de datos por fibras ópticas, permitiendo la conectividad y comunicaciones de alta velocidad y de gran volumen de datos. En el campo de la medicina, las tecnologías ópticas permiten estudios menos invasivos y procedimientos médicos de alta precisión con el uso de herramientas como el bisturí láser. En el campo de la tecnología y procesos industriales la óptica y fotónica representan una amplia gama de soluciones para procesos de manufactura de alta precisión o tecnologías para sistemas electrónicos y dispositivos optoelectrónicos (Amsalu & Palani (2020)). Sin embargo, los campos de más reciente interés y de mayor demanda actual relacionados a la óptica son las tecnologías fotónicas para el procesamiento y almacenamiento de información, la computación cuántica y los sistemas híbridos optoelectrónicos (Fournel & Javidi (2010)).

Estos últimos campos demandan materiales que sean capaces de emular dispositivos electrónicos para realizar operaciones lógicas o mejorar los dispositivos empleados en comunicaciones ópticas. Para lograr replicar la operación de dispositivos electrónicos en su formato fotónico, es necesario no solo utilizar las propiedades ópticas clásicas de los materiales, sino también explotar la modificación de estas propiedades al emplear luz intensa. A intensidades ópticas suficientemente altas, algunos fenómenos ópticos se alteran ante la acción de campos intensos, debido a la respuesta no lineal de los materiales. Estos fenómenos físicos pertenecen al campo llamado óptica no lineal, donde las propiedades ópticas de un material dependen de la intensidad del campo electromagnético que incide sobre él.

Las propiedades ópticas no lineales pueden emplearse en dispositivos para realizar conmutación óptica, generación de frecuencias, modulación de señales, entre otras aplicaciones (Cotter et al. (1999)). Por mencionar algunas aplicaciones, la óptica no lineal permite la espectroscopía ultrarrápida para caracterizar los tiempos de reacción entre procesos químicos (Maiuri et al. (2020)), la microscopía no lineal para generar señales en tejidos específicos y mejorar la resolución en muestras biológicas (Parodi et al. (2020)), y la conmutación de señales ópticas en sistemas fotónicos al crear condiciones para implementar puertas ópticas (Lattes et al. (1983)). Como se ha descrito previamente, los materiales con propiedades ópticas no lineales son de gran interés debido a su amplia utilidad para sistemas de telecomunicaciones, microscopía, holografía, sistemas láser, sensores, comunicaciones fotónicas/cuánticas, entre otros. Por lo tanto, es relevante el estudio y caracterización de nuevos materiales ópticamente no lineales. Para fines de procesamiento óptico de señales, idealmente los materiales deben permitir la propagación de las señales ópticas con una baja absorción, además de exhibir una susceptibilidad eléctrica de tercer orden ($\chi^{(3)}$) suficientemente alta, para aprovechar de manera óptima la irradiancia óptica de las señales y hacer uso de las propiedades ópticas modificadas (Smith (1993); Cotter et al. (1999); Lattes et al. (1983)).

Además de los materiales en bulto clásicamente utilizados, es posible emplear materiales com-

puestos cuyas propiedades efectivas sean diseñables. Los materiales nanoestructurados, compuestos de estructuras de tamaño nanométrico con dimensiones características menores a la longitud de onda de operación ($\sim \lambda/100$), permiten explotar propiedades ópticas gracias a su geometría, dimensiones y composición, al permitir la amplificación del campo eléctrico en el interior de sus estructuras. El desempeño de las propiedades ópticas de tales materiales es de gran utilidad, al ser equivalente o superior a los materiales convencionales en bulto. A estos materiales, cuyas propiedades ópticas dependen mayoritariamente de su estructura más que de su composición, se les conoce como metamateriales (Maffucci et al. (2019)). Dentro de los metamateriales, los nanolaminados dieléctricos son de especial interés para el presente trabajo. Estos sistemas están compuestos por múltiples capas de películas delgadas dieléctricas, con 1-10 nm de espesor. Se componen de películas delgadas de dieléctricos distintos y tienen una baja absorción óptica, así como bajas pérdidas térmicas. Estos metamateriales han demostrado exhibir respuestas ópticas no lineales altas y altamente controlables, en donde el espesor relativo de las películas delgadas que los conforman es determinante para las propiedades ópticas exhibidas (Kivshar (2018); Fischer et al. (1995)).

Las propiedades ópticas efectivas de un nanolaminado están dadas no sólo por los materiales constituyentes de las multicapas, sino también por la geometría del apilamiento y el contraste dieléctrico entre ambos tipos de materiales presentes en la multicapa. Se puede obtener una respuesta no lineal diferente a la de los materiales componentes, al lograr incluso mayores amplitudes del campo eléctrico dentro de las capas componentes, y provocar respuestas no lineales efectivas mayores a la de los componentes (Fischer et al. (1995)). Por lo mencionado anteriormente, los nanolaminados suponen una alternativa para obtener nuevos materiales con propiedades ópticas lineales y no lineales de interés, integrables en diversas aplicaciones y dispositivos. Se ha demostrado que los nanolaminados dieléctricos, como los compuestos por Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 y TiO_2 son materiales útiles para la modificación de las propiedades ópticas lineales y no lineales respecto a la de los materiales en bulto (Zaitsev et al. (2002); Fouad et al. (2021, 2022)).

En el grupo de trabajo, se cuenta con experiencia en el estudio de la respuesta óptica no lineal de metamateriales como nanopartículas embebidas en matrices dieléctricas (Can-Uc et al. (2016); Rangel-Rojó et al. (2010)), arreglos de nanoprismas metálicos (Sánchez-Esquivel et al. (2017, 2018)) y multicapas dieléctrico-dieléctrico (Can-Uc et al. (2019b, 2016)). Además, se ha explorado el uso de materiales nanolaminados como guías de onda (Lizarraga-Medina et al. (2020)). Sin embargo, es de interés explorar nuevos metamateriales con diferentes geometrías y composiciones a fin de explotar sus características no lineales.

En el presente trabajo se realiza un estudio experimental de las propiedades ópticas lineales y no lineales de nanolaminados dieléctricos compuestos por dos dieléctricos de alto índice de refracción alternados: alúmina (Al_2O_3) e itria (Y_2O_3). Adicionalmente, se analizan las propiedades ópticas lineales y no lineales de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) con diferente espesor.

1.1. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades ópticas lineales y no lineales de materiales nanolaminados de dos dieléctricos alternados para posibles aplicaciones en dispositivos de telecomunicaciones, además de estudiar las propiedades ópticas de películas delgadas de dióxido de titanio con diferentes espesores.

Para realizar esto, se llevó a cabo el estudio de las propiedades ópticas lineales de las muestras mediante espectrofotometría y la técnica de elipsometría espectral. Además, se estudiaron las propiedades ópticas no lineales utilizando la técnica de barrido en z empleando un láser de titanio: zafiro con pulsos de femtosegundos. Las muestras estudiadas han sido fabricadas mediante la técnica de deposición de capa atómica, y provistas por el Dr. Hugo Tiznado del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por último, se estudiarán las propiedades ópticas lineales y no lineales de los nanolaminados, modelando numéricamente sus propiedades a partir del modelo teórico de las propiedades ópticas de los nanolaminados. A partir de lo anterior se formularon propuestas para la fabricación de nuevas muestras de nanolaminados.

Objetivos particulares

- Estudiar las propiedades ópticas lineales de nanolaminados de dos dieléctricos alternados mediante la técnica de elipsometría espectral.
- Estudiar las propiedades ópticas no lineales de nanolaminados de dos dieléctricos alternados mediante la técnica de z -scan
- Estudio numérico de la respuesta óptica no lineal de nanolaminados dieléctricos.

- Propuestas para el diseño y fabricación de nuevas muestras para la mejora de la respuesta óptica no lineal.

1.2. Estructura de la tesis

En el capítulo 2 se brinda una breve descripción de los metamateriales. Luego, abordamos una introducción general a las propiedades ópticas lineales y no lineales de los materiales. Posteriormente se muestra la teoría electromagnética detrás de la descripción teórica de las propiedades ópticas de los nanolaminados dieléctricos. En el capítulo 3 se describen a detalle las técnicas experimentales a implementar sobre las muestras estudiadas. Se explicará la metodología para determinar las propiedades lineales de las muestras empleando el espectro de absorción y la elipsometría espectral. Mientras que explicaremos la técnica de barrido en z (z -scan) para caracterizar la respuesta no lineal de los materiales. Por último, en el capítulo se hablará sobre el láser de titanio: zafiro empleado en el análisis experimental y de su caracterización. En el capítulo 4 se discutirán los resultados obtenidos de la respuesta lineal y no lineal de los nanolaminados de Al_2O_3/Y_2O_3 . Finalmente, en el capítulo 5 se discutirán los resultados obtenidos de la respuesta lineal y no lineal y películas delgadas de dióxido de titanio.

Capítulo 2. Propiedades de los Metamateriales en Óptica Lineal y No lineal

En este capítulo presentamos una descripción general de los metamateriales, además de un repaso a la teoría de la óptica lineal y no lineal, y la descripción teórica de las propiedades ópticas efectivas de los nanolaminados dieléctricos.

2.1. Metamateriales

Los materiales nanoestructurados son metamateriales que se componen de estructuras de tamaño nanométrico, pueden exhibir propiedades ópticas diferentes a las de los materiales en bulto debido a su geometría, dimensiones y composición, por el confinamiento y amplificación de los campos electromagnéticos que se pueden producir en ellos. Los metamateriales son importantes en la actualidad para su uso en óptica no lineal y en la electroóptica debido a que sus propiedades pueden diseñarse. El interés en estudiar los metamateriales surge del hecho de que las propiedades ópticas de tales materiales pueden ser diseñadas de modo que se obtengan propiedades distintas a las de sus materiales componentes.

Existen múltiples tipos de metamateriales. Dada su geometría y composición, sus propiedades pueden ser diseñadas según sean las necesidades. Entre los metamateriales más comunes están: arreglos de nanoprismas depositados en un sustrato plano, nanopartículas embebidas en dieléctricos y multicapas de películas delgadas (Pertsch & Kivshar (2020); Carletti (2021)). En la figura 1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de metamateriales. Se puede lograr una respuesta no lineal diferente a la de los materiales componentes en estos metamateriales, al lograr una respuesta no lineal efectiva mayor que la de los materiales componentes (Fischer et al. (1995)).

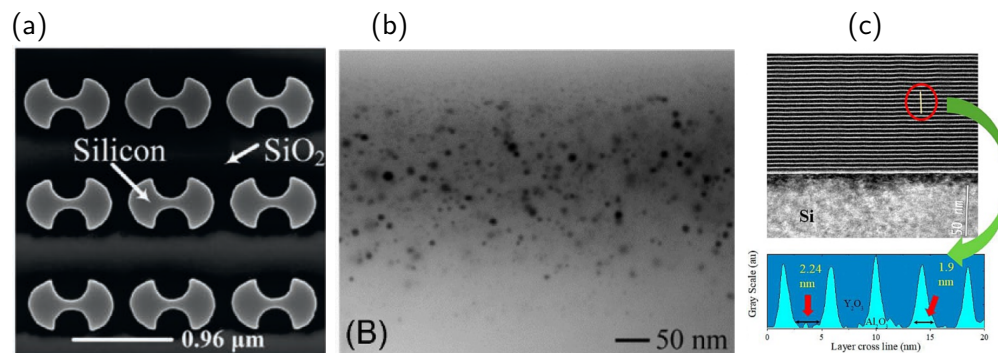


Figura 1: Ejemplos de metamateriales (a) nanoestructuras en arreglo (Vabishchevich & Kivshar (2023)) (b) nanopartículas metálicas embebidas en un dieléctrico (Rangel-Rojó et al. (2019)) (c) nanolaminados dieléctricos (Can-Uc et al. (2022)).

En particular, en la presente tesis son de interés las propiedades ópticas lineales y no lineales de nanolaminados de dos dieléctricos alternados. Los nanolaminados dieléctricos resultan de especial interés por su baja absorción óptica, además de su posible implementación en dispositivos ópticos no lineales para su uso en el campo de las telecomunicaciones y en la fotónica.

2.2. Óptica lineal

A mediados del siglo XIX, James Clerk Maxwell publicó el artículo titulado *On Physical Lines of Force*, un artículo en 4 partes que describe de manera sintetizada la teoría electromagnética. Desde entonces, las ecuaciones con las que se modela la propagación de las ondas electromagnéticas y su interacción con la materia son conocidas como las ecuaciones de Maxwell, que en el sistema internacional de unidades (SI) son las siguientes (Griffiths (2017)):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3)$$

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

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

La relación entre los vectores $\vec{E}$, $\vec{B}$, $\vec{D}$ y $\vec{H}$ se establece mediante las llamadas relaciones constitutivas, que definen a los vectores $\vec{D}$ y $\vec{H}$ en la interacción de las ondas electromagnéticas con medios materiales:

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

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

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, $\vec{P}$ es el vector de polarización eléctrica y $\vec{M}$ es el vector de magnetización del medio. Las ecuaciones (5) y (6) pueden expresarse de manera compacta debido a que la polarización eléctrica y la magnetización del material se

relacionan con los campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$, en el régimen de polarización eléctrica lineal, de la siguiente manera:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad (7)$$

$$\vec{M} = \mu_0 \chi_m \vec{H}, \quad (8)$$

donde χ_e y χ_m son las susceptibilidades eléctrica y magnética de primer orden, respectivamente, y que en general son cantidades tensoriales de rango dos, pero si se consideran materiales isotrópicos y homogéneos, es congruente expresarlas como escalares.

Con las relaciones (7) y (8), los campos $\vec{D}$ y $\vec{B}$ pueden relacionarse linealmente con el vector de campo eléctrico y el vector de inducción magnética mediante la susceptibilidad eléctrica y la susceptibilidad magnética del medio, respectivamente:

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} = \epsilon\vec{E}, \quad (9)$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H}, \quad (10)$$

donde ϵ y μ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio, respectivamente.

En el vacío, considerando ausencia de fuentes para los campos $\vec{E}$ y $\vec{B}$, es posible calcular la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas al manipular las ecuaciones (1)-(4). La velocidad de propagación de la luz en el vacío está relacionada con la permitividad eléctrica (ϵ_0) y la permeabilidad magnética (μ_0) del vacío mediante la relación:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}, \quad (11)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Por otro lado, en los medios dieléctricos, es posible llegar a una expresión análoga para la ecuación de onda en el vacío al manipular las ecuaciones (1)-(4) empleando las relaciones (9) y (10). La velocidad de propagación de las ondas en un medio está dada por la relación (Born et al. (1999)):

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}, \quad (12)$$

donde v es la velocidad de propagación de la luz en el medio. El índice de refracción es el parámetro que relaciona dichas velocidades, y está dado por la relación:

$$n = \frac{c}{v}. \quad (13)$$

El índice de refracción determina el cambio de fase en la propagación de las ondas electromagnéticas en un medio, dando lugar al fenómeno de refracción. El índice de refracción de un material se relaciona con la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del material como:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}. \quad (14)$$

Podemos expresar al índice de refracción en la ecuación (14) en función de la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética relativas definidas como sigue:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad (15)$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (16)$$

el índice de refracción de un medio puede escribirse como el producto de la permitividad eléctrica y permeabilidad magnética relativas:

$$n = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}. \quad (17)$$

A partir de las ecuaciones (9) y (10) es posible derivar la relación entre la permitividad eléctrica relativa con la susceptibilidad eléctrica y el índice de refracción para medios materiales. Aprovechando que para materiales no magnéticos $\mu_r = 1$, se tiene que el índice de refracción está dado por la relación:

$$n^2 = \epsilon_r = 1 + \chi_e. \quad (18)$$

Sin embargo, generalmente la permitividad eléctrica de los materiales es compleja:

$$\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \quad (19)$$

con ϵ_1 y ϵ_2 las partes real e imaginaria de la permitividad eléctrica. El índice de refracción se define a partir de la permitividad eléctrica de un material (ecuación 18), por lo que si la permitividad eléctrica es compleja debemos expresar al índice de refracción como una cantidad compleja de la forma:

$$n = \eta + i\kappa, \quad (20)$$

donde η y κ son las partes real e imaginaria del índice de refracción, respectivamente. El parámetro κ es conocido como el coeficiente de extinción óptica, y representa pérdidas por absorción. Las partes real

e imaginaria de la permitividad eléctrica pueden calcularse de la forma:

$$\epsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2, \quad (21)$$

$$\epsilon_2 = 2\eta\kappa. \quad (22)$$

En adelante, la susceptibilidad eléctrica se denotará por $\chi = \chi_e$. De la misma forma que el índice de refracción y la permitividad eléctrica son cantidades complejas, podemos expresar a la susceptibilidad eléctrica de un material como una cantidad compleja:

$$\chi = \chi' + i\chi'', \quad (23)$$

donde χ' y χ'' son las partes real e imaginaria, respectivamente, definidas como:

$$\eta^2 - \kappa^2 = 1 + \chi', \quad (24)$$

$$2\eta\kappa = \chi''. \quad (25)$$

Usualmente, para materiales dieléctricos, se desprecia la contribución del coeficiente de extinción en (24) a la parte real de la susceptibilidad eléctrica dado que este es pequeño cuando hay baja absorción. En general, el coeficiente de absorción se relaciona con el coeficiente de extinción mediante la relación:

$$\alpha_0 = \frac{2\omega\kappa}{c}, \quad (26)$$

donde ω es la frecuencia angular del campo electromagnético. En el régimen lineal, el coeficiente de absorción, calculado a partir de las ecuaciones (25) y (26), toma la forma:

$$\alpha_0 = \frac{\omega}{\eta c} \text{Im}\{\chi\}. \quad (27)$$

2.3. Óptica no lineal

En los medios materiales, típicamente las propiedades ópticas no se ven modificadas por la intensidad de las ondas que se propagan en éstos o cuando la intensidad es baja. La óptica no lineal describe los fenómenos en los cuales las propiedades ópticas de los materiales se ven modificadas a consecuencia de

la interacción con campos electromagnéticos intensos (Shen (2003)). La observación de estos fenómenos no fue posible sino hasta la llegada de tecnologías como el láser en 1960.

En el régimen no lineal, la polarización eléctrica macroscópica de un material está descrita por una serie de productos tensoriales del campo eléctrico y las susceptibilidades eléctricas de orden n (Boyd (2008)):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \right) \quad (28)$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad eléctrica en el régimen lineal y $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad eléctrica no lineal de orden n .

En ese sentido, los fenómenos ópticos lineales están determinados por la susceptibilidad eléctrica de primer orden, mientras que para intensidades suficientemente altas, las propiedades ópticas de los materiales dependen de la intensidad del campo eléctrico, pues $\chi^{(n)}$ reduce su amplitud a medida que aumenta el orden y solo así las susceptibilidades de orden mayor a 1 contribuyen a la polarización eléctrica de manera relevante.

2.3.1. Efectos no lineales de segundo orden

Los fenómenos derivados de una respuesta óptica no lineal de segundo orden se deben a una susceptibilidad eléctrica de segundo orden diferente de cero en materiales no-centrosimétricos. En este caso, la componente de la polarización no lineal que genera estos fenómenos es el segundo término de la ecuación (28) (Boyd (2008)):

$$\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}. \quad (29)$$

Consideramos el escenario en el que el campo eléctrico que incide en un medio con no linealidad de segundo orden y que consiste en dos componentes con frecuencias distintas:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (30)$$

la polarización no lineal de la ecuación 29 en este caso consiste en una serie de términos responsables de distintos fenómenos de segundo orden como generación de segundo armónico, suma y resta de frecuencias, y rectificación óptica.

Tomando sólo el término de la polarización no lineal correspondiente al fenómeno de suma de frecuencias, la amplitud compleja de la polarización no lineal asociada a este fenómeno tiene la forma:

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1(\omega_1)E_2(\omega_2), \quad (31)$$

en este caso, dos ondas iniciales con frecuencias ω_1 y ω_2 se suman produciendo un nuevo campo a la salida del material con frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ como se muestra en la figura 2. Una aplicación de este fenómeno es producir frecuencias mayores en el espectro visible o UV al seleccionar de manera adecuada las frecuencias originales.

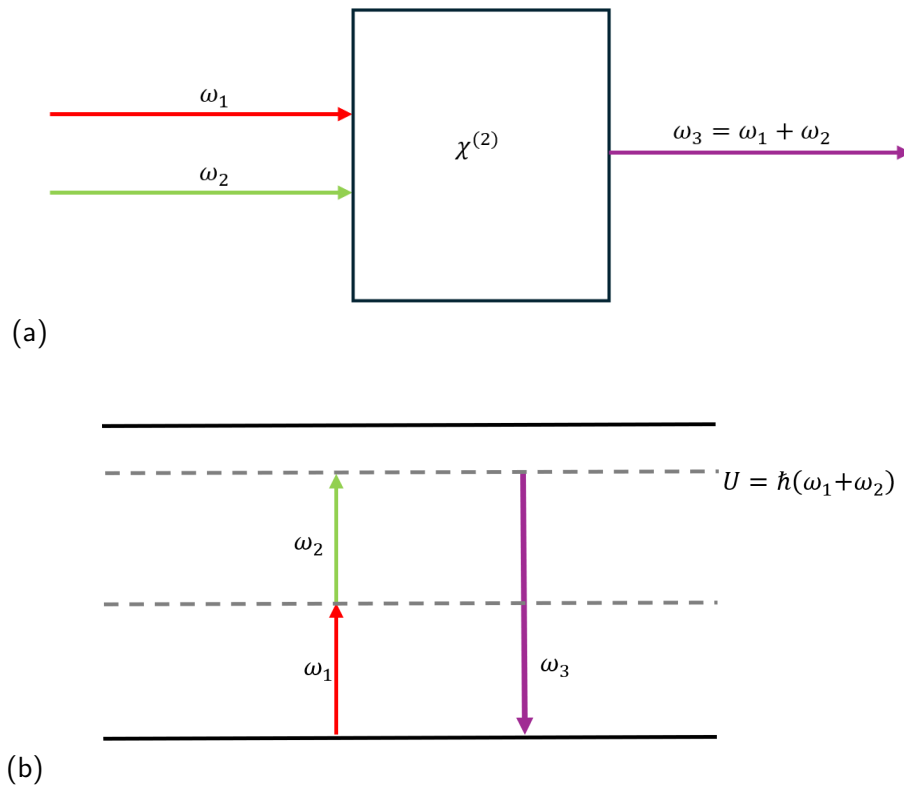


Figura 2: Proceso de generación de suma de frecuencias, (a) esquema y (b) descripción energética de dos niveles.

2.3.2. Efectos no lineales de tercer orden

Para materiales centrosimétricos, las no linealidades de orden par de la ecuación (28) son nulas ($\chi^{(2n)} \equiv 0$), de forma que el primer término no lineal de la susceptibilidad eléctrica es el de tercer orden, por lo que la polarización del material debida a un campo eléctrico incidente monocromático toma la

forma (Boyd (2008); Shen (2003)):

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) : \vec{E}^3(\omega). \quad (32)$$

Varios fenómenos se derivan de una no linealidad de tercer orden, como son: la generación del tercer armónico, mezclado de cuatro ondas, refracción no lineal, absorción no lineal, etc. Para propósitos de este trabajo, nos enfocaremos en los fenómenos de refracción y absorción de un material con una no linealidad de tercer orden.

Al realizar el producto tensorial en la ecuación (32), considerando un estado de polarización lineal del campo electromagnético en la dirección $\hat{x}$ ($\vec{E} = |\vec{E}|\hat{x}$) por simplicidad del cálculo, se obtiene que la polarización no lineal en la frecuencia ω está dada por (Sutherland (2003)):

$$\vec{P}^{NL}(\omega) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |\vec{E}(\omega)|^2 \vec{E}(\omega). \quad (33)$$

Con esto, el vector de desplazamiento eléctrico en la frecuencia ω está dada por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{total} = \epsilon_0 \left(1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{E}|^2 \right) \vec{E} = \epsilon_0 \chi_{eff} \vec{E}. \quad (34)$$

Podemos considerar el término entre paréntesis como una susceptibilidad eléctrica efectiva χ_{eff} . De la misma manera, podemos calcular el índice de refracción efectivo del material el recordar la expresión (18) y considerando absorción óptica baja, obteniendo:

$$n_{eff}^2 = 1 + \text{Re}(\chi_{eff}) = (1 + \text{Re}(\chi^{(1)})) + \frac{3}{4} \text{Re}(\chi^{(3)}) |\vec{E}|^2, \quad (35)$$

donde podemos relacionar el primer término con el índice de refracción en el caso lineal (n_0), tomando la raíz cuadrada en ambos lados de la ecuación y para no linealidades de tercer orden débiles ($\frac{3}{8} \frac{\chi^{(3)}}{n_0} |\vec{E}|^2 \ll 1$), se obtiene que el índice de refracción efectivo cuando un campo intenso incide sobre un material puede expresarse como:

$$n_{eff} = n_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_0} |\vec{E}|^2 \right). \quad (36)$$

Recordando que la irradiancia del campo electromagnético está dada por:

$$I = \frac{1}{2} n_0 c \epsilon_0 |\vec{E}|^2, \quad (37)$$

el índice de refracción total de un material se ve modificado por un término dependiente de la irradiancia que incide sobre él de la forma:

$$n(I) = n_0 + \left(\frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_0^2 \epsilon_0 c} \right) I, \quad (38)$$

el índice de refracción no lineal se define de la manera:

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_0^2 \epsilon_0 c}, \quad (39)$$

donde n_2 posee unidades de m^2/W en el SI.

Cuando la dependencia del índice de refracción con la irradiancia es lineal se conoce al fenómeno como el efecto Kerr óptico (Kogelnik (1965)). Para distribuciones espaciales de intensidad, tales como haces gaussianos o algún otro perfil de haz para el campo incidente, el cambio en el índice de refracción debido a la alta irradiancia genera un cambio de fase que varía espacialmente. Tal variación espacial de la fase en el frente de onda provoca que un haz de luz intenso experimente el fenómeno conocido como autoenfocamiento. Dependiendo del signo del índice de refracción no lineal, un material puede actuar como una lente positiva o una lente negativa para una distribución de intensidad suficientemente alta. En la figura 3 se ejemplifica el fenómeno de autoenfocamiento para el caso de una distribución de intensidad gaussiana del campo incidente sobre un material no lineal. Cuando se tiene que $n_2 > 0$, se dice que el efecto Kerr genera un autoenfocamiento del haz, mientras que si $n_2 < 0$, el efecto Kerr provoca que el material actúe como una lente divergente. Ambos casos son ilustrados en la figura 3.

Para ejemplificar el autoenfocamiento, tomamos como caso un perfil de intensidad gaussiana que incide sobre un material con un índice de refracción no lineal positivo. El índice de refracción se incrementa a medida que la irradiancia crece hacia el centro de la distribución de intensidad y se reduce a medida que la irradiancia baja alejándose del máximo central. El efecto sobre el haz incidente resulta en la curvatura del frente de onda y en la redistribución del perfil de intensidad del haz. En las zonas más lejanas al centro, el frente de onda sufre pocos o nulos retrasos respecto a la fase inicial del haz. Sin embargo, para la zona central, el índice de refracción incrementado respecto al valor original provoca un desfase en el frente de onda. El resultado global es la curvatura del frente de onda hacia un frente convergente y, por ende, un enfocamiento de la distribución de intensidad del haz. En el caso contrario, al tener un material con un índice de refracción no lineal negativo, el frente de onda se retrasa en las zonas de menor intensidad, mientras que en la zona central sufre un menor desfase por la disminución del índice de refracción, provocando el desenfoque del haz.

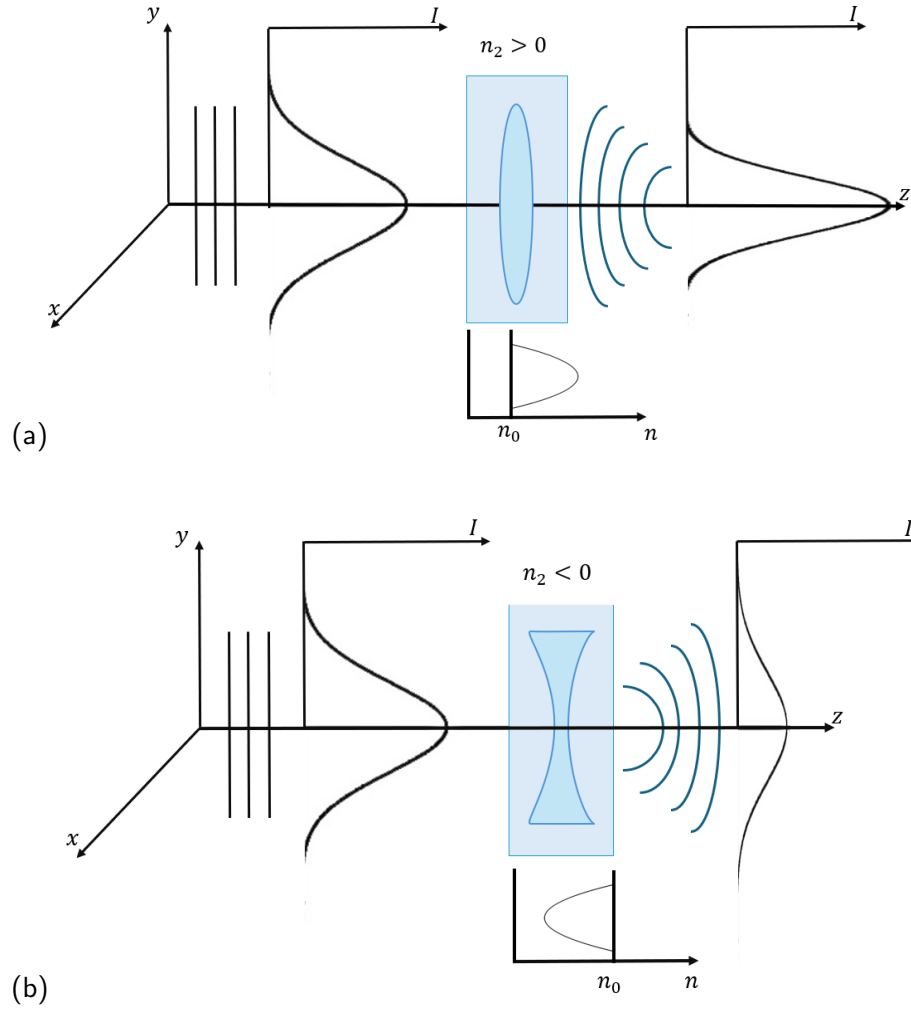


Figura 3: Modificación del perfil de intensidad y radio de curvatura del frente de onda para un haz gaussiano al atravesar una lente Kerr, (a) cuando $n_2 > 0$ y cuando (b) $n_2 < 0$.

A intensidades ópticas altas, el comportamiento de la absorción también se vuelve no lineal. Si consideramos una baja absorción ($n_0 \approx \eta$) y empleando la ecuación (25), podemos calcular el coeficiente de extinción de la forma:

$$\kappa = \frac{1}{2n_0} \text{Im}(\chi_{eff}) = \frac{1}{2n_0} \left(\text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3}{4} |\vec{E}|^2 \text{Im}(\chi^{(3)}) \right), \quad (40)$$

el coeficiente de absorción está relacionado con el coeficiente de extinción mediante la relación (26), de donde el coeficiente de absorción efectivo puede calcularse como:

$$\alpha = \frac{\omega}{cn_0} \text{Im}\{\chi^{(1)}\} + \frac{3}{4} \frac{\omega}{n_0 c} |\vec{E}|^2 \text{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (41)$$

Al combinar además la ecuación de dispersión para eliminar la frecuencia angular, donde $\omega = 2\pi c/\lambda$, y reconociendo que el primer término de (41) es el coeficiente de absorción en el régimen lineal dado por la expresión (27), el coeficiente de absorción toma la forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{3}{2} \frac{\pi}{\lambda n_0} |\vec{E}|^2 \text{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (42)$$

Expresando la relación anterior en términos de la irradiancia (ecuación (37)), el coeficiente de absorción dependiente de la irradiancia toma la forma:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \frac{3\pi \text{Im}\{\chi^{(3)}\} I}{\lambda n_0^2 c \epsilon_0}. \quad (43)$$

Se define a la cantidad multiplicando a la irradiancia en el segundo término como el coeficiente de absorción no lineal de la forma:

$$\beta = \frac{3\pi \text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{\lambda n_0^2 c \epsilon_0}. \quad (44)$$

De esta manera, el coeficiente de absorción total se expresa como:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I. \quad (45)$$

Para irradiancias bajas y para no linealidades de tercer orden débiles se recupera la expresión (27). El coeficiente de absorción no lineal, al igual que el índice de refracción no lineal, posee unidades diferentes a su equivalente en el régimen lineal, y sus unidades físicas en el SI son m/W .

2.4. Nanolaminados dieléctricos

En la literatura, se describen las propiedades lineales y no lineales de los nanolaminados basándose en el desarrollo teórico propuesto por Robert W. Boyd y J. E. Sipe (Boyd & Sipe (1994)). Para estudiar la respuesta óptica de un nanolaminado dieléctrico, debemos considerar un apilamiento de películas delgadas. En particular, consideraremos capas delgadas alternadas de dos dieléctricos diferentes, materiales a los que llamaremos a y b, respectivamente, con constantes dieléctricas relativas asociadas ϵ_a y ϵ_b y susceptibilidades no lineales de tercer orden $\chi_a^{(3)}$ y $\chi_b^{(3)}$, respectivamente. Un esquema de la geometría de una película nanolaminada se muestra en la figura 4.

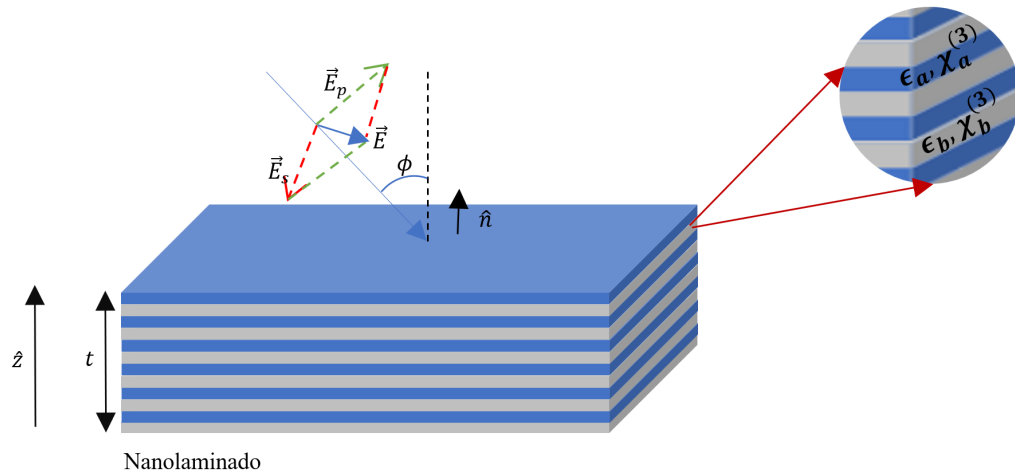


Figura 4: Esquema de un nanolaminado y un campo electromagnético incidente. Los grosores individuales de las capas de los materiales componentes son mucho menores a la longitud de onda de operación.

Primeramente, suponemos que los espesores de cada capa son mucho menores que la longitud de onda de la luz y, por ende, que la propagación de ondas electromagnéticas a través de la estructura puede ser descrita en términos de las propiedades ópticas lineales y no lineales con la aproximación de medio efectivo. Debido a que ambas capas se extienden sobre la misma área en el plano transversal a la normal, el único factor relevante entre las capas componentes es el espesor individual de las capas y su factor de llenado volumétrico asociado.

Si consideramos un volumen v dentro del nanolaminado de grosor mayor o igual a la suma de los espesores de los materiales a y b , donde ℓ_a y ℓ_b son los espesores de las capas de material a y b , respectivamente, el factor de llenado volumétrico de cada capa es:

$$f_a = \frac{\ell_a}{\ell_a + \ell_b}, \quad f_b = \frac{\ell_b}{\ell_a + \ell_b}. \quad (46)$$

2.4.1. Polarización perpendicular

Es importante notar que, dada la geometría del problema, es relevante considerar la polarización del campo eléctrico incidente. Consideramos la respuesta del material en el caso cuando el campo eléctrico está polarizado linealmente perpendicular a la normal a la superficie. Si el campo eléctrico incidente está contenido en el plano de las capas ($\vec{E} \perp \hat{n}$), el vector de campo eléctrico es uniforme dentro del nanolaminado por las condiciones de frontera entre capas del nanolaminado para el campo eléctrico. La

componente tangencial a la superficie debe permanecer continua a través de la interfaz. En este caso, las propiedades ópticas del material son simplemente un promedio de las propiedades de los materiales componentes:

$$\epsilon_{eff,\perp} = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b, \quad (47)$$

$$\chi_{eff,\perp}^{(3)} = f_a \chi_a^{(3)} + f_b \chi_b^{(3)}. \quad (48)$$

2.4.2. Polarización paralela

Para derivar las propiedades no lineales cuando el campo eléctrico incidente está polarizado linealmente paralelo a $\hat{n}$, debemos considerar al campo eléctrico en las escalas mesoscópica y macroscópica dentro del nanolaminado, ya que este no es uniforme en la interfaz.

Empleando de ahora en adelante letras minúsculas para referirnos a los campos a escala mesoscópica (i.e. al interior de una capa) y letras mayúsculas para los campos a escalas macroscópicas, podemos expresar al campo a escala macroscópica en función del campo a nivel mesoscópico (Boyd & Sipe (1994); Van Kranendonk & Sipe (1977)):

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int_v \Delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{e}(\vec{r}', \omega) d^3 \vec{r}', \quad (49)$$

donde $\vec{e}(\vec{r}', \omega)$ es el campo a escala mesoscópica y $\Delta(\vec{r})$ es una función de peso normalizada que varía lentamente, y que se extiende hasta un radio R , para un radio $R \ll \lambda$ pero mayor al espesor de las capas individuales ($R \gg \ell$). Para calcular el campo eléctrico a escala mesoscópica y relacionarlo con el campo a escala macroscópica debemos considerar volúmenes del nanolaminado mayores a una sola capa componente además de tomar en cuenta las escalas de las capas individuales. Recordamos además cómo es el campo eléctrico generado por una polarización material dentro de una esfera uniformemente polarizada (Griffiths (2017)):

$$\vec{E}(\omega) = -\frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}(\omega), \quad (50)$$

se calcula el campo mesoscópico en un punto dentro de una capa del material compuesto como se muestra en la ecuación (51) (Boyd & Sipe (1994)). Podemos relacionar los términos en la ecuación (51) en orden como: el campo incidente, el campo dada una esfera con polarización eléctrica uniforme, el campo provocado por los dipolos dentro del volumen del material en la esfera de radio R , y por último el campo producido por la polarización local. El campo mesoscópico al interior de una capa del

nanolaminado tiene la forma:

$$\vec{e}(\vec{r}, \omega) = \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}(\vec{r}, \omega) + \frac{1}{\epsilon_0} \int_V \overset{\leftrightarrow}{T} c(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot \vec{P}(\vec{r}', \omega) d^3\vec{r}' - \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{p}(\vec{r}, \omega), \quad (51)$$

donde $\vec{p}(\vec{r}, \omega)$ y $\vec{P}(\vec{r}, \omega)$ son las polarizaciones mesoscópica y macroscópica respectivamente, mientras que $c(\vec{r})$ es una función de corte con simetría esférica de radio R y $\overset{\leftrightarrow}{T}$ es el tensor de dipolos eléctricos con corte en el origen:

$$\overset{\leftrightarrow}{T} = \begin{cases} (3\hat{r}\hat{r} - \overset{\leftrightarrow}{U})/r^3 & \text{si } r > \eta, \\ 0 & \text{si } r < \eta, \end{cases} \quad (52)$$

el radio de la esfera alrededor del origen conteniendo la discontinuidad se hace tender a cero $\eta \rightarrow 0^+$, $\overset{\leftrightarrow}{U}$ es un tensor unitario y $\hat{r} = \vec{r}/|\vec{r}|$ es el vector de posición unitario.

Para fines prácticos, cada grosor de capa individual ℓ cumple que $\ell \ll R$, y tomando un punto dentro del material a se calcula la contribución de la capa al campo eléctrico resultante, retiramos la dependencia espacial de los campos al ser uniformes y paralelos a la normal($\hat{n}$) para distancias del orden del radio (R) de la esfera considerada(ver figura 5(a)).

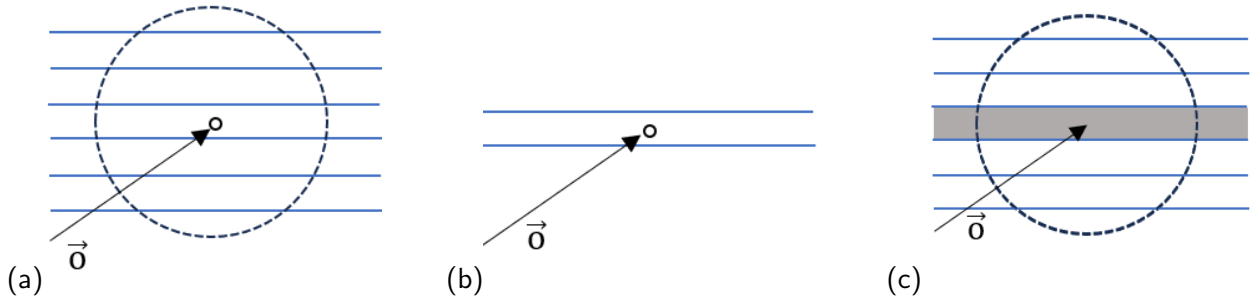


Figura 5: Volúmenes considerados para el cálculo de campos mesoscópicos y macroscópicos.

La integral en la ecuación(51) considera el volumen dentro de una esfera de radio R como se muestra en la figura 5(a). Parte de la contribución a la integral resulta del campo generado por la capa donde nuestro punto de observación se encuentra, debida a una polarización material, menos la porción debida al dipolo en el origen de coordenadas (figura 5(b)). Calculando lo anterior, la contribución resulta en el término:

$$-\frac{1}{\epsilon_0} \vec{p}_a(\omega) - \left(-\frac{1}{3\epsilon_0} \vec{p}_a(\omega)\right), \quad (53)$$

donde $\vec{p}_a(\omega)$ es la polarización eléctrica de la capa a a nivel mesoscópico. La contribución de todas las capas integrada en el volumen debe integrar una polarización macroscópica $\vec{P}(\omega)$. El campo generado

por estas capas restantes es debido a la polarización uniforme $\vec{P}(\omega)$ menos la contribución que tendría la capa ya considerada (figura 5(c)):

$$-\frac{1}{3\epsilon_0}\vec{P}(\omega) - (-\frac{1}{\epsilon_0}\vec{P}(\omega)). \quad (54)$$

Sumando los términos, para el campo eléctrico mesoscópico dentro de una capa de material a , este resulta:

$$\vec{e}_a = \vec{E}(\omega) + \frac{1}{\epsilon_0}\vec{P}(\omega) - \frac{1}{\epsilon_0}\vec{p}_a(\omega), \quad (55)$$

similarmente para el campo mesoscópico en una capa de material b se tiene que:

$$\vec{e}_b = \vec{E}(\omega) + \frac{1}{\epsilon_0}\vec{P}(\omega) - \frac{1}{\epsilon_0}\vec{p}_b(\omega). \quad (56)$$

Consecuentemente, si la polarización volumétrica total del material se considera uniforme para escalas mayores a R , la polarización macroscópica es un promedio de las polarizaciones a nivel mesoscópico:

$$\vec{P}(\omega) = f_a\vec{p}_a(\omega) + f_b\vec{p}_b(\omega). \quad (57)$$

Los campos a nivel mesoscópico en las capas de los materiales a y b en dirección $\hat{z}$ pueden reescribirse como:

$$\vec{e}_a = \vec{E}(\omega) + \vec{F}(\omega) - \frac{1}{\epsilon_0}\vec{p}_a(\omega), \quad (58)$$

$$\vec{e}_b = \vec{E}(\omega) + \vec{F}(\omega) - \frac{1}{\epsilon_0}\vec{p}_b(\omega), \quad (59)$$

donde $\vec{F}(\omega) = \frac{f_a}{\epsilon_0}\vec{p}_a(\omega) + \frac{f_b}{\epsilon_0}\vec{p}_b(\omega)$.

Con los campos mesoscópicos calculados, es posible expresar la respuesta óptica efectiva del material compuesto. En el régimen lineal, o a irradiancias bajas, la polarización eléctrica a nivel mesoscópico dentro de las capas del material a y b se escribe de la forma:

$$\vec{p}_a(\omega) = \epsilon_0\chi_a^{(1)}\vec{e}_a(\omega), \quad (60)$$

y

$$\vec{p}_b(\omega) = \epsilon_0\chi_b^{(1)}\vec{e}_b(\omega). \quad (61)$$

Sustituyendo las ecuaciones (60) y (61) en las ecuaciones (58) y (59) pueden despejarse los campos mesoscópicos al interior de las capas de los materiales a y b en función del campo incidente:

$$\vec{e}_a = \frac{1}{\epsilon_a(\omega)} \frac{\vec{E}(\omega)}{\left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)}\right)}, \quad (62)$$

$$\vec{e}_b = \frac{1}{\epsilon_b(\omega)} \frac{\vec{E}(\omega)}{\left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)}\right)}, \quad (63)$$

empleando que $1 + \chi = \epsilon_r$, con ϵ_a y ϵ_b las permitividades eléctricas relativas de los materiales a y b respectivamente. Tal resultado en las ecuaciones (62) y (63) implica que a nivel macroscópico la respuesta óptica lineal está dada por la permitividad efectiva del nanolaminado de la forma:

$$\frac{1}{\epsilon_{eff,\parallel}} = \frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{f_b}{\epsilon_b}, \quad (64)$$

donde se indica que la susceptibilidad efectiva del nanolaminado será experimentada por la polarización paralela a la normal a la superficie del nanolaminado ($\vec{E} \parallel \hat{n}$).

En el caso de las propiedades no lineales de los nanolaminados, consideramos de nueva cuenta que el campo incidente está linealmente polarizado en la dirección de la normal a la superficie. Se contempla además que cada material componente en el nanolaminado posee una susceptibilidad eléctrica de tercer orden dada por $\chi_a^{(3)}$ y $\chi_b^{(3)}$, respectivamente, y que los materiales a y b son centrosimétricos ($\chi^{(3)} = \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) = \chi_{zzzz}^{(3)}(\omega)$).

La polarización total mesoscópica dentro de una capa de material a es:

$$\vec{p}_a(\omega) = 3\epsilon_0\chi_a^{(3)}|\vec{e}_a(\omega)|^2\vec{e}_a(\omega) + \epsilon_0\chi_a^{(1)}\vec{e}_a(\omega), \quad (65)$$

donde $\vec{e}_a(\omega)$ es el campo derivado en las ecuaciones (58) y (62), sustituyendo estos resultados, la polarización total del material a es:

$$\begin{aligned} \vec{p}_a(\omega) = & 3\epsilon_0\chi_a^{(3)} \left| \frac{1}{\epsilon_a(\omega)} \frac{\vec{E}(\omega)}{\left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)}\right)} \right|^2 \frac{1}{\epsilon_a(\omega)} \frac{\vec{E}(\omega)}{\left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)}\right)} \\ & + \epsilon_0\chi_a^{(1)}(\omega) \left(\vec{E}(\omega) + \vec{F}(\omega) - \frac{1}{\epsilon_0}\vec{p}_a(\omega) \right), \end{aligned} \quad (66)$$

donde, resolviendo para $\vec{p}_a(\omega)$, se tiene que si $1 + \chi_a^{(1)}(\omega) = \epsilon_a(\omega)$, la polarización puede reescribirse

como:

$$\begin{aligned} \vec{p}_a(\omega) = & \frac{3\epsilon_0\chi_a^{(3)}(\omega)}{\epsilon_a(\omega)} \frac{|\vec{E}(\omega)|^2 \vec{E}(\omega)}{\left| \epsilon_a(\omega) \left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)} \right) \right|^2 \epsilon_a(\omega) \left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)} \right)} \\ & + \frac{\epsilon_0\chi_a^{(1)}}{\epsilon_a(\omega)} (\vec{E} + \vec{F}(\omega)), \end{aligned} \quad (67)$$

de manera análoga, se deduce $\vec{p}_b(\omega)$. La polarización macroscópica está dada por el promedio volumétrico de las polarizaciones mesoscópicas como:

$$\vec{P}(\omega) = f_a \vec{p}_a(\omega) + f_b \vec{p}_b(\omega). \quad (68)$$

Por otro lado, como medio efectivo la polarización efectiva del material compuesto está relacionada con sus propiedades efectivas como:

$$\vec{P}(\omega) = 3\epsilon_0\chi_{eff}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |\vec{E}(\omega)|^2 \vec{E}(\omega) + \epsilon_0\chi_{eff}^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (69)$$

Comparando los términos resultantes en las ecuaciones (68) y (69), tenemos la susceptibilidad eléctrica efectiva de tercer orden, que describe el comportamiento óptico no lineal del nanolaminado para la polarización paralela a la normal a la superficie:

$$\chi_{eff,\parallel}^{(3)}(\omega) = \frac{\frac{f_a\chi_a^{(3)}(\omega)}{|\epsilon_a(\omega)|^2\epsilon_a^2(\omega)} + \frac{f_b\chi_b^{(3)}(\omega)}{|\epsilon_b(\omega)|^2\epsilon_b^2(\omega)}}{\left| \left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)} \right) \right|^2 \left(\frac{f_a}{\epsilon_a(\omega)} + \frac{f_b}{\epsilon_b(\omega)} \right)^2}. \quad (70)$$

Anteriormente ya habíamos calculado la permitividad eléctrica para la polarización paralela a la normal en la ecuación (64), por lo que es posible expresar a la susceptibilidad eléctrica para una polarización del campo incidente paralela a la normal a la superficie de la forma (Rativa & Gómez Malagón (2014); Gehr et al. (1996)):

$$\chi_{eff,\parallel}^{(3)}(\omega) = f_a\chi_a^{(3)}(\omega) \frac{|\epsilon_{eff,\parallel}|^2 (\epsilon_{eff,\parallel})^2}{|\epsilon_a|^2 (\epsilon_a)^2} + f_b\chi_b^{(3)}(\omega) \frac{|\epsilon_{eff,\parallel}|^2 (\epsilon_{eff,\parallel})^2}{|\epsilon_b|^2 (\epsilon_b)^2}. \quad (71)$$

De esta forma, tenemos las expresiones (47) y (48) para la respuesta lineal y no lineal, respectivamente para el caso de polarización perpendicular, y las expresiones (64) y (71) para la respuesta a la polarización paralela a la normal a la superficie. En la tabla 1 se resumen las propiedades lineales y no

lineales de los nanolaminados dieléctricos.

Tabla 1: Cantidades y fórmulas relacionadas a la permitividad eléctrica y susceptibilidad eléctrica de tercer orden efectivas de los nanolaminados dieléctricos.

Polarización Perpendicular

$$\epsilon_{eff,\perp} = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b. \text{ Permitividad eléctrica efectiva, } \vec{E} \parallel \hat{n}$$

$$\chi_{eff,\perp}^{(3)} = f_a \chi_a^{(3)} + f_b \chi_b^{(3)}. \text{ Susceptibilidad eléctrica efectiva de tercer orden, } \vec{E} \parallel \hat{n}$$

Polarización paralela

$$\frac{1}{\epsilon_{eff,\parallel}} = \frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{f_b}{\epsilon_b}. \text{ Permitividad eléctrica efectiva, } \vec{E} \perp \hat{n}$$

$$\chi_{eff,\parallel}^{(3)}(\omega) = f_a \chi_a^{(3)}(\omega) \frac{|\epsilon_{eff,\parallel}|^2 (\epsilon_{eff,\parallel})^2}{|\epsilon_a|^2 (\epsilon_a)^2} + f_b \chi_b^{(3)}(\omega) \frac{|\epsilon_{eff,\parallel}|^2 (\epsilon_{eff,\parallel})^2}{|\epsilon_b|^2 (\epsilon_b)^2}.$$

Susceptibilidad eléctrica efectiva de tercer orden, $\vec{E} \perp \hat{n}$

ω . Frecuencia angular del campo eléctrico incidente

f_a, f_b . Factor de llenado de los materiales a y b

ϵ_a, ϵ_b . Permitividad eléctrica de los materiales a y b

$\chi_a^{(3)}, \chi_b^{(3)}$. Susceptibilidad eléctrica de tercer orden de los materiales a y b

Capítulo 3. Técnicas experimentales y dispositivo láser

En el presente capítulo revisamos las distintas técnicas de caracterización de las propiedades ópticas tanto lineales como no lineales de los materiales a estudiar, así como la caracterización del láser empleado para analizar las muestras.

3.1. Espectro de absorción

La espectrofotometría es una técnica experimental que mide la absorción óptica de una muestra en un rango específico del espectro. La señal obtenida refleja la transmisión de luz dependiente de la longitud de onda que incide sobre la muestra. El espectrofotómetro es un dispositivo compuesto por diversos elementos ópticos que cumplen funciones diferentes; Una lámpara de iluminación no monocromática provee luz en un espectro amplio para analizar la absorción del material, la luz es posteriormente colimada por un sistema colimador, el haz colimado se lleva a un sistema monocromador donde son filtradas las longitudes de onda de interés que incidirán sobre la muestra y finalmente un detector de potencia que registra la lectura de la potencia óptica transmitida posterior a la muestra. Un esquema simplificado del interior y funcionamiento de un espectrofotómetro es mostrado en la figura 6.

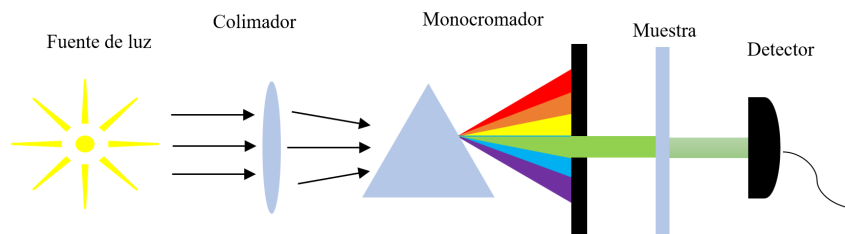


Figura 6: Esquema simplificado de los elementos de un espectrofotómetro.

Comúnmente se registra el valor de la transmitancia total de la muestra (T) en espectrofotometría en términos de la densidad óptica (OD) o también conocida como absorbancia. La relación entre la densidad óptica y la transmitancia de la muestra se expresa mediante la relación:

$$T = 10^{-OD}. \quad (72)$$

Para materiales traslúcidos, la transmitancia lineal está afectada no sólo por la absorción del material

sino por las pérdidas por reflexión en las interfaces material-aire (figura 7) (Born et al. (1999)):

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha_0 l}, \quad (73)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz antes de entrar a la muestra, R es la reflectancia del material, l es el espesor de la muestra, I es la intensidad de la luz saliente de la muestra y α_0 es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

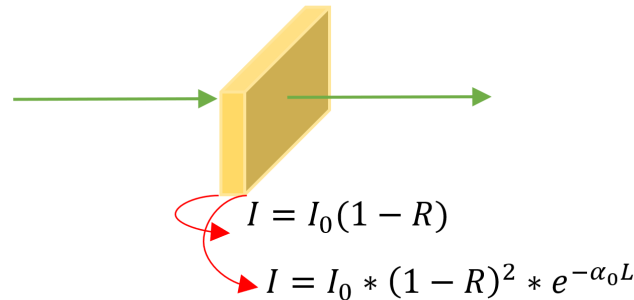


Figura 7: Transmisión de un haz a través de un material translúcido.

Dado el valor del ancho de la muestra (L) y de la medida de la densidad óptica en el espectrómetro se puede determinar el valor del coeficiente de absorción α_0 y el índice de refracción lineal n_0 .

3.2. Método de Swanepoel

El método de Swanepoel (Swanepoel (1983, 1984)) es un análisis ampliamente empleado para conocer las propiedades ópticas de películas delgadas como el espesor y el índice de refracción. El método está basado en el análisis del espectro de transmisión de la película delgada analizada. Para películas delgadas el espectro de transmitancia puede presentar oscilaciones correspondientes a máximos y mínimos con posiciones periódicas producto de efectos de interferencia óptica.

Cuando se mide la transmitancia espectral de la muestra, se observan los máximos y mínimos de interferencia afectando al espectro de transmisión a partir de los cuales es posible calcular el índice de refracción y el espesor de la película. El método consiste en los pasos básicos:

- Medición: Se registra la transmitancia espectral de la película de interés sobre el sustrato.

- Identificación de máximos y mínimos: Se localizan los máximos y mínimos de interferencia (picos y valles en el espectro).
- Cálculo del índice de refracción: Empleando los valores de transmitancia en las posiciones de los máximos y mínimos en el espectro se estima el índice de refracción.
- Cálculo del espesor: Ya calculado el índice de refracción para los máximos y mínimos en el espectro de transmitancia, se determina el grosor de la película analizando el cociente n/λ al variar el orden de interferencia.

3.2.1. Transmitancia de una película delgada

Para comenzar con el análisis del espectro de transmitancia de la muestra, se considera el sistema de una película delgada sobre un sustrato transparente mostrado en la figura 8.

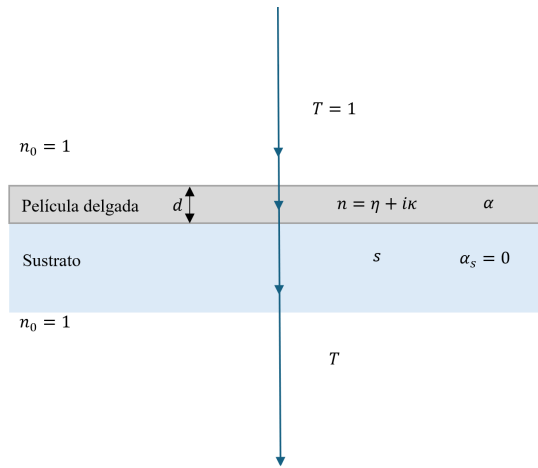


Figura 8: Esquema de una película delgada depositada sobre un sustrato grueso transparente.

La película delgada tiene un espesor d e índice de refracción complejo descrito como $n = \eta + i\kappa$, donde η es el índice de refracción y κ es el coeficiente de extinción. Se considera que el espesor del sustrato es mucho mayor comparado con el espesor de la película delgada, cuenta con un índice de refracción s y no absorbe en el rango espectral del interés ($\alpha_s = 0$). Consideramos además que el índice de refracción del medio que rodea al sistema es $n_0 = 1$ y que el espesor de la película delgada es uniforme. Debido al espesor de la película delgada depositada sobre el sustrato, franjas de interferencia dan lugar a picos y valles en el espectro.

La transmitancia sola del sustrato grueso en incidencia normal y sin considerar la película delgada depositada es de la forma:

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}, \quad (74)$$

de donde puede calcularse el índice de refracción del sustrato mismo como:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (75)$$

En incidencia normal, la condición de interferencia en la película delgada está determinada por la ecuación:

$$2nd = m\lambda, \quad (76)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, y m es un número entero si se trata de un máximo en interferencia y semientero si es un mínimo de interferencia. Un espectro típico de una película delgada es mostrado en la figura 9. La transmitancia en el sistema considerado es una función complicada que depende de los parámetros de la película, el sustrato y de la longitud de onda:

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha). \quad (77)$$

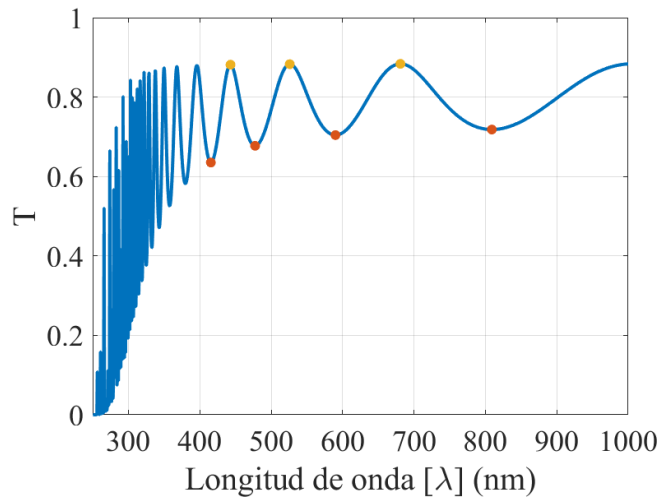


Figura 9: Espectro de transmitancia de una película delgada típica identificando sus máximos y mínimos en la región "transparente".

Una forma de relacionar el espectro de transmitancia de una película delgada sobre un sustrato

transparente con las propiedades del sistema está dada por la ecuación (Keradec (1973)):

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos(\phi) + Dx^2}, \quad (78)$$

donde los parámetros mostrados son de la forma:

$$A = 16n^2s, \quad (79a)$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2), \quad (79b)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2), \quad (79c)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2), \quad (79d)$$

$$\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad (79e)$$

$$x = e^{-\alpha d}. \quad (79f)$$

El espectro está delimitado por las envolventes superior e inferior para cuando el término armónico en la ecuación (78) provoca un máximo o un mínimo debido a la interferencia. Las envolventes están dadas por las expresiones:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}, \quad (80)$$

para la envolvente superior, y

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}, \quad (81)$$

para la envolvente inferior del espectro.

Sin embargo, las expresiones anteriores tienen dependencia de parámetros desconocidos sobre la película de interés, como lo son el coeficiente de absorción, adicionalmente al índice de refracción y el espesor desconocido de la película.

3.2.2. Cálculo del índice de refracción

Una simplificación de la forma funcional de las envolventes del espectro es considerar la zona de baja absorción para un dieléctrico, cuando el coeficiente de absorción es cercano a cero ($\alpha \approx 0$) y el término en la ecuación (79f) es cercano a 1 ($e^{-\alpha d} \approx 1$). Las consideraciones anteriores vuelven a la

envolvente inferior:

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2}, \quad (82)$$

y la transmitancia en los máximos en esta zona es simplemente la transmitancia máxima permitida por el sustrato:

$$T_M = T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}. \quad (83)$$

Con esto, si se conocen los valores de los mínimos en el espectro de transmitancia, como se muestra en la figura 9, se puede determinar el valor del índice de refracción en los mínimos del espectro despejando para n de la forma:

$$n = (Q + (Q - s^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}}, \quad (84)$$

donde

$$Q = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}.$$

El método descrito es válido para la región de absorción débil de la película delgada o región transparente, ya que se han considerado condiciones de baja absorción contribuyendo al espectro de la película delgada ($\alpha \neq 0, x \approx 1$). Los valores del índice de refracción para los máximos pueden interpolarse o calcularse empleando expresiones más complejas al considerar condiciones más flexibles sobre el coeficiente de absorción a partir de las ecuaciones (80) y (81). Los valores calculados para el índice de refracción de una película dieléctrica pueden después ser comparados con modelos continuos para el índice de refracción de materiales dieléctricos como es ejemplificado en la figura 10.

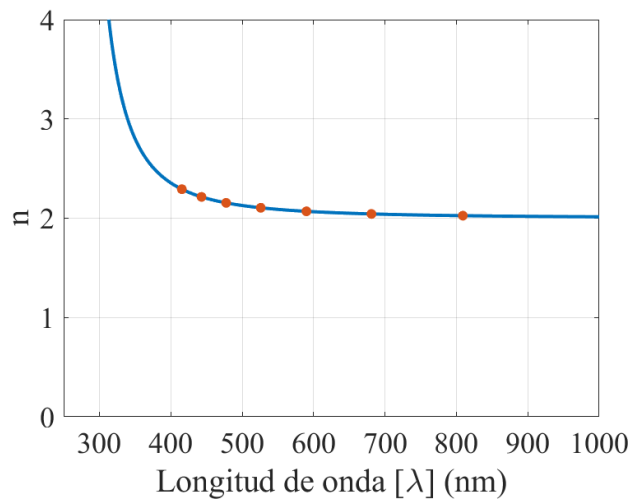


Figura 10: Índice de refracción típico para una película delgada dieléctrica (línea sólida) e índice de refracción calculado por el método de Swanepoel para los máximos y mínimos en el espectro.

3.2.3. Cálculo del espesor

Los valores del índice de refracción calculado para máximos y mínimos después son empleados para calcular el espesor total de la película delgada. Debido a la interferencia como película delgada, el número de orden de los máximos y mínimos de interferencia debe cumplir una relación lineal si se grafica la relación $\ell/2 = 2d(n/\lambda) - m_1$, donde ℓ es un número entero ($\ell = 0, 1, 2, \dots$), asignando 0 al mínimo valor de n/λ y m_1 es el valor entero o semientero del primer orden de interferencia en el extremo del espectro de transmitancia hacia el infrarrojo, donde m es entero si existe un máximo y m es semientero si se trata de un mínimo. En la figura (11) se muestra la gráfica del número entero $\ell/2$ contra n/λ para estimar el grosor total de la película de acuerdo con la pendiente de la recta ajustada.

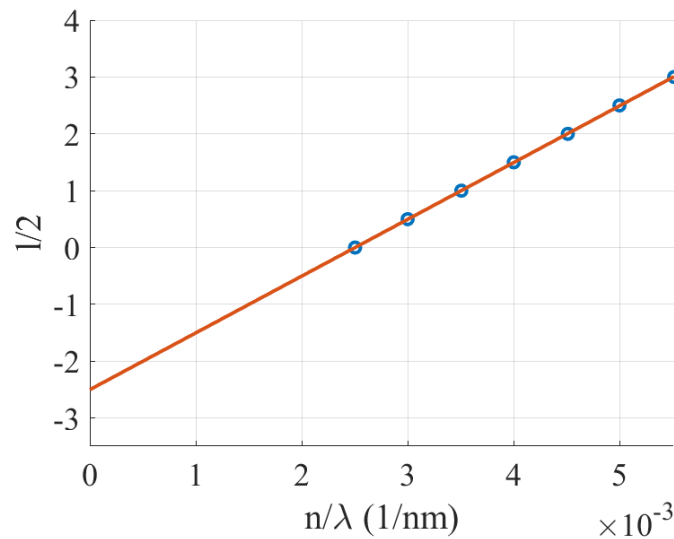


Figura 11: Cálculo gráfico del espesor de una película delgada por el método de Swanepoel y ajuste lineal realizado.

3.3. Elipsometría espectral

La elipsometría es una técnica no destructiva de análisis óptico en la cual se emplea un haz de luz polarizado elípticamente para la determinación de las propiedades ópticas de películas delgadas, recubrimientos e interfaces. La elipsometría consiste en la medición del cambio en el estado de polarización de un haz inicial polarizado elípticamente que es reflejado en la superficie de la muestra (Hilfiker & Tompkins (2016)). Un esquema de la interacción de un haz polarizado y una superficie se muestra en la figura 12.

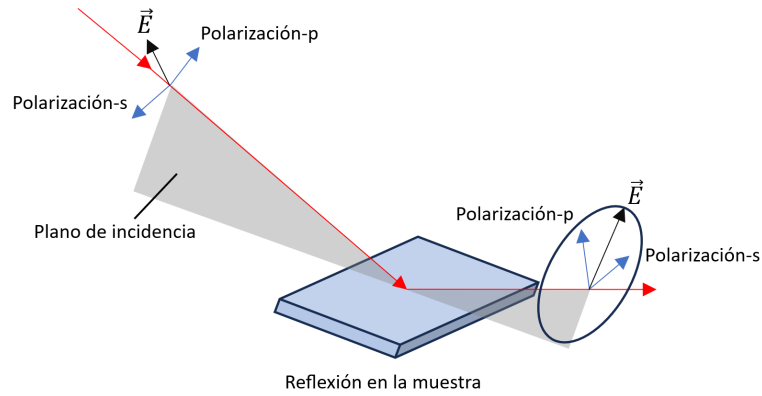


Figura 12: Medición elipsométrica ilustrada con un haz de luz elípticamente polarizado con componentes p y s. La interacción con la muestra produce alteraciones en las magnitudes y la fase de ambas componentes, modificando el estado de polarización final.

Experimentalmente, el aparato empleado para el registro de los datos elipsométricos es conocido como elipsómetro. El dispositivo consta de dos brazos de equipamiento para el análisis de la muestra. El primer brazo consta de una fuente de luz o varias que en conjunto cubren típicamente el intervalo espectral del ultravioleta y hasta el infrarrojo cercano, además de un conjunto de componentes ópticos para dotar de un estado de polarización del haz de prueba conocido como generador de estados de polarización (PSG, por sus siglas en inglés). El haz se hace incidir sobre una base donde se soporta a la muestra a analizar y el haz reflejado por la muestra es colectado por el segundo brazo del elipsómetro. En el segundo brazo del sistema se cuenta con un sistema detector de estados de polarización (PSD, por sus siglas en inglés) y finalmente un detector de potencia óptica. Un esquema simplificado de un elipsómetro común es mostrado en la figura 13.

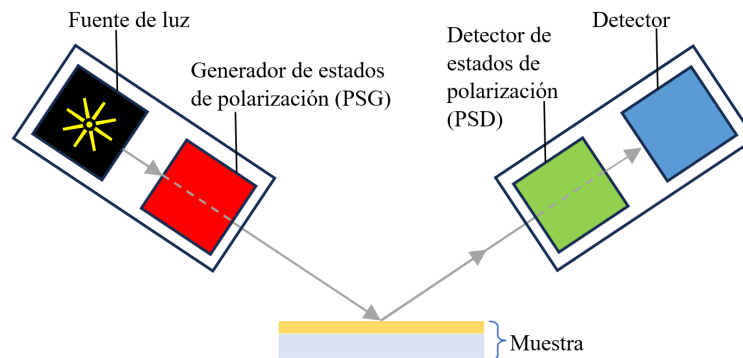


Figura 13: Esquema básico de un elipsómetro: Un haz de luz se hace pasar por un sistema de generación de estados de polarización para crear un estado de polarización conocido que se refleja sobre la superficie de la muestra a un ángulo fijo. La luz es reflejada hacia un sistema de detección de estados de polarización para determinar el cambio en el estado de polarización.

3.3.1. Teoría general

Cuando la luz cambia de medio de propagación, la luz es refractada de acuerdo con la ley de Snell, dada por la expresión (Politano & Versace (2023)):

$$n_1 \sin(\phi) = n_2 \sin(\phi'), \quad (85)$$

donde n_1 y ϕ son el índice de refracción complejo del medio por donde se propagaba la luz y el ángulo de incidencia respecto a la normal a la superficie, respectivamente, mientras que n_2 es el índice de refracción complejo del segundo medio y ϕ' es el ángulo de refracción.

Si se considera el caso de elipsometría el primer medio es el aire, y por tanto se considera un índice de refracción de $n_1 = 1$, los coeficientes de Fresnel que miden la amplitud del campo que se transmite o refleja respecto al campo incidente se escriben en general:

$$r_p = \frac{n \cos(\phi) - \cos(\phi')}{n \cos(\phi) + \cos(\phi')}, \quad (86a)$$

$$r_s = \frac{\cos(\phi) - n \cos(\phi')}{\cos(\phi) + n \cos(\phi')}. \quad (86b)$$

El cambio en la polarización del haz reflejado está caracterizado por los parámetros ψ y Δ mediante la relación (Hilfiker & Tompkins (2016)):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta}, \quad (87)$$

donde $r_{p,s}$ son los coeficientes de Fresnel para la polarización-p y polarización-s, respectivamente y ρ es la razón de los mismos y es una cantidad compleja, mientras que los parámetros reales ψ y Δ dependen de la longitud de onda del haz incidente y por tanto guardan información del material. El parámetro Δ mide el cambio de fase del haz reflejado respecto al haz incidente:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2, \quad (88)$$

donde δ_1 y δ_2 son la fase original y final del haz de prueba. El parámetro ψ es la amplitud de la razón entre los coeficientes de reflexión de las componentes p y s del campo electromagnético:

$$\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}. \quad (89)$$

Una vez recabados los datos elipsométricos, es posible aproximar las propiedades ópticas de la muestra al variar los parámetros del modelo. Lo anterior se lleva a cabo empleando ajustes no lineales de los parámetros de la muestra y calculando las reflectancias totales de la muestra mediante software especializado.

Por ejemplo, la constante dieléctrica promedio del material, dada una longitud de onda, puede calcularse al combinar las ecuaciones (86b) y (86a) en la ecuación (87) y resolviendo para el índice de refracción complejo de la película delgada (n). Recordando que la permitividad eléctrica se relaciona con el índice de refracción complejo ($\langle \epsilon \rangle = \langle n \rangle^2$) se obtiene la relación:

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i\langle \epsilon_2 \rangle = \sin^2(\phi) + \sin^2(\phi) \tan^2(\phi) \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2, \quad (90)$$

donde ϕ es el ángulo de incidencia del haz.

Al sustituir la ecuación (87) en la ecuación (90) se obtienen las ecuaciones para la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica en función de los parámetros elipsométricos:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \sin^2(\phi) + \sin^2(\phi) \tan^2(\phi) \left(\frac{\cos^2(2\psi) - \sin(2\psi) \sin^2(\Delta)}{(1 + \sin(2\psi) \cos(\Delta))^2} \right), \quad (91)$$

$$\langle \epsilon_2 \rangle = \sin^2(\phi) \tan^2(\phi) \left(\frac{\sin(4\psi) \sin(\Delta)}{(1 + \sin(2\psi) \cos(\Delta))^2} \right). \quad (92)$$

Así mismo el índice de refracción complejo ($n = \eta + i\kappa$) está relacionado con la constante dieléctrica, por lo que las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo están dadas por:

$$\langle \eta \rangle = \left(\frac{(\langle \epsilon_1 \rangle^2 + \langle \epsilon_2 \rangle^2)^{\frac{1}{2}} + \langle \epsilon_1 \rangle}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (93)$$

$$\langle \kappa \rangle = \left(\frac{(\langle \epsilon_1 \rangle^2 - \langle \epsilon_2 \rangle^2)^{\frac{1}{2}} + \langle \epsilon_1 \rangle}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (94)$$

El coeficiente de absorción óptica lineal está dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi\langle \kappa \rangle}{\lambda}. \quad (95)$$

Con lo anterior, dada una medición de los parámetros elipsométricos ψ y Δ se pueden determinar los valores para el coeficiente de extinción e índice de refracción de la muestra a cierta longitud de onda.

3.3.2. Modelado elipsométrico

Las propiedades de la muestra a analizar no son determinadas a partir de una longitud de onda única debido a la naturaleza dispersiva de las propiedades ópticas de los materiales y los diversos grados de libertad que pueden alterar las características ópticas de la muestra. En cambio, la elipsometría espectral sigue un procedimiento para modelar las propiedades ópticas lineales de la muestra analizada. La secuencia de pasos básicos en el procedimiento es como sigue:

- **Medición:** Son colectados los datos experimentales para un cierto rango espectral fijando el ángulo de incidencia del haz de prueba sobre la muestra.
- **Descripción de la muestra:** Se construye un modelo de las propiedades de la muestra y su sustrato con los datos físicos de materiales en la librería del software o se emplea un modelo con varios parámetros de ajuste (espesor, η , κ , material de sustrato, material de la película, etc.)
- **Ajuste:** Se itera un ajuste a los parámetros del modelo generando datos (ψ y Δ) y se recalcula y refina de nuevo hasta minimizar la diferencia entre los datos generados por el modelo y los datos experimentales al variar las propiedades desconocidas en el modelo.
- **Resultados:** Se obtiene una aproximación de las propiedades ópticas lineales de la muestra que reproducen de la mejor manera los datos experimentales, así como el parámetro de error del modelo.

En la figura 14 se muestra de manera simplificada un diagrama de flujo de la elipsometría espectral y su procedimiento general. La evaluación de las diferencias entre los datos medidos y calculados de los parámetros ψ y Δ se lleva a cabo mediante la evaluación de algoritmos de optimización tipo Levenberg-Marquardt. El objetivo de la optimización de los parámetros del modelo es obtener la mínima diferencia entre los datos medidos y los datos calculados. El parámetro MSE (Mean Squared Error) se emplea para cuantificar la diferencia entre los datos medidos experimentalmente y los datos modelados (Jellison, Jr (1998); Woollam et al. (1999)).

La función para el MSE más empleada comúnmente es como sigue:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\psi_i^{med} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{med} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right)}, \quad (96)$$

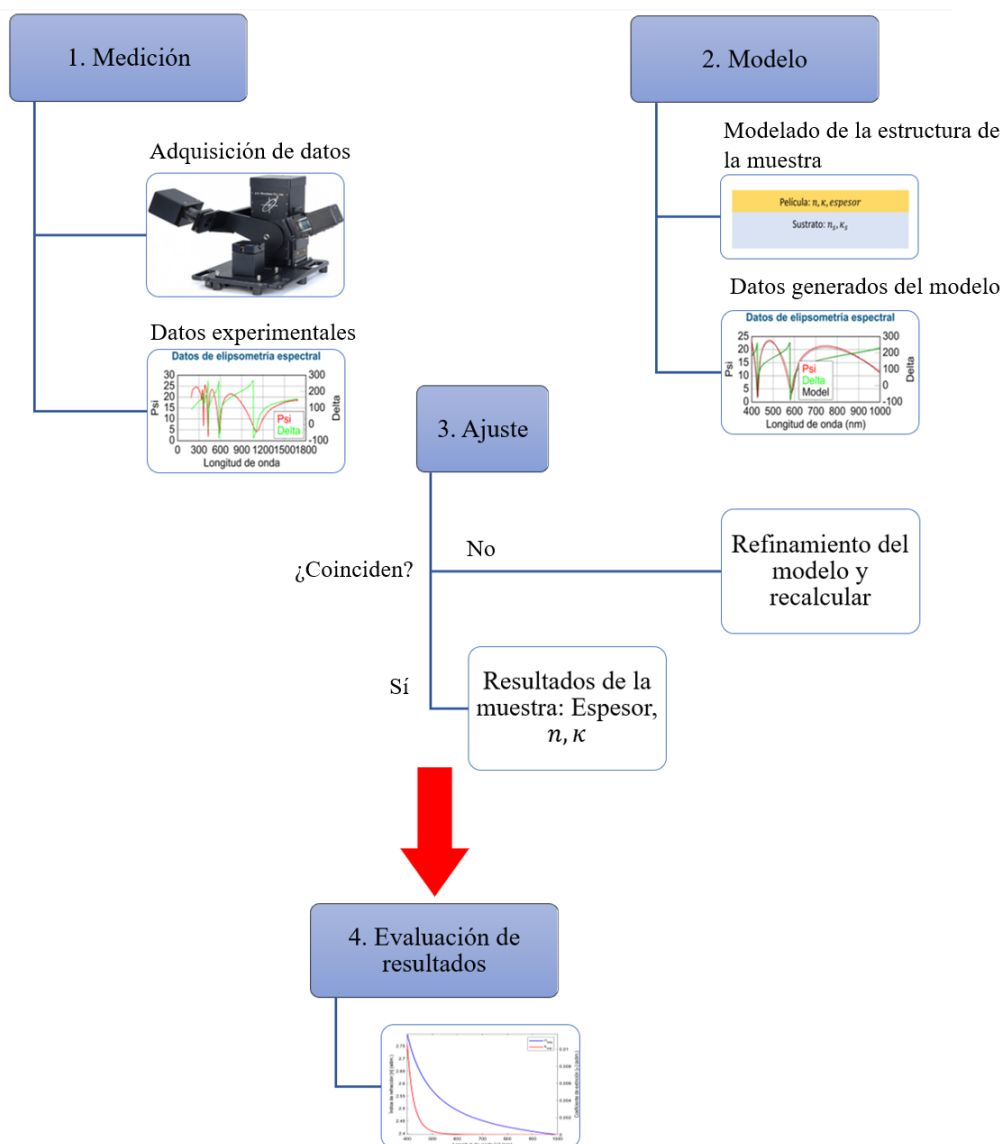


Figura 14: Flujo de pasos típicos para la elipsometría espectral: (1) Medición (2) Descripción de la estructura de la muestra mediante el modelo elegido (3) Ajuste del modelo a los datos experimentales al variar las propiedades desconocidas en el modelo (4) Resultados.

donde N es el número de datos, M es el número de parámetros ajustados y σ es la desviación estándar de los datos experimentales. En la práctica, un buen ajuste elipsométrico se ajusta a los rangos (Woollam et al. (1999)):

- $MSE < 5$, excelente modelo
- $MSE < 10$, buen modelo
- $MSE > 10$, puede ser necesario revisar el modelo o los parámetros de ajuste
- $MSE > 20$, el modelo no se apega a los datos experimentales

3.3.3. Modelo de Cauchy para materiales dieléctricos

El modelo de Cauchy es de especial interés en el presente trabajo ya que los materiales modelados por elipsometría espectral son materiales dieléctricos cuya absorción es baja en el espectro visible e infrarrojo cercano (Griffiths (2017)). El modelo de Cauchy es una fórmula empírica empleada para describir el comportamiento espectral del índice de refracción de un material. Resulta de gran utilidad para modelar la dependencia del índice de refracción de materiales dieléctricos transparentes en el espectro visible ($\kappa = 0$). La fórmula de Cauchy para el índice de refracción tiene la forma:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (97)$$

donde A , B y C son constantes específicas del material. Usualmente, sólo se emplean los primeros dos términos de la serie.

En algunos casos, algunas películas delgadas presentan una ligera absorción en el espectro visible. En tal caso, el índice de refracción puede seguir siendo modelado por la fórmula de Cauchy, mientras que el coeficiente de extinción es descrito por una absorción hacia el UV y un descenso de la absorción hacia el espectro visible por la fórmula de Urbach (Hilfiker & Tompkins (2016)):

$$\kappa(\lambda) = A_{\kappa} e^{B_{\kappa}(E - E_b)}, \quad (98)$$

donde $E = h\nu$ es la energía del fotón, y $E_b \approx 1240/\lambda_b$ es la energía mínima para excitar transiciones electrónicas. Los parámetros A_{κ} , B_{κ} y λ_b son parámetros de ajuste.

3.4. Técnicas de caracterización no lineal

Existen múltiples técnicas para el estudio de las propiedades no lineales de un material tales como: generación de segundo armónico (SHG), hiper esparcimiento Rayleigh (HRS), generación de tercer armónico (THG), conjugación óptica de fase (OPC), compuerta Kerr óptica (OKG), barrido en z o z -scan, entre muchas otras (Asselberghs et al. (2006)). De entre ellas, la técnica de z -scan se destaca por ser un análisis sencillo, de un solo haz, que se basa en mediciones de irradiancia más que en mediciones de fase que es más complicado. La técnica brinda información sobre el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal, además de sus signos.

3.4.1. Barrido en z

La técnica de caracterización óptica no lineal de barrido en z, o mejor conocida como z-scan, es una técnica empleada para caracterizar las propiedades ópticas no lineales de materiales, específicamente las propiedades no lineales de tercer orden. La técnica de z-scan fue desarrollada para medir la refracción no lineal, traduciendo cambios de fase a cambios de amplitud del campo transmitido. En esta técnica se emplean dos configuraciones que permiten medir tanto el índice de refracción no lineal como el coeficiente de absorción no lineal, de una muestra delgada transparente (Sheik-Bahae et al. (1990); Stryland & Sheik-Bahae (2004)). Esta técnica permite caracterizar las propiedades no lineales de materiales ópticamente delgados y presenta ventajas respecto a otras técnicas, como el empleo de un solo haz para la determinación de las propiedades no lineales de la muestra, así como una descripción matemática más simple.

Como puede verse en la figura 15, se emplea un haz láser pulsado intenso, el cual se hace pasar por una placa de $\lambda/2$ y un polarizador lineal, esto hace la función de modificar continuamente la intensidad de la luz entrando al sistema manteniendo la polarización constante. El divisor de haz se emplea para monitorear las variaciones de intensidad del haz de entrada y para calcular la transmitancia del sistema al dirigir una porción del haz hacia un primer detector. El haz es colimado por una lente de enfoque que lo hace converger al plano focal. Posterior al plano focal, en el campo lejano se coloca un diafragma y un segundo detector. Al realizar el barrido en z se coloca una muestra en el camino del haz a incidencia normal en una platina de traslación paralela a la dirección de propagación del haz, y se registran los cambios en la transmitancia del sistema al desplazar la muestra respecto al plano focal.

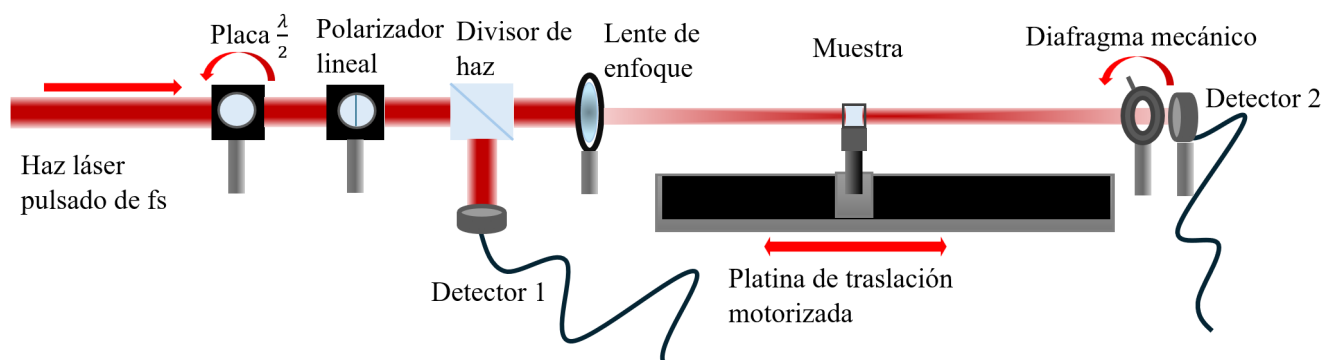


Figura 15: Sistema experimental del barrido en z. Mediante el detector 1 se miden las variaciones en la irradiancia de entrada, mientras que el detector 2 mide la irradiancia transmitida por la muestra.

3.4.2. Barrido en z cerrado

Para la configuración del barrido en z cerrado, la muestra se coloca en una posición z respecto al plano focal del haz, y la luz transmitida se detecta en el campo lejano a través de una abertura de transmitancia finita. La refracción no lineal experimentada en la muestra deformará el haz en el campo lejano y, por tanto, cambiará la transmitancia a través de la abertura. La posición z de la muestra es definida a través del plano focal y la transmitancia de la abertura (D_2/D_1) se graba como función de la posición z de la muestra. La transmitancia se normaliza con respecto a la transmitancia lineal de la muestra (T_0) i.e. la transmitancia para posiciones z alejadas del plano focal, donde el tamaño del haz es grande y la irradiancia es por tanto muy pequeña para inducir efectos no lineales en la muestra.

Para una muestra con índice de refracción no lineal positivo, ésta actúa como una lente convergente a irradiancias altas. Como puede verse en la figura 16 la transmitancia normalizada registrada al desplazar la muestra varía como función de la posición z de la muestra.

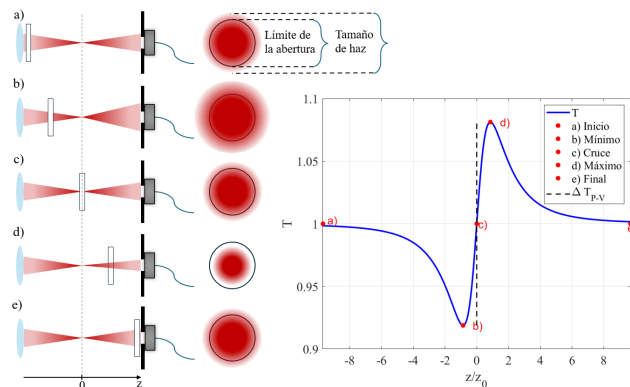


Figura 16: Diagrama del comportamiento del tamaño del haz en función de la posición de la muestra durante el experimento de z -scan cerrado y su efecto en la transmitancia normalizada para una muestra que presenta refracción no lineal positiva.

Cuando la muestra se encuentra lejos del plano focal ($z = 0$) el haz es de gran tamaño, por tanto, la irradiancia es baja contribuyendo a un efecto no lineal pequeño y provocando que la transmitancia registrada sea similar a la transmitancia lineal de la muestra. Debido al enfocamiento del haz, para posiciones anteriores al plano focal ($z < 0$) se tienen frentes de onda convergentes, si la muestra continúa desplazándose hacia el plano focal original, la refracción en la muestra desplaza el plano focal acercándolo ($z < 0$) y el haz transmitido diverge más en el plano de la abertura. Por lo anterior, la transmitancia registrada en esta zona disminuye.

Para posiciones posteriores al plano focal ($z > 0$), el haz diverge ahora y la acción de la muestra

nolineal hace que el haz reduzca su divergencia en el campo lejano, por lo que hay un incremento en la transmitancia normalizada. Para cuando se llega nuevamente a posiciones lejanas al plano focal, el efecto nolineal se reduce y la transmitancia es la transmitancia lineal de la muestra. El resultado de registrar la transmitancia durante el desplazamiento de la muestra es la traza típica mostrada en la figura 16 que consiste de un mínimo pre-focal (valle) seguido de un máximo post-focal (pico). La refracción nolineal negativa, siguiendo un análisis análogo, resulta en una señal con la configuración pico-valle opuesta. En la figura 17 se muestran las curvas típicas de la transmitancia normalizada registradas en la técnica de barrido en z cerrado para un índice de refracción nolineal positivo y negativo, respectivamente.

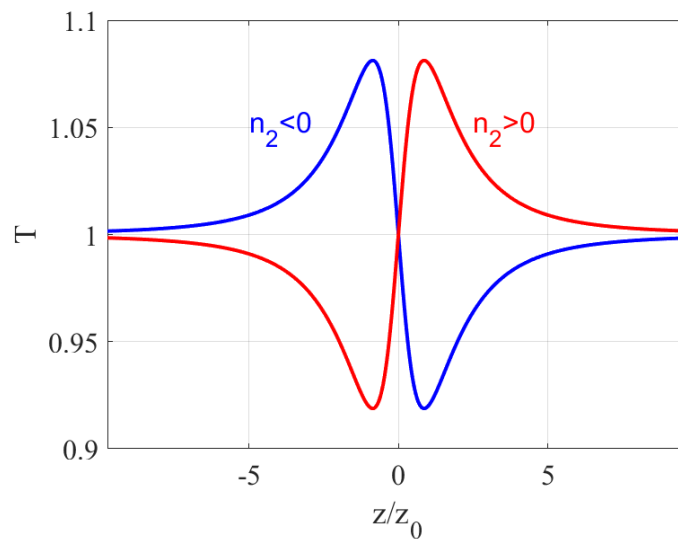


Figura 17: Trazas típicas del barrido en z en configuración cerrado. La curva en rojo muestra la transmitancia de una muestra con refracción nolineal positiva, mientras que la curva en azul muestra una traza de una muestra con refracción nolineal negativa.

El cálculo teórico de la traza de transmitancia normalizada en la técnica de z -scan requiere de un análisis riguroso de la propagación del haz en el sistema. El haz en el sistema es considerado como un haz gaussiano de orden 0 o TEM_{00} . El campo eléctrico que describe a dicho haz, en función de la distancia de propagación (z), el radio respecto al eje de propagación (r) y el tiempo (t), está dado por la expresión (Milonni & Eberly (2010)):

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-i(kz + \phi(z)) - r^2 \left(\frac{1}{w^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right) \right], \quad (99)$$

donde $E_0(t)$ es la amplitud del campo dependiente del tiempo, $w(z)$ es el radio del haz gaussiano (HW(1/e)M), w_0 es el radio del haz para $z = 0$, $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda y $\phi(z)$ es un término de fase independiente de la coordenada radial. El radio de curvatura del frente de onda

está dado por la expresión:

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right), \quad (100)$$

donde z_0 se define como la distancia de Rayleigh, dada por la expresión:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (101)$$

Se puede demostrar que el tamaño de haz tiene una dependencia con la distancia de la forma:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}. \quad (102)$$

El haz gaussiano se hace incidir en la muestra localizada en la posición z . Para calcular la propagación del haz dentro de la muestra, se usan las ecuaciones de Maxwell para un medio cuya respuesta no lineal está dada por la ecuación (28). Si se toman en cuenta muestras delgadas ($L \ll z_0$) y a partir de la ecuación de onda, se cumple la aproximación de la envolvente de variación lenta, lo que permite despreciar las variaciones en fase con dependencia radial. Se dice que una muestra es suficientemente delgada cuando ocurre solamente refracción externa, i.e. los cambios en fase no afectan la propagación dentro de la muestra, deben cumplirse las siguientes condiciones: $L \ll z_0$, para la refracción lineal y $L \ll z_0/\Delta\phi_0(0)$ para la refracción no lineal, donde L es el grosor del material y $\Delta\phi_0$ es la distorsión de fase no lineal en el foco del sistema. Se ha observado que solo es necesario que $L < z_0$ (Sheik-Bahae et al. (1990)).

Bajo estas aproximaciones, la propagación del haz dentro del material no lineal se calcula de la forma:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (103)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (104)$$

donde z' es la profundidad de propagación dentro del material, y $\alpha(I)$ es la absorción total del material, incluyendo la absorción lineal y no lineal del mismo.

En los materiales en donde la no linealidad es de orden cúbico, a partir de las ecuaciones (103) y (104) se obtiene la distorsión de fase a la salida de la muestra, dada por la ecuación:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (105)$$

con $\Delta\phi_0(z, t) = \Delta\phi_0(t)/(1 + z^2/z_0^2)$, $\Delta\phi_0(t)$ es la distorsión de fase en el foco definida como: $\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0 L_{\text{eff}}$, con $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ la longitud efectiva, L la longitud de la muestra y α_0 el coeficiente de absorción lineal. Aquí, $\Delta n_0 = n_2 I_0(t)$, con $I_0(t)$ la irradiancia en el foco ($z = 0$) dentro de la muestra.

Con lo anterior, el campo eléctrico a la salida de la muestra está dado por:

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha_0 L/2} e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (106)$$

El campo en el plano $z = d$ de la abertura puede calcularse a partir del campo saliente de la muestra al propagarlo hasta la posición de la abertura. Para ello, la descripción correcta de la propagación del campo eléctrico está dada por el principio de Huygens-Fresnel (Stryland & Sheik-Bahae (2004)), que en sistemas con simetría radial toma la forma de una transformada de Hankel de orden cero. El campo eléctrico en el plano de la abertura está dado por la relación:

$$E_a(r, z, t) = \frac{2\pi}{i\lambda d'} e^{\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda d'}\right)} \int_0^\infty E_e(z, r', t) e^{\left(-\frac{i\pi r'^2}{\lambda d'}\right)} J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d'}\right) r' dr', \quad (107)$$

donde $d' = d - z$ es la distancia de la muestra al plano de la apertura, la cual está colocada a una distancia d del plano focal en el sistema. La ecuación (107) no tiene una solución analítica exacta, por lo que es resuelta empleando métodos numéricos. Debido a esto, existen expresiones para la transmitancia normalizada que pueden emplearse de manera más sencilla.

Para distorsiones de fase pequeñas ($|\Delta\phi_0| \ll 1$) en el campo lejano existe una expresión analítica para la transmitancia normalizada independiente de la forma de la abertura:

$$T(z, \Delta\phi_0) \approx 1 - \frac{\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (108)$$

donde $x = z/z_0$.

Los puntos máximo (pico) y mínimo (valle) de la curva de transmitancia de la expresión (108) se encuentran en las posiciones:

$$x_{p,v} = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{52} - 5}{3}} \approx \pm 0.858.$$

La separación entre el pico y valle en la curva de transmitancia tiene el valor:

$$\Delta z_{p-v} \approx 1.7 z_0.$$

Calculando la diferencia en transmitancia al evaluar la expresión (108) en los puntos máximo y mínimo, se tiene que el cambio en transmitancia máximo tiene una relación lineal con la distorsión de fase no lineal:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406|\Delta\phi_0|. \quad (109)$$

Recordando la definición de la distorsión de fase en el foco, el cambio en la transmitancia normalizada o distancia pico a valle tiene una relación lineal con la irradiancia pico que incide sobre la muestra:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406kn_2L_{\text{eff}}I_0. \quad (110)$$

La relación anterior resulta útil ya que permite obtener el índice de refracción no lineal del material al medir la distancia pico a valle de la señal de transmitancia normalizada respecto a diferentes irradiancias y derivar de la pendiente de la gráfica el índice de refracción no lineal n_2 si se conocen los demás parámetros.

3.4.3. Barrido en z abierto

Usualmente puede haber presencia de absorción no lineal, lo que deformará la traza del z-scan. En este caso hay que cuantificar la absorción no lineal de la muestra llevando a cabo el barrido en z en configuración abierta. El barrido en z abierto emplea el mismo arreglo mostrado en la figura 15, con la única modificación de que el haz no es obstruido parcialmente por una abertura. Si se elimina la abertura en el z-scan los efectos de la refracción no lineal en la transmitancia desaparecen. Dado que la irradiancia es función de la posición de la muestra (z) se pueden observar efectos de absorción no lineal. En la figura 18 se muestran las curvas típicas de la transmitancia normalizada para el caso de absorción saturable ($\beta < 0$) y absorción inducida ($\beta > 0$).

Para modelar la transmitancia del sistema, de nueva cuenta es necesario conocer el campo eléctrico a la salida de la muestra. Considerando únicamente el efecto de la absorción no lineal en la propagación del haz dentro de la muestra, la irradiancia en función de la posición está descrita por la ecuación (Stryland & Sheik-Bahae (2004)):

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I(z') - \beta I(z')^2, \quad (111)$$

con lo que la irradiancia a la salida de la muestra es:

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q_0(t)}, \quad (112)$$

donde $q_0(t) = \beta I_0(t)L_{\text{eff}}$ e $I(z, r, t)$ es la irradiancia del campo gaussiano de entrada a la muestra descrito por la ecuación (99).

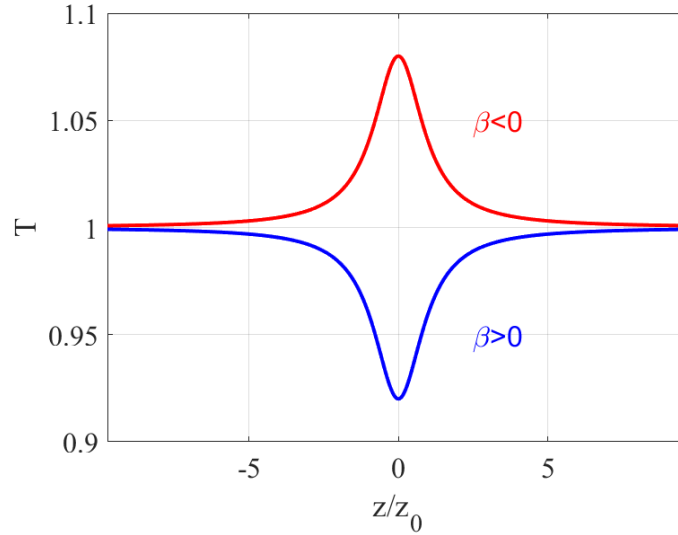


Figura 18: Trazas típicas del z-scan abierto, en azul absorción inducida y en rojo absorción saturable.

En este caso, al no haber una abertura limitando el haz, la potencia total en el plano del detector puede ser obtenida sin necesidad de propagar por el espacio libre hasta su posición al integrar la irradiancia saliente de la muestra. La transmitancia normalizada como función de la posición de la muestra (z) es:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_e(z, r, t) r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(z, r, t) r dr dt}. \quad (113)$$

Asumiendo que el haz es un haz pulsado con perfil temporal gaussiano ($f(\tau) = e^{-\tau^2}$), y para una absorción no lineal pequeña ($|q_0| < 1$) existe una forma analítica para la transmitancia normalizada de la forma:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2} \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)}. \quad (114)$$

Reescribiendo la expresión en función del coeficiente de absorción no lineal, se tiene:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{(1 + x^2)}, \quad (115)$$

donde $x = z/z_0$.

De la curva de transmitancia normalizada es posible extraer información sobre el coeficiente de absorción no lineal de la muestra. Sin embargo, cuando se grafica el cambio máximo de transmitancia $T_p - 1$, la magnitud del pico o valle generado contra la irradiancia pico en el sistema, ésta debe comportarse de manera lineal con el incremento en la irradiancia de acuerdo con la ecuación:

$$T_p - 1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta L_{\text{eff}} I_0, \quad (116)$$

de manera que la pendiente del gráfico de dichos datos está relacionada linealmente con la magnitud y signo del coeficiente de absorción no lineal de la muestra. Lo anterior reduce la incertidumbre sobre el coeficiente de absorción no lineal calculado a partir de las curvas de transmitancia normalizada.

Comúnmente, los materiales pueden exhibir tanto refracción no lineal como absorción no lineal, por lo que es importante registrar las trazas del barrido en z en configuración abierta para cuantificar el efecto de la contribución de la absorción no lineal a la forma de la traza en configuración cerrada. Como ejemplo, si se tiene un material que presenta tanto refracción no lineal positiva como absorción inducida, la traza del barrido en z abierto resultará modificada al aumentar la amplitud del valle mientras que se reduce la amplitud del pico, como es mostrado en la figura 19. Al dividir la señal de la traza en configuración cerrada por la traza de configuración abierta, se pueden eliminar los efectos de la absorción no lineal sobre la forma de la traza en configuración cerrada.

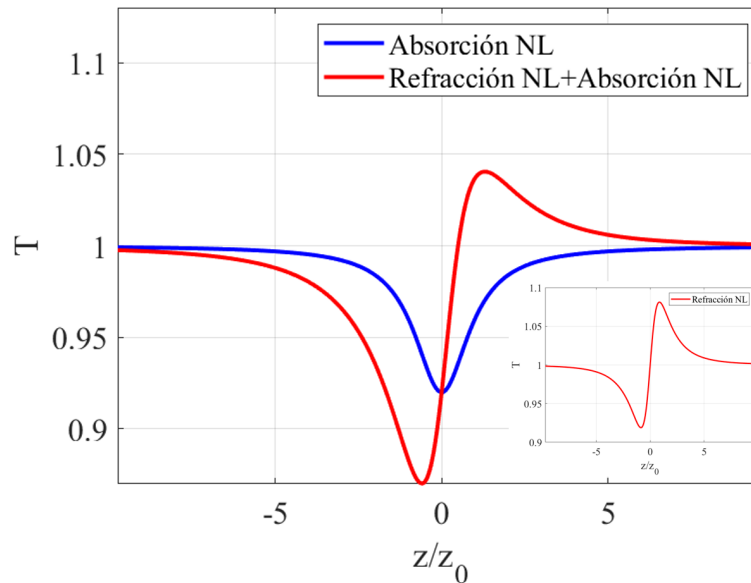


Figura 19: Trazas típicas del z-scan cerrado de un material al contar con refracción y absorción no lineal y traza típica del barrido en z cerrado recuperado al dividir por la contribución de la absorción no lineal.

3.5. Caracterización de fuente láser de femtosegundos

La técnica de z-scan es una técnica de caracterización que requiere conocer la irradiancia de los pulsos láser empleados en el sistema para determinar los parámetros no lineales n_2 y β . De esta manera necesitamos conocer la duración temporal de los pulsos para así calcular la irradiancia pico de los pulsos en el sistema de z-scan.

3.5.1. Duración del pulso

Debido a la corta duración de los pulsos láser de femtosegundos producidos por el láser de titanio: zafiro, es necesario emplear técnicas ópticas basadas en fenómenos ópticos no lineales. La técnica empleada para este trabajo de tesis fue la autocorrelación óptica. En esta técnica se emplea un autocorrelador óptico basado en el efecto de absorción de dos fotones, el diseño del autocorrelador se basa en el diseño propuesto por García-Arthur et al. (2003), como el mostrado en la figura 20.

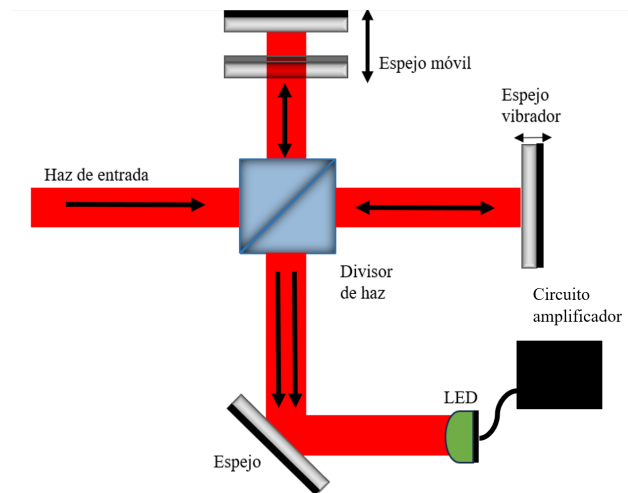


Figura 20: Esquema de un autocorrelador óptico.

En el esquema del autocorrelador mostrado, el haz pulsado se divide por un divisor de haz en dos réplicas que viajan por caminos perpendiculares o brazos hacia un par de espejos. Uno de los brazos tiene un espejo móvil y el espejo del brazo restante está sometido a vibraciones para crear un retraso variable en el tiempo respecto al pulso incidente. Las dos réplicas desfasadas en el tiempo son enfocadas por un espejo hacia un LED donde son recombinadas en un proceso de absorción de dos fotones. Cada fotón

incidente en el infrarrojo no tiene energía suficiente para promover una transición electrónica al llegar al LED, por lo que solo parejas de fotones son absorbidas en el LED generando una señal. La señal del LED se amplifica con un circuito integrador-amplificador que tiene dos constantes de tiempo. Dependiendo de la que se use se obtiene la autocorrelación en intensidad e interferométrica. La señal obtenida como función del retraso relativo τ entre las dos réplicas del pulso láser sobre un intervalo de tiempo dado es proporcional a la autocorrelación de segundo orden de las dos réplicas.

Cuando se emplea un tiempo de integración largo en el circuito amplificador, la señal tiene la forma (Diels (1985)):

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt, \quad I(t) = \frac{\epsilon_0 c}{2} |\vec{E}(t)|^2, \quad (117)$$

y corresponde a la autocorrelación en intensidad, la cual da información sobre la duración temporal de los pulsos, pero no brinda información sobre el perfil temporal de éstos.

Para tiempos de integración cortos es posible observar los efectos de la interferencia entre las réplicas, por lo que habrá variaciones en la amplitud de la señal. La señal obtenida se conoce como la traza interferométrica y está dada por la expresión:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t) + E(t - \tau)|^2 dt. \quad (118)$$

En la autocorrelación interferométrica no es posible determinar la forma de la envolvente de los pulsos ni su fase, sin embargo, arroja información sobre la modulación temporal de la fase que puedan tener pulsos láser, a lo que también se le conoce como “chirp”.

A pesar de que, para ambos tipos de autocorrelación, no es posible determinar la forma temporal de los pulsos, para analizar los resultados de la autocorrelación, se requiere asumir una forma temporal de los pulsos. Una alternativa empleada por simplicidad es asumir una forma gaussiana. Se sabe también que en láseres con amarre de modos por efecto Kerr los pulsos se pueden describir por una función secante hiperbólica al cuadrado. Ambas expresiones están definidas como:

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \quad I(t) = I_0 e^{-2\frac{t^2}{\tau^2}} \text{ (Perfil gaussiano)}, \quad (119)$$

$$E(t) = E_0 \text{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad I(t) = I_0 \text{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \text{ (Perfil secante hiperbólica cuadrada)}, \quad (120)$$

donde $E(t)$ es la amplitud del campo eléctrico dependiente del tiempo t , τ es un parámetro que determina la duración del pulso e $I(t)$ es el perfil de intensidad de los pulsos en el tiempo. El ancho temporal de la autocorrelación y del perfil temporal de intensidad de los pulsos están relacionados mediante las

expresiones en la tabla 2.

Tabla 2: Relación entre el ancho de la autocorrelación en intensidad y el ancho temporal de los pulsos láser de femtosegundos.

Perfil temporal	Campo eléctrico	Perfil de Intensidad	Ancho de la autocorrelación de 2º orden (FWHM)	Duración del pulso
Gaussiana	$E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$	$I_0 e^{-2\frac{t^2}{\tau^2}}$	$FWHM_{corr} = 2\sqrt{2\ln(2)} = 2\frac{\Delta\tau}{\tau_{corr}}$	$t_p = \frac{\Delta\tau}{\sqrt{2}}$
Secante hiperbólica cuadrada	$E_0 \text{sech}\left(\frac{t}{\tau}\right)$	$I_0 \text{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right)$	$FWHM_{corr} = 1.736 = \frac{\Delta\tau}{\tau_{corr}}$	$t_p = \frac{\Delta\tau}{1.543}$

La medición de la duración de los pulsos del láser empleado se realizó empleando un autocorrelador ya existente construido en nuestro laboratorio, cuyo principio de detección de señales se basa en la absorción de dos fotones en un LED. El autocorrelador empleado se calibró conforme al procedimiento descrito en el artículo García-Arthur et al. (2003).

Se midió la duración de los pulsos empleando las relaciones de la tabla 2 al asumir la forma temporal de los pulsos como tipo secante hiperbólica cuadrada y empleando la traza de autocorrelación de segundo orden en intensidad. La traza de autocorrelación de segundo orden en intensidad es mostrada en la figura 21, obteniendo un ancho de la autocorrelación de 121 fs correspondiente a una duración del pulso láser de 79 fs.

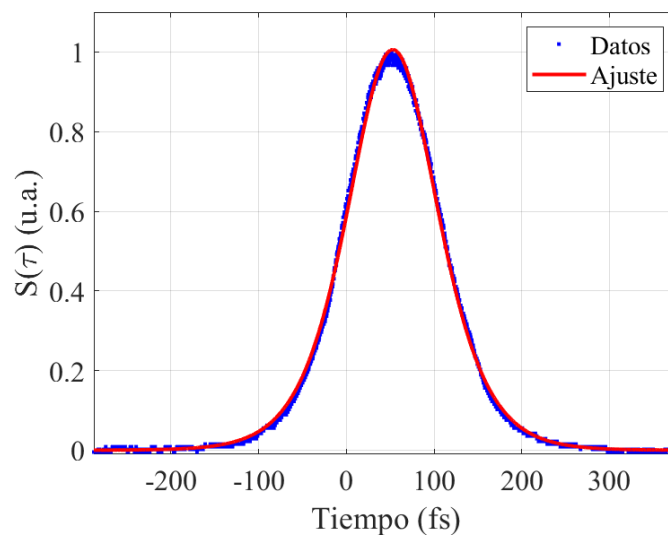


Figura 21: Traza de autocorrelación en intensidad de pulsos del láser de titanio: zafiro con un ancho temporal $t_p = 79$ fs. En azul se muestran los datos experimentales obtenidos con el autocorrelador, y en rojo se muestra el ajuste teórico tipo secante hiperbólica cuadrada.

La traza de autocorrelación interferométrica obtenida es mostrada en la figura 22. En el caso ideal de no presentar modulación temporal de fase en el campo eléctrico de los pulsos, la relación de aspecto entre las envolventes superior e inferior a la traza debe resultar de 8:1 (Diels (1985)), sin embargo, la relación obtenida experimentalmente es de aproximadamente 6:1 determinada gráficamente. Se presume la presencia de modulación de fase también conocida como “chirp”, pese a que no apreciamos distorsión en la forma de la traza de autocorrelación interferométrica, dado que la relación de aspecto es menor que en el caso ideal.

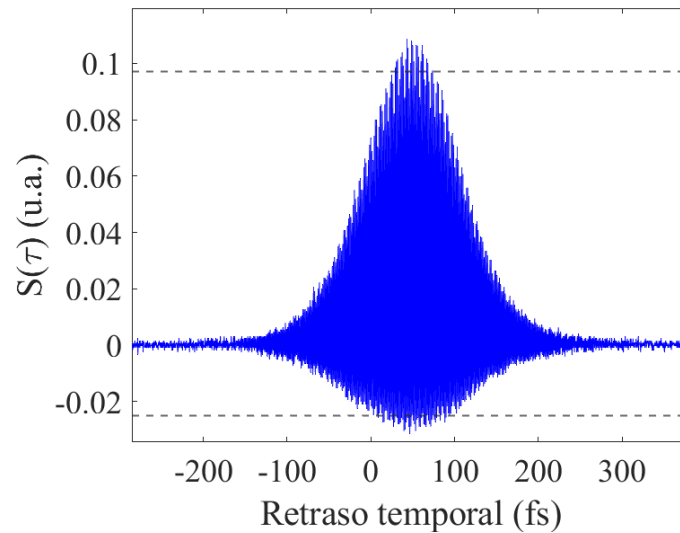


Figura 22: Trazo de autocorrelación interferométrica. La relación de aspecto entre la envolvente superior e inferior es de aproximadamente 6:1.

3.5.2. Espectro de emisión del láser de titanio: zafiro

La duración de los pulsos láser está estrechamente relacionada con el ancho espectral de emisión, por ello es importante conocer la emisión espectral de la fuente láser. Para medir el espectro de los pulsos láser se empleó un espectrómetro de la compañía Ocean Optics modelo USB 4000, con un rango espectral de los 200 a 1100 nm.

El espectro de los pulsos obtenidos del láser de titanio: zafiro empleado (MIRA 900, Coherent) es mostrado en la figura 23. El espectro se encuentra distribuido en torno a la longitud de onda central $\lambda_o=800$ nm y tiene un ancho espectral FWHM $\Delta\lambda = 12$ nm. El contenido espectral en frecuencias de

los pulsos láser también se relaciona con el ancho espectral en longitud de onda mediante la relación:

$$\Delta\nu = \frac{c\Delta\lambda}{\lambda^2}, \quad (121)$$

donde $\Delta\lambda$ es el ancho espectral en longitud de onda, λ es la longitud de onda central del espectro y c es la velocidad de la luz en el vacío. La duración y el contenido espectral de los pulsos láser cumplen una relación de Fourier que relaciona la duración de los pulsos dado un ancho espectral determinado (Paschotta (2008)):

$$t_p\Delta\nu \geq C, \quad (122)$$

donde t_p es la duración temporal de los pulsos, $\Delta\nu$ es el ancho espectral de los pulsos y C es una constante que depende de la forma del perfil de intensidad de los pulsos. Para un pulso ideal, i.e. un pulso que no tiene una modulación temporal de fase ("chirp") se cumple la igualdad, si el pulso tiene algo de chirp se cumplirá la desigualdad (122).

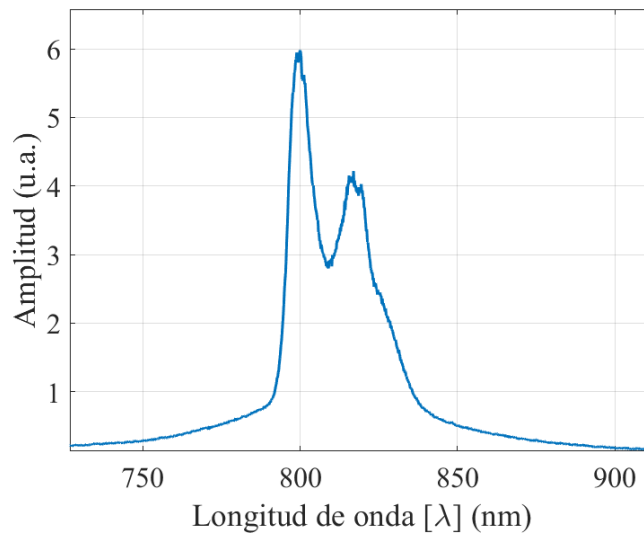


Figura 23: Espectro de emisión del láser de titanio:zafiro Milenia 900.

Calculamos la relación de Fourier dada la duración y el ancho espectral medidos. La duración mínima de los pulsos dado el ancho espectral es de 55.7 fs considerando un perfil de intensidad tipo secante hiperbólica al cuadrado. En nuestro caso, el producto de la duración temporal del pulso con el ancho espectral en frecuencias resulta $t_p\Delta\nu = 0.447$, superior a $t_p\Delta\nu = 0.315$ para el caso ideal para el pulso de perfil secante hiperbólica al cuadrado. Esto indica existe presencia de modulación temporal de fase, explicando no haber logrado una relación de aspecto 8:1 en la traza de autocorrelación interferométrica.

3.5.3. Perfil espacial del haz

Necesitamos conocer la irradiancia pico del haz en la zona focal, por lo que es importante conocer las dimensiones del perfil transversal del haz. El perfil del haz supuesto para la técnica z-scan es un haz gaussiano de tipo TEM_{00} , es por eso que es importante caracterizar al haz en el sistema a utilizar para tener por completo los parámetros necesarios para determinar las constantes no lineales de un material.

La difracción en el haz provoca un ensanchamiento de este a medida que se propaga. En una distancia de un rango de Rayleigh (ver ecuación (101)), la propagación del haz provoca un ensanchamiento ligero del haz, duplicando el área de la cintura del haz ($A = \pi w(z)^2$) como se muestra en la figura 24.

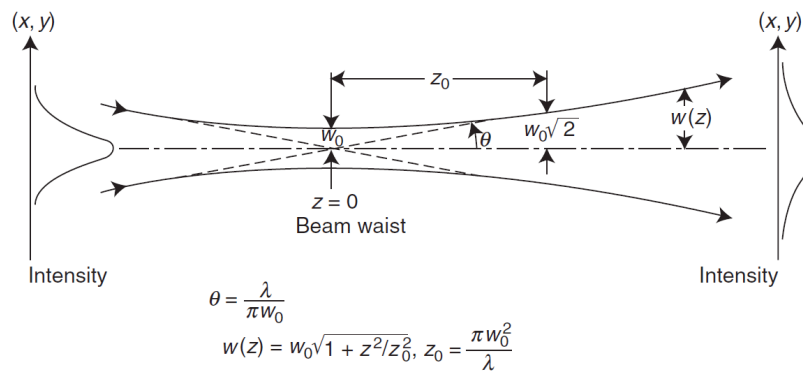


Figura 24: Variación del tamaño de haz en un haz gaussiano. Tomado de Milonni & Eberly (2010).

Una técnica para caracterizar a los haces gaussianos es la prueba de la navaja. En dicha técnica, un plano opaco obstruye un haz gaussiano transversalmente a la dirección de propagación del haz de manera progresiva hasta cubrir totalmente al haz. En el proceso, se registra la transmitancia con un detector sobre el que incide el haz. La forma de la curva registrada está relacionada con el tamaño de haz en el plano transversal donde se realiza la obstrucción (Díaz-Urbe et al. (1992); Siegman (1993)). Un esquema del arreglo empleado en la técnica se muestra en la figura 25. El perfil transversal de intensidad de un haz gaussiano está determinado por:

$$I(x, y) = I_0 e^{-2 \frac{(x^2 + y^2)}{w^2}}, \quad (123)$$

donde I_0 es la intensidad máxima al centro del haz, w es el tamaño de haz o cintura para algún plano z dado, y (x, y) son las coordenadas transversales a la propagación del haz en un plano transversal.

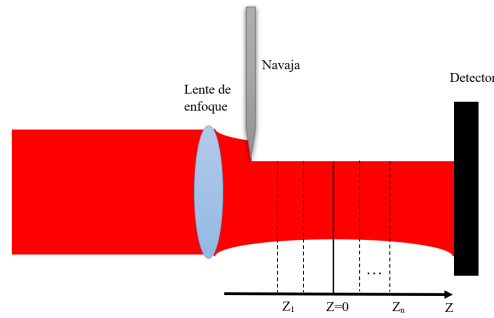


Figura 25: Variación del tamaño de haz en un haz gaussiano.

La obstrucción con un plano opaco afecta la transmitancia dependiente del desplazamiento del plano de la forma (Díaz-Urbe et al. (1992)):

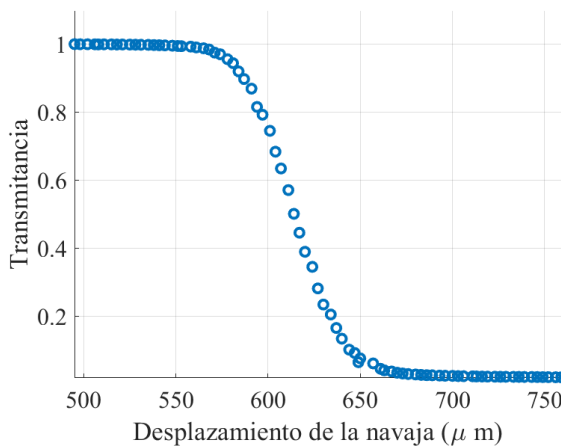
$$T(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\sqrt{2}x}{w}} e^{-u^2} du \right), \quad (124)$$

donde $T(x)$ es la transmitancia dependiente del desplazamiento de la obstrucción, x es la posición del borde del plano de la obstrucción y u es una variable de integración.

Es posible obtener con mayor facilidad el tamaño del haz no por medio de la curva de transmitancia sino a partir de la derivada de la ecuación (124), que es proporcional a la función gaussiana en el argumento de la integral:

$$\frac{dT(x)}{dx} \propto e^{-\frac{2x^2}{w^2}}. \quad (125)$$

(a)



(b)

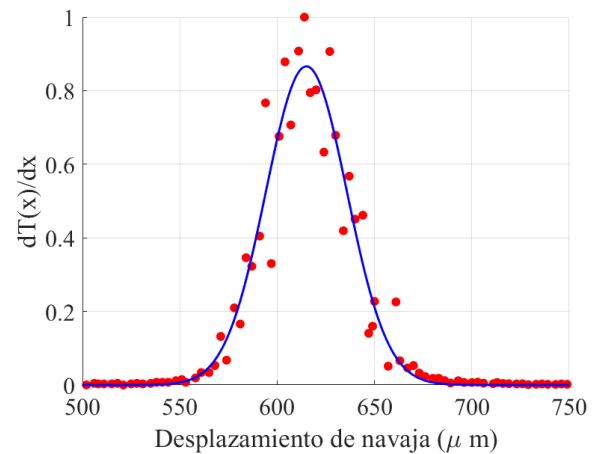


Figura 26: Resultados experimentales típicos para la prueba de la navaja. (a) Curva de transmitancia al desplazar la obstrucción plana, y (b) Derivada numérica de los datos de transmitancia y ajuste gaussiano para obtener el radio transversal del haz.

Repitiendo la prueba de la navaja en diferentes posiciones a lo largo del eje de propagación se obtienen datos sobre la divergencia espacial del haz, determinando mediante la ecuación (102) el radio mínimo w_0 del haz gaussiano. Para un haz gaussiano que no es perfecto, la divergencia será mayor a la del haz gaussiano, en mayor o menor grado dependiendo de cuán diferente es respecto al haz ideal. Esto se mide utilizando el factor M^2 de los haces gaussianos con el que la ecuación (102) se modifica a la forma (Siegman (1993)):

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(M^2 \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2}, \quad (126)$$

se considera un haz gaussiano a aquel para el cual se cumple que el factor de calidad está en el intervalo:

$$1 \leq M^2 \leq 2, \quad (127)$$

siendo $M^2 = 1$ el caso para el haz gaussiano perfecto.

Finalmente, se realizó la prueba de la navaja para el haz del láser que está enfocado por una lente de distancia focal de 20 cm. Se determinó el tamaño de haz a lo largo de diferentes posiciones z en un intervalo de 18 mm, los datos se muestran en la figura 27. Se realizó un ajuste de los datos a una curva que describe un haz gaussiano perfecto ajustando el valor de la cintura del haz w_0 . De la figura 27 se observa que el haz diverge más rápido que el haz gaussiano ideal ($M^2 = 1$). Debido a esto se ajustó otra curva ahora incluyendo un factor $M^2 \neq 1$, obteniéndose que la cintura del haz es de $39 \pm 1.00 \mu\text{m}$, que corresponde a una distancia de Rayleigh de 16.67 mm y se obtuvo un factor de calidad $M^2 = 1.13$, por lo que se considera que el haz es un haz gaussiano de buena calidad.

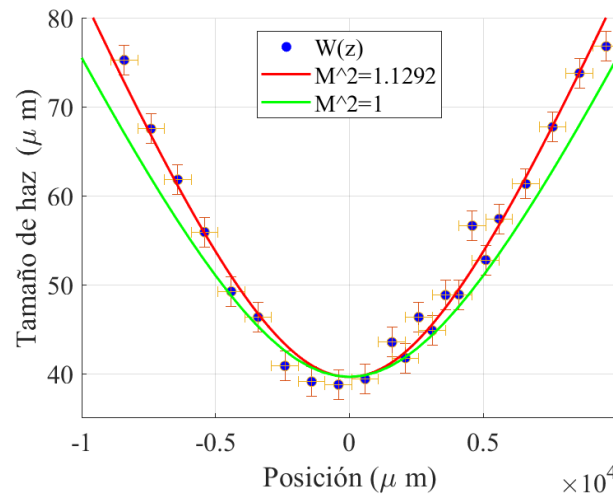


Figura 27: Datos experimentales del tamaño de haz al variar la posición en la dirección de propagación, curva de ajuste introduciendo el factor de calidad $M^2 \neq 1$, y curva de ajuste para $M^2 = 1$.

Capítulo 4. Resultados y discusión: Nanolaminados

En este capítulo presentamos los resultados experimentales del estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de nanolaminados dieléctricos compuestos de dos dieléctricos alternados. Adicionalmente, presentamos cálculos numéricos analizando la respuesta lineal y no lineal de los nanolaminados, proponiendo la fabricación de nuevas muestras con un mejor desempeño.

4.1. Nanolaminados dieléctricos

Los nanolaminados estudiados son cuatro muestras de Al_2O_3/Y_2O_3 depositadas sobre sustratos de dióxido de silicio (SiO_2) fabricadas por el método de deposición de capa atómica (ALD) por el grupo del Dr. Hugo Tiznado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM). En la figura 28 se muestra una micrografía del microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) del perfil transversal de las muestras estudiadas. Se especificó que cada muestra cuenta con diferentes espesores en las capas de itria, manteniendo constante el espesor de las capas de alúmina (Can-Uc et al. (2022)). Los espesores de las capas individuales para cada muestra se muestran en la tabla 3.

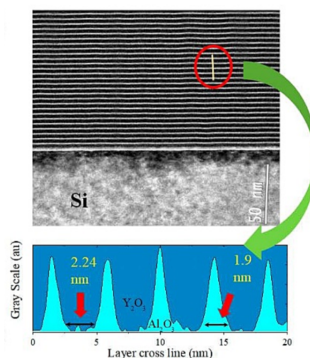


Figura 28: Micrografía TEM de nanolaminado Al_2O_3/Y_2O_3 y espesores obtenidos por procesamiento de imágenes. Can-Uc et al. (2022)

Tabla 3: Espesores de las capas componentes de los nanolaminados estudiados.

Muestras Al_2O_3/Y_2O_3	Espesor de la capa de Al_2O_3 (nm)	Espesor de la capa de Y_2O_3 (nm)
$M_{0.6}$	2	0.6
$M_{1.2}$	2	1.2
$M_{2.4}$	2	2.4
$M_{4.8}$	2	4.8

El ciclo de crecimiento consta de los siguientes pasos básicos (Oviroh et al. (2019)):

- 1 El flujo del compuesto precursor es adsorbido por la superficie del sustrato.
- 2 La cámara de depósito es purgada con gas inerte (N_2 o Ar).
- 3 Un agente oxidante es adsorbido en la superficie (2^o precursor).
- 4 La cámara es purgada nuevamente.

Se itera del paso 1 al 4 hasta lograr el espesor y las capas deseadas. El crecimiento de las películas delgadas por ALD es muy uniforme y comúnmente existe un control del espesor a escala atómica, típicamente 0.1 nm/ciclo. Un esquema simplificado del proceso se muestra en la figura 29.

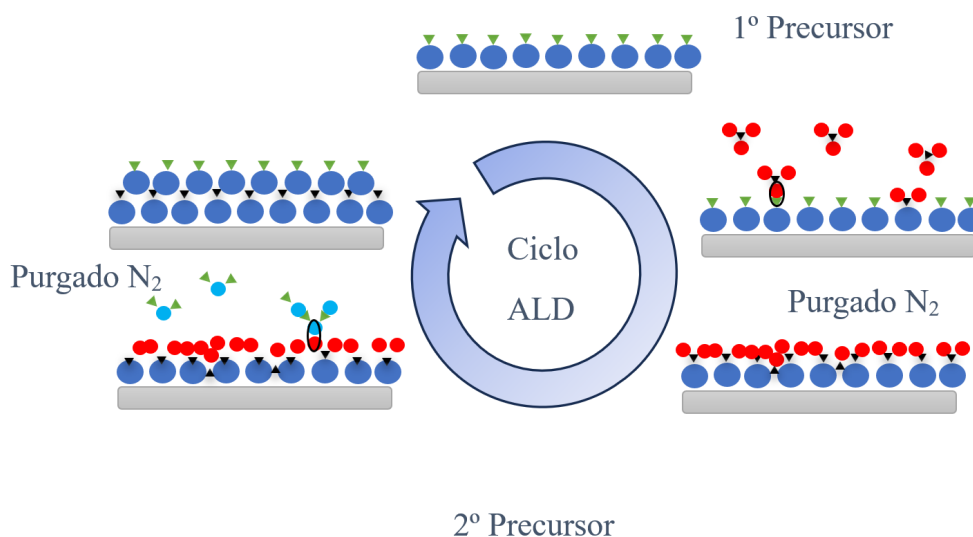


Figura 29: Procedimiento de depósito de películas delgadas por deposición de capa atómica o ALD.

4.2. Estudio de la respuesta óptica lineal de nanolaminados dieléctricos

En este capítulo, estudiamos las propiedades ópticas lineales de los nanolaminados de Al_2O_3/Y_2O_3 por medio de su espectro de transmitancia, así como por medio de la elipsometría espectral. El espectrofotómetro empleado fue el modelo Cary 60, fabricado por la compañía Agilent, con un rango de 190-1100 nm. Por otro lado, el elipsómetro utilizado fue el modelo M-2000, fabricado por J.A. Woollam, con un rango de medición de 192.1-1688.4 nm, a un ángulo de incidencia de 60° .

4.2.1. Espectro de absorción

Se estudió el espectro de absorción de los nanolaminados de Al_2O_3/Y_2O_3 en el rango de los 200-1000 nm, obteniendo las curvas de absorbancia mostradas en la figura 30.

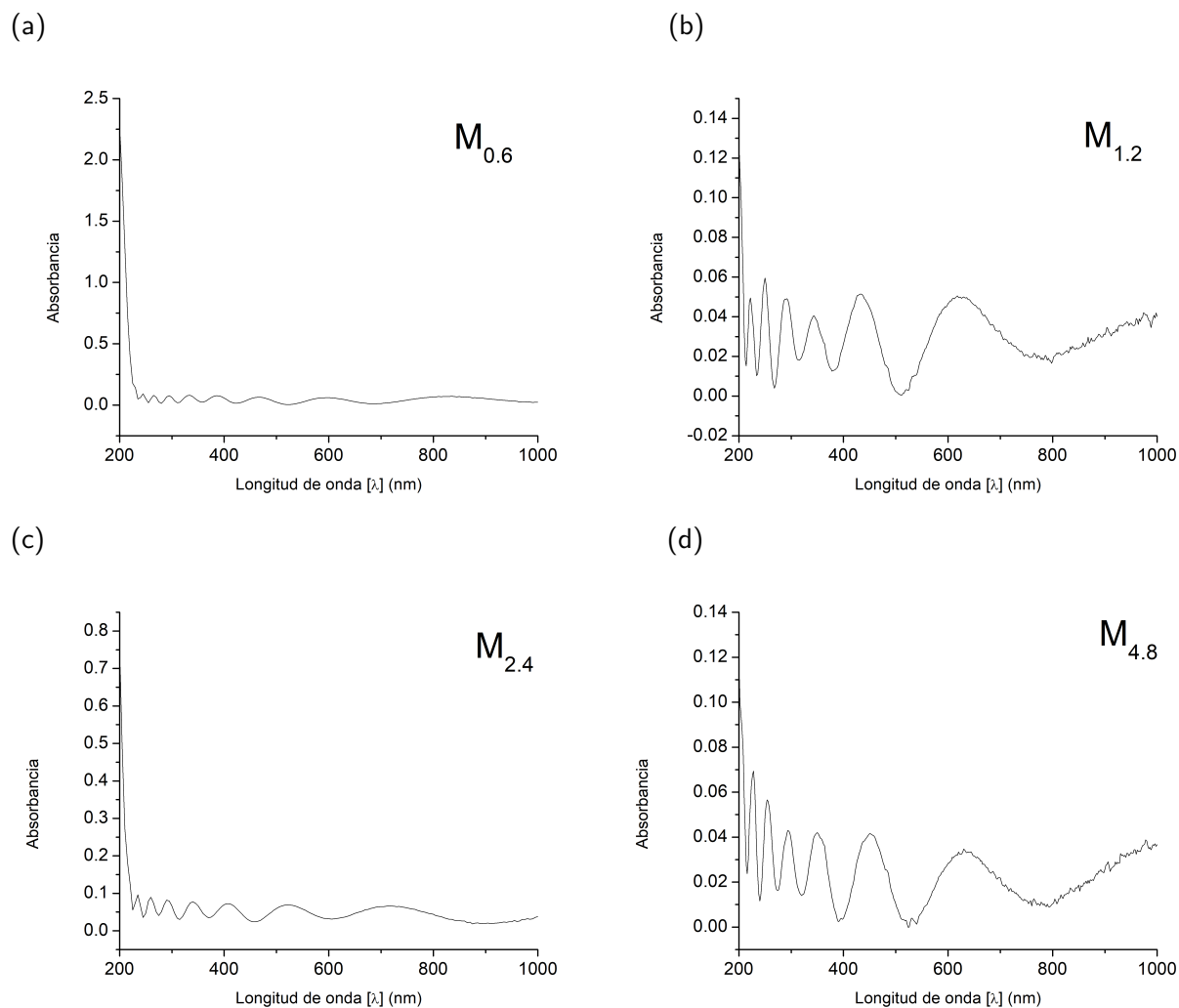


Figura 30: Espectros de absorbancia para las distintas muestras en el rango espectral 200-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$

De los espectros puede notarse que la absorción es prácticamente cero en todo el espectro visible, únicamente incrementándose hacia el UV, como se esperaría para un material dieléctrico. Además, se aprecian oscilaciones suaves en el espectro de absorbancia, debidas a los efectos de interferencia en las películas delgadas analizadas.

4.2.2. Estimación de las propiedades lineales por el método de Swanepoel

Estimamos el espesor total de los nanolaminados de Al_2O_3/Y_2O_3 mediante el método de Swanepoel (ver sección 3.2) obteniendo un espesor de aproximadamente media micra (500 nm) en todas las muestras. Obtuvimos el índice de refracción estimado para $\lambda = 800$ nm mediante el ajuste de una curva de dispersión tipo Cauchy a los valores obtenidos del índice de refracción por el método de Swanepoel como se muestra en el anexo. Los valores del espesor e índice de refracción estimados para cada muestra son mostrados en la tabla 4.

Tabla 4: Espesores e índices de refracción estimados para muestras nanolaminadas.

Muestras Al_2O_3/Y_2O_3	Espesor (nm)	Índice de refracción efectivo @ $\lambda = 800$ nm
$M_{0.6}$	558.08	1.86
$M_{1.2}$	502.36	1.74
$M_{2.4}$	504.53	1.76
$M_{4.8}$	451.95	1.74

4.2.3. Elipsometría espectral

Estudiamos las muestras nanolaminadas por medio de elipsometría espectral para determinar su índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor. Se analizaron y modelaron los datos adquiridos mediante el software Complete EASE 5.08 de la compañía J.A. Woollam Co. Inc(Woollam (2024)). En la figura 31 se muestran las curvas de los parámetros elipsométricos ψ y Δ registrados para la muestra $M_{2.4}$.

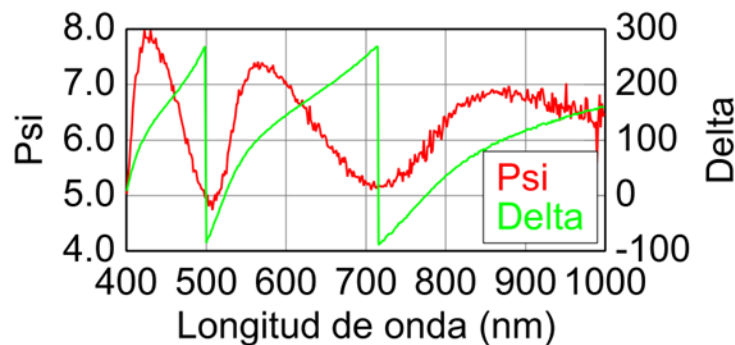


Figura 31: Parámetros elipsométricos ψ y Δ obtenidos para el rango espectral 400-1000 nm para las muestras nanolaminadas analizadas.

Se realizó un doble modelado elipsométrico de las muestras nanolaminadas. Para el primer modelado, las muestras de nanolaminados son consideradas como compuestas por capas bien definidas de los materiales componentes (Y_2O_3 y Al_2O_3) sobre un sustrato de dióxido de silicio (SiO_2), dejando como parámetros de ajuste el número de repeticiones de la bicapa, el espesor individual de las capas, y el ángulo offset del sistema (ángulo de desviación).

Los parámetros físicos aproximados para las muestras nanolaminadas, así como el parámetro de error cuadrático del modelo (MSE) que mide la calidad del ajuste, se muestran en la tabla 5. En este caso el error del modelo respecto a los datos experimentales es alto, ya que el valor del error cuadrático medio (MSE) es superior a 15 en todas las muestras. Lo anterior puede deberse a que el modelo de capas bien definidas de alúmina e itria no considera efectos como la rugosidad, los huecos al interior de las capas ni la interdifusión de los componentes en las mismas.

Tabla 5: Propiedades estructurales estimadas de los nanolaminados estudiados mediante el modelado elipsométrico multicapa.

Muestras Al_2O_3/Y_2O_3	Espesor de la capa de Al_2O_3 (nm)	Espesor de la capa de Y_2O_3 (nm)	Número de bicapas	MSE
$M_{0.6}$	2.15 ± 0.16	0.76 ± 0.09	208	51.8
$M_{1.2}$	2.1 ± 0.16	0.80 ± 0.13	149	15.2
$M_{2.4}$	2.08 ± 0.06	2.35 ± 0.05	112	20.49
$M_{4.8}$	2.02 ± 0.07	4.41 ± 0.06	64	22.16

Para el segundo modelado elipsométrico, cada muestra nanolaminada es considerada como un medio efectivo birrefringente, para el cual el índice de refracción ordinario y extraordinario siguen el modelo de Cauchy para el índice de refracción. Dada la geometría del sistema de un nanolaminado, la componente del campo eléctrico perpendicular a la normal a la superficie experimenta el índice de refracción ordinario, mientras que la polarización paralela a la normal de la superficie experimenta la birrefringencia del material efectivo. Adicionalmente, añadimos la rugosidad de la superficie de las muestras como parámetro de ajuste para acercar de mejor manera el modelo elipsométrico a los datos registrados. Las propiedades de las muestras de nanolaminados calculadas a partir de los parámetros elipsométricos ψ y Δ se muestran en la tabla 6.

De la tabla 6 podemos observar que el ajuste a los datos elipsométricos cuenta con un parámetro de error cuadrático medio (MSE) bajo para todas las muestras, por lo que las propiedades estimadas por el modelo representan de buena manera a los datos medidos de los nanolaminados. Las curvas para el índice de refracción ordinario y el coeficiente de extinción efectivos para las distintas muestras nanolaminadas

analizadas se muestran en la figura 32.

Tabla 6: Propiedades físicas calculadas tomando como medio efectivo a las muestras de nanolaminados.

Muestras Al_2O_3/Y_2O_3	Espesor total (nm)	Rugosidad (nm)	Índice de refracción (n_o) @ $\lambda = 800$ nm	Coefficiente de extinción @ $\lambda = 800$ nm	MSE
$M_{0.6}$	559.83 ± 1.28	12.97 ± 0.11	1.86	0	6.332
$M_{1.2}$	429.90 ± 4.24	2.10 ± 0.53	1.73	0	10.776
$M_{2.4}$	499.74 ± 1.6	5.70 ± 0.22	1.79	0	3.95
$M_{4.8}$	435.11 ± 4.59	6.0 ± 0.29	1.75	0	2.44

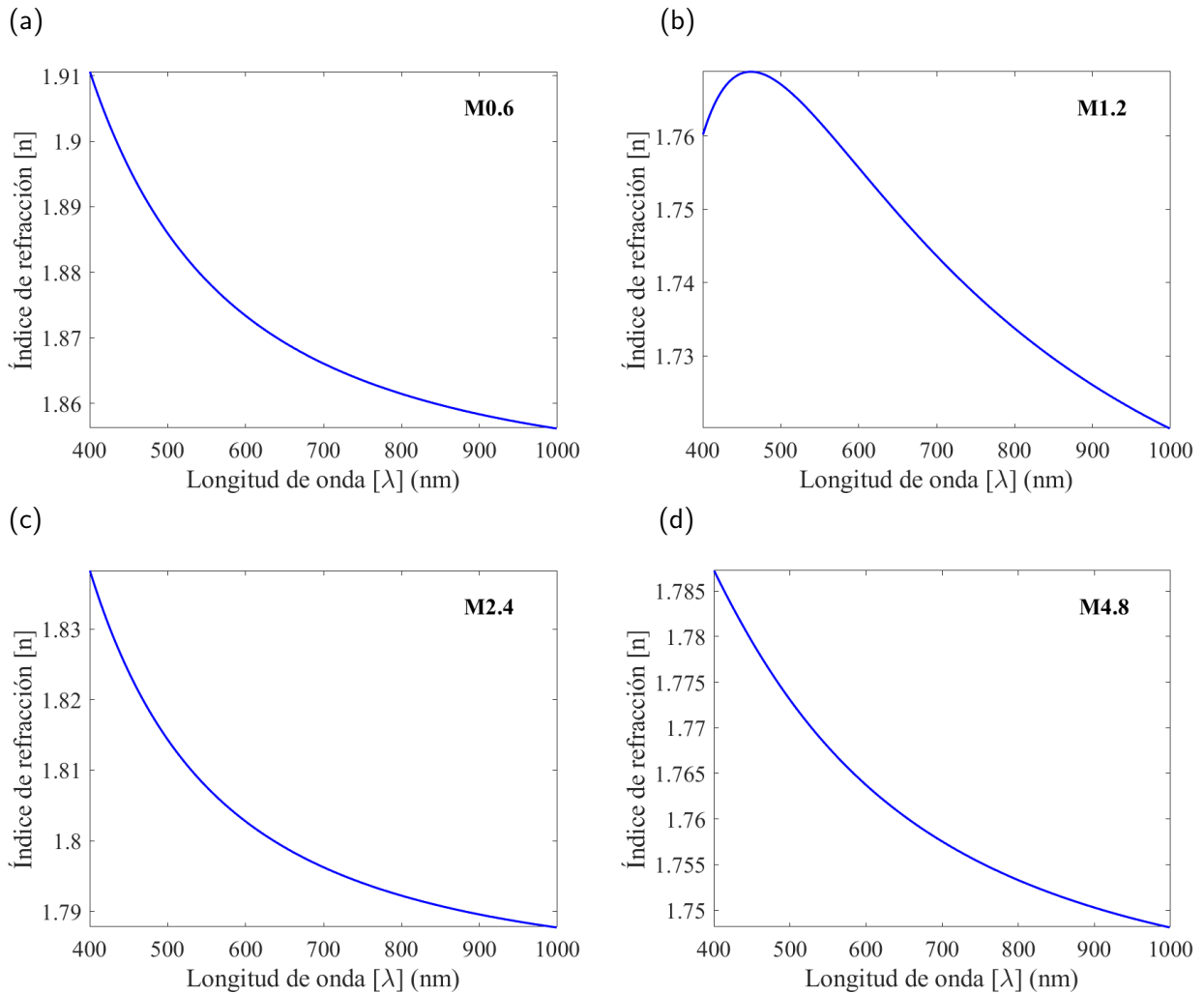


Figura 32: Índice de refracción como función de la longitud de onda calculado por medio de elipsometría espectral en el rango 400-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Además, comparando el grosor, junto con índice de refracción determinados por método de Swanepoel y los determinados mediante elipsometría espectral, podemos ver de las tablas 4 y 6 que los valores

de espesor difieren apenas en unos pocos nanómetros para cada una de las muestras, y que el índice de refracción solo difiere en la segunda cifra, lo que supone una buena concordancia entre ambos métodos. Con lo anterior, resaltamos que la técnica de Swanepoel es una técnica de análisis óptico para películas delgadas mucho más sencilla que la elipsometría espectral.

4.3. Estudio de la respuesta óptica no lineal de nanolaminados dieléctricos

Realizamos el estudio de la respuesta no lineal de los nanolaminados analizados empleando la técnica de barrido en z o z -scan, detallada en la sección 3.4. La fuente láser empleada genera pulsos láser de 79 fs de duración, a una tasa de repetición de 76 MHz, con una longitud de onda central $\lambda = 800$ nm como se caracterizó en la sección 3.5. Con la finalidad de asegurarnos de que el montaje del sistema empleado para la técnica de barrido en z se encontrase alineado correctamente, se registró la respuesta óptica no lineal del disulfuro de carbono (CS_2), un material utilizado como estándar para la medida de propiedades no lineales, por ser un líquido con una respuesta fácilmente medible (Sheik-Bahae et al. (1990), Ganeev et al. (2006)).

Dicho material presenta un índice de refracción no lineal negativo para altas tasas de repetición, mientras que tiene una baja absorción no lineal. El valor para el índice de refracción no lineal reportado en la literatura para el disulfuro de carbono en estas condiciones ($\lambda = 795$ nm, $t = 100$ fs, $\nu = 80$ MHz) es de $n_2 = -3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ (Ganeev et al. (2006)).

Se realizó el barrido en z cerrado empleando una muestra de disulfuro de carbono con una irradiancia pico de $0.13 \text{ GW}/\text{cm}^2$ obteniéndose la traza de transmitancia normalizada mostrada en la figura 33, donde además puede verse el ajuste a los datos experimentales. La traza del z -scan cerrado para el CS_2 en la figura 33 muestra un pico para posiciones pre focales ($z < 0$), seguido de un mínimo o valle para posiciones pos-focales ($z > 0$). Esta configuración pico-valle es indicativa de refracción no lineal negativa. El máximo cambio en la transmitancia o distancia pico a valle ΔT_{P-V} es de alrededor de 15 %, realizamos el ajuste a los datos por la ecuación (108) y usando la ecuación (110) obtuvimos un índice de refracción no lineal de $n_2 = -3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$, cercano al valor reportado en la literatura usando fuentes láser con altas tasas de repetición.

Además de la concordancia del valor determinado del índice de refracción no lineal con el reportado en la literatura, es notable que las posiciones del pico y valle en la figura 33 concuerdan de buena forma

entre los datos experimentales y la función de ajuste y que deben ser independientes de la irradiancia y magnitud de la no linealidad, recordando de la sección 3.4.2 que la distancia de Rayleigh está relacionada con la distancia entre el máximo y mínimo de transmitancia. Recordando que se estimó la cintura del haz como se describe en la sección 3.5.3, vemos que la distancia de Rayleigh medida de $z_0 = 16.7mm$, valor que es empleado en el ajuste (ver ecuación 108) a las trazas de z-scan, es un valor correcto.

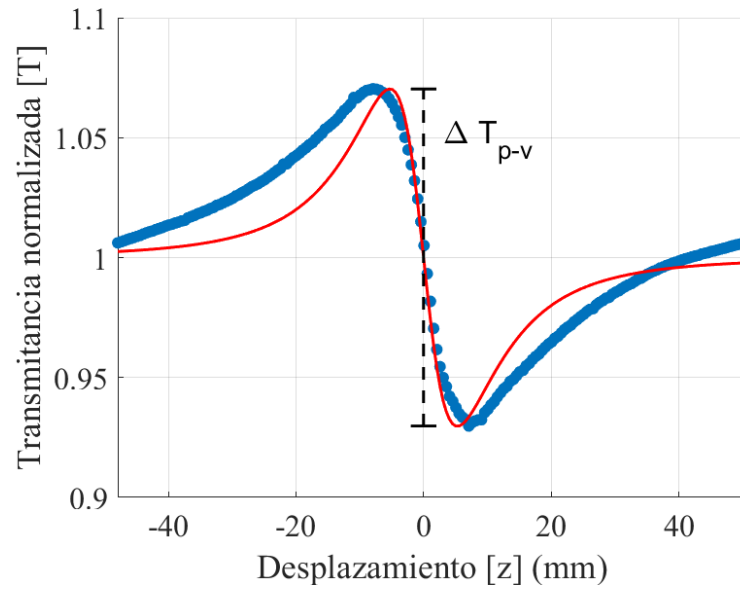


Figura 33: Transmitancia normalizada del barrido en z cerrado para el disulfuro de carbono (CS_2), analizado para la irradiancia pico de 0.13 GW/cm^2 . Los puntos azules corresponden a los datos experimentales y la curva de color rojo al ajuste a los datos.

4.3.1. Resultados del barrido en z abierto

Analizamos la absorción no lineal de las cuatro muestras nanolaminadas mediante la técnica de barrido en z. En la figura 34 se muestra la traza de transmitancia normalizada obtenida al estudiar las distintas muestras en configuración abierto, todas ellas obtenidas al examinar con una irradiancia pico de 0.34 GW/cm^2 .

De la figura 34 puede notarse que el cambio en la transmitancia normalizada es muy pequeño, del orden del 1% para todas las muestras analizadas y que la curva de transmitancia normalizada no se asemeja a lo esperado en una traza típica del barrido en z abierto (ver la sección 3.4.3) en ninguno de los casos. Para analizar la dependencia de la respuesta de absorción no lineal vemos el fenómeno en función de la irradiancia. Estudiamos la muestra $M_{1.2}$ con distintas irradiancias hasta una irradiancia máxima

de 1.1 GW/cm^2 .

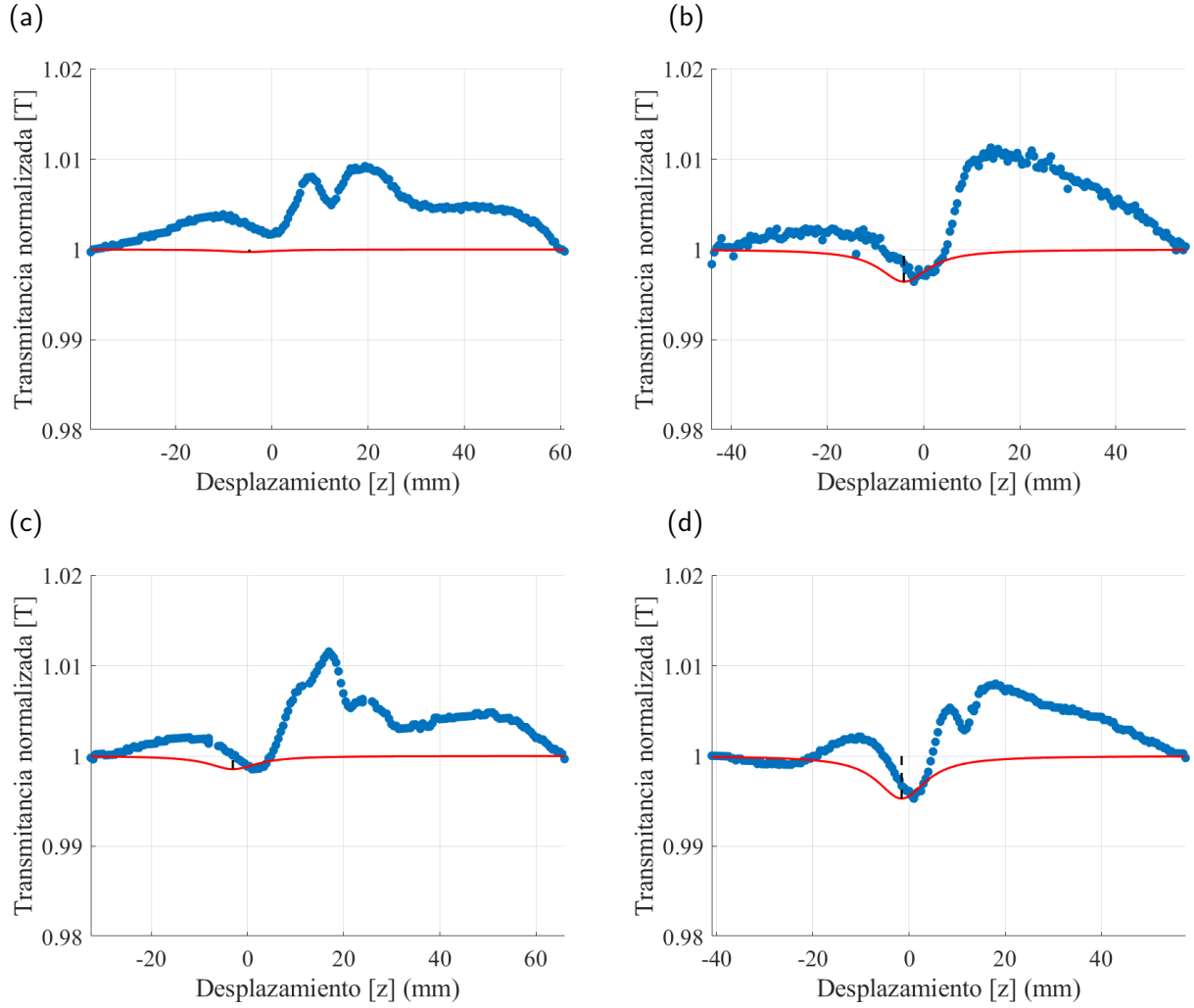


Figura 34: Datos experimentales de las trazas de transmitancia normalizada del barrido en z (puntos azules) en configuración abierto y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras nanolaminadas con una irradiancia de 0.34 GW/cm^2 ($\bar{P} = 100 \text{ mW}$). (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Dada la baja señal, no es conveniente obtener el coeficiente de absorción no lineal de un solo conjunto de datos. En lugar de esto, se realiza un ajuste lineal a la dependencia del valor del cambio máximo en transmitancia $T_p - 1$ con la irradiancia, donde T_p es la transmitancia para $z = 0$, la relación está dada por la expresión (35):

$$T_p - 1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta L_{\text{eff}} I_0.$$

En la figura 35 se muestra la gráfica de la distancia pico a uno registrada en los barridos en z abiertos para distintas irradiancias del nanolaminado $M_{1.2}$. En el gráfico además se muestra el ajuste lineal realizado a la dependencia del cambio en transmitancia con la irradiancia. En las muestras restantes

la señal es muy baja, por esta razón no se muestran.

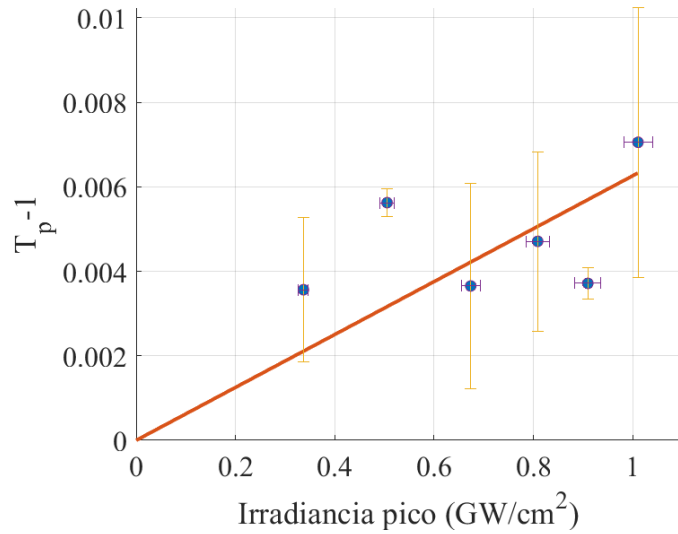


Figura 35: Variación de la distancia pico a 1 ($T_p - 1$) con la irradiancia pico para las muestras nanolaminadas. Muestra $M_{1,2}$.

De la pendiente del ajuste lineal realizado se determinó un coeficiente de absorción no lineal de $\beta = 4.2 \pm 3 \text{ cm/MW}$ empleando la ecuación (116).

4.3.2. Resultados del barrido en z cerrado

Adicionalmente se estudiaron las muestras nanolaminadas con la técnica de barrido en z en configuración cerrada para examinar la presencia de refracción no lineal. La figura 36 muestra las trazas de transmitancia normalizada obtenidas al estudiar las distintas muestras en configuración cerrado, todas ellas obtenidas con una irradiancia pico de 0.34 GW/cm^2 , además en cada caso se aplicó una función de ajuste a los datos experimentales al aplicar la ecuación (108).

De la figura 36 puede observarse que se tienen señales bien definidas. La posición de un valle antes de la zona focal ($z = 0$) seguida de un pico posterior a la zona focal sugiere que hay presencia de refracción no lineal positiva. Adicionalmente, el máximo cambio en transmitancia no rebasa el 5 % en todos los casos. La traza de transmitancia normalizada para el z-scan cerrado se registró empleando distintas irradiancias pico en el sistema para todas las muestras nanolaminadas, con una irradiancia máxima de análisis de 1.1 GW/cm^2 . Los datos se muestran en la figura 37.

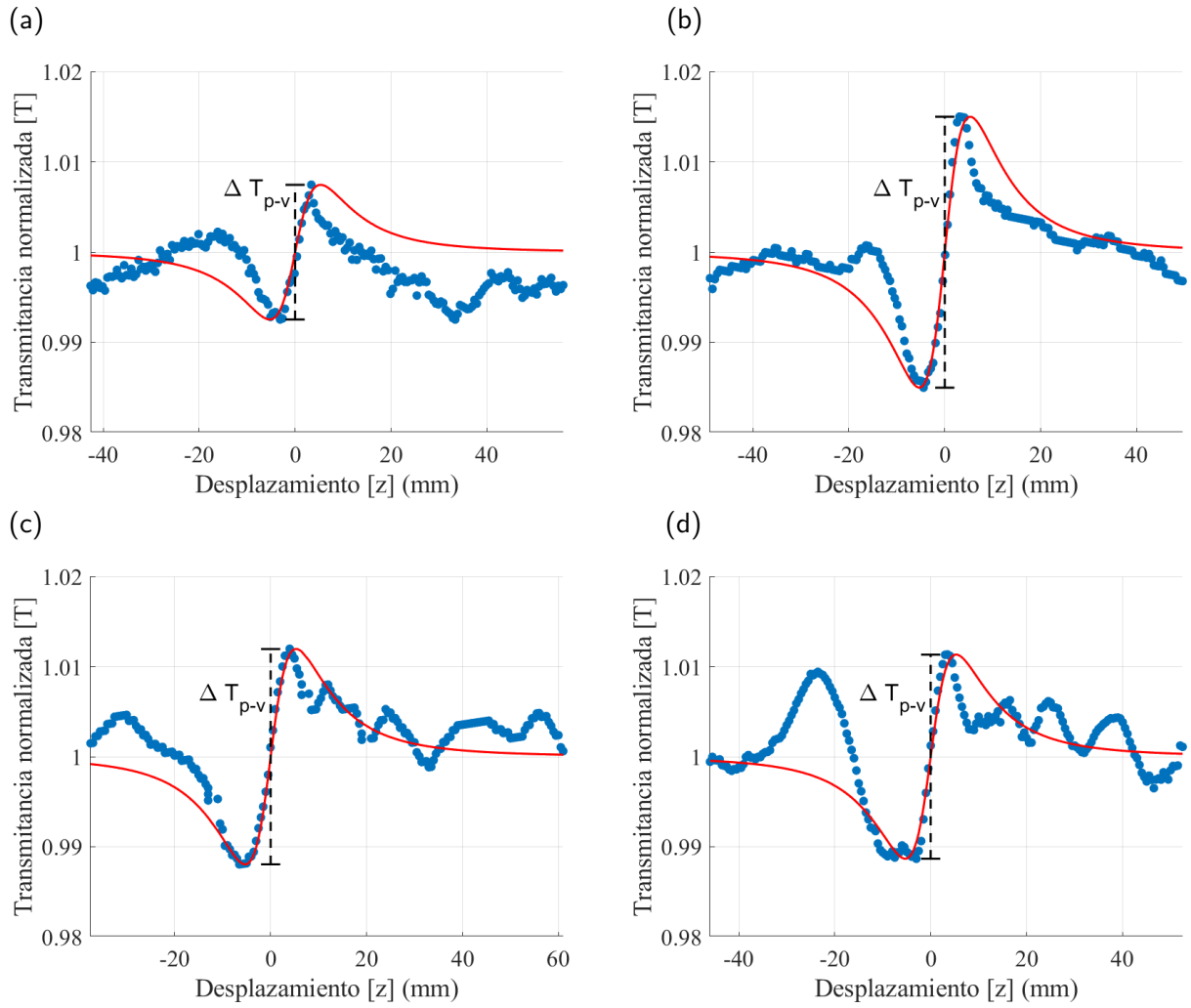


Figura 36: Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración cerrado (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras nanolaminadas analizadas con una irradiancia de 0.34 GW/cm^2 ($\bar{P} = 100 \text{ mW}$). (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Al graficar el cambio máximo en la transmitancia o distancia pico a valle (ΔT_{p-v}) del ajuste a la traza del z scan cerrado contra la irradiancia, empleamos la ecuación (110) para realizar un ajuste lineal:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 k n_2 L_{\text{eff}} I_0(t).$$

Se obtuvieron los gráficos mostrados en la figura 37. Se observa que el cambio en transmitancia es muy pequeño, del orden de apenas pocos puntos porcentuales, lo que sitúa las señales en el rango del nivel de ruido de detección ($\sim 1\%$). Se observa que para tres de las muestras estudiadas que el cambio en transmitancia ΔT_{p-v} observado parece ser constante con el incremento en la irradiancia, contrario a lo esperado para refracción no lineal, lo que indica que no hay una señal apreciable, por lo que no es posible dar un valor al índice de refracción no lineal a partir de los datos recabados.

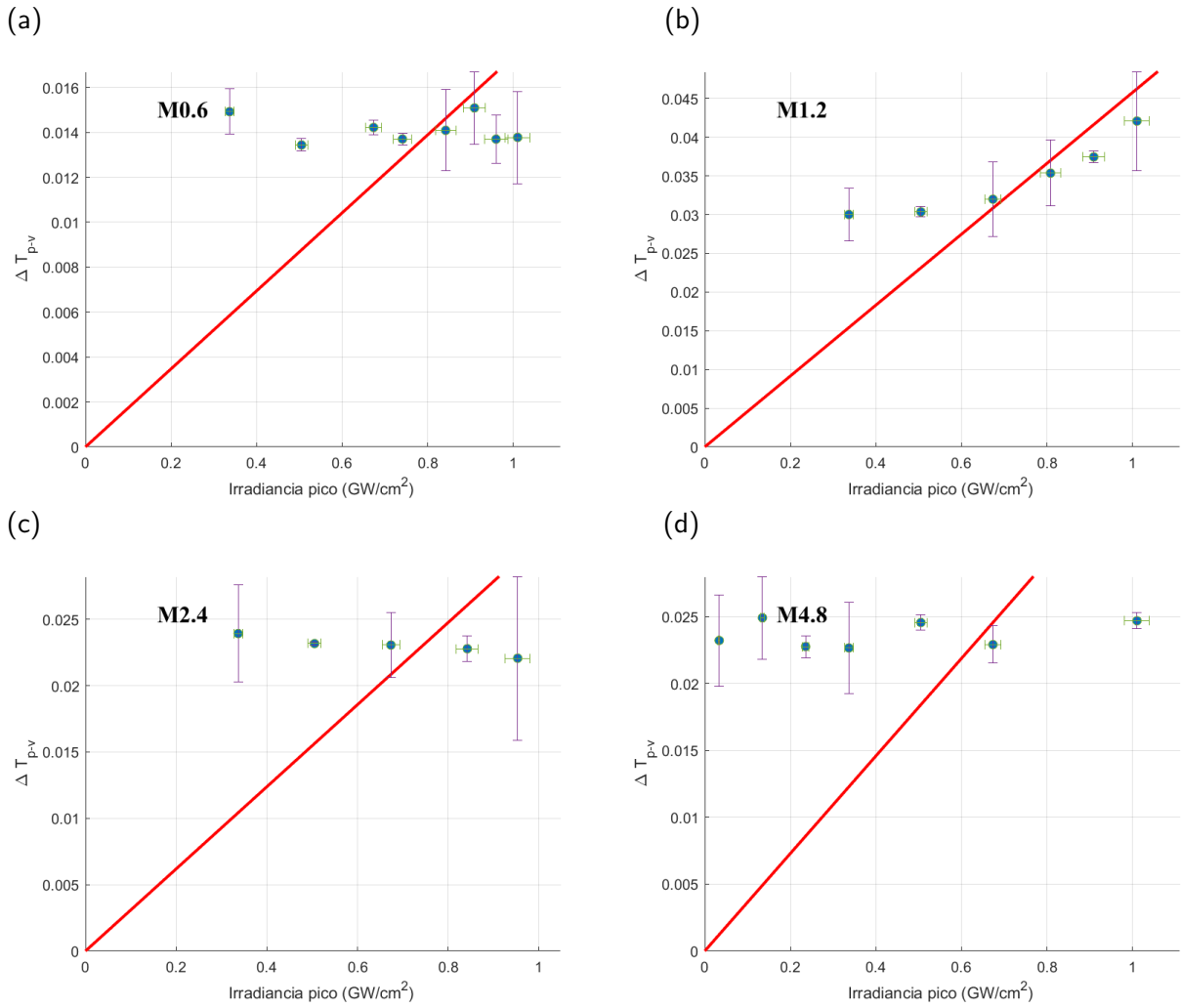


Figura 37: Distancia pico a valle (ΔT_{p-v}) contra la irradiancia pico, muestras nanolaminadas. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Sin embargo, para la muestra $M_{1.2}$ existe una dependencia lineal entre la distancia pico a valle con la irradiancia, por lo que empleando la ecuación (110) podemos calcular un índice de refracción no lineal para dicha muestra de $n_2 = 0.0337 \pm 0.0127 \text{ cm}^2/\text{GW}$. Para esta muestra el comportamiento lineal de la distancia pico a valle parece superar el nivel de ruido de la medición a partir de los $0.6 \text{ GW}/\text{cm}^2$, comportándose linealmente hasta la irradiancia máxima de análisis en nuestro sistema ($1.1 \text{ GW}/\text{cm}^2$).

4.4. Propiedades lineales y no lineales

A partir de los datos colectados, las propiedades ópticas determinadas de las muestras se muestran en la tabla 7. Aunque las señales son bajas, las propiedades no lineales no son necesariamente malas

ya que el espesor de las muestras es pequeño, de alrededor de media micra, en cualquier caso. Una alternativa para ampliar el análisis de las muestras es lograr una mayor irradiancia de análisis ya que nos encontramos limitados por la máxima irradiancia de emisión del oscilador titanio: zafiro empleado, para explotar un índice de refracción no lineal bajo como puede verse que sucedería en la ecuación (110). Es posible determinar cotas estimadas para los valores de índice de refracción y coeficiente de absorción no lineales si analizamos el máximo cambio de transmitancia medido en las configuraciones del barrido en z cerrado y abierto y a partir de las ecuaciones (110) y (116).

Tabla 7: Propiedades ópticas lineales y no lineales de las muestras nanolaminadas de Al_2O_3/Y_2O_3 .

Muestras	Espesor total (nm)	Índice de refracción $[n]$ @800 nm	Coeficiente de extinción $[\kappa]$ @ 800 nm	Índice de refracción no lineal $[n_2]$ (cm^2/GW)	Coeficiente de absorción no lineal $[\beta]$ (cm/MW)
$M_{0.6}$	559.83 ± 1.28	1.86	0	—	—
$M_{1.2}$	429.90 ± 4.24	1.73	0	0.034 ± 0.013	4.2 ± 3
$M_{2.4}$	499.74 ± 1.6	1.79	0	—	—
$M_{4.8}$	435.11 ± 4.59	1.75	0	—	—

Para evaluar qué tan útiles pueden resultar los materiales en aplicaciones en la fotónica se propusieron los parámetros de desempeño. Son parámetros útiles para evaluar y contrastar el desempeño de materiales utilizados en dispositivos fotónicos. En particular, para dispositivos fotónicos que operen con base en la conmutación óptica de señales. Los parámetros de desempeño comúnmente empleados para evaluar el potencial de los materiales no lineales buscados están dadas por las relaciones (Smith (1993)):

$$W = \frac{\Delta n_{max}}{\lambda \alpha_0}, \quad (128)$$

$$T^{-1} = \frac{n_2}{\beta \lambda}, \quad (129)$$

donde Δn_{max} es el máximo cambio de índice de refracción posible sin la saturación de la no linealidad, α_0 es el coeficiente de absorción lineal, λ es la longitud de onda de operación, n_2 es el índice de refracción no lineal y β es el coeficiente de absorción no lineal.

El parámetro W mide la limitación por absorción lineal de la refracción no lineal posible en el dispositivo, en tanto que el parámetro T^{-1} mide si la operación del dispositivo se encuentra limitada por absorción de dos fotones. Para una operación confiable es requerido que ambos parámetros cumplan $W, T^{-1} \gg 1$.

Los valores calculados para las cotas de índice de refracción no lineal, el coeficiente de absorción no lineal, así como los parámetros de desempeño asociados a cada muestra son mostrados en la tabla 8. En la tabla 8 podemos ver que el parámetro W rebasa la unidad para algunas muestras como sería idóneo, mientras que el parámetro T^{-1} queda muy por debajo de la unidad. Por lo anterior los nanolaminados estudiados son materiales útiles para aplicaciones donde se busca minimizar la absorción lineal mientras que no podemos afirmar que la operación de un dispositivo fotónico estaría limitado por absorción no lineal.

Tabla 8: Propiedades no lineales de las muestras nanolaminadas de Al_2O_3/Y_2O_3 .

Muestras Al_2O_3/Y_2O_3	Índice de refracción no lineal [n_2] (cm^2/GW)	Coefficiente de absorción no lineal [β] (cm/MW)	W	T^{-1}
$M_{0.6}$	<0.008	<4.59	>2.7832	>0.0208
$M_{1.2}$	0.034 ± 0.013	4.2 ± 3	0.0878	0.1129
$M_{2.4}$	<0.013	<0.77	>4.7812	>0.2125
$M_{4.8}$	<0.015	<3.15	>0.0379	>0.0578

4.5. Modelado de las propiedades de los nanolaminados

Para tratar de comprender las propiedades ópticas lineales y no lineales observadas, y permitir el diseño de nuevas muestras nanolaminadas con respuestas no lineales altas, se realizó un estudio numérico de las propiedades lineales y no lineales de sistemas nanolaminados compuestos de Al_2O_3/Y_2O_3 y de materiales dieléctricos arbitrarios empleando como base la descripción teórica desarrollada en la sección 2.4.

4.5.1. Propiedades lineales

Para analizar la respuesta óptica de los nanolaminados de manera numérica, se estudiaron las propiedades ópticas de los nanolaminados compuestos de Al_2O_3/Y_2O_3 al variar el factor de llenado de las capas de itria y alúmina, respectivamente. Calculamos la permitividad eléctrica efectiva a partir de las ecuaciones (47) y (64) de un nanolaminado compuesto de Al_2O_3/Y_2O_3 , empleando los datos existentes en la literatura (Nigara (1968) y Dodge (1986)) para el índice de refracción y coeficiente de extinción de los materiales componentes para calcular la permitividad eléctrica relativa de los materiales mediante

las ecuaciones (19)-(22).

Se calculó la permitividad eléctrica efectiva para las componentes etiquetadas como paralela y perpendicular, en alusión a las propiedades de los nanolaminados que experimenta el campo eléctrico con polarizaciones paralela y perpendicular a la normal de la superficie respectivamente. En la figura 38 se muestra la curva del módulo de la permitividad eléctrica relativa efectiva de un nanolaminado de Al_2O_3/Y_2O_3 al variar el factor de llenado de los materiales componentes, para las componentes paralela y perpendicular respectivamente, normalizadas por el módulo de la permitividad eléctrica de la itria a la longitud de onda de $\lambda = 800$ nm. Para ambas polarizaciones, la permitividad eléctrica de los nanolaminados siempre se encuentra acotada entre los valores de los materiales componentes para cualquier configuración.

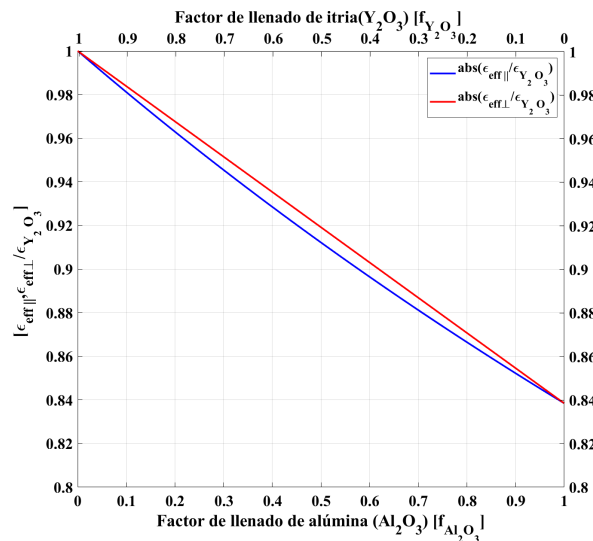


Figura 38: Permitividad eléctrica efectiva del nanolaminado al variar el factor de llenado de los materiales componentes para las componentes paralela y perpendicular.

Se calculó la permitividad eléctrica efectiva para las componentes paralela y perpendicular y ésta se normalizó por la permitividad de la itria al variar la longitud de onda para la cual se calculaba, obteniendo el mapeo de las propiedades del sistema nanolaminado al variar tanto el factor de llenado de sus materiales componentes como la longitud de onda de operación. El mapa de permitividad eléctrica efectiva normalizada al variar la longitud de onda y el factor de llenado de los componentes para las componentes paralela y perpendicular se muestra en la figura 39.

Adicionalmente, nos interesamos en estudiar numéricamente el comportamiento de las propiedades ópticas lineales de los nanolaminados arbitrarios al variar el factor de llenado de los materiales compo-

mentes (materiales a y b) y su contraste dieléctrico (ϵ_a/ϵ_b).

En la figura 40 se muestran las curvas para la permitividad eléctrica relativa efectiva para un sistema nanolaminado considerando la variación del contraste dieléctrico entre los materiales para ambas polarizaciones del campo eléctrico. En ambos casos mostrados, la permitividad eléctrica relativa efectiva no supera a la de los materiales componentes, y llega como máximo al mayor valor de contraste cuando se incrementa el contenido volumétrico del material con mayor permitividad eléctrica.

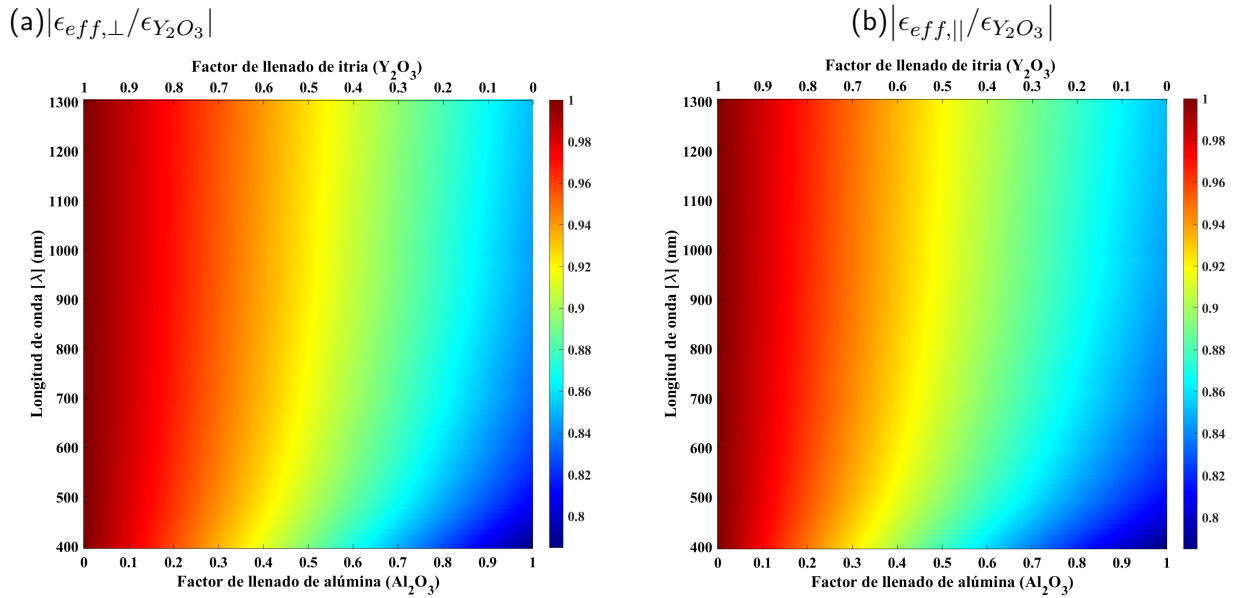


Figura 39: Permitividad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales y la longitud de onda. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.

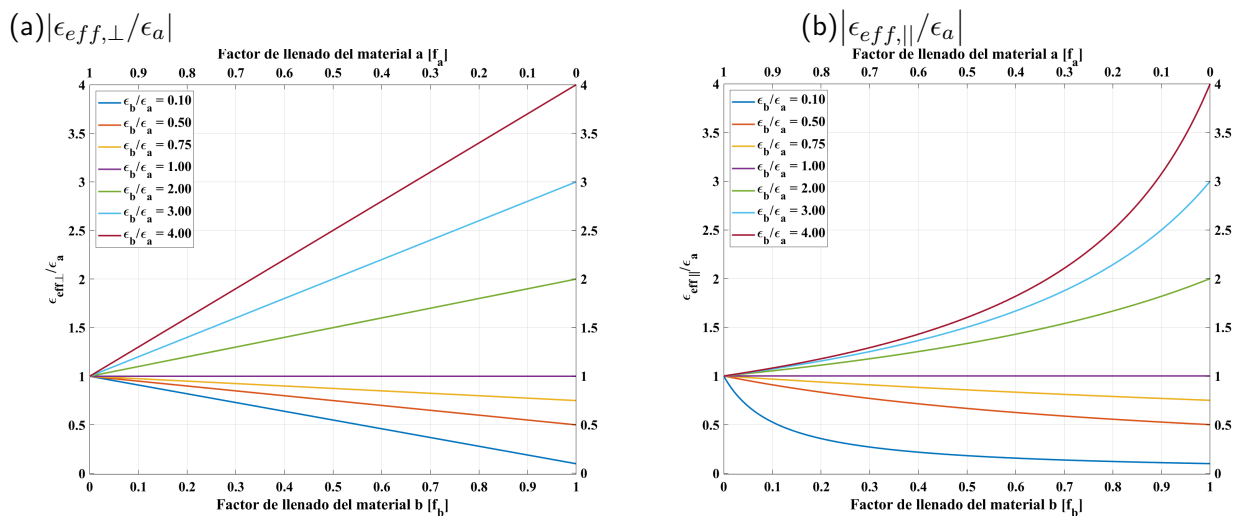


Figura 40: Permitividad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales y su contraste dieléctrico. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.

4.5.2. Propiedades no lineales

Es posible estudiar cómo cambiaría la respuesta no lineal de los nanolaminados estudiados respecto a los materiales componentes en bulto. Los valores del índice de refracción no lineal de la alúmina y de la itria, así como la susceptibilidad eléctrica de tercer orden de estos materiales a la longitud de onda de $\lambda = 1064nm$ se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Índice de refracción no lineal y susceptibilidad eléctrica de tercer orden de la itria (Y_2O_3) y alúmina (Al_2O_3), $\lambda = 1064nm$ (Adair et al. (1989)).

Material	Índice de refracción no lineal $[n_2] \left(\frac{m^2}{W}\right)$	Susceptibilidad eléctrica de tercer orden $[\chi^{(3)}] \left(\frac{m^2}{W}\right)$
Al_2O_3	3.11×10^{-20}	3.37×10^{-22}
Y_2O_3	1.16×10^{-19}	1.5×10^{-21}

Para ello, haciendo uso de las ecuaciones (48) y (71) es posible calcular la susceptibilidad eléctrica de tercer orden efectiva de los nanolaminados en función del factor de llenado de los materiales componentes. Se obtuvieron las curvas mostradas en la figura 41 al emplear las ecuaciones (48) y (71) computando la susceptibilidad de tercer orden de la alúmina y de la itria considerando la susceptibilidad de los materiales componentes como los valores reportados para $\lambda = 1064$ nm disponibles en la literatura (Adair et al. (1989)). Asumimos la susceptibilidad de tercer orden como constante a frecuencias ópticas bajas por encontrarnos lejos de resonancias materiales.

En los cálculos, nuevamente se emplearon los datos disponibles en la literatura (Nigara (1968); Dodge (1986)) para determinar las permitividades eléctricas de los materiales componentes. Adicionalmente, en la figura 41 se resaltan puntos en las curvas cuyos factores de llenado específicos coinciden con los especificados en la arquitectura de cada una de las muestras nanolaminadas analizadas. En el gráfico anterior (figura 41), la susceptibilidad eléctrica de tercer orden nunca es nula, pero la susceptibilidad eléctrica de la itria es un orden de magnitud mayor respecto a la de la alúmina.

Por otro lado, es posible estudiar numéricamente cómo sería la susceptibilidad eléctrica de tercer orden de un nanolaminado arbitrario como función del factor de llenado de los materiales componentes (materiales a y b) y su contraste dieléctrico (ϵ_a/ϵ_b), considerando que únicamente el material *a* tiene una respuesta no lineal de tercer orden (equivalente a despreciar la susceptibilidad del material con menor respuesta no lineal).

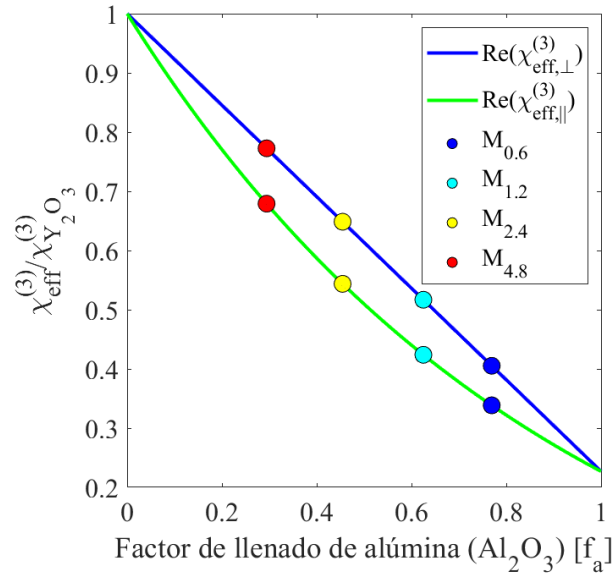


Figura 41: Susceptibilidad no lineal efectiva ($\chi_{eff}^{(3)}$), valores respecto a la susceptibilidad eléctrica de la alúmina.

En la figura 42 se muestran las curvas para la susceptibilidad eléctrica efectiva para un sistema nanolaminado considerando la variación del contraste dieléctrico entre los materiales para ambas polarizaciones del campo eléctrico.

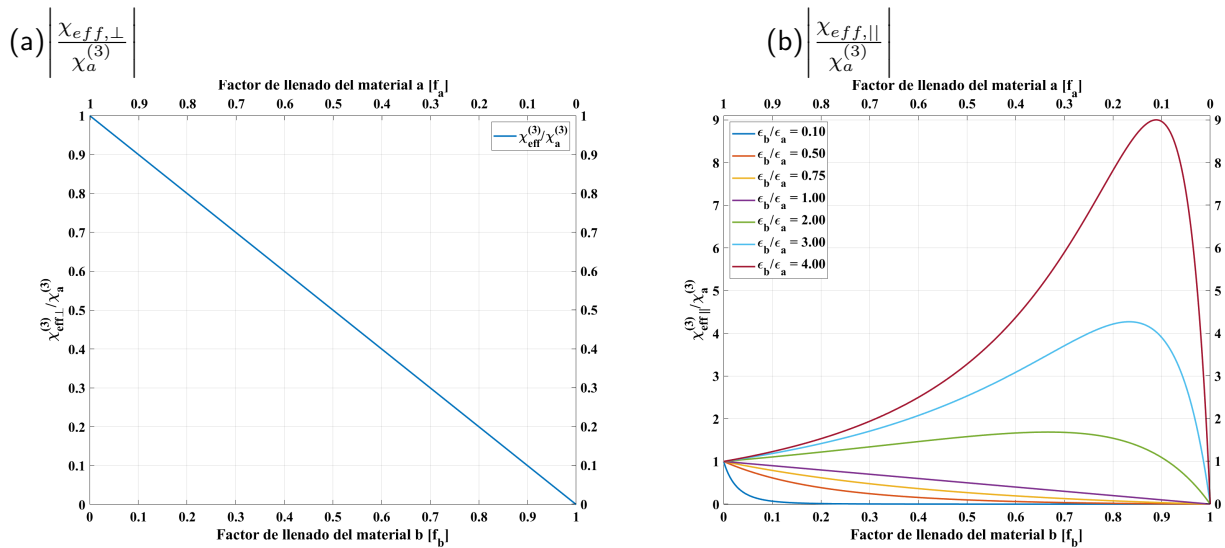


Figura 42: Susceptibilidad eléctrica efectiva normalizada como función del factor de llenado de los materiales. (a) Componente perpendicular (b) Componente paralela.

Para la componente perpendicular a la normal a la superficie, la respuesta no lineal de tercer orden está limitada a las propiedades de los materiales componentes y se comporta linealmente con el factor

de llenado del material que se supone presenta susceptibilidad eléctrica de tercer orden significativa y no depende del factor de contraste dieléctrico.

En el caso de la polarización paralela a la normal de la superficie, para generar un incremento en la susceptibilidad eléctrica efectiva de tercer orden se requiere de un contraste dieléctrico mayor a la unidad ($\epsilon_b > \epsilon_a$) y depende tanto del factor de llenado como del contraste dieléctrico.

4.5.3. Propuesta de diseño de nanolaminados dieléctricos

Con el análisis numérico previo, es posible proponer el diseño y fabricación de nanolaminados que presenten una mejora de las propiedades ópticas no lineales respecto a la de sus materiales componentes. Si se aprovecha la componente paralela de la susceptibilidad eléctrica de los nanolaminados, de acuerdo a la figura 42, al tener un alto contraste dieléctrico pueden alcanzarse susceptibilidades eléctricas mayores para el material compuesto si existe un alto contraste dieléctrico entre los materiales componentes y donde al menos se busque mejorar la susceptibilidad eléctrica de tercer orden para el material de menor índice de refracción.

Los nanolaminados con mejores características potenciales que los materiales en bulto deben cumplir:

- Materiales componentes con un alto contraste dieléctrico: $\frac{\epsilon_a}{\epsilon_b} < 1$
- Al menos un material componente con índice de refracción no lineal grande (especialmente el material de menor índice de refracción)
- Fabricación por depósito por capa atómica (ALD)

Capítulo 5. Resultados y discusión: Películas delgadas de dióxido de titanio

5.1. Películas delgadas de dióxido de titanio

Se estudiaron películas delgadas de dióxido de titanio. Las muestras estudiadas son cuatro películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) con diferentes espesores depositadas sobre sílice (SiO_2), fabricadas por el método de depósito por capa atómica (ALD por sus siglas en inglés) por el grupo del Dr. Hugo Tiznado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNYN-UNAM). Los espesores de fabricación indicados son mostrados en la tabla 10. Previamente se habían observado diferentes características para películas de diferente espesor (Möls et al. (2019)), por lo que se procedió a analizar la dependencia de las propiedades ópticas con la variación del espesor de la película.

Tabla 10: Películas delgadas de dióxido de titanio y sus espesores especificados.

Muestras TiO_2	Espesor (nm)
TiO2-1	250
TiO2-2	500
TiO2-3	750
TiO2-4	1000

5.2. Respuesta óptica lineal

5.2.1. Espectrofotometría

El espectrofotómetro empleado fue el modelo Cary 60, fabricado por la compañía Agilent, con un rango de 190-1100 nm. Se estudió el espectro de absorción de las diferentes muestras de TiO_2 en el rango de los 200-1000 nm. La figura 43 muestra los espectros de absorción obtenidos al analizar las muestras.

En la figura 43 puede apreciarse que las muestras $TiO_2 - 3$ y $TiO_2 - 4$ presentan una absorción óptica extremadamente alta en todo el espectro visible. Por esta razón se descartaron las muestras $TiO_2 - 3$ y $TiO_2 - 4$.

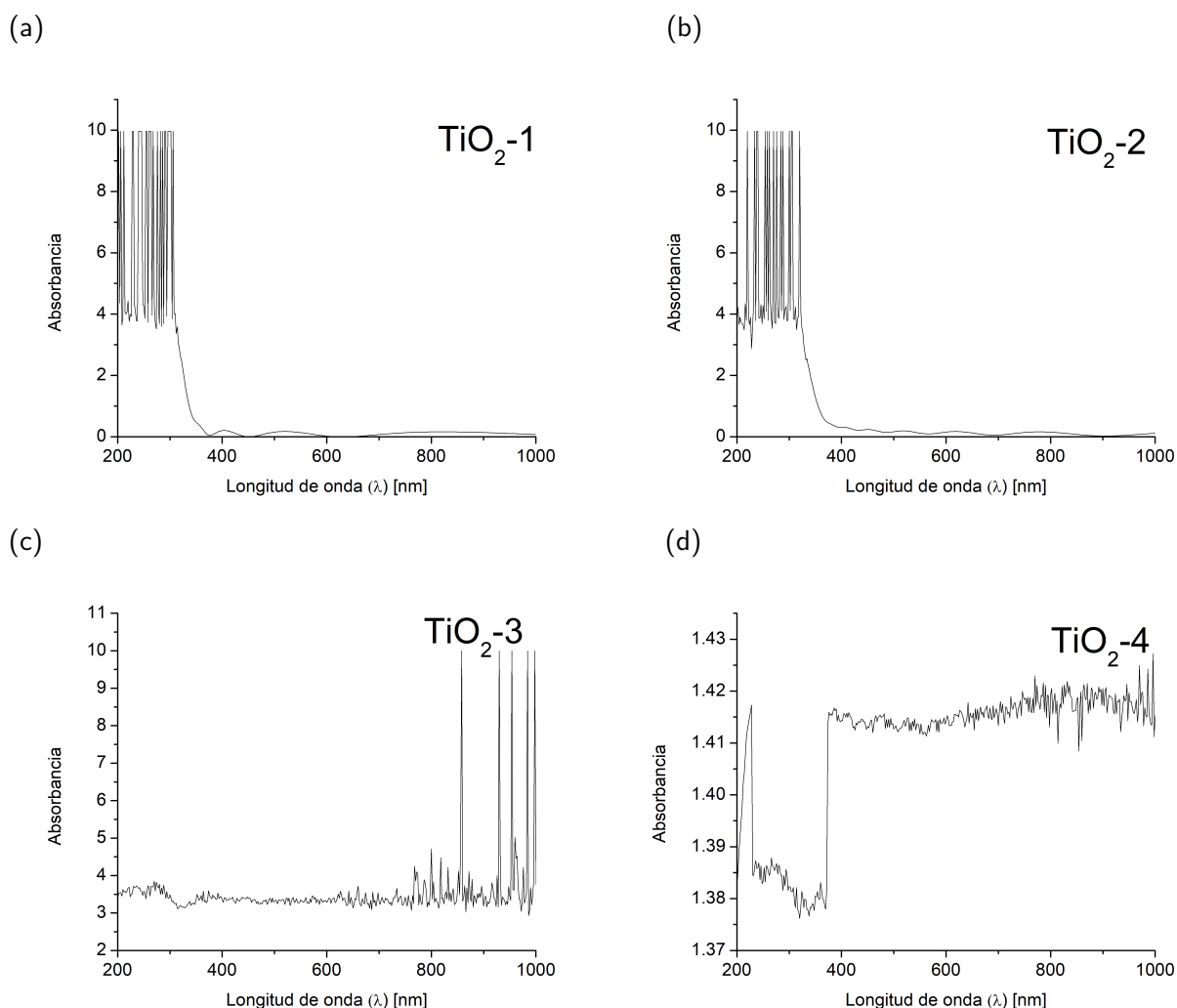


Figura 43: Espectros de absorbancia para las distintas muestras en el rango espectral 200-1000 nm. (a) TiO_2 - 1, (b) TiO_2 - 2, (c) TiO_2 - 3, (d) TiO_2 - 4.

Las muestras TiO_2 - 1 y TiO_2 - 2 presentan baja absorción en el espectro visible y una elevada absorción en la región del UV cercano. Estas muestras también exhiben oscilaciones en el espectro de absorbancia, las cuales son debido a efectos de interferencia por reflexiones múltiples y que pueden ser utilizadas para estimar las propiedades ópticas lineales empleando el método de Swanepoel.

5.2.2. Estimación de las propiedades lineales por el método de Swanepoel

Aplicamos el método de Swanepoel a las muestras para obtener su índice de refracción y espesor. Las curvas de transmitancia y la aplicación del método de Swanepoel para determinar las propiedades

lineales de las películas delgadas son mostradas en el anexo. En la tabla 11 se muestra el espesor total estimado para ambas películas delgadas analizadas, así como el valor del índice de refracción de la curva tipo Cauchy ajustada a los valores calculados con el método de Swanepoel para la longitud de onda $\lambda = 800$ nm. Los índices de refracción estimados son cercanos a los valores reportados para el dióxido de titanio en su fase anatasa. El índice de refracción de la anatasa cae en el rango 2.4-2.5 (Möls et al. (2019)).

Tabla 11: Propiedades estimadas de películas delgadas estudiadas mediante el método de Swanepoel.

Muestras TiO_2	Espesor (nm)	Índice de refracción @ $\lambda = 800$ nm
TiO_2 -1	270.22	2.35
TiO_2 -2	693.99	2.25

En este caso, el espesor estimado para las películas delgadas es similar al de los nanolaminados dieléctricos estudiados previamente. Además, el espesor estimado es similar al espesor nominal que se indicó para estas muestras de dióxido de titanio.

5.2.3. Elipsometría espectral

Se analizaron las muestras $\text{TiO}_2 - 1$ y $\text{TiO}_2 - 2$ mediante la técnica de elipsometría espectral, midiendo los parámetros ψ y Δ para cada muestra, mostrados en la figura 44. El elipsómetro utilizado fue el modelo M-2000, fabricado por J.A. Woollam, con un rango de medición de 192.1-1688.4 nm a un ángulo de incidencia de 60° .

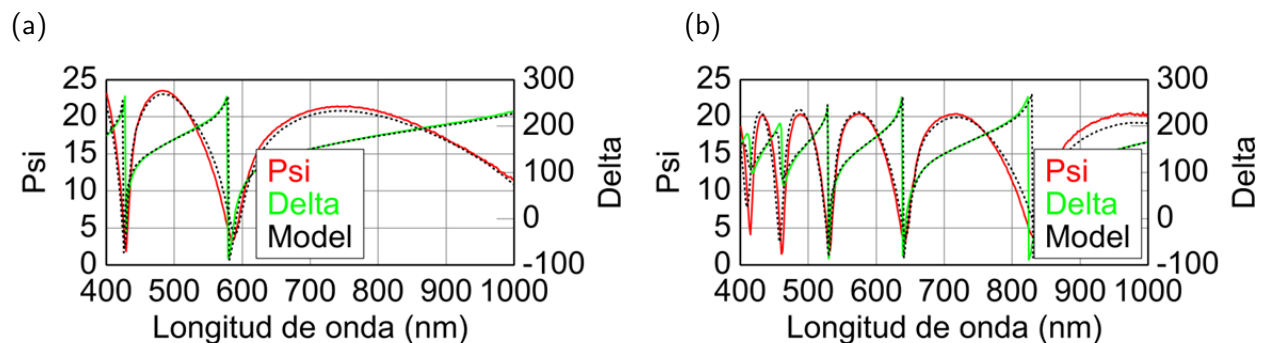


Figura 44: Parámetros elipsométricos ψ y Δ obtenidos para el rango espectral 400-1000 nm para las muestras de dióxido de titanio analizadas. (a) $\text{TiO}_2 - 1$ y (b) $\text{TiO}_2 - 2$

Una vez colectados los datos elipsométricos, se procedió al modelado computacional mediante el software Complete EASE 5.08 de la compañía Woollam Co. Inc.(Woollam (2024)), considerando a las muestras como una monocapa de dióxido de titanio sobre un sustrato de sílice (SiO_2). Empleamos las propiedades ópticas de la librería del software que consideran al TiO_2 bajo el modelo de dispersión de Cody-Lorentz. Se tomaron como parámetros de ajuste en el modelo elipsométrico a las características simples de la película: espesor, rugosidad y ángulo de desviación del sistema.

Los parámetros físicos estimados, así como el parámetro de error cuadrático del modelo, se muestran en la tabla 12. Puede notarse que el parámetro de error es apenas aceptable para la muestra de menor espesor, mientras que el parámetro de error para la segunda muestra es alto. Esto puede deberse a que la composición de las películas delgadas no es puramente dióxido de titanio, presentan una rugosidad alta, o el sustrato considerado no se trata de sílice puro (SiO_2). Tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción para ambas muestras se obtuvieron del modelado elipsométrico para el rango espectral 400-1000 nm y se muestran en la figura 45.

Tabla 12: Propiedades físicas calculadas para las muestras de dióxido de titanio.

Muestras TiO_2	Espesor total (nm)	Rugosidad (nm)	Índice de refracción @ $\lambda=800$ nm	Coeficiente de extinción @ $\lambda=800$ nm	MSE
$TiO_2 - 1$	255.84 ± 0.12	11.96 ± 0.12	2.43	0	13.02
$TiO_2 - 2$	663.20 ± 0.24	22.73 ± 0.23	2.21	0	21.805

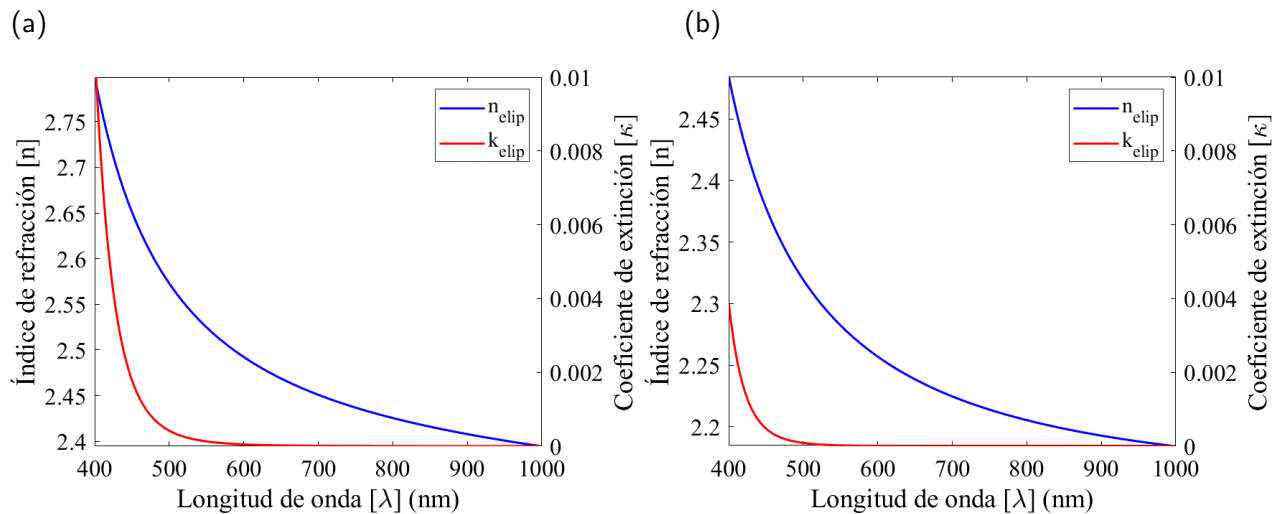


Figura 45: Índice de refracción y coeficiente de extinción en el rango 400-1000 nm para las muestras de dióxido de titanio analizadas.(a) $TiO_2 - 1$ y (b) $TiO_2 - 2$.

De la figura 45 puede notarse que las muestras no poseen el mismo índice de refracción pese a presumirse la misma fase de agregación (anatasa) en ambas películas. En ambas muestras, el índice de refracción calculado mediante elipsometría difiere a lo encontrado empleando el modelo de Swanepoel únicamente en el segundo decimal, por lo que la técnica de Swanepoel da nuevamente una aproximación compatible con la elipsometría hasta el segundo decimal en el índice de refracción y de apenas un par de decenas de nanómetros en el espesor calculado.

5.3. Espectroscopía Raman

Con la finalidad de estudiar la composición y fase de agregación de las películas dieléctricas estudiadas, se analizaron las muestras $TiO_2 - 1$ y $TiO_2 - 2$ mediante sus espectros Raman, los cuales son mostrados en la figura 46. El sistema de espectroscopía Raman fue el modelo Dimension-P2, fabricado por Lambda Solutions, Inc., con un rango de medición de 160 a 3200 cm^{-1} .

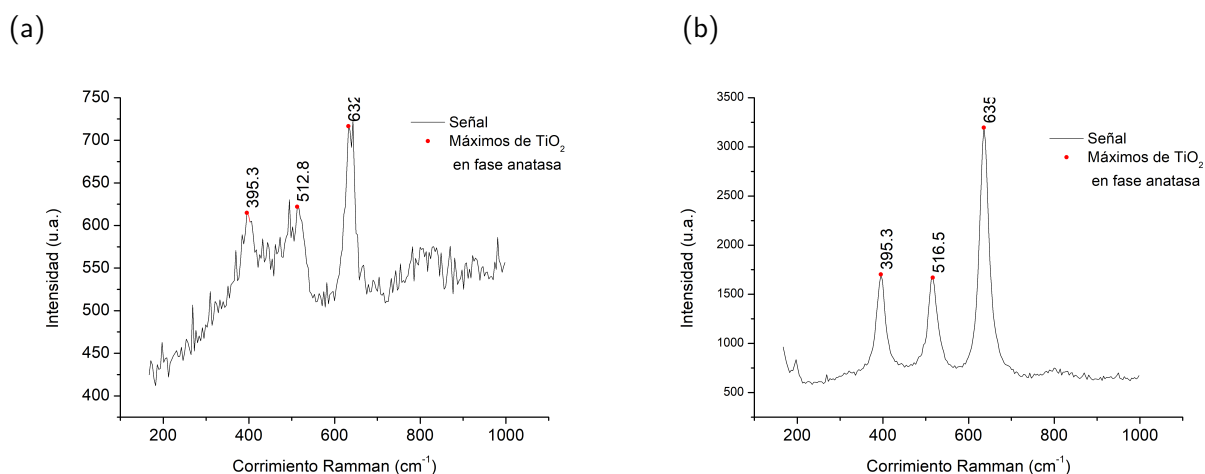


Figura 46: Espectros Raman de las muestras (a) $TiO_2 - 1$ y (b) $TiO_2 - 2$

De acuerdo con los máximos en el espectro Raman de ambas muestras, estos se encuentran muy cercanos a los máximos en el espectro Raman de la fase anatasa del TiO_2 reportados en la literatura (Lubas et al. (2014)), por lo que se presume que la fase del material depositado es anatasa. Respecto a las diferencias en los espectros mostrados en la figura 46, presumimos que la diferencia en la intensidad de las líneas características en ambos espectros se debe al grado de cristalinidad en las muestras. Siendo la muestra $TiO_2 - 1$ la menos cristalina dado el poco contraste de las líneas características y el fondo del espectro.

5.4. Respuesta óptica no lineal

5.4.1. Resultados del barrido en z abierto

Analizamos las películas delgadas de dióxido de titanio mediante la técnica de barrido en z o z-scan para examinar sus propiedades ópticas no lineales. En la figura 47 pueden observarse las trazas de transmitancia normalizada para las muestras $TiO_2 - 1$ y $TiO_2 - 2$ en la configuración de barrido en z abierto para las irradiancias 0.67 y 0.61 GW/cm^2 , respectivamente.

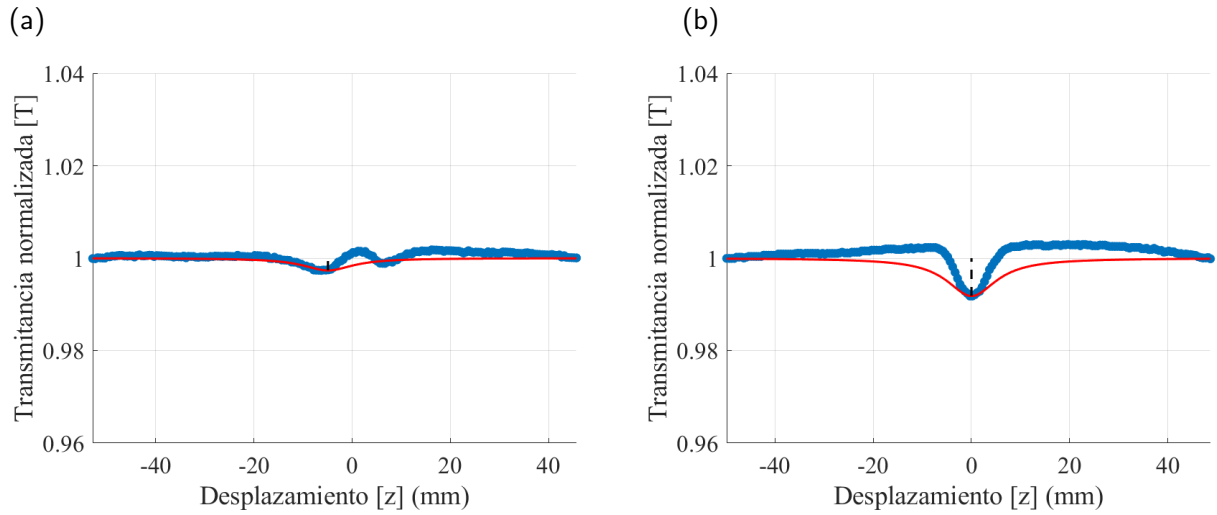


Figura 47: Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración abierta (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1$ @ 0.67 GW/cm^2 ($P = 200 \text{ mW}$) (b) $TiO_2 - 2$ @ 0.61 GW/cm^2 ($P = 180 \text{ mW}$).

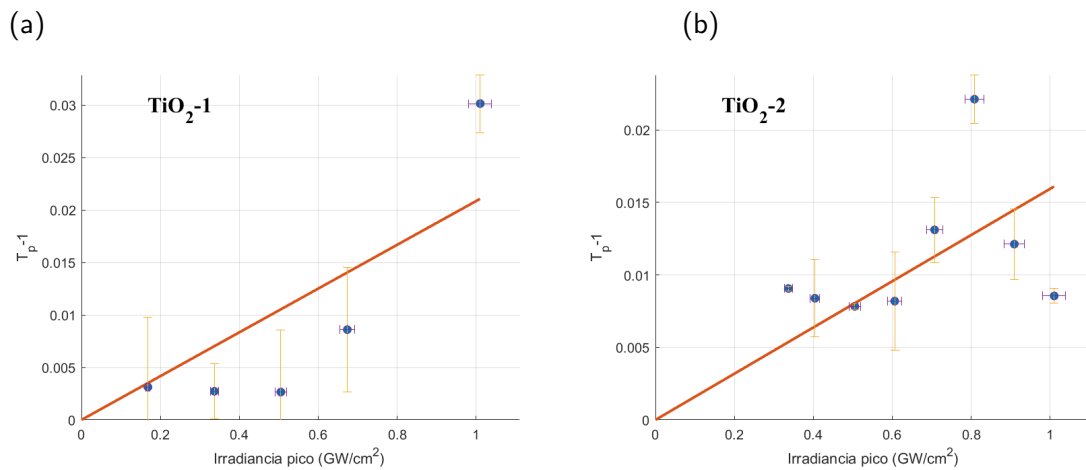


Figura 48: Distancia pico a 1 ($T_p - 1$) contra la irradiancia pico y líneas de ajuste, muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1$, (b) $TiO_2 - 2$.

De la figura 47 se puede ver una señal más clara para la muestra de mayor espesor ($TiO_2 - 2$). Se repitió el experimento para diferentes valores de irradiancia incidente, para extraer de cada uno el valor del cambio máximo en transmitancia $T_p - 1$. Graficando el cambio máximo en transmitancia para distintas irradiancias, se obtuvieron las gráficas mostradas en la figura 48, donde se presume que causamos daño óptico al analizar por encima de los 0.61 GW/cm^2 (equivalentes a 180 mW de potencia promedio en el sistema). Para ambas muestras estudiadas las señales registradas se encuentran en el límite de detección y no se incrementan linealmente al variar la irradiancia incidente, lo que no permitió establecer un valor para el coeficiente de absorción de las muestras.

5.4.2. Resultados del barrido en z cerrado

Se realizaron también mediciones de z-scan en la configuración cerrada, los resultados se muestran en la figura 49, las muestras $TiO_2 - 1$ y $TiO_2 - 2$ se analizaron con las irradiancias 0.67 y 0.61 GW/cm^2 , respectivamente. De las trazas registradas se encontró refracción no lineal positiva en ambas muestras.

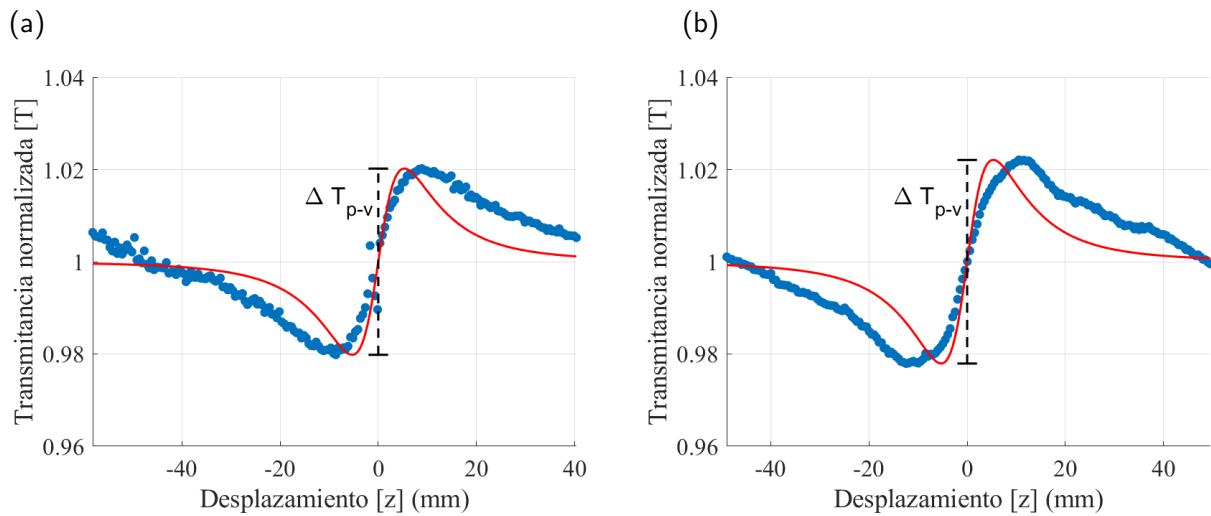


Figura 49: Trazas de transmitancia normalizada del barrido en z en configuración cerrada (puntos azules) y curvas de ajuste (curvas rojas) para las muestras de dióxido de titanio. (a) $TiO_2 - 1 @ 0.67 \text{ GW/cm}^2 (P = 200mW)$. (b) $TiO_2 - 2 @ 0.61 \text{ GW/cm}^2 (P = 180mW)$.

Repitiendo el experimento del z-scan cerrado para diferentes irradiancias pico, y registrando el cambio máximo en la transmitancia normalizada del ajuste realizado (ΔT_{p-v}) se obtuvieron las gráficas mostradas en la figura 50.

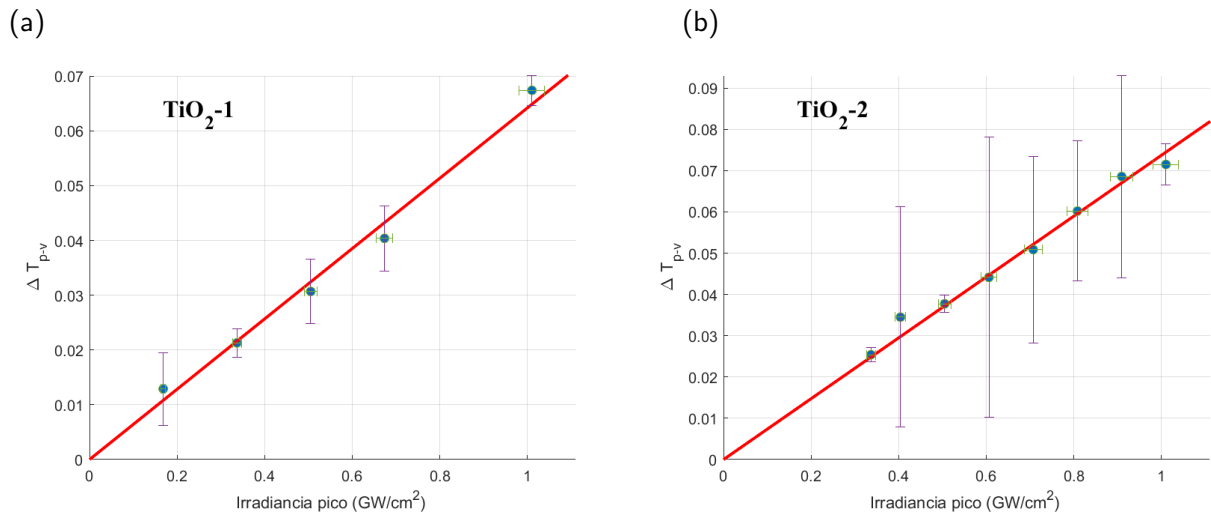


Figura 50: Distancia pico a valle (ΔT_{p-v}) contra la irradiancia pico. (a) $\text{TiO}_2 - 1$, (b) $\text{TiO}_2 - 2$.

La figura 50 muestra la dependencia del cambio máximo en transmitancia ΔT_{p-v} con la irradiancia pico (I_0). Puede notarse que la dependencia entre ambos parámetros se comporta linealmente, indicando que podemos determinar el índice de refracción no lineal de ambas muestras mediante la ecuación (110) con los parámetros ya determinados para la muestra mediante elipsometría.

5.5. Propiedades lineales y no lineales

Pese a que no fue posible determinar el coeficiente de absorción para ninguna muestra, es posible determinar cotas estimadas para los valores de coeficiente de absorción no lineales si analizamos el máximo cambio de transmitancia medido en las configuraciones del barrido en z abierto y a partir de la ecuación (116). En la tabla 13 se muestran las propiedades ópticas generales de las películas de dióxido de titanio analizadas.

Tabla 13: Propiedades ópticas lineales y no lineales de las muestras de TiO_2 .

Muestras	Espesor total (nm)	Índice de refracción $[n]$ @800 nm	Coeficiente de extinción $[\kappa]$ @ 800 nm	Índice de refracción no lineal $[n_2]$ (cm^2/GW)	Coeficiente de absorción no lineal $[\beta]$ (cm/MW)
$\text{TiO}_2 - 1$	255.84 ± 0.12	2.425	3E-6	0.0507 ± 0.008	< 8.9
$\text{TiO}_2 - 2$	663.20 ± 0.24	2.205	3E-7	0.0349 ± 0.002	< 8.5

De los datos mostrados en la tabla 13, se ve un aumento significativo, tanto en el índice de refracción lineal como en el índice de refracción no lineal, para la muestra $TiO_2 - 1$, con respecto a la muestra $TiO_2 - 2$, esta última de mayor espesor. Aparentemente, la muestra con mayor desorden (ver espectro Raman en la figura 46), posee un mayor índice de refracción no lineal. Esto puede deberse a la presencia de una mezcla de las fases cristalinas del TiO_2 : anatasa y rutilo. Mas estudios son necesarios.

Se estimaron los parámetros de desempeño que nos dicen cuan útiles son los materiales no lineales para aplicaciones en la fotónica. Los parámetros de desempeño asociados a cada muestra, son mostradas en la tabla 14.

Nuevamente, los parámetros T^{-1} y W deben superar a la unidad en ambos casos. El parámetro T^{-1} queda por debajo de la unidad para ambas muestras, mientras que el parámetro W sí resulta mayor que la unidad. Lo anterior indicaría que las muestras no están limitadas por la absorción lineal, mientras que no podemos afirmar que los materiales no se encuentren limitados por la absorción no lineal.

Tabla 14: Propiedades no lineales de las muestras de TiO_2 .

Muestras	W	T^{-1}
$TiO_2 - 1$	1.5409	>0.0705
$TiO_2 - 2$	12.7290	>0.0512

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo se analizaron las propiedades ópticas lineales y no lineales de muestras nanolaminadas de alúmina (Al_2O_3) e itria (Y_2O_3) además de películas delgadas de dióxido de titanio, empleando distintas técnicas experimentales: las propiedades lineales se analizaron empleando elipsometría espectral y espectrofotometría, mientras que las no lineales fueron estudiadas mediante barrido en z .

Respecto a la espectrofotometría de las muestras nanolaminadas, fue encontrada una baja absorción óptica de los nanolaminados estudiados en el espectro visible e infrarrojo, lo que representa una ventaja para posibles aplicaciones en el campo de la fotónica. El espectro de absorbancia de las muestras analizadas no muestra resonancias en el espectro visible pero sí una modulación por efecto de la interferencia en las películas delgadas. Estas oscilaciones fueron aprovechadas empleando la técnica de Swanepoel. Este método es relativamente sencillo y permite conocer tanto el índice de refracción, como el espesor de una película delgada, a partir de los efectos de interferencia en el espectro de transmitancia. Mediante la técnica de Swanepoel fue posible estimar tanto el espesor como el índice de refracción de todas las muestras analizadas.

Las propiedades ópticas lineales de los nanolaminados dieléctricos fueron determinadas mediante la técnica de elipsometría espectral, obteniendo los valores de espesor total e índice de refracción para longitudes de onda en el visible. Propiedades precisas dados los bajos parámetros de error (MSE) para las muestras nanolaminadas estudiadas. Se contrastaron los resultados obtenidos con elipsometría espectral y la técnica de Swanepoel, obteniendo valores próximos en todos los casos, con la técnica de Swanepoel, a los determinados mediante elipsometría espectral. En este sentido, la técnica de Swanepoel resultó útil para contrastar los resultados y asegurar la consistencia con las mediciones obtenidas mediante elipsometría espectral.

En cuanto a las propiedades ópticas no lineales de los nanolaminados dieléctricos, se estudió la respuesta no lineal de los nanolaminados mediante la técnica de barrido en z a incidencia normal, logrando determinarse el índice de refracción no lineal de la muestra $M_{1,2}$. Para las muestras restantes, las señales registradas son muy pequeñas, cayendo dentro del límite de detección y por ello se propusieron cotas superiores para sus propiedades no lineales; tanto índice de refracción no lineal, así como el coeficiente de absorción no lineal. A partir de lo anterior se calcularon los parámetros de desempeño de los nanolaminados estudiados resultando en valores bajos en general para los parámetros de desempeño evaluando el desempeño de las muestras como materiales para fotónica. En donde solamente notamos que algunos nanolaminados no estarían limitados en operación por la absorción lineal.

Se realizó también un estudio numérico de la respuesta lineal y no lineal de los nanolaminados Al_2O_3/Y_2O_3 y de nanolaminados de dos dieléctricos arbitrarios, usando como base la descripción teórica de las propiedades de los nanolaminados dieléctricos. De acuerdo a lo modelado numéricamente, las propiedades ópticas lineales de los nanolaminados de Al_2O_3/Y_2O_3 siempre se encontrarán acotadas por las propiedades de los materiales componentes sin importar el factor de llenado o el contraste dieléctrico entre los componentes; la permitividad eléctrica relativa de los nanolaminados es menor a la del material componente de mayor permitividad eléctrica, i.e. el índice de refracción lineal de los nanolaminados siempre está acotado entre los valores de los materiales componentes.

Se obtuvieron también en el modelo numérico las propiedades no lineales de los nanolaminados Al_2O_3/Y_2O_3 y se encontró que no pueden ser mayores a las de los materiales componentes al tener un bajo contraste dieléctrico. Modelando las propiedades de nanolaminados dieléctricos arbitrarios se observó que es posible obtener la amplificación de las propiedades ópticas no lineales respecto al material componente de interés, y para ello es necesario un alto contraste dieléctrico entre los materiales componentes, y que en tal caso las propiedades no lineales resultan amplificadas sólo para la componente paralela a la normal de la superficie. Que no es accesible con un campo eléctrico a incidencia normal. El estudio numérico de las propiedades de los nanolaminados llevó a una propuesta de fabricación de nuevas muestras con cualidades óptimas para maximizar sus propiedades no lineales.

Para las muestras que solo consisten en una capa delgada de dióxido de titanio, se determinó la fase cristalina de la película delgada como anatasa en el par de muestras útiles TiO_2-1 y TiO_2-2 al analizar sus espectros Raman. Se obtuvieron también las propiedades lineales de estas muestras mediante las técnicas de elipsometría espectral y el método de Swanepoel, determinando el espesor de las muestras, el índice de refracción y el coeficiente de extinción. En este caso, se obtuvieron valores de mediana calidad para el parámetro de error en el ajuste elipsométrico (MSE) inferiores a 20 para ambas muestras. Pese a lo anterior, al igual que con las muestras nanolaminadas, el valor del índice de refracción, así como el espesor total de las muestras resultó cercano al valor determinado mediante elipsometría espectral. Posteriormente, las propiedades no lineales de las películas delgadas de dióxido de titanio fueron analizadas mediante la técnica de barrido en z, logrando determinar el índice de refracción no lineal para las muestras $TiO_2 - 1$ y $TiO_2 - 2$. Los resultados del barrido en z para ambas muestras de dióxido de titanio muestran que presentan refracción no lineal positiva y están prácticamente libres de absorción no lineal, lo que es indicativo de su potencial en aplicaciones en la fotónica.

Entre ambas muestras, la discrepancia en el valor del índice de refracción puede deberse probablemente al grado de compactación en las muestras o a diferencias en su morfología cristalina. Finalmente

se calcularon los parámetros de desempeño para ambas muestras resultando en que el material es candidato para aplicaciones fotónicas, para minimizar la limitación por absorción lineal mientras se cuenta con refracción no lineal. No se observó absorción no lineal significativa en ninguna de las muestras analizadas.

En síntesis, se logró realizar la caracterización general de propiedades ópticas lineales y no lineales de nanolaminados dieléctricos y películas delgadas de dióxido de titanio. Aunque, en general, medimos cambios de muy poca amplitud en la transmitancia normalizada, esto se debe al poco espesor de las muestras estudiadas ($d < 1\mu m$), las no linealidades medidas no son necesariamente pequeñas. Lo anterior se ve reflejado en los parámetros de desempeño calculados para las muestras. Cabe recordar que una posible aplicación sería emplear los materiales en forma de guías de onda, que implican longitudes de interacción varios órdenes de magnitud mayores, incrementando sus efectos no lineales.

6.1. Trabajo a futuro

Como trabajo a futuro sería interesante estudiar la dependencia de las propiedades ópticas lineales y no lineales de los nanolaminados con un análisis a incidencia fuera de la normal, lo que permitiría el aprovechamiento de las propiedades asociadas a la polarización del campo eléctrico paralela a la normal de la superficie, y esperaríamos una mejor respuesta no lineal.

Además, sería conveniente emplear materiales con los cuales se tengan nanolaminados con un alto contraste dieléctrico que mejore las propiedades no lineales respecto a las de los materiales componentes, y llevar a cabo su fabricación.

Literatura citada

- Adair, R., Chase, L. L., & Payne, S. A. (1989). Nonlinear refractive index of optical crystals. *Phys. Rev. B*, 39, 3337–3350. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.3337>.
- Amsalu, K. & Palani, S. (2020). A review on photonics and its applications. *Materials Today: Proceedings*, 33, 3372–3377. International Conference on Nanotechnology: Ideas, Innovation and Industries, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.184>.
- Asselberghs, I., Pérez-Moreno, J., & Clays, K. (2006). In *Characterization Techniques of Nonlinear Optical Materials*, (pp. 419–459). Springer Nature.
- Born, M., Wolf, E., Bhatia, A. B., Clemmow, P. C., Gabor, D., Stokes, A. R., Taylor, A. M., Wayman, P. A., & Wilcock, W. L. (1999). *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, (7th ed.). Cambridge University Press.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*, (3rd ed.). Academic Press, Inc., USA.
- Boyd, R. W. & Sipe, J. E. (1994). Nonlinear optical susceptibilities of layered composite materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(2), 297–303. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.000297>.
- Can-Uc, B., Lopez, J., Lizarraga-Medina, E. G., Borbon-Nuñez, H. A., Rangel-Rojo, R., Marquez, H., Tiznado, H., Jurado-González, J. A., & Hirata-Flores, G. (2019a). Third-order nonlinear optical properties of a multi-layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ for nonlinear optical waveguides. *Opt. Express*, 27(12), 17359. <https://doi.org/10.1364/OE.27.017359>.
- Can-Uc, B., López, J., Lizarraga-Medina, E. G., nez, H. A. B.-N., Rangel-Rojo, R., Marquez, H., Tiznado, H., Jurado-González, J. A., & Hirata-Flores, G. (2019b). Third-order nonlinear optical properties of a multi-layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ for nonlinear optical waveguides. *Opt. Express*, 27(12), 17359–17368. <https://doi.org/10.1364/OE.27.017359>.
- Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., Lizarraga-Medina, E. G., Jurado-González, J. A., & Tiznado, H. (2022). Linear and nonlinear optical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition. *Optics & Laser Technology*, 160, 109063. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.109063>.
- Can-Uc, B. A., Rangel-Rojo, R., Ramírez, A. P., de Araujo, C. B., Baltar, H. T. M. C. M., Sosa, A. C., Betancourt, M. L. G., & Oliver, A. (2016). Nonlinear optical response of platinum nanoparticles and platinum ions embedded in sapphire. *Optics Express*, 24(9), 9955–9965. <https://doi.org/10.1364/OE.24.009955>.
- Carletti, L. (2021). Reconfigurable nonlinear response of dielectric and semiconductor metasurfaces. *Nanophotonics*, 10(17), 4209–4221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0367>.
- Cotter, D., Manning, R. J., Blow, K. J., Ellis, A. D., Kelly, A. E., Nesses, D., Phillips, I. D., Poustie, A. J., & Rogers, D. C. (1999). Nonlinear optics for high-speed digital information processing. *Science*, 286(5444), 1523–1528. <https://doi.org/10.1126/science.286.5444.1523>.
- Diels, J. C. (1985). Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Appl. Opt.*, 24(9), 1270–1282. <https://doi.org/10.1364/AO.24.001270>.
- Dodge, M. J. (1986). Refractive index. In *Handbook of Laser Science and Technology, Volume IV, Optical Materials: Part 2*, 30. CRC Press, Boca Raton.

- Díaz-Urbe, R., Rosete-Aguilar, M. ., & Ortega-Martínez, R. (1992). Position sensing of a gaussian beam with a power meter and a knife edge. *Revista Mexicana de Física*, 39(3), 484–492. <https://rmf.smf.mx/ojs/index.php/rmf/article/view/2342>.
- Fischer, G. L., Boyd, R. W., Gehr, R. J., Jenekhe, S. A., Osaheni, J. A., Sipe, J. E., & Weller-Brophy, L. A. (1995). Enhanced nonlinear optical response of composite materials. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1871–1874. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1871>.
- Fouad, S., Parditka, B., Atyia, H., Baradács, E., Bekheet, A., & Erdélyi, Z. (2022). Ac conductivity and dielectric parameters studies in multilayer tio2/zno thin films produced via ald technique. *Chinese Journal of Physics*, 77, 73–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjph.2022.02.001>.
- Fouad, S., Parditka, B., Bekheet, A., Atyia, H., & Erdélyi, Z. (2021). Ald of tio2/zno multilayers towards the understanding of optical properties and polarizability. *Optics & Laser Technology*, 140, 107035. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107035>.
- Fournel, T. & Javidi, B. (2010). *Information Optics and Photonics*. Springer New York.
- Ganeev, R. A., Rysanyanskii, A. I., & Kuroda, H. (2006). Nonlinear optical characteristics of carbon disulfide. *Optics and Spectroscopy*, 100, 108–118. <https://doi.org/10.1134/S0030400X0601019X>.
- García-Arthur, M. A., Jamasbi, N., Mohebi, & Rangel-Rojo, R. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, 49(3), 259–263. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/4106973>.
- Garmire, E. (2013). Nonlinear optics in daily life. *Opt. Express*, 21(25), 30532–30544. <https://doi.org/10.1364/OE.21.030532>.
- Gehr, R. J., Fischer, G. L., Boyd, R. W., & Sipe, J. E. (1996). Nonlinear optical response of layered composite materials. *Phys. Rev. A*, 53, 2792–2798. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.53.2792>.
- Griffiths, D. J. (2017). *Introduction to Electrodynamics*, (4th ed.). Cambridge University Press.
- Gu, B., Ji, W., & Huang, X.-Q. (2008). Analytical expression for femtosecond-pulsed z scans on instantaneous nonlinearity. *Appl. Opt.*, 47(9), 1187–1192. <https://doi.org/10.1364/AO.47.001187>.
- Hilfiker, J. & Tompkins, H. (2016). *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*. Momentum Press.
- Hunsperger, R. (2009). *Integrated Optics: Theory and Technology*. Advanced texts in physics. Springer New York.
- Jahani, S. & Jacob, Z. (2016). All-dielectric metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 11(1), 23–36. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.304>.
- Jahns, J., Cao, Q., & Sinzinger, S. (2008). Micro- and nanooptics – an overview. *Laser & Photonics Reviews*, 2(4), 249–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/lpor.200810009>.
- Jellison, Jr, G. (1998). Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities. *Thin Solid Films*, 313-314, 33–39. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00765-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00765-7).

- Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M.-L., & Sherman, A. (2013). *Atomic Layer Deposition: Principles, characteristics, and nanotechnology applications*. John Wiley & Sons.
- Keradec, J. (1973). *Etude des ondes de derive et de leur stabilisation par un champ haute fréquence*. Tesis de doctorado, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Kivshar, Y. (2018). All-dielectric meta-optics and non-linear nanophotonics. *National Science Review*, 5(2), 144–158. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwy017>.
- Kogelnik, H. (1965). On the propagation of gaussian beams of light through lenslike media including those with a loss or gain variation. *Appl. Opt.*, 4(12), 1562–1569. <https://doi.org/10.1364/AO.4.001562>.
- Kruk, S. & Kivshar, Y. (2017). Functional meta-optics and nanophotonics governed by mie resonances. *ACS Photonics*, 4(11), 2638–2649. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01038>.
- Kuznetsov, A. I., Miroshnichenko, A. E., Brongersma, M. L., Kivshar, Y. S., & Luk'yanchuk, B. (2016). Optically resonant dielectric nanostructures. *Science*, 354(6314), aag2472. <https://doi.org/10.1126/science.aag2472>.
- Lattes, A., Haus, H., Leonberger, F., & Ippen, E. (1983). An ultrafast all-optical gate. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19(11), 1718–1723. <https://doi.org/10.1109/JQE.1983.1071766>.
- Lizarraga-Medina, E., Caballero – Espitia, D., Jurado – Gonzalez, J., López, J., Marquez, H., Contreras – López, O., & Tiznado, H. (2020). Al₂O₃-y₂O₃ nanolaminated slab optical waveguides by atomic layer deposition. *Optical Materials*, 103, 109822. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109822>.
- López-Suárez, A., Torres-Torres, C., Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., Valencia, C. E., & Oliver, A. (2015). Third-order nonlinear optical properties exhibited by a bilayer configuration of silver nanoparticles integrated to silicon nanocrystals embedded in ion-implanted silica. *J. Opt. Soc. Am. B*, 32(5), 805–811. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.32.000805>.
- Lubas, M., Jasinski, J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J. (2014). Raman spectroscopy of tio₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 867–871. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.045>.
- López, J., Borboón-Nuñez, H. A., Lizarraga-Medina, E. G., Murillo, E., Machorro, R., Nedev, N., Márquez, H., Farías, M. H., Tiznado, H., & Soto, G. (2017). Al₂O₃-y₂O₃ ultrathin multilayer stacks grown by atomic layer deposition as perspective for optical waveguides applications. *Opt. Mater.*, 72, 788–794. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.011>.
- Maffucci, A., Maksimenko, S., & Svirko, Y. (2019). *Carbon-Based Nanoelectromagnetics*. Elsevier.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736), 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- Maiuri, M., Garavelli, M., & Cerullo, G. (2020). Ultrafast spectroscopy: State of the art and open challenges. *Journal of the American Chemical Society*, 142(1), 3–15. PMID: 31800225, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10533>.
- Milonni, P. W. & Eberly, J. H. (2010). *Laser physics / Peter W. Milonni, Joseph H. Eberly.*, (2nd ed.). John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.

- Möls, K., Aarik, L., Mändar, H., Kasikov, A., Niilisk, A., Rammula, R., & Aarik, J. (2019). Influence of phase composition on optical properties of tio2: Dependence of refractive index and band gap on formation of tio2-ii phase in thin films. *Optical Materials*, 96, 109335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109335>.
- Nigara, Y. (1968). Measurement of the optical constants of yttrium oxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 7(4), 404. <https://doi.org/10.1143/JJAP.7.404>.
- Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M., & Jen, T.-C. (2019). New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 20(1), 465–496. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>.
- Parodi, V., Jacchetti, E., Osellame, R., Cerullo, G., Polli, D., & Raimondi, M. T. (2020). Nonlinear optical microscopy: From fundamentals to applications in live bioimaging. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.585363>.
- Paschotta, R. (2008). *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley.
- Pertsch, T. & Kivshar, Y. (2020). Nonlinear optics with resonant metasurfaces. *MRS Bulletin*, 45((3)), 210–220. <https://doi.org/doi:10.1557/mrs.2020.65>.
- Politano, G. G. & Versace, C. (2023). Spectroscopic ellipsometry: Advancements, applications and future prospects in optical characterization. *Spectroscopy Journal*, 1(3), 163–181. <https://doi.org/10.3390/spectroscj1030014>.
- Rangel-Rojo, R., Esqueda, J. A. R., Torres, C. T., Oliver, A., Fernández, L. R., Sosa, A. C., Wong, J. C. C., McCarthy, J., Bookey, H. T., & Kar, A. K. (2010). Linear and nonlinear optical properties of aligned elongated silver nanoparticles embedded in silica. In Pérez, D. P., editor, *Silver Nanoparticles*, (pp. 35–61). In-Tech.
- Rangel-Rojo, R., Sánchez-Esquivel, H., Can-Uc, B., Crespo-Sosa, A., & Oliver, A. (2019). 3 - nonlinear optics with metal-dielectric nanocomposites. In Kassab, L. R. P. & de Araujo, C. B., editors, *Metal Nanostructures for Photonics*, Nanophotonics, (pp. 39–60). Elsevier.
- Rativa, D. & Gómez Malagón, L. A. (2014). Third-order nonlinear optical response of layered composites materials containing gold nanoparticles. *Plasmonics*, 9. <https://doi.org/10.1007/s11468-014-9759-3>.
- Sheik-Bahae, M., Said, A., Wei, T.-H., Hagan, D., & Van Stryland, E. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4), 760–769. <https://doi.org/10.1109/3.53394>.
- Sheik-bahae, M., Said, A. A., & Stryland, E. W. V. (1989). High-sensitivity, single-beam n2 measurements. *Opt. Lett.*, 14(17), 955–957. <https://doi.org/10.1364/OL.14.000955>.
- Shen, Y. (2003). *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley classics library. Wiley.
- Siegman, A. E. (1993). Defining, measuring, and optimizing laser beam quality. In Bhowmik, A., editor, *Laser Resonators and Coherent Optics: Modeling, Technology, and Applications*, volume 1868, 2 – 12. International Society for Optics and Photonics, SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.150601>.
- Smith, P. W. E. (1993). All-optical devices: materials requirements. In *Photonics West - Lasers and Applications in Science and Engineering*.
- Stryland, E. W. V. & Sheik-Bahae, M. (2004). Z-scan measurements of optical nonlinearities.

- Sutherland, R. (2003). *Handbook of Nonlinear Optics*, (2nd ed.). CRC Press.
- Svelto, O. (2010). *Principles of Lasers*, (5th ed.). Springer US.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>.
- Swanepoel, R. (1984). Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17(10), 896. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/10/023>.
- Sánchez-Esquivel, H., Sánchez, K. Y. R., Rojo, R. R., Gemo, E., Michieli, N., Kalinic, B., Esqueda, J. A. R., Cesca, T., & Mattei, G. (2017). Spectral dependence of nonlinear absorption in ordered silver metallic nanoprism arrays. *Scientific Reports*, 7, 5307. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04814-2>.
- Sánchez-Esquivel, H., Sánchez, K. Y. R., Rojo, R. R., Kalinic, B., Michieli, N., Cesca, T., & Mattei, G. (2018). Ultra-fast dynamics in the nonlinear optical response of silver nanoprism ordered arrays. *Nanoscale*, 10, 5182–5190. <https://doi.org/10.1039/c7nr08948a>.
- Tompkins, H. & Irene, E. (2005). *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, New York.
- Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., Tamayo-Rivera, L., & Oliver, A. (2015). Collective optical kerr effect exhibited by an integrated configuration of silicon quantum dots and gold nanoparticles embedded in ion-implanted silica. *Nanotechnology*, 26(29), 295701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/295701>.
- Umar, A. O., Sulaiman, I. M., Mamat, M., Waziri, M. Y., & Zamri, N. (2021). On damping parameters of levenberg-marquardt algorithm for nonlinear least square problems. *Journal of Physics: Conference Series*, 1734(1), 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1734/1/012018>.
- Vabishchevich, P. & Kivshar, Y. (2023). Nonlinear photonics with metasurfaces. *Photon. Res.*, 11(2), B50–B64. <https://doi.org/10.1364/PRJ.474387>.
- Van Kranendonk, J. & Sipe, J. E. (1977). V foundations of the macroscopic electromagnetic theory of dielectric media. In *Progress in Optics*, volume 15, (pp. 245–350). Elsevier.
- Weaire, D., Wherrett, B. S., Miller, D. A. B., & Smith, S. D. (1979). Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Opt. Lett.*, 4(10), 331–333. <https://doi.org/10.1364/OL.4.000331>.
- Woodruff, W. (2002). *The Scientific and Industrial Revolutions*, (pp. 136–152). Palgrave Macmillan UK, London.
- Woollam, J. (2024). Completeease. <https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/completeease#tab-id-6>.
- Woollam, J. A., Johs, B. D., Herzinger, C. M., Hilfiker, J. N., Synowicki, R. A., & Bungay, C. L. (1999). Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications. In Al-Jumaily, G. A., editor, *Optical Metrology: A Critical Review*, volume 10294, 1029402. International Society for Optics and Photonics, SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.351660>.
- Zaitso, S., Jitsuno, T., Nakatsuka, M., Yamanaka, T., & Motokoshi, S. (2002). Optical thin films consisting of nanoscale laminated layers. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2442–2444. <https://doi.org/10.1063/1.1467622>.

Anexos

Método de Swanepoel en nanolaminados dieléctricos

El método de Swanepoel (Swanepoel (1983)) consiste en estimar las propiedades ópticas lineales en películas delgadas dieléctricas. El método consiste en identificar los máximos y mínimos en el espectro de transmitancia de una película delgada y operarlos para calcular el índice de refracción. Posteriormente se emplea la razón del índice de refracción calculado y la longitud de onda a la que corresponde (n/λ), y se grafica contra el orden de interferencia. La pendiente de la gráfica es proporcional al espesor de la película delgada. El método se describe a detalle en la sección 3.2.

Se identificaron los máximos y mínimos en el espectro de transmitancia de las muestras nanolaminadas, como se muestra en la figura 51.

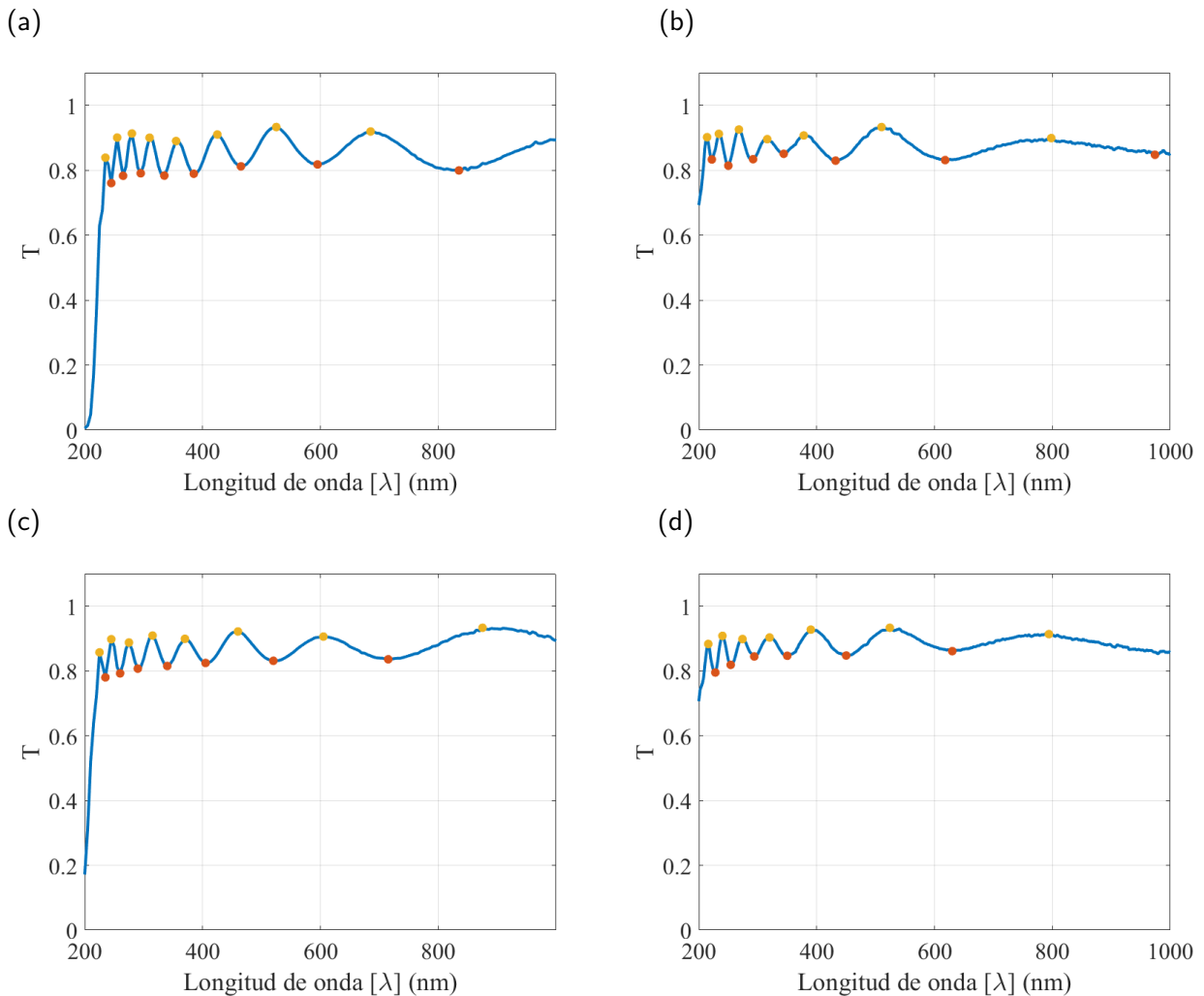


Figura 51: Espectros de transmitancia para las distintas muestras nanolaminadas en el rango espectral 200-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Una vez obtenidas las locaciones y valores de los puntos máximos y mínimos en el espectro de transmitancia, se procedió a calcular el índice de refracción para las longitudes de onda de los mínimos en el espectro de transmitancia en congruencia con el método de Swanepoel detallado en la sección 3.2 del tercer capítulo. Los valores del índice de refracción para las locaciones de los máximos en el espectro de transmitancia se interpolaron a partir de los datos generados con los valores calculados. Para comparar con el modelo para dieléctricos empleado (modelo de Cauchy) y los valores del índice de refracción calculados por el método de Swanepoel, se graficó el valor del índice de refracción calculado por el método de Swanepoel y se le realizó un ajuste a los datos de una función tipo Cauchy (ver sección 3.3.3) para el índice de refracción. Los valores para el índice de refracción calculado por el método de Swanepoel y la función tipo Cauchy ajustada a los datos se grafican en conjunto para cada muestra nanolaminada analizada, como se muestra en la figura 52.

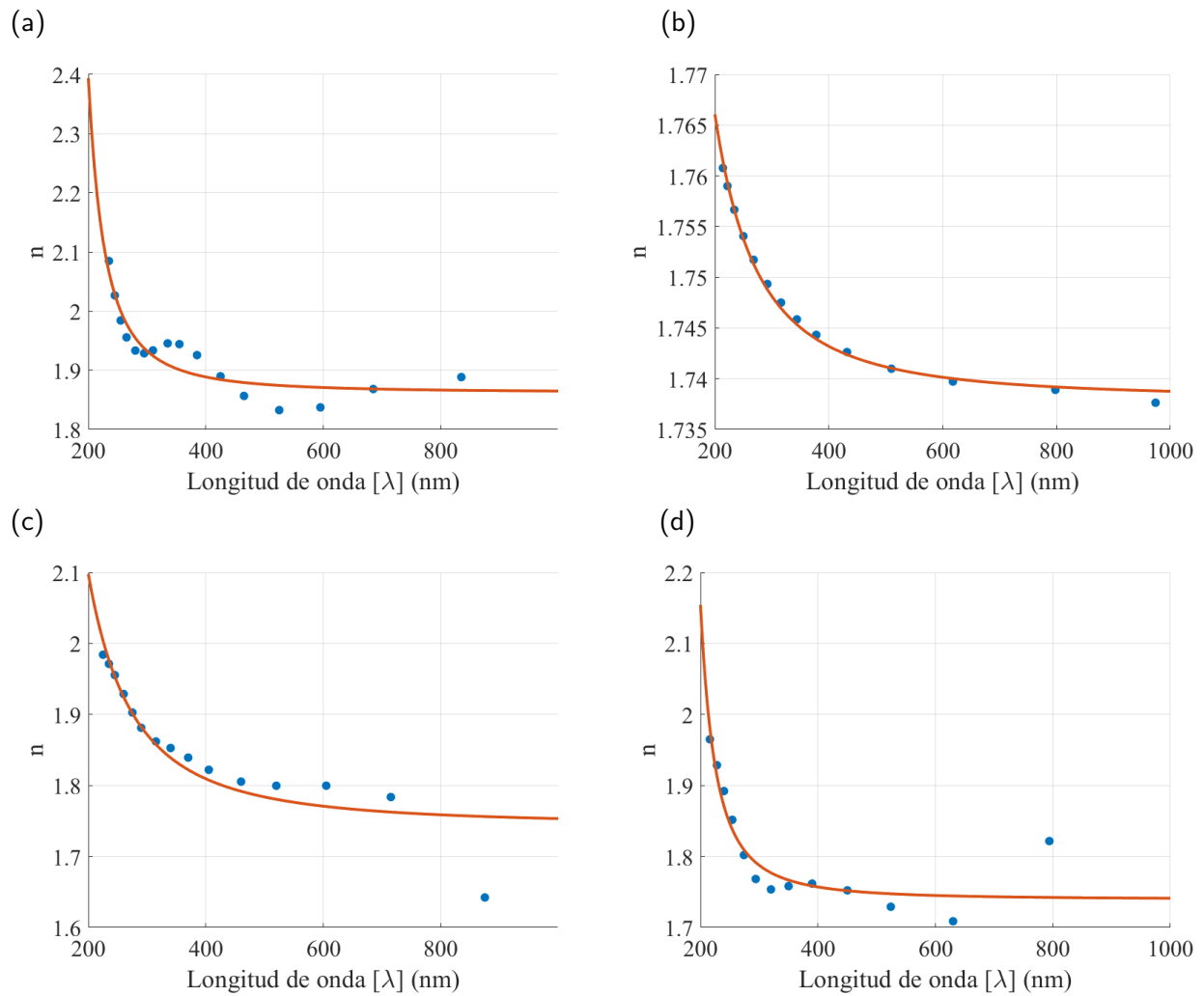


Figura 52: Índice de refracción calculado y ajuste de modelo tipo Cauchy para el índice de refracción de los nanolaminados estudiados en el rango espectral 400-1000 nm. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

El índice de refracción calculado para las muestras sigue el comportamiento de un dieléctrico, con un elevado índice de refracción para longitudes de onda en el rango UV, y un menor valor para el visible-infrarrojo. Una vez calculado el índice de refracción para los máximos o mínimos locales en el espectro de transmitancia, y según el procedimiento de la sección 3.2, se graficó la razón n/λ contra el valor $\ell/2$, como se muestra en la figura 53, obteniendo de la pendiente el valor estimado del espesor de la muestra.

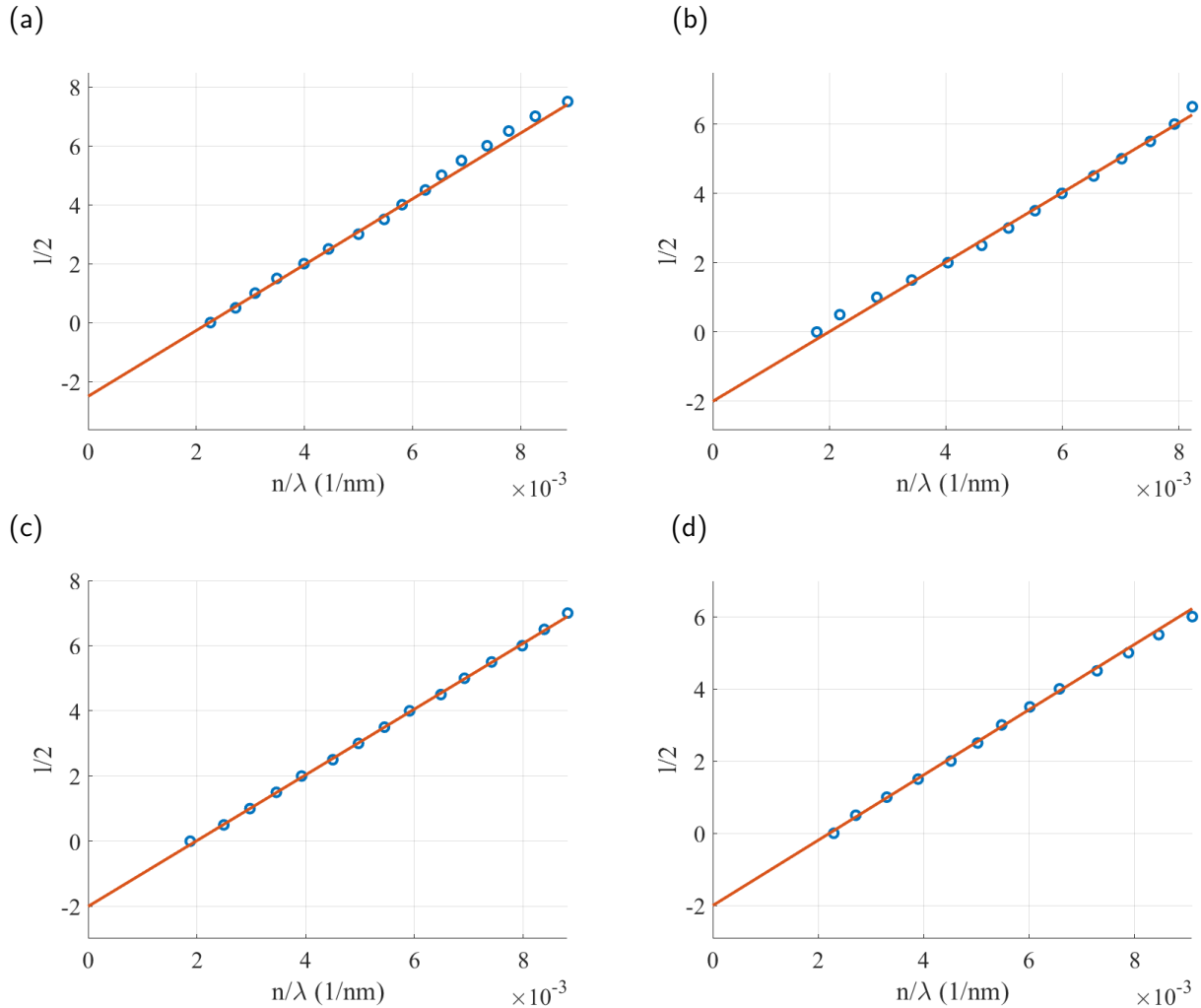


Figura 53: Relación lineal entre el cociente n/λ contra el valor $\ell/2$, asignando el valor de $\ell = 0$ para el primer máximo o mínimo en el espectro de transmitancia a longitudes de onda mayores y ajuste lineal realizado. (a) Muestra $M_{0.6}$, (b) Muestra $M_{1.2}$, (c) Muestra $M_{2.4}$, (d) Muestra $M_{4.8}$.

Método de Swanepoel en películas delgadas dieléctricas

Para estimar el espesor e índice de refracción de las muestras de dióxido de titanio analizadas, se identificaron primero los máximos y mínimos en el espectro de transmitancia de las muestras nanolami-

nadas, como se muestra en la figura 54.

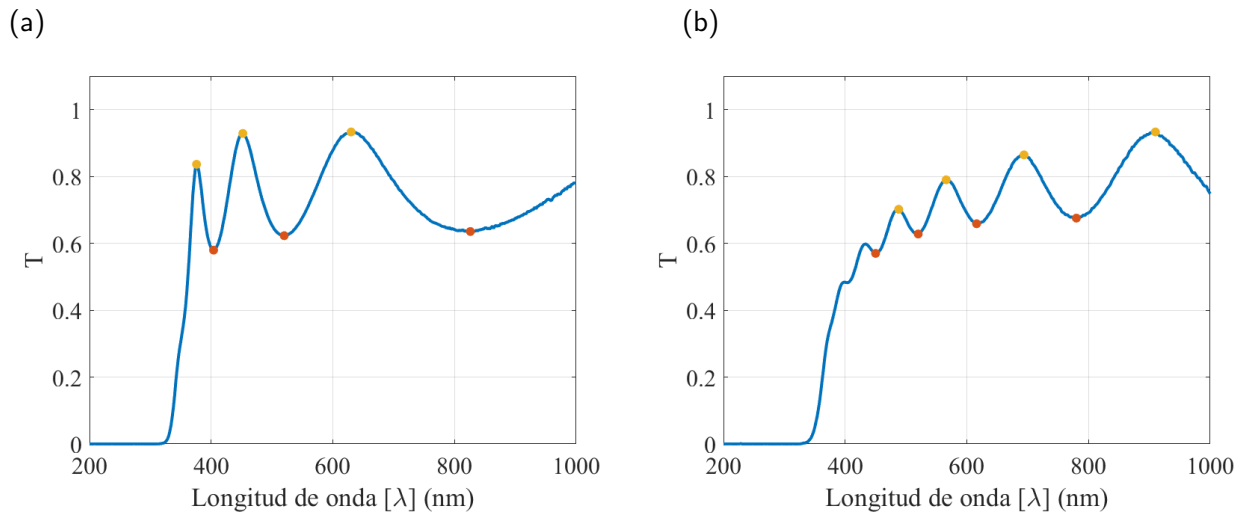


Figura 54: Espectros de transmitancia de las muestras de TiO_2-1 y TiO_2-2 en el rango espectral 400-1000 nm. (a) TiO_2-1 (b) TiO_2-2 .

Una vez obtenidas las locaciones y valores de los puntos máximos y mínimos en el espectro de transmitancia, se procedió a calcular el índice de refracción para las longitudes de onda de los mínimos en el espectro de transmitancia en congruencia con el método de Swanepoel detallado en la sección 3.2 del tercer capítulo. Los valores del índice de refracción para las locaciones de los máximos en el espectro de transmitancia se interpolaron a partir de los datos generados con los valores calculados.

En la figura 55 se muestran los valores calculados para el índice de refracción de las películas delgadas además del ajuste tipo Cauchy a los valores obtenidos del índice de refracción estimado.

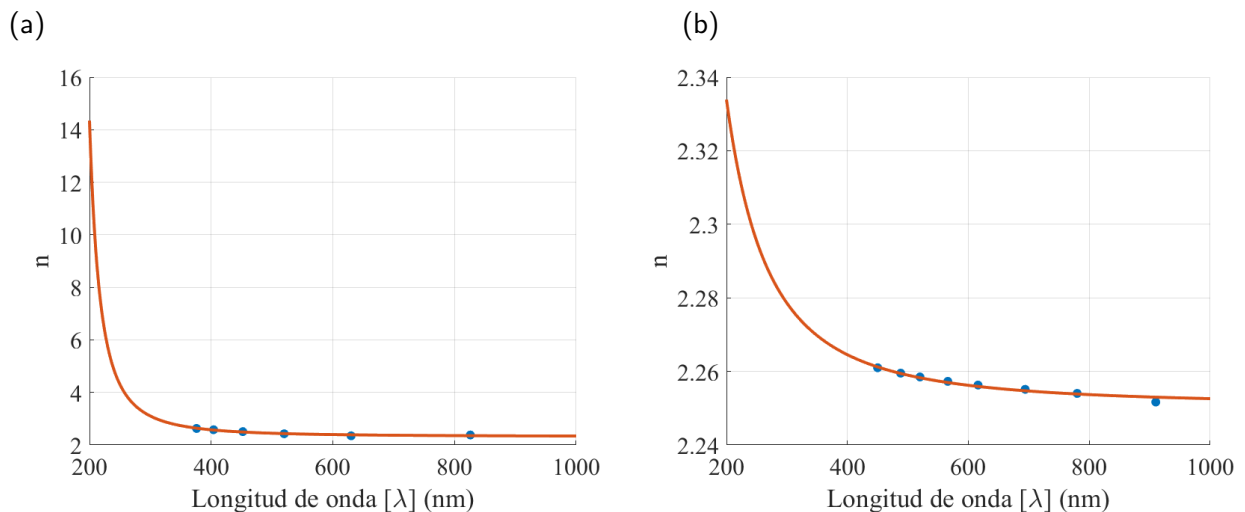


Figura 55: Índice de refracción calculado y ajuste de modelo tipo Cauchy para el índice de refracción de las películas delgadas estudiadas en el rango espectral 400-1000 nm. (a) TiO_2-1 (b) TiO_2-2 .

Con el índice de refracción estimado para cada longitud de onda en los puntos máximos y mínimos del espectro, se graficó el número entero $\ell/2$ contra n/λ para estimar el grosor total de las películas de acuerdo con la pendiente de la recta ajustada. La relación lineal para ambas muestras se muestra en la figura 56.

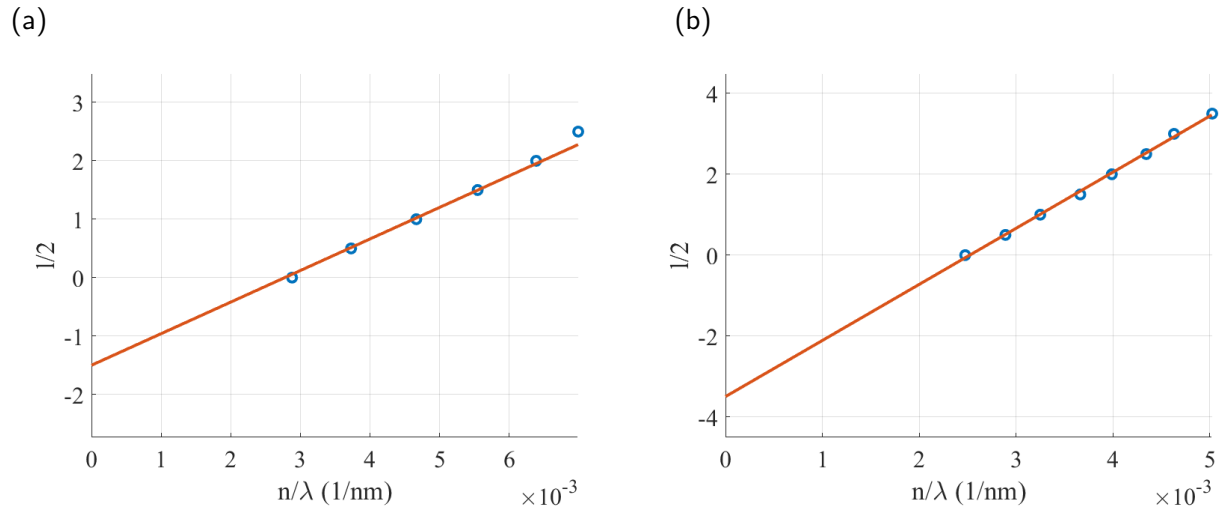


Figura 56: Relación lineal entre el parámetro $\ell/2$ contra n/λ y ajuste lineal realizado. (a) $TiO_2 - 1$ (b) $TiO_2 - 2$.