

Tesis defendida por

Héctor Sánchez Esquivel

y aprobada por el siguiente comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortes

Miembro del Comité

Dr. Anatoly Khomenko

Miembro del Comité

Dr. Julio Sheinbaum Pardo

Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Coordinador del programa de
Posgrado en Óptica

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

14 de febrero de 2013

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA



Programa de Posgrado en Ciencias
en Óptica con orientación en Optoelectrónica

Estudio de las propiedades no lineales de materiales nanoestructurados

Tesis

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

Maestro en Ciencias

Presenta:

Héctor Sánchez Esquivel

Ensenada, Baja California, México,

2013.

Resumen de la tesis de Héctor Sánchez Esquivel, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Estudio de las propiedades no lineales de materiales nanoestructurados

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de Tesis

La estructura microscópica de un material tiene una gran influencia sobre sus propiedades ópticas, particularmente sobre las no lineales. Aprovechando esta dependencia, es posible optimizar la respuesta no lineal de un material mediante la manipulación de su estructura. En este trabajo se explora la relación entre el espesor de una película delgada de material no lineal formado por nanopartículas de plata y su respuesta óptica no lineal de tercer orden. El análisis de la respuesta no lineal se hizo mediante la técnica de barrido en Z con pulsos con duración de femtosegundos. La efectividad de la técnica se demostró al lograr resolver las contribuciones por absorción y refracción no lineal en los materiales estudiados. Estos materiales son dos muestras de dióxido de silicio que contienen nanopartículas de plata redondas en una capa delgada de espesor diferente para cada muestra. Los estudios se realizaron fuera de resonancia del plasmón de superficie. Los resultados muestran una contribución de refracción no lineal positiva, mientras que no se observaron efectos de absorción no lineal. Para lograr obtener estos resultados fue necesario eliminar una capa delgada de carbón depositada en la cara del material. El cambio de las propiedades no lineales antes y después de este proceso fue evidente.

La poca absorción no lineal y presencia de refracción no lineal de estos materiales los hace candidatos para su implementación como dispositivos conmutadores ultrarápidos basados en el índice de refracción no lineal en sistemas de guías de onda.

Palabras Clave: **Óptica no lineal, no linealidad de tercer orden, materiales nanoestructurados**

Abstract of the thesis presented by Héctor Sánchez Esquivel, in partial fulfillment of the requirements of the degree of Masters in Sciences in Optics with orientation in Optoelectronics.

Study of the nonlinear properties of nanostructured materials

Raúl Rangel Rojo Ph.D.

Advisor

The microscopic physical structure of a material greatly influences its nonlinear optical properties. It is thus possible to optimize the nonlinear response of the system by manipulation of the material structure. In this work, the relationship between the thickness of the nonlinear material composed of nanoparticles and its third order optical nonlinear response. The nonlinear response analysis was done using the Z scan technique with pulses of femtosecond duration. The effectiveness of this technique was demonstrated by resolving the nonlinear refraction and absorption contributions of the studied materials. These materials were two samples of silicon dioxide containing silver nanoparticles in a thin layer with different thicknesses. The nonlinear studies were done out of resonance with the surface plasmon. The results show a positive nonlinear refraction contribution, and a nondiscernible nonlinear absorption. In order to complete our work, we removed a film of carbon deposited on the material surface. The change in nonlinear properties before and after this removal process was evident.

The low nonlinear absorption and presence of nonlinear refraction in these materials makes them candidates for their implementation as ultrafast optical switches based on the nonlinear refraction index in waveguide systems.

Keywords: **Nonlinear Optics, Third Order nonlinearity, nanostructures**

*A mis padres Héctor y Teresa
por su apoyo total e
incondicional*

*A Claudia por su amor
inquebrantable*

Agradecimientos

Agradezco a todas las personas e instituciones sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible:

- A mis padres, por su apoyo total e incondicional y el amor inagotable que fundamentan mi caminar.
- Al Dr. Raúl Rangel como asesor, por compartir su amplio conocimiento, su ética laboral, su compromiso con la calidad y su implacable honestidad. También como amigo por su confianza y buen humor.
- A Claudia, por su amor inquebrantable, consejos y apoyo total.
- A los miembros de mi comité Dr. Victor Ruiz, Dr. Anatoly Khomenko y Dr. Julio Sheinbaum por su interés, comentarios y discusión de las cuales emerge este trabajo. A Eliseo y Marcos Plata, por su puntual y experta ayuda técnica. A la Dra. Pilar Sánchez y a la UNAM por el equipo prestado.
- A mis compañeros de laboratorio Boni, Jacob, René, Lucho, Yasmín, Gabriel y Cindy por su camaradería, discusiones enriquecedoras, buen humor y buena música y las palmadas de ánimo.
- A mis compañeros de cubículo Pisano, Gibraham y Alma con los cuales el trabajo nunca es pesado. A mis compañeros y colegas Jorge, Heriberto, Eder y Segio.
- A mis amigos de vida Liliana, Melissa y Pepe, Chema, Elias, Sandra, Diego, Manuel, Omar y Ale.

- Al personal del departamento de Óptica, en especial al Dr. Pedro Negrete y a la Lic. Carmen Ochoa por las innumerables respuestas a mis innumerables preguntas.
- Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.
- A CONACYT por su apoyo económico.

La vida no vale la pena ser vivida si no es junto a las mejores personas.

Contenido

Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.1.1 Materiales para óptica no lineal	7
1.2 Objetivos	10
1.2.1 Objetivos particulares	10
1.3 Estructura de la tesis	11
2. La óptica no lineal en materiales nanoestructurados	13
3. Descripción de la técnica del barrido en Z	19
3.1 Haz Gaussiano a la entrada de la muestra	24
3.2 Propagación a través de la muestra	24
3.3 Propagación en el espacio libre	26

3.4	Cálculo de la potencia transmitida por la abertura y de la transmitancia del sistema	28
3.5	Barrido en Z en presencia de absorción no lineal	31
4.	Caracterización del láser y desarrollo experimental	37
4.1	Introducción	37
4.2	Implementación del barrido en Z	47
5.	Estudio de las propiedades no lineales de materiales nanoestructurados	48
5.1	Fabricación de los materiales nanoestructurados	50
5.2	Resultados experimentales de la puesta a punto del sistema de barrido en Z	55
5.3	Resultados experimentales de la respuesta no lineal en nanopartículas de plata	58
5.4	Efectos ópticos no lineales debido a procesos térmicos	61
6.	Conclusiones	65
6.1	Trabajo a futuro	67
	Referencias bibliográficas	69

Lista de Figuras

1	Un material nanoestructurado típico. Las nanopartículas se encuentran en una capa delgada incrustada a una cierta profundidad de la muestra.	8
2	Respuesta dipolar del medio a) sin campo eléctrico incidente, b) bajo la influencia de un campo eléctrico \vec{E} incidente.	14
3	Esquema experimental de la técnica de <i>barrido en z</i> abierto, la razón entre el detector 2 y el 1 es una función de la posición de la muestra en Z	20
4	Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de absorción no lineal: a) absorción de dos fotones, b) absorción saturable	21
5	Esquema experimental de la técnica de <i>barrido en z</i> cerrado, la transmitancia es además función de la función de transmitancia de la abertura	22
6	Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de refracción no lineal: a) n_2 positiva y b) n_2 negativa	23
7	Transmitancia de barrido en Z calculada para no linealidad cúbica con ambas polaridades y una apertura pequeña	29
8	ΔT_{pv} calculada como función de la distorsión de fase en el foco ($\Delta\Phi_0$). La sensibilidad decrece para aberturas más grandes ($S > 0$)	31

9	Transmitancias de barrido en Z abierto calculadas para diferentes valores de β , la traza b) representa un β mayor que la de c), y a) una β mayor a b) y c)	34
10	Transmitancia de barrido en Z cerrado en presencia de absorción de dos fotones: a) es la traza obtenida mediante un barrido en Z cerrado, b) es la traza que presenta la contribución puramente absorptiva y c) corresponde a la traza obtenida de dividir a) entre b) y que corresponde a solamente la respuesta refractiva	35
11	Espectro del Ti:Zafiro muestra ajuste Gaussiano teórico con línea continua y los datos experimentales con puntos	38
12	El esquema del sistema de autocorrelación, donde se genera un retraso entre el pulso de interés	39
13	Traza de autocorrelación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro .	41
14	Traza de Autocorrelación en interferencia que evidencia la presencia de <i>chirp</i> en el pulso	42
15	Esquema de la técnica de la navaja para la caracterización de la divergencia de un haz enfocado a lo largo del eje de propagación	44
16	Medición del perfil transversal del haz. En a) se muestran los datos de potencia mientras que b) es la derivada de los resultados, junto con un ajuste Gaussiano a los datos	45
17	El ajuste del modelo de divergencia de haces reales describe la divergencia del haz real, proporcionando datos útiles para el análisis de resultados del barrido en Z	46
18	Configuración experimental del barrido en z	47

19	Conmutador óptico no lineal en guía de onda para técnica de multiplexado óptico por división en el tiempo	49
20	Esquema de una capa formada por múltiples implantaciones. Es posible fabricar capas de espesores mayores al realizar múltiples inserciones a diferentes energías	51
21	Proceso de fabricación de las muestras M1 y M2 mediante implantación de iones. También se presenta la concentración de nanopartículas de plata con respecto a la profundidad de la muestra	53
22	Panorámica de las nanopartículas de plata redondas obtenida mediante contraste Z a) una sola nanopartícula y b) distribución de las nanopartículas en el sustrato	54
23	Espectro de absorción de la muestra con una sola implantación M1 (línea sólida) y con varias implantaciones M2 (línea punteada) después del tratamiento térmico oxidante para a) densidad óptica y b) coeficiente de absorción	55
24	Trazas de barrido en Z cerrado para a) CS_2 $P_{\text{in}} = 170\text{mW}$ y $S = 0.3$; b) DCM con $P_{\text{in}} = 100\text{mW}$ y $S = 0.25$	57
25	Trazas de barrido en Z abierto para las muestras M1 (línea sólida) y M2 (línea punteada)	58
26	Trazas de barrido en Z abierto para las muestras M1 (línea sólida) y M2 (línea punteada)	59
27	Relación lineal entre la irradiancia pico máxima I_0 y el cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ para a) M1 y b) M2. La línea representa una no linealidad cúbica.	61

Lista de Tablas

- 1 Relación entre anchos de autocorrelación, irradiancia y campo eléctrico . 40

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

La interacción de la luz con los medios materiales origina los diferentes fenómenos ópticos conocidos. Algunos de estos fenómenos ópticos son observados comúnmente en el mundo cotidiano, pero existen otros que requieren condiciones muy particulares para su observación. En general, los fenómenos ópticos pueden ser clasificados como lineales o no lineales en base al régimen en que el campo electromagnético de la luz interactúa con el medio por el cual se propaga. Campos de baja a mediana intensidad obedecen a un régimen lineal durante su propagación, induciendo una polarización eléctrica P que sigue la forma y frecuencia del campo eléctrico incidente \bar{E} :

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

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad eléctrica lineal del medio.

En el régimen lineal, la propagación de la luz está determinada por la susceptibilidad lineal del material $\chi^{(1)}$, la cual es una característica del medio. La polarización en este régimen determina la propagación del campo incidente dando origen a los fenómenos ópticos más conocidos como lo son los de reflexión, refracción, esparcimiento, absorción y difracción. Cuando la intensidad del campo electromagnético es muy grande, como en la producida por fuentes de luz de alta irradiancia como lo son los láseres, la polarización inducida \bar{P} deja de ser una función lineal del campo incidente y debe ser entonces expresada como una serie de potencias de del campo \bar{E} (Butcher y Cotter, 1991):

$$\bar{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \bar{E} + \chi^{(2)} \bar{E}^2 + \chi^{(3)} \bar{E}^3 + \dots), \quad (2)$$

donde $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad no lineal de orden n del material. Mientras que la susceptibilidad de primer orden es responsable de la respuesta lineal de los materiales, las susceptibilidades de orden superior contribuyen a la polarización no lineal y son responsables de la producción de los efectos no lineales. En el régimen no lineal, la propagación de la luz deja de ser determinada sólo por las características físicas del medio y se vuelve también una función de la amplitud del campo electromagnético incidente. La observación de fenómenos ópticos no lineales requiere de fuentes muy intensas de luz, ya que las susceptibilidades de orden superior son muy pequeñas y decrecen para órdenes cada vez mayores, pero es posible ver con relativa facilidad los efectos no lineales de segundo y tercer orden, e incluso órdenes superiores mediante la utilización de fuentes de luz intensas y coherentes como el láser.

Los fenómenos no lineales de segundo orden sólo son observables en medios no centrosimétricos, debido a que las propiedades de simetría de los materiales centrosimétricos no permiten la existencia de los términos pares de la susceptibilidad no lineal (Boyd, 2008). Estos fenómenos incluyen la *generación de segundo armónico*, en la que se genera un campo electromagnético de frecuencia 2ω a partir de un campo intenso de entrada a frecuencia ω ; *suma o resta de frecuencias*, el caso general en el que dos campos de frecuencias ω_p y ω_i se combinan para generar un nuevo haz a la frecuencia $\omega_s = \omega_p + \omega_i$ o bien $\omega_s = \omega_p - \omega_i$; y la *rectificación óptica*, en la que se obtiene un campo eléctrico a frecuencia cero a partir de dos campos de frecuencia ω .

Por otro lado, los fenómenos no lineales de tercer orden pueden observarse en materiales con cualquier simetría, sin embargo, resulta práctico explotar materiales con simetría de inversión ya que estos materiales presentan una $\chi^{(2)} = 0$, siendo la no linealidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ el primer término no lineal del material. Dentro de estos fenómenos existen aquellos que cambian la frecuencia del campo eléctrico como

lo son la *generación de tercer armónico*, donde un haz de frecuencia ω genera un nuevo haz de frecuencia 3ω y la *mezcla de cuatro ondas degenerada*, donde dos haces de frecuencia ω interactúan con el material no lineal para generar un cuarto haz de frecuencia ω cuya intensidad depende de una señal a una frecuencia cercana a ω . Otro tipo de efectos ópticos de tercer orden son los que modifican las propiedades ópticas del medio con la intensidad del haz, también conocidos como auto-efectos, algunos de estos son la *absorción no lineal*, en la cual el coeficiente de absorción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente y el *efecto Kerr óptico* o *refracción no lineal*, en el que el índice de refracción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente.

En materiales con no linealidad de tercer orden, las propiedades de propagación de la luz cambian de manera proporcional al cuadrado de la amplitud del campo, es decir, con la irradiancia de la luz incidente. Estos son fenómenos, donde el mismo haz controla la propagación de sí mismo, los ideales para la implementación de mecanismo de control óptico de señales. Algunas aplicaciones de este tipo de manipulación de haces son la conmutación puramente óptica, limitadores ópticos, mezcladores y moduladores ópticos e incluso dispositivos de almacenamiento y compuertas lógicas como se ha descrito en los trabajos de Camacho *et al.* (2005), Yu *et al.* (2003) e Inouye *et al.* (2000). Estos dispositivos permitirían la explotación de la alta velocidad de respuesta de los fenómenos ópticos no lineales por lo que sus potenciales aplicaciones en sistemas de transmisión y procesamiento de datos en telecomunicaciones han generado gran interés.

Los sistemas de comunicación actuales explotan la alta velocidad de propagación de señales ópticas a través de guías de onda como fibras ópticas y guías de onda de canal utilizadas para óptica integrada; sin embargo, la velocidad máxima de un sistema se ve reducida considerablemente por los dispositivos que dirigen las señales en

cada nodo, así como los encargados del multiplexado y demultiplexado de señales. Los dispositivos actuales se basan en su gran mayoría en sistemas electrónicos que manejan información de manera estándar. Los dispositivos de conmutación óptica ofrecen la posibilidad de implementar tecnología completamente óptica para el manejo de señales siendo compatible con los sistemas estándar de transmisión por fibra óptica. Una de estas tecnologías es el multiplexado óptico en el dominio del tiempo OTDM (*Optical Time Domain Multiplexing*), técnica que consiste en la transmisión de múltiples señales ópticas a través de una sola fibra mediante el intercalamiento en el tiempo de diferentes paquetes de información (Olsson y Blumenthal, 2001). Para que el proceso de demultiplexado sea eficiente, se requiere la utilización de conmutación ultrarrápida en la distribución de señales, área que puede ser explotada debido a la respuesta no lineal cuasi-instantánea de los materiales ópticos. En situaciones prácticas, cualquier aplicación de manejo de señales requiere de un proceso degenerado que no implique cambios en la frecuencia de la señal transmitida, proceso que es dependiente de $\bar{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \bar{E}^3$ y donde $\chi^{(3)}$ es una función cuya dependencia con ω es complicada y se describe como:

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega), \quad (3)$$

la señal de salida se encuentra a la misma frecuencia que la de entrada. Además, debido a la necesidad de procesar señales en cascada, es recomendable la reducción de las pérdidas totales, incluyendo tanto las pérdidas lineales como las no lineales, ocurridas durante la propagación del haz en el material. El efecto Kerr óptico fuera de resonancia puede ser una buena opción para el desarrollo de dispositivos de conmutación óptica ultrarrápida que aproveche el cambio en índice de refracción no lineal del material. En un medio Kerr, el índice de refracción del material obedece la siguiente relación (Butcher

y Cotter, 1991):

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

donde n_0 representa el índice de refracción lineal, I es la irradiancia del campo electromagnético incidente y n_2 es el índice de refracción no lineal. La mayoría de los materiales requieren de una irradiancia muy alta para poder un cambio de índice de refracción inducido mínimo. Un material con una n_2 de magnitud grande resulta atractivo para aplicaciones de conmutación óptica debido a que requerirá menor energía para presentar el mismo efecto no lineal. El índice de refracción no lineal n_2 está a su vez directamente relacionado con la parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ mediante (Butcher y Cotter, 1991):

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

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

Una de las principales motivaciones para el desarrollo de materiales que presentan efectos no lineales de tercer orden es la de generar dispositivos que puedan ser insertados en sistemas de transmisión estándares de fibra óptica. Los sistemas estándar de conmutación de señales ópticas logran la transferencia de información mediante la propagación de ondas involucrando longitudes de interacción con el material no lineal grandes. Es en este guiado donde las pérdidas por absorción tanto lineal como no lineal empiezan a ser importantes, mediante la forma:

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

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal del material y β es el coeficiente de absorción de dos fotones del material.

Este coeficiente de absorción de dos fotones β en general se busca que tenga el menor valor posible para minimizar las pérdidas no lineales y está relacionado a su vez con la

parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ mediante (Butcher y Cotter, 1991):

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

donde λ es la longitud de onda de la onda incidente.

Tanto la parte real como la imaginaria de $\chi^{(3)}$ pueden variar en varios órdenes de magnitud de un material a otro, por lo que resulta interesante encontrar materiales tipo Kerr con un valor grande de n_2 y uno pequeño de β . Para lograr la observación de estos efectos se requiere disponer de fuentes de luz muy intensas, aunque no necesariamente muy energéticas. Existen en la actualidad láseres de pulsos ultracortos donde la duración del pulso τ_p es menor que 100fs. Una de las razones principales para el uso de estos sistemas en el estudio de las propiedades no lineales en materiales es debido a que alcanzan irradiancias muy grandes (en el orden de GW/cm^2) en enfocamientos muy fuertes del haz (área A del pulso pequeña) sin requerir de energías por pulso E_p grandes. La irradiancia pico de un pulso con energía E_p con duración τ_p que ilumina un área A está dada por (Diels y Rudolph, 1996):

$$I_p = \frac{E_p}{A\tau_p}. \quad (8)$$

La otra razón principal para el uso de sistemas de pulsos ultracortos es que debido a la duración ultracorta de los pulsos, es posible excitar solamente los mecanismos puramente electrónicos del material, cuya respuesta es ultrarrápida (~ 1 fs) mientras se evita la presencia de otros mecanismos más lentos. Estos mecanismos lentos surgen de vibraciones moleculares (~ 1 ps) debidas a la respuesta térmica del material, siendo solo los primeros de interés para la conmutación de señales.

1.1.1 Materiales para óptica no lineal

Existe un gran número de materiales que han sido estudiados para determinar sus propiedades no lineales de tercer orden, entre los que se encuentran: algunas cerámicas (Torres-Torres *et al.*, 2008) y (López-Suárez *et al.*, 2009), vidrios (Yu *et al.*, 2003), semiconductores (Torres-Torres *et al.*, 2011), calcogenuros (Dong *et al.*, 2007), líquidos (Kalpouzou *et al.*, 1987), materiales orgánicos (Rangel-Rojo *et al.*, 2000) y nanopartículas metálicas en sustratos dieléctricos (Stepanov, 2011). A diferencia de los materiales con no linealidades de segundo orden, la presencia de no linealidad de tercer orden no requiere de ninguna característica material de simetría especial, ya que todos los materiales poseen valores de $\chi^{(3)}$ diferentes de cero. No obstante, los valores de $\chi^{(3)}$ son en general pequeños. En estudios en resonancia, se han encontrado valores de $\chi^{(3)} \sim 10^{-6}esu$ para algunos materiales orgánicos (Matsuda *et al.*, 1993); sin embargo, la respuesta en resonancia presenta grandes pérdidas por absorción lineal además de tiempos de recuperación del material que pueden ser muy largos, siendo este tipo de materiales inadecuados para nuestras aplicaciones de interés.

Como ya se mencionó, la respuesta no lineal fuera de resonancia permite aprovechar respuestas cuasi-instantáneas de los materiales, pero es en estas longitudes de onda donde el valor de $\chi^{(3)}$ es apenas del orden de $\chi^{(3)} \sim 7.1 \times 10^{-15}esu$ (Sutherland, 1996). Se ha puesto principal atención a semiconductores que presentan una $Re\{\chi^{(3)}\}$ fuera de resonancia grande y $Im\{\chi^{(3)}\}$ chica, ciertos vidrios (Inouye *et al.*, 2000) y nanopartículas orgánicas (Rangel-Rojo *et al.*, 2000). Se ha demostrado que materiales dieléctricos (como el vidrio) conteniendo nanopartículas metálicas embebidas presentan una resonancia en el espectro de absorción del material. Esta resonancia es llamada *plasmón de superficie* y se atribuye al confinamiento del campo eléctrico en la frontera entre la nanopartícula y el dieléctrico (Haglund *et al.*, 1994).

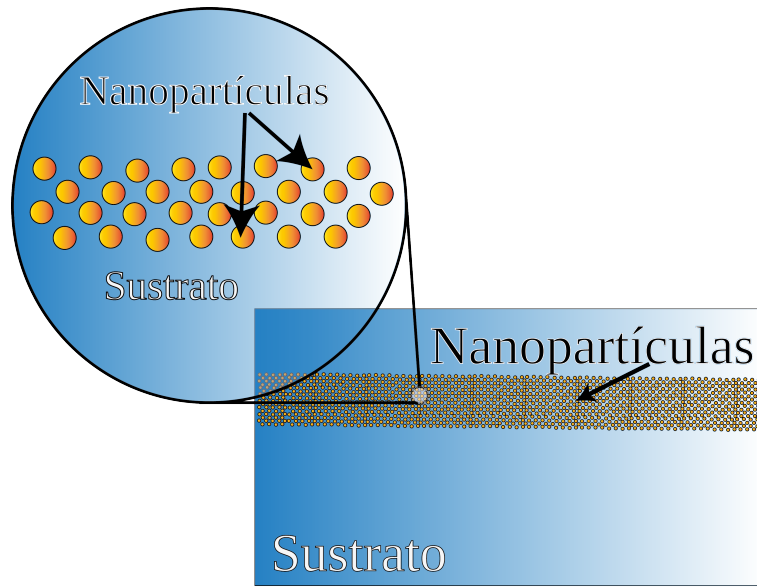


Figura 1. Un material nanoestructurado típico. Las nanopartículas se encuentran en una capa delgada incrustada a una cierta profundidad de la muestra.

Es interesante que la frecuencia de resonancia del plasmón muestre una dependencia directa con el tamaño de las nanopartículas (Ricard *et al.*, 1985). La magnitud y forma del plasmón de superficie determinan la susceptibilidad del material compuesto, permitiendo su manipulación mediante el control de ciertas variables en los procesos de manufactura de los materiales.

Mientras las dimensiones de las nanopartículas se encuentren por debajo de la longitud de onda de los haces incidentes, no ocurrirá esparcimiento de luz, por lo que este sistema es observado por las ondas propagantes como un material promedio.

Estos materiales resultan atractivos para potenciales aplicaciones en guiado de ondas debido a dos razones principales. La primera es que permitirían compatibilidad con los sistemas de comunicaciones actuales. Otra de las razones por las cuáles el guiado de onda longitudinal en sistemas con materiales no lineales es atractivo, es debido a que la larga longitud de interacción de los haces con el material no lineal provoca un efecto

mayor sobre el haz. En este último aspecto, un material con un efecto Kerr grande reduciría las dimensiones del dispositivo.

En la figura 1 se muestra un sistema nanocompuesto particular donde la capa delgada de nanopartículas se encuentra a una cierta profundidad dentro del sustrato. Esta nanocapa tiene un grosor determinado por el proceso de fabricación. Existe la posibilidad de realizar guiado de ondas a través de esta capa delgada, sin embargo, el grosor de la misma juega un rol importante. Debido a que la dificultad de lograr acoplar un haz a una guía de onda depende directamente del ancho de la guía, una capa con grosor chico será más difícil de acoplar que otra con un grosor mayor. Otro aspecto importante relacionado con el grosor de la capa es el de la obtención de una mejor eficiencia en el confinamiento del modo. En una guía de onda muy delgada, sólo una parte del modo de propagación de la onda se propaga por el material no lineal, mientras que en una guía de onda más gruesa, una mayor parte del modo lo hace, logrando un mayor aprovechamiento del material.

Ciertos procesos de fabricación permiten la manufactura de este tipo de guías de onda formadas por nanoestructuras, siendo uno el de implantación de iones. En la implantación de iones, es posible controlar la profundidad de incrustación de las nanopartículas con la energía de los iones. Mientras que el espesor de la capa delgada lograda por una implantación es pequeño (menor a $1\mu\text{m}$) y se mantiene constante con la energía y dosis de implantación, es posible lograr capas más gruesas al realizar múltiples implantaciones de nanopartículas con energías cercanas. Es de interés entonces estudiar la respuesta no lineal de estos sistemas de manera transversal primeramente, para conocer sus potenciales como guías de onda no lineales. Entre los materiales más estudiados se encuentran las nanopartículas de semiconductor en vidrio, nanopartículas de semiconductor en cerámica (Torres-Torres *et al.*, 2008),

nanopartículas orgánicas en suspensiones acuosas (Rangel-Rojo *et al.*, 1998) y nanopartículas metálicas en vidrio (Del Fatti y Vallée, 2001), siendo estas últimas las de interés, además de sus altas no linealidades fuera de resonancia y bajos tiempos de recuperación, son materiales propicios para el proceso de implantación de iones. Considerando esto, es posible diseñar un material apropiado para guiado de ondas y posteriormente investigar sus propiedades no lineales.

1.2 Objetivos

El principal interés en el desarrollo de esta tesis es estudiar la respuesta óptica no lineal de tercer orden en materiales novedosos diseñados específicamente para el aumento del conocimiento acerca de la relación entre la estructura y sus propiedades ópticas, así como sugerir sus posibles aplicaciones en el desarrollo de nuevos dispositivos de procesamiento totalmente ópticos. El objetivo principal es implementar la técnica de barrido en Z tanto abierto como cerrado para observar la respuesta no lineal tanto de absorción como de refracción, con el entendido que se desea una absorción no lineal chica junto con una refracción no lineal de gran magnitud. El barrido en Z nos permite conocer estas características de los materiales de interés de forma sencilla y rápida. También indagamos la posible presencia de una respuesta no lineal de orden superior al realizar un estudio de la dependencia de la respuesta no lineal del material con la intensidad. Materiales nanoestructurados serán estudiados utilizando ésta y otras técnicas experimentales.

1.2.1 Objetivos particulares

- Implementar en el laboratorio el arreglo experimental del barrido en Z en sus modalidades cerrada y abierta, utilizando un láser de pulsos ultracortos.

- Estudiar la respuesta no lineal de tercer orden mediante el barrido en Z en un material formado por nanopartículas de plata embebidas en dióxido de silicio con una energía de implantación y otro material con múltiples energías de implantación cercana.
- Identificar, si es posible, las contribuciones de absorción y refracción no lineal en los materiales estudiados.
- Cuantificar numéricamente de ser posible la magnitud y signo de β y n_2 en los materiales estudiados
- Cuantificar las posibles contribuciones de no linealidad térmica del material.
- Sugerir posibles aplicaciones para los materiales estudiados en función de los resultados obtenidos.

1.3 Estructura de la tesis

El trabajo desarrollado en esta tesis se divide en 6 capítulos. En el capítulo I se da una breve introducción a la óptica no lineal y a los materiales con propiedades ópticas no lineales, se mencionan las ventajas de utilizar pulsos de fs para la caracterización no lineal de los materiales y por último se describen los objetivos de la tesis. En el capítulo II se describen algunos conceptos básicos relacionados con los materiales y su interacción física con la luz; en este capítulo podemos encontrar una explicación de los mecanismos físicos que intervienen en la respuesta no lineal de materiales nanoestructurados. En el capítulo III se encuentra la descripción de la técnica de barrido en Z y su sensibilidad a refracción y absorción no lineal y las técnicas utilizadas para la caracterización de ambas componentes; además se presentan los cálculos

teóricos con los cuales se realizó el análisis de los resultados experimentales. En el capítulo IV se presenta la caracterización de la fuente de pulsos de fs, tanto en su dependencia temporal como espacial, de vital importancia para la cuantificación de los parámetros no lineales observados. En el capítulo V se muestran los resultados obtenidos para las muestras con capas delgadas de nanopartículas de plata en dióxido de silicio, comenzando por su espectro de absorción lineal, vital para el entendimiento completo de su respuesta no lineal; además, se hace un estudio de la dependencia de la respuesta no lineal con la irradiancia de entrada y un cálculo de la contribución térmica. Por último, en el capítulo VI se resaltan algunos de los aspectos importantes alcanzados así como las conclusiones generales de este trabajo.

Capítulo 2

La óptica no lineal en materiales nanoestructurados

A nivel macroscópico, la propagación del campo eléctrico en un medio está determinada por la relación constitutiva del material (Sutherland, 1996):

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P}, \quad (9)$$

donde \bar{E} es el campo eléctrico incidente, \bar{P} es la polarización inducida y \bar{D} es el vector de desplazamiento eléctrico; el cual describe la propagación del campo en el medio. En el caso más general, la polarización \bar{P} representa la respuesta del medio al campo incidente de la siguiente manera (Butcher y Cotter, 1991):

$$\begin{aligned} \bar{P}(\omega) = \bar{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega; \omega_1) \cdot \bar{E}(\omega_1) + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) \bar{E}(\omega_1) : \bar{E}(\omega_2) + \\ \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \bar{E}(\omega_1) \bar{E}(\omega_2) \bar{E}(\omega_3) + \dots, \end{aligned} \quad (10)$$

donde el primer término es la polarización espontánea, el segundo es la polarización lineal, y los términos restantes representan las polarizaciones de segundo y tercer orden, respectivamente. En la figura 2 se ilustra la respuesta dipolar de un material típico, el material pasa de un estado no polarizado a sufrir una polarización dipolar debido al campo eléctrico incidente. La polarización espontánea $\bar{P}_0(\omega)$, es diferente de cero únicamente en materiales ferroeléctricos, por lo que generalmente es omitida. En la ecuación, $\chi^{(n)}$ se conoce como la susceptibilidad no lineal de orden n del material, la cual es un tensor complejo de rango $n + 1$ que contiene información intrínseca del material.

La naturaleza tensorial de la susceptibilidad permite la existencia de hasta $3^{(n+1)}$ elementos en el tensor, sin embargo, debido a la simetría del material, algunos de los elementos del tensor serán cero o iguales entre sí. Un caso especial de esta simetría puede verse en materiales centrosimétricos, donde todos los elementos del tensor en la

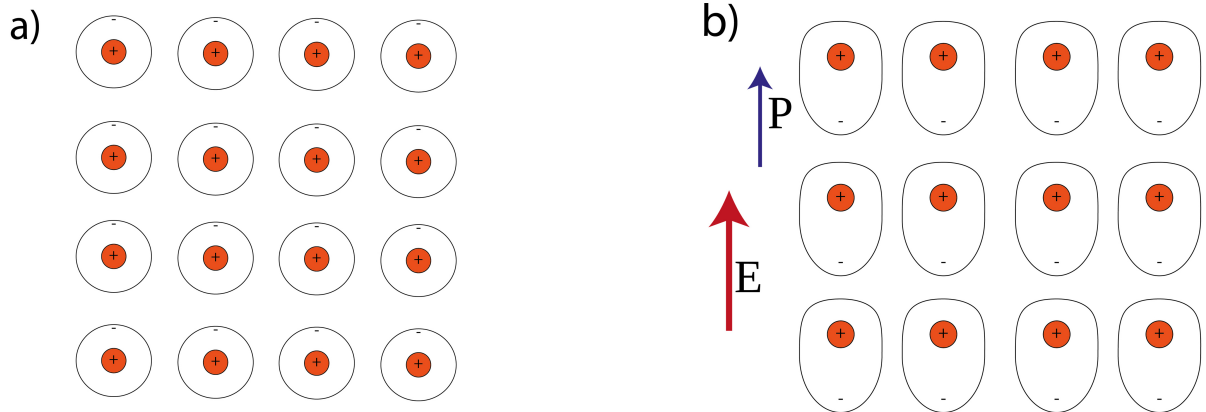


Figura 2. Respuesta dipolar del medio a) sin campo eléctrico incidente, b) bajo la influencia de un campo eléctrico \vec{E} incidente.

susceptibilidad de segundo orden son iguales a cero. El valor que toma cada elemento del tensor está estrechamente ligado a la estructura microscópica del material; de hecho, los efectos macroscópicos son originados por la contribución de cada una de las moléculas o unidades elementales del material, en una superposición de efectos microscópicos. Debido a esto, se observará que la energía requerida para obtener una respuesta no lineal en un material es mucho menor que la que se requiere para una sola molécula. Para comprender mejor la relación entre la estructura del material y sus propiedades ópticas, se incluye una breve explicación acerca de los mecanismos que intervienen en la generación de los fenómenos ópticos en materiales nanoestructurados, debido a la presencia de un campo electromagnético incidente.

En un material nanoestructurado, las características ópticas lineales y no lineales del material, son determinadas de manera conjunta por los compuestos que lo forman. La manera más sencilla de incrementar las propiedades no lineales de un material es agregando elementos que contengan una $\chi^{(3)}$ grande. El material de mayor proporción (huésped o sustrato) actuará como soporte, determinando la respuesta lineal del compuesto, mientras que el material dopante será el principal responsable de la

polarización no lineal. Un ejemplo de este tipo de materiales se observa en vidrios dopados con iones, o pigmentos disueltos en un solvente transparente. Una situación diferente se observa cuando dos materiales se combinan al interactuar con el campo incidente mostrando propiedades no lineales en el material compuesto, como es el caso específico en la unión entre un conductor y un dieléctrico. Los materiales dieléctricos como el vidrio, al contener partículas de orden nanométrico (nanopartículas) de un material conductor, presentan una resonancia en el espectro de absorción del material. Esta resonancia o incremento en la absorción se atribuye a la formación de plasmones de superficie, que se pueden describir como una oscilación colectiva del campo EM y de la densidad de electrones en la interfaz de los materiales (Barnes *et al.*, 2003).

Nanopartículas metálicas con dimensiones menores a la longitud de onda de la luz incidente permiten concentrar la luz confinándola en la interfaz, debido a la diferencia en permitividad dieléctrica del vidrio y el metal. La amplitud del campo eléctrico confinado muestra un incremento sustancial a la frecuencia de resonancia del material ω_p , dada por la condición (Ricard *et al.*, 1985):

$$\epsilon'_m(\omega_p) + 2\epsilon_d(\omega_p) = 0, \quad (11)$$

donde ϵ'_m es la parte real de la constante dieléctrica compleja del metal ($\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$) y ϵ_d es la constante dieléctrica del vidrio, que se asume puramente real. Cuando (11) se cumple, los electrones libres en el metal se mueven oscilando en resonancia con el campo incidente. Esta interacción resonante entre las oscilaciones de la nube electrónica y el campo electromagnético de la luz incidente constituyen la *resonancia del plasmón de superficie* (Haglund *et al.*, 1994).

El incremento en la amplitud del campo eléctrico inducido en la partícula pequeña (campo eléctrico local), significa un incremento en la magnitud de la respuesta no lineal del material. La resonancia del plasmón de superficie es una consecuencia directa del

contraste dieléctrico siendo sus características espectrales de resonancia determinadas por las propiedades de conductividad electrónica del medio confinado. En el caso de los materiales alcalinos y metales nobles, el plasmón de superficie muestra una respuesta bien definida en el espectro de absorción del material. Se ha observado que el tamaño de las nanopartículas presenta una dependencia directa con la frecuencia de resonancia del plasmón (ω_p), esto puesto que la susceptibilidad de tercer orden también presenta una dependencia con el tamaño de las nanopartículas. Debido a esto, el control del tamaño de las nanopartículas es un parámetro de modificación novedoso con el cual es posible diseñar materiales con una respuesta plasmónica específica.

Otra de las ventajas de este tipo de materiales es que la no linealidad inducida se atribuye a la oscilación electrónica ocurrida debido a la presencia del plasmón (mecanismo electrónico), por lo que los tiempos de respuesta del material son muy rápidos, interesante para el caso de aplicaciones ópticas ultrarrápidas (Oliver y Reyes-Esqueda, 2008).

Otro efecto importante que se presenta en ciertos tipos de materiales nanoestructurados es el de confinamiento cuántico. Este efecto está relacionado con el cambio de ω_p con el tamaño de las nanopartículas. Este tipo de fenómeno se puede observar principalmente en sólidos cristalinos de orden nanométrico. En un átomo aislado, los orbitales atómicos se encuentran cuantizados a niveles de energía bien definidos; sin embargo, cuando se unen un gran número de átomos en un sólido, los niveles de energía de los átomos adyacentes se intercalan, formando una banda de conducción, donde los electrones son libres de moverse por el material y una banda de valencia, donde los electrones no tienen suficiente energía por sí mismos para liberarse de sus átomos o moléculas. Entre estas dos bandas existe una banda prohibida, banda donde no hay estados disponibles para los electrones. Las características ópticas y

electrónicas del material son determinadas por los niveles de energía y el ancho de estas bandas. En un material formado por un número pequeño de moléculas, el ancho de estas bandas de energía depende de la cantidad de moléculas que lo componen.

Partículas pequeñas tienden a la configuración energética del átomo aislado, mientras que en partículas más grandes, se aproximan a la configuración de un sólido. De nueva cuenta se observa que las propiedades ópticas y electrónicas de las nanopartículas dependen fuertemente de sus dimensiones.

Ya sea por confinamiento cuántico o por constante dieléctrica, el tamaño de las nanopartículas es un parámetro libre que permite el diseño de estructuras que presenten propiedades ópticas novedosas tanto lineales como no lineales.

La susceptibilidad no lineal del medio nanocomposito depende de varios factores: las susceptibilidades no lineales de sus componentes, el factor de campo local que toma en cuenta las constantes dieléctricas de cada sus componentes, entre otros. Un caso particular es el de nanopartículas metálicas embebidas en vidrio. Un material de este tipo tendrá una no linealidad efectiva $\chi_{ef}^{(3)}$ la cual es dependiente de la concentración de metal en la muestra. Es posible obtener la susceptibilidad no lineal del nanocomposito a partir de las propiedades físicas del metal y el dieléctrico de acuerdo con la siguiente relación (Rangel Rojo, 1994):

$$\chi_{ef}^{(3)} = p|f_1|^4\chi_m^{(3)} + \chi_{sust}^{(3)}, \quad (12)$$

donde normalmente $\chi_{ef}^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal efectiva del compuesto, $\chi_m^{(3)}$ es la susceptibilidad del metal, $\chi_{sust}^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal del sustrato y p es la fracción de volumen ocupada por el metal; f_1 es el factor de corrección del campo local, dado por:

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (13)$$

Existen entonces varios parámetros que permiten la manipulación de la respuesta no lineal del material nanocomposito, a partir de las propiedades tanto del metal como del material dieléctrico, así como de su proporción y distribución en el nanocomposito.

Capítulo 3

Descripción de la técnica del barrido en Z

Existen diferentes técnicas para la caracterización de la respuesta no lineal de materiales, dentro de las que se encuentran el *barrido en Z* (Sheik-Bahae *et al.*, 1990), el *mezclado de 4 ondas* (Wherret *et al.*, 1983) y la *compuerta Kerr óptica* (Ippen y Shank, 1975). Cada una de estas técnicas presenta un grado diferente de dificultad y exactitud, además que proporcionan información distinta de las propiedades no lineales de tercer orden del material.

Sólo algunas técnicas permiten la obtención rápida de las componentes de refracción y absorción no lineal del material. Dentro de estas técnicas, la de barrido en Z obtiene además el signo de las contribuciones no lineales con una buena sensibilidad. Esta técnica es además sencilla y rápida de implementar, aunque presenta sus propios retos en el análisis de sus resultados. El barrido en Z se basa en la traducción de cambios en fase, producidos por la propagación no lineal dentro de la muestra, a cambios en irradiancia medidos por un detector en el campo lejano (Sheik-Bahae *et al.*, 1990). Estos cambios de fase, debidos a efectos no lineales, se propician al desplazar la muestra sobre el eje de propagación de un haz Gaussiano fuertemente enfocado (eje Z, de donde proviene el nombre de la técnica).

Existen dos variantes del barrido en Z. La primera es el barrido en Z abierto, en la cual se mide el cambio de transmitancia directamente sin abertura. Estos cambios de transmitancia sólo pueden ser resultado de las contribuciones de absorción no lineal. En la segunda variante, el barrido en Z cerrado, se mide el cambio de transmitancia a través de una abertura colocada en el campo lejano. En este caso, la distorsión del frente onda producida por la contribución de la refracción no lineal logra que la muestra se

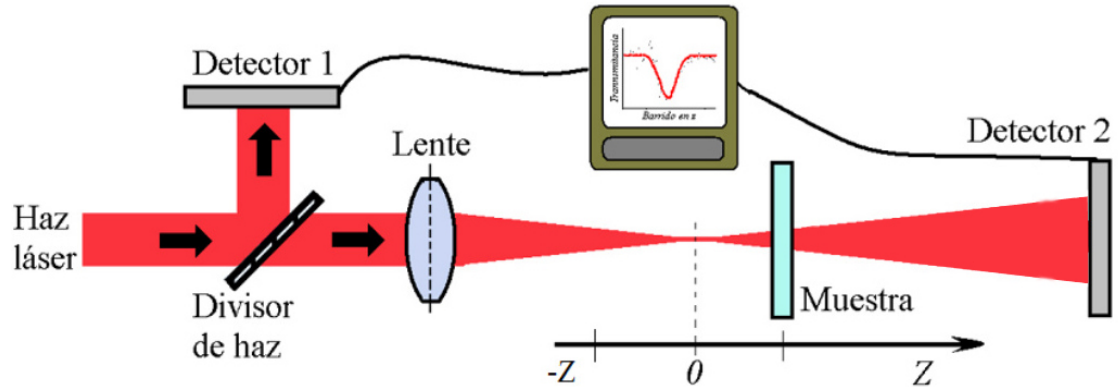


Figura 3. Esquema experimental de la técnica de *barrido en z* abierto, la razón entre el detector 2 y el 1 es una función de la posición de la muestra en Z

comporte como un lente delgado de longitud focal variable. El cambio de longitud focal del lente inducido logra que el haz cambie su divergencia en la abertura, modificando la transmitancia observada. En esta variante, los cambios en transmitancia ocurren debido tanto a la contribución de refracción no lineal como a la de absorción no lineal. Para ambas variantes, la muestra estudiada debe ser delgada, es decir, tener un espesor menor a la distancia de Rayleigh del haz enfocado (Van Stryland *et al.*, 1985).

En la figura 3 se muestra el arreglo experimental de la técnica de barrido en Z abierto. El detector 1 se utiliza para medir la irradiancia del pulso incidente y como control para corregir variaciones del sistema láser, mientras que en el detector 2 se coloca en el campo lejano de tal manera que recolecte toda la luz transmitida después la muestra. La irradiancia del haz enfocado es máxima en el plano focal decreciendo al alejarse del mismo en forma simétrica. Si la muestra de interés presenta absorción no lineal, esta cambiará la transmitancia en función de su posición con respecto al plano focal. Existen dos posibilidades de cambio de transmitancia, una es que la transmitancia aumente con la irradiancia. En este caso, un mecanismo físico posible es que cerca de resonancia, una parte importante de la población es colocada en el estado excitado, disminuyendo la población presente en el estado base. Esto se traduce en una disminución de la absorción y por ende un incremento en la transmitancia, alrededor del plano focal.

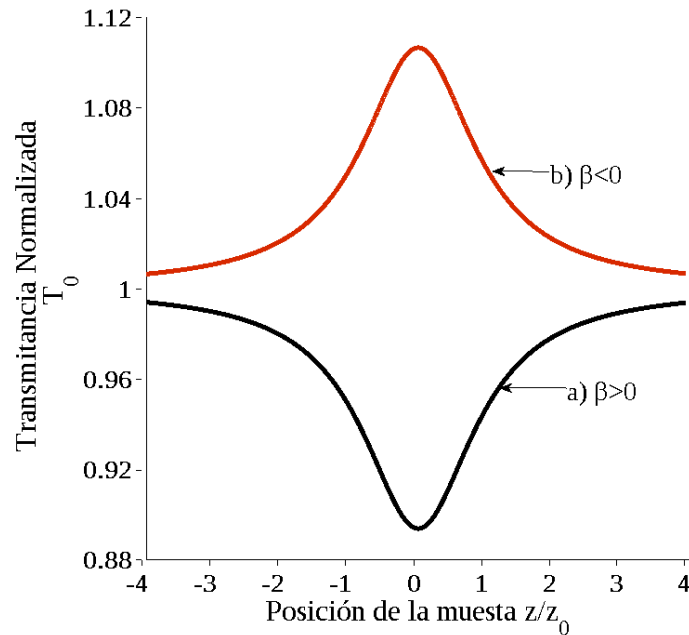


Figura 4. Comportamiento de la transmitancia debido a la presencia de absorción no lineal: a) absorción de dos fotones, b) absorción saturable

El otro caso es cuando la transmitancia disminuye con el aumento de irradiancia, caso conocido como absorción inducida, absorción saturable inversa o absorción multifotónica, dependiendo de los mecanismos físicos responsables de este efecto. En la absorción de dos fotones, la disminución de transmitancia alrededor del plano focal es provocada por la excitación de una molécula o átomo al absorber simultáneamente dos fotones de la mitad de la energía de transición. Es así que la irradiancia transmitida es función de la posición de la muestra con respecto al plano focal del haz, con una traza de barrido en Z abierto simétrica con respecto al plano focal que presenta un máximo o un mínimo, tal como se puede observar en la figura 4

En la figura 5 se muestra el arreglo experimental de la técnica de barrido en Z cerrado. En esta variante, se agrega una abertura que permite traducir los cambios en curvatura del frente de onda provocados por la respuesta no lineal de la muestra, a cambios en irradiancia recolectados en el sensor. Se puede entender mejor el

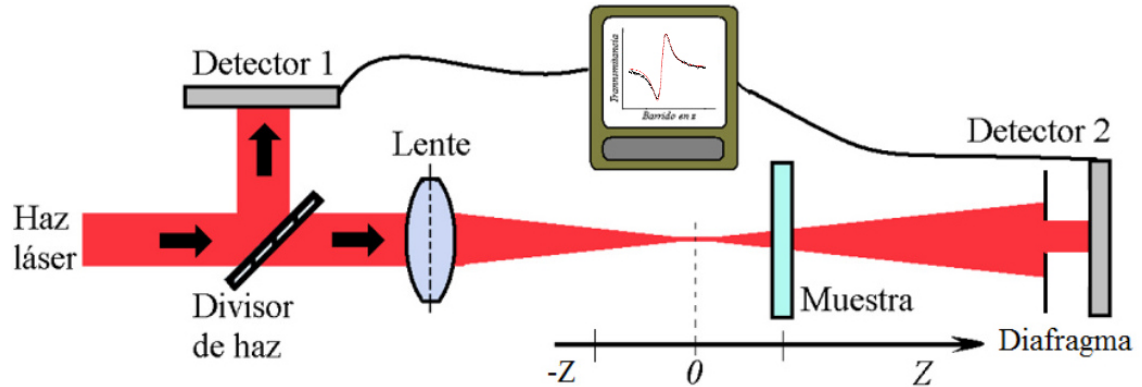


Figura 5. Esquema experimental de la técnica de *barrido en z* cerrado, la transmitancia es además función de la función de transmitancia de la abertura

comportamiento de esta variante y su relación con la refracción no lineal de la muestra mediante un ejemplo cualitativo. Asuma, por ejemplo, que se estudia un material con índice de refracción no lineal positivo. Al iniciar el barrido desde una distancia lejana al plano focal (Z negativa), la irradiancia del haz es baja y el comportamiento no lineal es despreciable por lo que la transmitancia (D_2/D_1) se mantiene relativamente constante. Al acercarse la muestra al eje focal, la irradiancia del haz aumenta, provocando un efecto de autoenfocamiento. Un autoenfocamiento positivo tiende a hacer converger el haz, acercando el plano focal y por tanto, el haz diverge más en el campo lejano, disminuyendo la cantidad de luz a través de la abertura. Mientras el barrido de la muestra en Z continúa y la muestra pasa el plano focal (Z positiva), el mismo efecto de autoenfocamiento provoca una convergencia del haz, generando una convergencia del radio del haz que aleja su plano focal, aumentando la cantidad de luz que pasa a través la abertura y por ende, provocando un aumento en la transmitancia observada.

Lo anterior sugiere que existe un punto donde hay una supresión del efecto no lineal. Esto es análogo a colocar una lente delgada en o cerca del foco, resultando en un cambio mínimo al patrón de campo lejano del haz cuando la muestra se encuentra justo en el plano focal (Z igual a cero). Al continuar el barrido y alejarse del eje focal (Z positiva), la transmitancia se vuelve lineal debido a la disminución en irradiancia al alejarse del

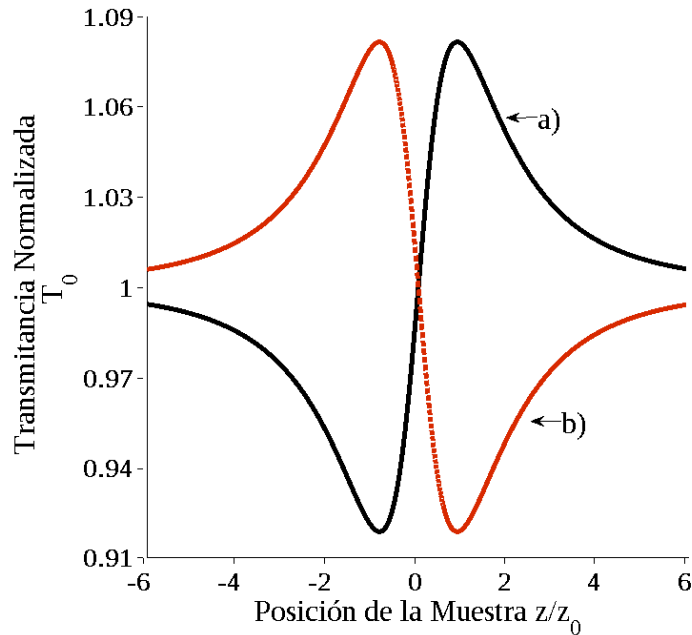


Figura 6. Comportamiento de la transmitancia debida a la presencia de refracción no lineal: a) n_2 positiva y b) n_2 negativa

plano focal. En el caso de encontrarse en presencia de absorción no lineal, la traza se modificará, acentuándose el pico y suprimiéndose el valle en presencia de absorción saturable, y acentuando el valle y suprimiendo el pico en presencia de absorción de dos fotones.

Un mínimo en transmitancia prefocal (valle) seguido de un máximo en transmitancia postfocal (pico) es por ende la traza característica de una refracción no lineal positiva. Debido a esto, una refracción no lineal negativa presenta una traza caracterizada por un pico prefocal seguido de un valle postfocal. Tanto el valle como el pico se encuentran a la misma distancia con el plano focal. En la figura 6 se presentan dos trazas típicas de barrido en z cerrado puramente refractivo, en estas se pueden observar como el orden del pico y el valle cambian con el signo de n_2 .

Para describir cuantitativamente el barrido en z puramente refractivo considerando solo fenómenos de tercer orden, se requiere analizar la propagación del campo eléctrico

en diferentes etapas. Primero se hace incidir un haz perfectamente Gaussiano a la muestra y se calcula la propagación no lineal dentro de la misma. Después se calcula la propagación del haz desde la muestra hasta el plano de la abertura para finalmente integrar el campo eléctrico sobre la abertura y obtener así su transmitancia.

3.1 Haz Gaussiano a la entrada de la muestra

Asumiendo que se tiene un haz Gaussiano TEM₀₀ con un radio en su cintura de w_0 viajando en dirección de $+z$, podemos describir el campo E como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)} - i \frac{kr^2}{2R(z)}\right) \exp(-i\phi(z, t)), \quad (14)$$

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

3.2 Propagación a través de la muestra

Asumiendo que la muestra es suficientemente delgada para que los cambios en el diámetro del haz debido a efectos de difracción y refracción no lineal dentro de la muestra puedan ser ignorados, se considera que el medio es ópticamente delgado (Van Stryland *et al.*, 1985). En este caso, el proceso de auto-refracción es referido como auto-acción externa. Esto implica que $L \ll Z_0$ para refracción lineal y $L \ll Z_0/\Delta\phi(0)$ para la no lineal. En la mayoría de los casos experimentales, este criterio se cumple debido a que $\Delta\phi$ es pequeña. Además, se ha encontrado

experimentalmente que el segundo criterio es más estricto de lo necesario, y $L < z_0$ es suficiente. Esta suposición simplifica mucho el problema, pudiendo obtener la amplitud \sqrt{I} y la fase ϕ del campo eléctrico como función de z' , siendo z' la propagación del haz en la muestra y no z , la posición de la muestra. Usando la aproximación de una envolvente de variación lenta (SVEA por sus siglas en inglés Slowly Varying Envelope Approximation) (Van Stryland *et al.*, 1985), el campo se gobierna por una par de ecuaciones simples que describen la propagación en el medio:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (15a)$$

y

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz'} = \alpha(I)I(z, r, t), \quad (15b)$$

donde $\alpha(I)$ incluye los términos de absorción lineal y no lineal de acuerdo con la expresión (6). Las ecuaciones (15a) y (15b) se resuelven para obtener el cambio de fase $\Delta\phi$ en la salida de la muestra para una posición z dada. En ausencia de absorción no lineal, la expresión (6) es ahora $\alpha = \alpha_0$, y sustituyendo en la ecuación (15b) tenemos

$$I(z' = L) = I(z' = 0)\exp(-\alpha_0 L), \quad (16)$$

donde $I(z' = 0) = I(z, r, t)$. Sustituyendo $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ en la ecuación (15a) e integrando con respecto a z' , obtenemos el cambio de fase no lineal $\Delta\phi_{\text{NL}}$ provocado por el material, dado por:

$$\Delta\phi_{\text{NL}}(z, r, t) = kn_2 \frac{\eta_0 \epsilon_0 c}{2} |E(z, r, t)|^2 \left(\frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \right), \quad (17)$$

con

$$|E(z, r, t)|^2 = |E_0(t)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (18)$$

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

$$\Delta\phi_{\text{NL}}(z, r, t) = \Delta\phi(z, t)\exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (19)$$

siendo:

$$\Delta\phi(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (20)$$

el cambio de fase con respecto a la posición y $\Delta\Phi_0(t)$ es el cambio de fase sobre el eje en el plano focal, definido como:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{\text{eff}}, \quad (21)$$

donde $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$, es el espesor efectivo de la muestra con longitud L . Aquí, $\Delta n_0(t) = n_2 I_0(t)$ con $I_0(t)$ siendo la irradiancia sobre el eje de propagación en el plano focal, i.e. para $r = 0$, y $z = 0$. Por los resultados de las ecuaciones (16) y (19), el campo eléctrico complejo emergente de la muestra $E(z')$, contiene ahora la distorsión de fase no lineal

$$E(z') = E_{\text{sal}} = E(z, r, t)\exp(-\alpha_0 L/2)\exp(i\Delta\phi_{\text{NL}}\phi(z, r, t)), \quad (22)$$

donde la distorsión de fase no lineal hará que el haz se propague en forma diferente a la de un haz completamente Gaussiano. Esta propagación provoca un cambio en la forma del perfil espacial del haz.

3.3 Propagación en el espacio libre

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

$$E_{ab}(z + d, r, t) = \frac{2\pi}{\lambda d}\exp\left(i\frac{\pi r^2}{\lambda d}\right) \int_0^\infty r' dr' E_{\text{sal}}(z, r', t)\exp(-i\frac{\pi r r'}{\lambda d}) J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d}\right), \quad (23)$$

que corresponde a una transformada de Hankel de orden cero.

Sin embargo, una forma aproximada más sencilla de calcular E_{ab} es la *Descomposición Gaussiana* (Weaire *et al.*, 1979). En esta aproximación, el campo eléctrico complejo en el plano emergente de la salida de la muestra se descompone en una sumatoria de haces Gaussianos mediante una expansión de series de Taylor del término de fase no lineal $e^{i\Delta\phi(z,r,t)}$ de la ecuación (22). Esto es:

$$\exp(i\Delta\phi(z,r,t)) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \exp(-2mr^2/w^2(z)). \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación (24) en la expresión (22), tenemos:

$$E_{sal}(z,r,t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp(-\alpha_0 L/2 - i\phi(z,t)) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \dots \exp\left(-\frac{(2m+1)r^2}{w^2(z)} - i\frac{kr^2}{2R(z)}\right). \quad (25)$$

Cada haz Gaussiano puede ser propagado usando el formalismo ABCD (Yariv, 1989). Definimos entonces d como la distancia de propagación en el espacio libre desde la muestra hasta el plano de abertura y $g = 1 + d/R(z)$, definimos los siguientes parámetros de cada una de las gaussianas durante su propagación:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1}, \quad (26)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}, \quad (27)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \quad (28)$$

y

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right]. \quad (29)$$

Al incluir estos y la curvatura inicial del haz enfocado, derivamos el patrón del campo eléctrico resultante:

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r = 0, t) \exp(-\alpha_0 L/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \dots \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m\right), \quad (30)$$

con

$$E(z, r = 0, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp(-i\phi(z, t)). \quad (31)$$

Debido a que la expresión (31) converge rápidamente para cambios pequeños de fase, generalmente son necesarios solo unos cuantos términos de la sumatoria en la ecuación (30).

3.4 Cálculo de la potencia transmitida por la abertura y de la transmitancia del sistema

La potencia transmitida a través de la abertura se obtiene integrando espacialmente la irradiancia $|E_{ab}(r, t)|^2$ sobre el radio de la abertura r_a , obteniendo:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_{ab}(r, t)|^2 r dr. \quad (32)$$

Tomando en cuenta la variación temporal del pulso, la transmitancia del barrido en z normalizada $T(z)$ se puede calcular como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (33)$$

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

En la figura 7 se muestra la simulación de la transmitancia de un barrido en z para una muestra que presenta una no linealidad cúbica de ambos signos ($\Delta\Phi_0 = \pm 0.3$) y una

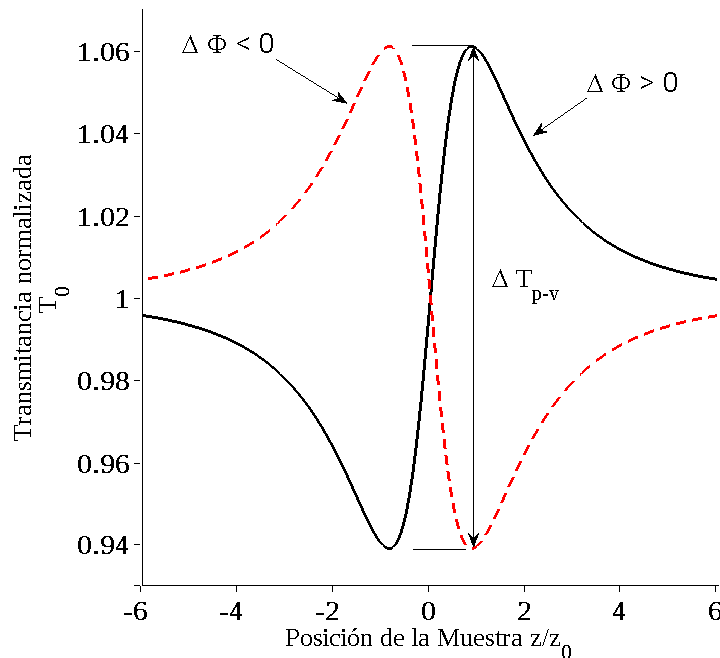


Figura 7. Transmitancia de barrido en Z calculada para no linealidad cúbica con ambas polaridades y una apertura pequeña

apertura pequeña ($S = 0.01$). Se puede observar como existe un valle seguido de un pico (VP) para una no linealidad positiva y un pico-valle (PV) para una no linealidad negativa. Es importante notar que para un $\Delta\Phi_0$ dado, la magnitud y forma de $T(z)$ no dependen de la longitud de onda del láser o de la distancia d , mientras se cumpla la condición ($d \gg z$). Como se observa en la figura 8, una apertura pequeña se traducirá en una ΔT_{pv} mayor, por lo que es recomendable trabajar con aberturas pequeñas. Al remover la apertura ($S=1$), el efecto desaparece y $T(z) = 1$ para efectos puramente refractivos.

En el caso de una no linealidad cúbica y para $|\Delta\Phi_0|$ pequeñas, solo los primeros dos términos de la sumatoria en (25) son necesarios. Debido a esto, la transmitancia normalizada de un barrido en Z cerrado se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 T(z, \Delta\Phi_0) &= \frac{|E_{ab}(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_{ab}(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2} \\
 &= \frac{|(g + id/d_0)^{-1} + i\Delta\phi_0(g + id/d_1)^{-1}|^2}{|(g + id/d_0)^{(-1)}|^2}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

La condición de campo lejano $d \gg z_0$ puede ser usada para simplificar aún más (34), resultando en una transmitancia normalizada que es independiente de la geometría:

$$T(z, \Delta\Phi_0) \simeq 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (35)$$

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

$$x_{p,v} = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{52} - 5}{3}} \simeq \pm 0.858. \quad (36)$$

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

$$\Delta Z_{p-v} \approx 1.7z_0. \quad (37)$$

Esta aproximación resulta muy útil cuando no se conoce la longitud de Rayleigh del sistema. En este trabajo, se caracterizó el sistema experimental, obteniendo la longitud de Rayleigh como se describe en el capítulo IV, pero la expresión dada en (37) es útil cuando dicha caracterización no se ha realizado. Para distorsiones de fase mayores ($|\Delta\Phi_0| > 1$), la simetría con respecto al plano focal se pierde, moviéndose hacia $\pm z$ con $\pm\Delta\Phi_0$, pero manteniendo la distancia entre el pico y el valle casi constante.

Además, sustituyendo en la ecuación (35) los valores de las soluciones de x encontrados en la ecuación (36), el cambio de transmitancia pico-valle es:

$$\begin{aligned} \Delta T_{p-v} &= \frac{8|x_{p,v}|}{(x_{p,v}^2 + 9)(x_{p,v}^2 + 1)} \Delta\Phi_0 \\ &= 0.406\Delta\Phi_0, \end{aligned} \quad (38)$$

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

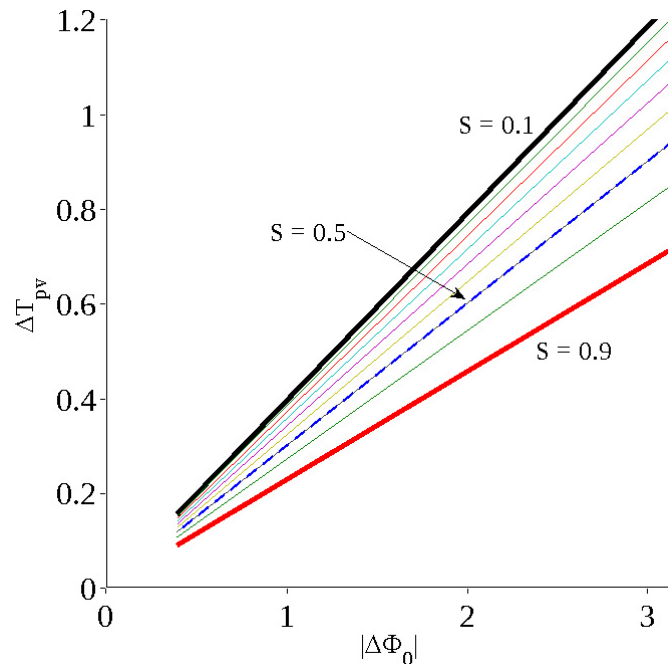


Figura 8. ΔT_{pv} calculada como función de la distorsión de fase en el foco ($|\Delta\Phi_0|$). La sensibilidad decrece para aberturas más grandes ($S > 0$)

En la figura 8 se observa que ΔT_{pv} mantiene una relación lineal con $|\Delta\Phi_0|$ para diferentes aberturas. Para aberturas mayores, el coeficiente lineal 0.406 decrece de tal manera que con $S = 0.5$, este es $\simeq 0.34$ y para $S = 0.7$, se reduce a $\simeq 0.29$. Mediante un ajuste numérico, la siguiente relación puede ser usada para incluir estas variaciones:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0.406(1 - S)^{0.25}|\Delta\Phi_0|, \quad (39)$$

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

3.5 Barrido en Z en presencia de absorción no lineal

A continuación se describe un método mediante el cual la técnica de barrido en Z puede ser usada para determinar tanto el índice de refracción no lineal como el

coeficiente de absorción no lineal para materiales que presentan ambas no linealidades simultáneamente. La presencia de una respuesta no lineal refractiva grande en un material se asocia comúnmente a una transición resonante de naturaleza mono o multifotónica. La absorción no lineal que emerge en estos materiales debido a absorción multifotónica directa, saturación de absorción de un solo fotón, o a absorción dinámica de portadores libres, tiene fuertes efectos en las mediciones de la refracción no lineal mediante la técnica de barrido en Z .

En el caso del barrido en Z cerrado en presencia de absorción no lineal, las contribuciones no lineales refractivas y de absorción están acopladas. Por ejemplo, la presencia de absorción de dos fotones, ocasionará una supresión del pico y un reforzamiento del valle en una traza refractiva. Para el caso complementario de saturación de absorción, en la traza del barrido en z cerrado, el pico será acentuado mientras que el valle sufrirá una inhibición. Debido a que la información pertinente a la contribución del índice de refracción no lineal se encuentra en ΔT_{p-v} , es necesario desacoplar estas contribuciones. Esto se puede lograr al caracterizar solamente la contribución de absorción no lineal al realizar un barrido en Z abierto.

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

Analizamos el caso de la absorción de dos fotones, la cual se ha observado en semiconductores con $E_g < 2\hbar\omega < 2E_g$ donde E_g es la energía de la banda prohibida.

La susceptibilidad de tercer orden es ahora una cantidad compleja:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}, \quad (40)$$

cuya relación con el coeficiente de dos fotones y el índice de refracción no lineal ya se han explorado en las ecuaciones (5) y (7) respectivamente.

Debido a que $\beta \neq 0$, la ecuación (6) cambia, por lo que se recalcularán las ecuaciones (15a) y (15b) para obtener la distribución de irradiancia y el cambio de fase no lineal a la salida de la muestra. Integrando (15b), obtenemos:

$$I_{\text{sal}}(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q(z, r, t)}, \quad (41a)$$

y

$$\Delta\phi_{\text{NL}}(z, r, t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(z, r, t)], \quad (41b)$$

donde $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{\text{eff}}$. Desarrollando las expresiones (41a) y (41b), obtenemos el campo complejo en la superficie de salida de la muestra:

$$E_{\text{sal}}(z, r, t) = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2} (1 + q)^{(ikn_2/\beta - 1/2)}. \quad (42)$$

De forma similar al caso puramente refractivo, descomponemos la ecuación (42) en una suma de haces Gaussianos mediante una expansión en serie de potencias binomial, que en el caso de $|q| < 1$ se puede expresar como:

$$E_{\text{sal}} = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^{m-1} \left(i \frac{kn_2}{\beta} - 1/2 - n + 1 \right) \right], \quad (43)$$

donde el perfil espacial Gaussiano se encuentra en q y E . La potencia transmitida total se puede obtener al integrar espacialmente sobre r la ecuación (41a) en z , obteniendo:

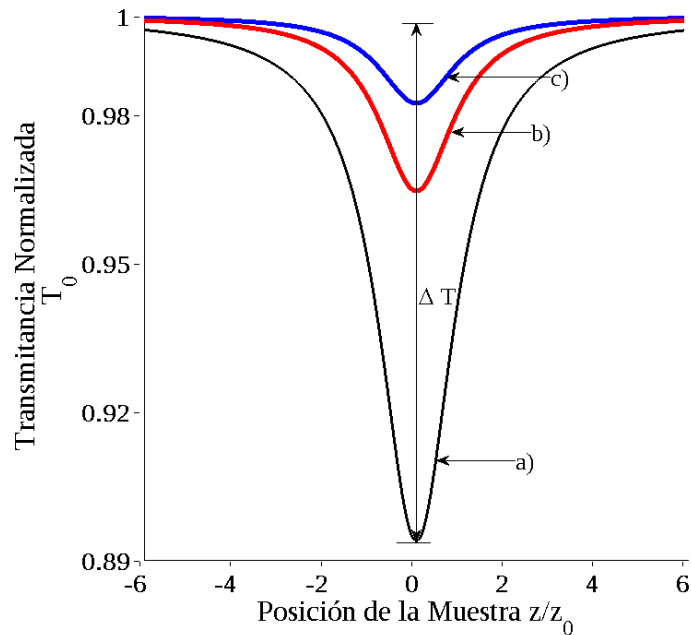


Figura 9. Transmitancias de barrido en Z abierto calculadas para diferentes valores de β , la traza b) representa un β mayor que la de c), y a) una β mayor a b) y c)

$$P(z, t) = P_i(t) e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}, \quad (44)$$

donde $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ y $P_i(t)$ se definió en la ecuación (33). Al considerar un pulso temporalmente Gaussiano, se puede obtener la transmitancia con la expresión 44 al integrar con respecto al tiempo la energía normalizada:

$$T_{\text{abierta}}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, r)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, r) e^{-r^2}] d\tau. \quad (45)$$

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

$$T_{\text{abierta}}(z) = \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}. \quad (46)$$

La ecuación (46) es más práctica y fácil de implementar.

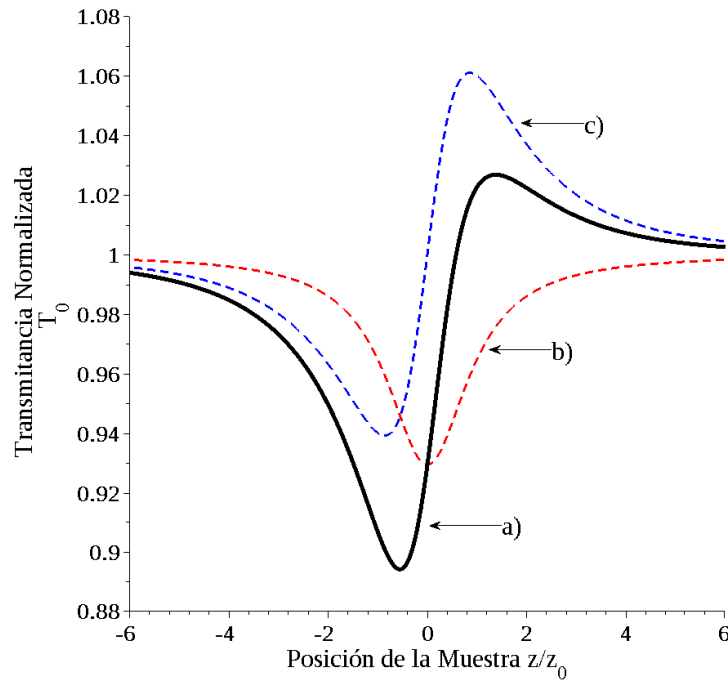


Figura 10. Transmítancia de barrido en Z cerrado en presencia de absorción de dos fotones: a) es la traza obtenida mediante un barrido en Z cerrado, b) es la traza que presenta la contribución puramente absorptiva y c) corresponde a la traza obtenida de dividir a) entre b) y que corresponde a solamente la respuesta refractiva

En la figura 9, se presenta una simulación de una traza de barrido en z abierto y absorción no lineal de dos fotones con diferentes valores de β . Es posible traducir ΔT al parámetro q_0 mediante:

$$\Delta T(z) = \left| 1 - \frac{1 + q_0(z, t)}{q_0(z, t)} \right|. \quad (47)$$

Una vez obtenido el valor de q_0 , es posible determinar el valor de β a partir del ajuste de los datos de barrido en z abierto.

Para el caso del *barrido en z cerrado en presencia de absorción no lineal*, se hace propagar el campo a la salida del material dado por la ecuación (43) hasta el plano de la apertura. Usando el mismo método de propagación ABCD, llegamos a:

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q_0(z, t)^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^m \left(i \frac{kn_2}{\beta} - n + 1/2 \right) \right] \frac{w_{m0}}{w_m} \dots \quad (48)$$

$$\dots e^{-r^2/w^2 m - ikr^2/(2R_m) + i\theta_m},$$

donde los parámetros se describieron en la ecuación (25).

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

Capítulo 4

Caracterización del láser y desarrollo experimental

4.1 Introducción

En este capítulo presentamos la implementación de las técnicas experimentales implementadas para estudiar las propiedades ópticas lineales y no lineales de los materiales de interés, así como de los diferentes dispositivos experimentales requeridos para el estudio de los procesos de refracción y absorción no lineal. Para caracterizar la no linealidad de los materiales, se excitó el material con fotones de baja energía altamente enfocados. Este sistema utiliza un láser pulsado en el régimen de femtosegundos, consistente en un láser de modos amarrados (mode-locked) de Ti:Zafiro que permite obtener pulsos de muy corta duración (modelo es NJA-4 fabricado por CLARK-MXR, INC.) y es bombeado por un láser continuo de $5W$ a una longitud de onda de $532nm$. Los pulsos producidos están centrados alrededor de $849nm$ y se repiten con una frecuencia de $94.3MHz$ y una potencia promedio máxima de $280mW$. Esto equivale a una energía por pulso E_p máxima de aproximadamente $2.9nJ$. Para la medición y análisis del espectro de emisión de los pulsos, se utilizó un espectrómetro modelo USB 4000 (OCEAN OPTICS) con una resolución espectral de $0.3nm$ y un rango de $400 - 900nm$. El espectro de los pulsos láser se muestra en la figura 11, con un ajuste Gaussiano teórico centrado en $\lambda = 849nm$ y con un ancho espectral FWHM (Full Width at Half Maximum, por sus siglas en inglés) $\Delta\lambda = 52nm$.

La duración de los pulsos no es fácilmente medible con sistemas de medición convencionales. Debido a su corta duración, es necesario utilizar técnicas basadas en procesos ópticos no lineales. Para la medición de la duración del pulso de nuestro

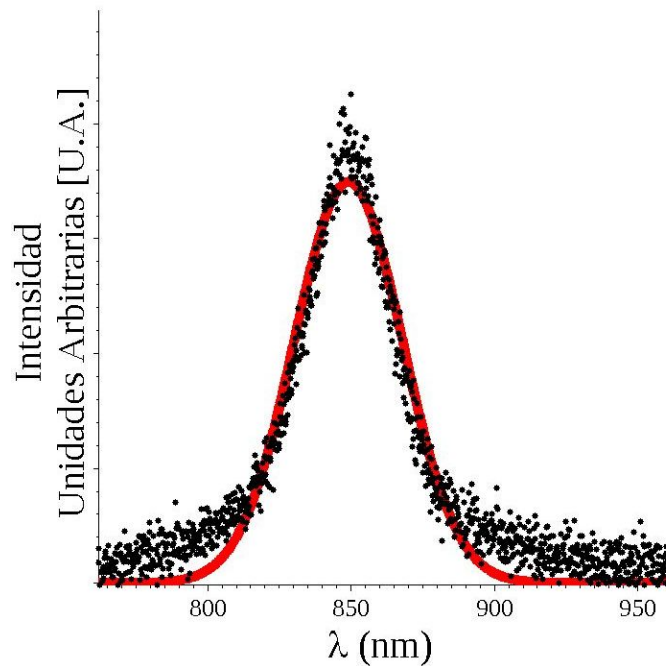


Figura 11. Espectro del Ti:Zafiro muestra ajuste Gaussiano teórico con línea continua y los datos experimentales con puntos

sistema, se utilizó la técnica de autocorrelación óptica utilizando el mismo pulso medido como referencia (Diels y Rudolph, 1996), utilizando un dispositivo autocorrelador hecho en casa (García Arthur *et al.*, 2003). En esta técnica, el pulso se divide en dos mediante un divisor de haz, utilizando uno como señal y el otro como referencia, variando el retraso entre ellos (figura 12).

Estos pulsos se hacen incidir de nueva cuenta sobre un detector que presenta una respuesta no lineal tal como generación de segundo armónico, fluorescencia, o absorción de dos fotones. En este trabajo se utilizó la respuesta de absorción de dos fotones en un diodo luminiscente (LED) que también funciona como detector (García Arthur *et al.*, 2003). Al ajustar el tiempo de integración del detector, es posible obtener una traza de autocorrelación en intensidad, o una interferométrica. Para el caso de autocorrelación en intensidad, obtenida cuando el tiempo de integración es largo en comparación con la velocidad de barrido del camino óptico variable, la señal detectada A , función del

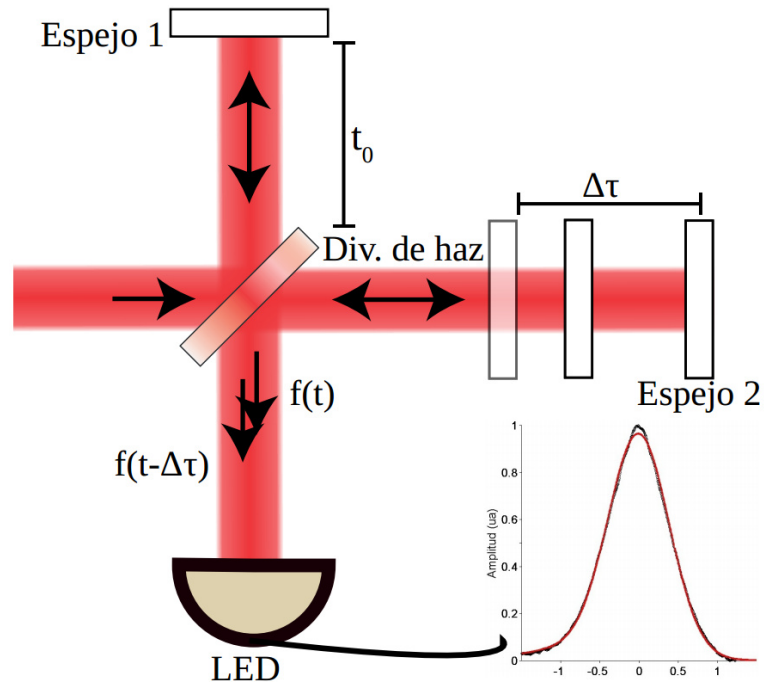


Figura 12. El esquema del sistema de autocorrelación, donde se genera un retraso entre el pulso de interés

retraso temporal τ generado por el cambio de camino óptico, está dado por:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt, \quad (49)$$

donde $I(t) = \epsilon_0 c |E(t)|^2$ es la envolvente temporal de la irradiancia de los pulsos (García Arthur *et al.*, 2003). La respuesta A será máxima cuando los pulsos lleguen al mismo tiempo al detector, ocurriendo un máximo traslape temporal y disminuirá cuando se introduzca un retraso entre los pulsos al cambiar el camino óptico de uno de ellos.

La autocorrelación en intensidad nos permite conocer la duración de la envolvente de irradiancia del pulso pero proporciona poca información acerca de su perfil temporal y nada acerca de su fase. Para pulsos con envolvente conocida, el ancho temporal de autocorrelación en la irradiancia nos permite determinar la duración del pulso de forma sencilla (Diels y Rudolph, 1996). Este factor numérico relaciona la duración de

Perfil temporal	Irradiancia	Campo Eléctrico	Autocorrelación	Autocorrelación
	(FWHM)	(FWHM)	2 ^{do} orden	3 ^{er} orden
Gaussiano	$t_p = \sqrt{2\ln(2)}\tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2}t_p$	$\tau_{ac} = \sqrt{2}t_p$	$\tau_{ac3} = \sqrt{3/2}t_p$
Secanteh	$t_p = 1.763\tau_{sh}$	$\tau_p = 1.495t_p$	$\tau_{ac} = 1.542t_p$	$\tau_{ac3} = 1.287t_p$

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

la autocorrelación con la del pulso a medir y depende de la forma del perfil temporal elegido. Para láseres de femtosegundos, los perfiles más usados son el Gaussiano y secante hiperbólica que se definen como:

$$I(t) = I_0 e^{-2t^2/\tau_g^2}, \quad (50a)$$

para el perfil Gaussiano y:

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t^2/\tau_s^2), \quad (50b)$$

para el perfil secante hiperbólica respectivamente. La duración de $E(g)$ es τ_g para el perfil Gaussiano y τ_s para el secante hiperbólica, ambas medidas para la amplitud del campo, usando el criterio de $HW1/eM$.

Para obtener la duración de los pulsos, medimos la traza en intensidad mediante un osciloscopio Tektronix de $1GHz$. El autocorrelador se calibra mediante un procedimiento descrito por García (García Arthur *et al.*, 2003). En la figura 13 se muestra que el perfil temporal de la autocorrelación del pulso tiene un ancho $\tau_{auto} = 135fs$. Debido a que los láseres como el de Ti:Za producen pulsos que se aproximan a una secante hiperbólica, y con base en la tabla 4.1, calculamos la duración de los pulsos como $t_p = 83fs$.

Debido al interés en nuestro trabajo de determinar la respuesta no lineal del material debido sólomente a las contribuciones electrónicas, es importante obtener la duración

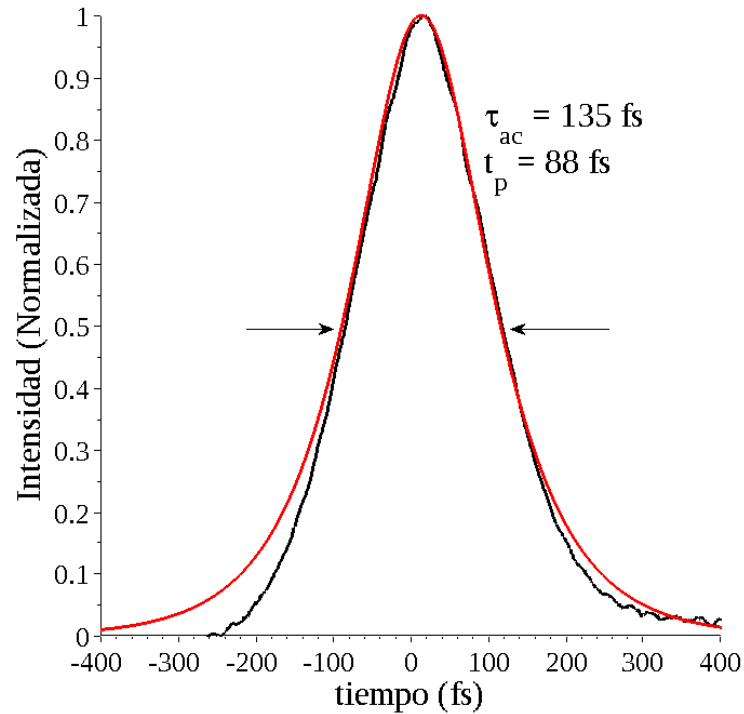


Figura 13. Traza de autocorrelación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro

más corta posible de nuestros pulsos. El ancho espectral y el ancho temporal del pulso se encuentran relacionados mediante la transformada de Fourier de la siguiente manera:

$$t_p \Delta\nu \geq C, \quad (51)$$

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

$$\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2. \quad (52)$$

La desigualdad de la ecuación (51) se puede interpretar como una consecuencia directa del principio de incertidumbre; es decir, entre más ancho es el espectro, más corto es el pulso, con el límite inferior siendo precisamente la constante C (Diels y Rudolph, 1996).

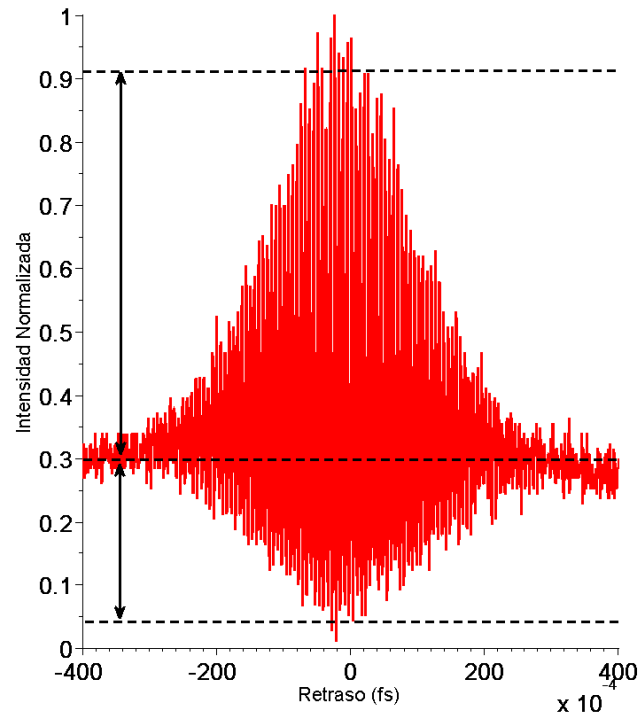


Figura 14. Traza de Autocorrelación en interferencia que evidencia la presencia de *chirp* en el pulso

Se dice que los pulsos que se encuentran en este límite inferior son limitados por transformada de Fourier y no presentan modulación temporal de fase. Los pulsos que contengan alguna modulación temporal de fase, tendrán un producto $\tau_p \Delta\nu$ mayor a C y se dice que presentan un corrimiento temporal de la fase llamado *chirp* (*trino* en español), debido a la similitud de la forma del pulso con la del trino de un pájaro. La constante C para un perfil Gaussiano y secante hiperbólico es $C = 0.441$ y $C = 0.315$ respectivamente. Para los pulsos del láser utilizado, de acuerdo con $\tau_p \Delta\nu$, encontramos que $C = 1.68$, mayor al ideal $C = 0.315$ para un perfil temporal secante hiperbólico. Esto indica la presencia de una modulación temporal en las componentes frecuenciales del pulso y que el pulso es más largo de lo que podría ser dado su ancho espectral. La mínima duración posible del pulso es de $\tau_p = 16 fs$.

Además de la traza de autocorrelación en intensidad, al utilizar un tiempo de

integración relativamente corto en relación con la velocidad de desplazamiento del camino óptico variable, el dispositivo autocorrelador permite la obtención de una traza de autocorrelación interferométrica, mostrada en la figura 14. En esta traza, se puede observar el patrón de interferencia del campo eléctrico formado por el traslape de los pulsos. La amplitud de las envolventes superior e inferior de la traza de autocorrelación interferométrica proporciona un indicativo de la existencia del *chirp* y su magnitud; por ejemplo, para un pulso sin *chirp*, la relación entre la amplitud de la envolvente superior y la de la inferior es de 8 : 1 (Diels y Rudolph, 1996). En los datos obtenidos se observa una relación de 2.3:1, lo que confirma la presencia de *chirp* en el pulso.

Un pulso con *chirp* es más largo de lo que permite su ancho espectral, reduciendo la potencia máxima disponible para una determinada energía por pulso. Un ajuste del sistema láser de Ti:Zafiro permite la reducción del *chirp*, sin embargo, este ajuste se pierde rápidamente en cuestión de días debido a variaciones ambientales.

Otra característica importante del sistema láser es el comportamiento de enfoque en la propagación del haz, además de que el valor del radio del haz en la cintura w_0 resulta esencial para el cálculo de la irradiancia en la entrada de una muestra de interés. Las aproximaciones de propagación de haces Gaussianos describen haces ideales (TEM_{00}) que son casi imposibles de lograr en el laboratorio. Existe un parámetro conocido como M^2 el cual proporciona información acerca de la calidad del haz, y es una medida de qué tanto se desvía un haz real de uno Gaussiano en el modo fundamental TEM_{00} . Para un haz real, este parámetro cumplirá siempre con $M^2 \geq 1$; cuando M^2 es igual a uno, significa que el haz es perfectamente Gaussiano, mientras que entre mayor sea M^2 , su desviación del haz Gaussiano aumentará. Es importante entonces determinar el valor de w_0 y M^2 en nuestro sistema, por lo que se requiere realizar un estudio de la divergencia

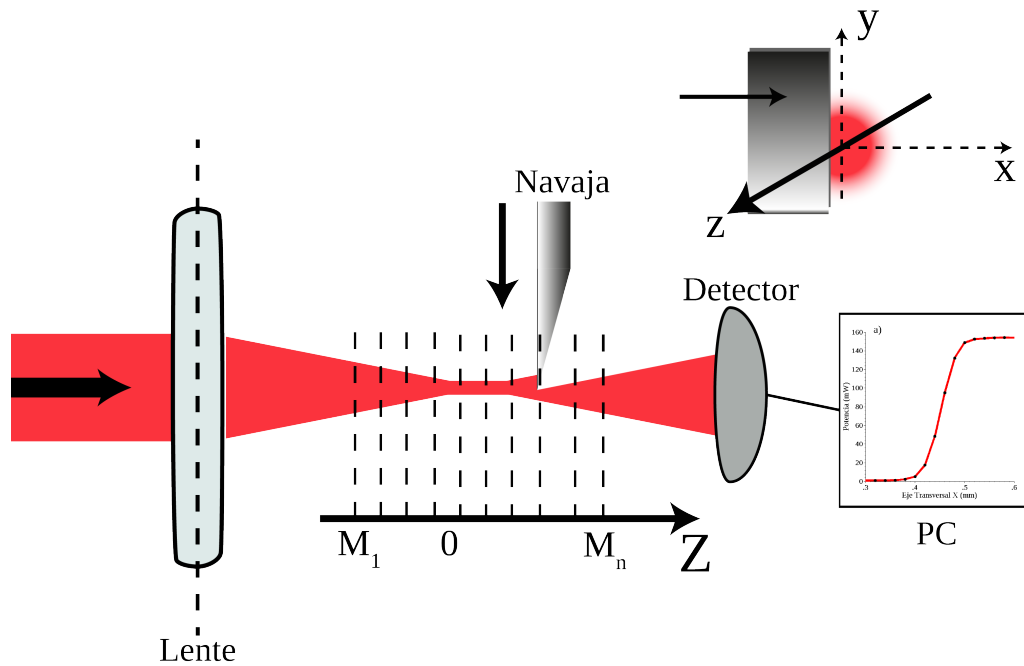


Figura 15. Esquema de la técnica de la navaja para la caracterización de la divergencia de un haz enfocado a lo largo del eje de propagación

del haz. Este estudio se realizó mediante la técnica conocida como *técnica de la navaja* para medir el perfil transversal del haz.

La caracterización de la divergencia espacial del haz se hace utilizando la técnica de la navaja en diferentes posiciones del eje de propagación z . En esta técnica, se utiliza una navaja lo suficientemente afilada para evitar contribuciones por difracción, midiendo la potencia recolectada por un detector conforme la navaja atraviesa transversalmente el haz como se muestra en la figura 15. Para un haz Gaussiano, la irradiancia en una posición z está dada por:

$$I(z) \propto |E(z)|^2 = |E_0 e^{-r^2/w(z)^2}|^2, \quad (53)$$

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

$$I(z) = I_0 e^{-2r^2/w(z)^2} = I_0 e^{-r^2/r_0^2}. \quad (54)$$

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

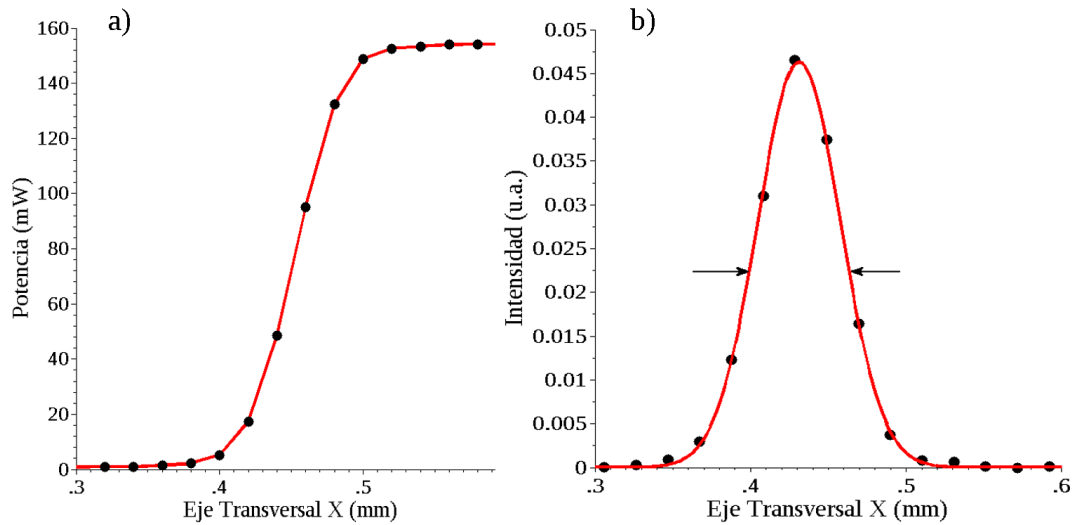


Figura 16. Medición del perfil transversal del haz. En a) se muestran los datos de potencia mientras que b) es la derivada de los resultados, junto con un ajuste Gaussiano a los datos

en la posición transversal x , es proporcional a:

$$S = \int_0^x f(x, y) dx, \quad (55)$$

donde $f(x, y)$ es el perfil del haz, i.e. $I = f(x, y)$. Para extraer el perfil del haz, se requiere derivar la curva de potencia obtenida. En la figura 16 se observa el perfil Gaussiano que se obtiene de derivar resultados típicos para un valor específico de la posición z de la navaja. De esta medición, obtenemos el ancho del perfil Gaussiano para cada posición z , es decir $w(z)$.

Al calcular la posición z de la navaja alrededor del plano focal del haz, mediremos la relación en z de w , es decir $w = w(z)$. Para un haz con M^2 dado, la función de $w(z)$ se puede modelar mediante la siguiente expresión:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left[\frac{M^2 \lambda (z - f_l)}{\pi w_0^2} \right]^2}, \quad (56)$$

donde w_0 es el radio del haz en la cintura ($z = 0$) y f_l la longitud focal de la lente (Silfvast, 2008). En la figura 17 se muestran los resultados obtenidos al ajustar los

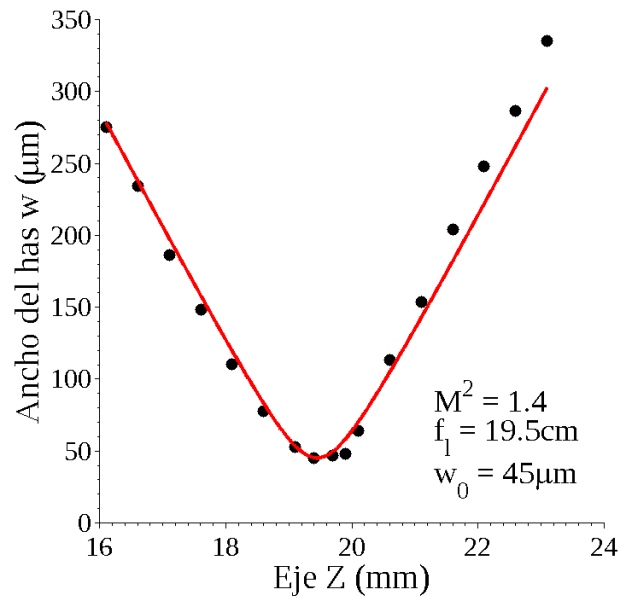


Figura 17. El ajuste del modelo de divergencia de haces reales describe la divergencia del haz real, proporcionando datos útiles para el análisis de resultados del barrido en Z

parámetros M^2 , f y w_0 , obtuvimos una $M^2 = 1.4$, una $f_l = 19.45\text{cm}$ y $w_0 = 45\mu\text{m}$.

Con estos resultados pudimos también obtener la longitud de Rayleigh z_0 a partir de la siguiente ecuación (Damask, 2004):

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (57)$$

de donde obtuvimos una $z_0 = 7.57\text{mm}$. La obtención de un valor de $M^2 = 1.4$, el cual es cercano a uno, significa que el haz real es muy parecido a un haz Gaussiano. Esto es importante debido a que los cálculos del barrido en Z se hicieron bajo la suposición de la utilización de un haz Gaussiano perfecto.

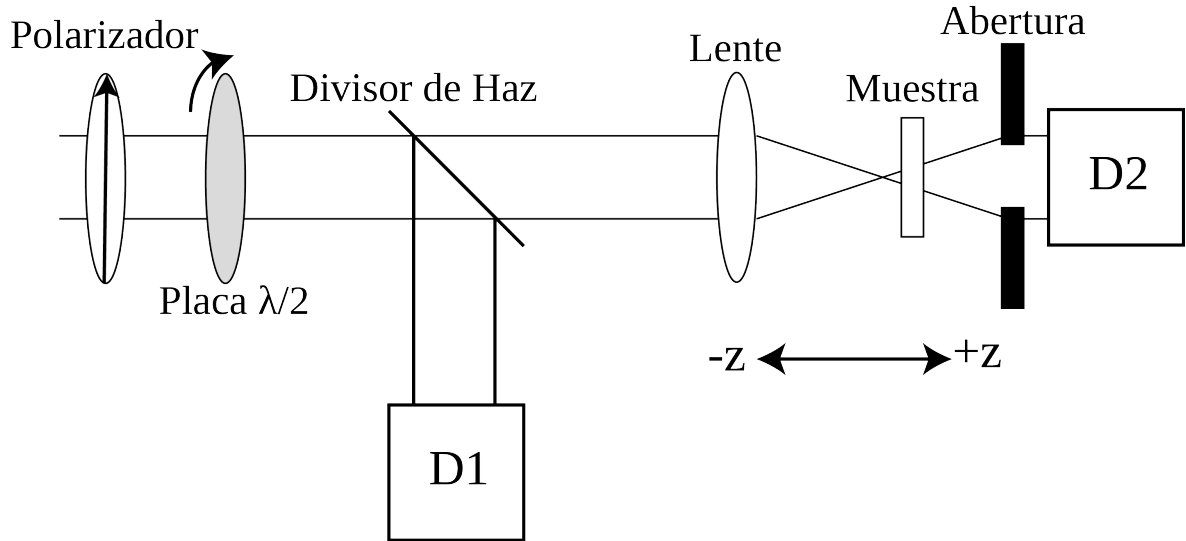


Figura 18. Configuración experimental del barrido en z

4.2 Implementación del barrido en Z

Para el barrido de la muestra en z , se construyó un sistema de traslación en el eje z formado de una platina micrométrica modelo Newport UTM 150PE1 controlado por un manejador Newport ESP300. Sobre la platina se colocó una montura con control XYZ y de inclinación. Para permitir el control de irradiancia introducida en los materiales, se colocó una placa $\lambda/2$ frente a un polarizador de calcita, ambos componentes colocados en monturas de rotación. De esta forma fue posible variar la potencia e inclinación del haz manteniendo una polarización lineal. Se colocó un divisor de haz antes de la muestra manteniendo una de las señales como el monitor de la irradiancia de entrada (D1). El haz se enfocó con una lente de 19cm de longitud focal antes de introducirse a la muestra, para después llegar a un diafragma colocado frente al detector de señal (D2). La señal se mide como la razón entre los detector D2 y D1, $D2/D1$. El esquema experimental se muestra en la figura 18.

Capítulo 5

Estudio de las propiedades no lineales de materiales nanoestructurados

Las propiedades ópticas no lineales de materiales nanoestructurados presentan un gran potencial para su uso en conmutadores puramente ópticos debido a que presentan propiedades ópticas no lineales en general interesantes, con respuestas ultra-rápidas y coeficientes no lineales grandes. Un tipo de material nanoestructurado interesante es el formado a partir de nanopartículas metálicas embebidas en un dieléctrico, el cual permite la manipulación de sus propiedades no lineales mediante diferentes parámetros tales como el tamaño y forma de la partícula, el contraste dieléctrico con la matriz, la densidad del nanocompuesto, entre otros, que hacen de su estudio un área altamente atractiva (Meldrum *et al.*, 2010). Debido al contraste dieléctrico entre el sustrato y la nanopartícula es posible observar una respuesta plasmónica que se presenta como un pico bien definido en el espectro de absorción del material. Los parámetros del nanocompuesto influyen directamente en las propiedades lineales y no lineales del plasmón, por lo que la modificación de los mismos introduce una variable libre para el diseño de materiales novedosos.

Una posible aplicación para este tipo de materiales, es la utilización de sus propiedades no lineales en dispositivos de conmutación completamente óptica de señales. Una implementación de este tipo de operaciones es en la forma de dispositivos basados en conmutación puramente óptica en guías de onda. Estos dispositivos aprovechan longitudes de interacción con el material relativamente grandes (del orden de milímetros), lo que disminuye los requerimientos tanto de la respuesta no lineal necesaria del material, así como de las potencias utilizadas para lograr la conmutación.

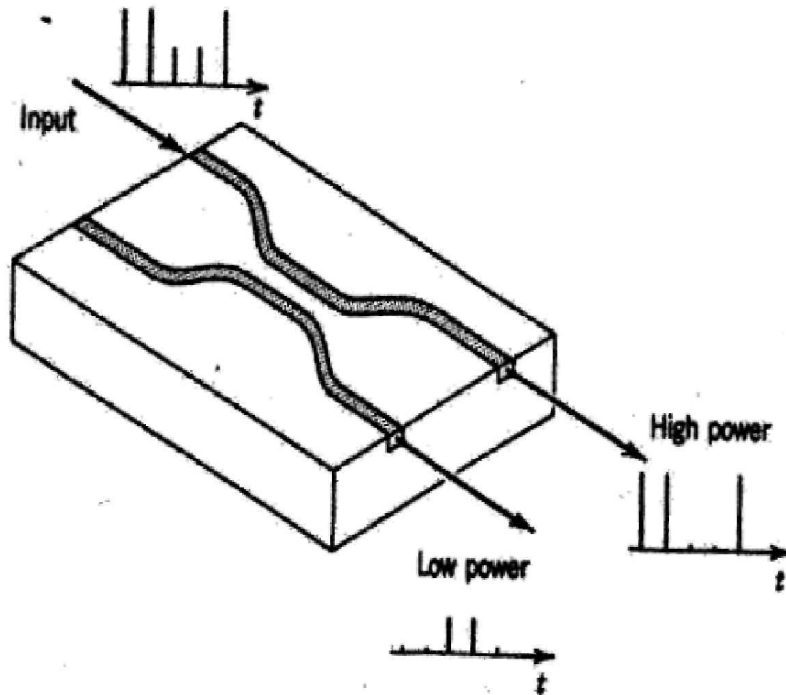


Figura 19. Conmutador óptico no lineal en guía de onda para técnica de multiplexado óptico por división en el tiempo

Un ejemplo de este tipo de dispositivos puramente ópticos no lineales es el acoplador/desacoplador no lineal (NLDC por sus siglas en inglés), cuyo esquema se muestra en la figura 19 y que permite el redireccionamiento de una señal de baja potencia mediante el cambio del índice de refracción en uno de los caminos ópticos, provocado por un pulso de alta irradiancia en una sección de material no lineal (Berger *et al.*, 1991). Este dispositivo es requerido, por ejemplo, para la aplicación de la técnica de multiplexado óptico por división en el tiempo (OTDM por sus siglas en inglés) (Oliver y Reyes-Esqueda, 2008).

Resulta interesante la utilización de compositos con nanopartículas para el diseño y fabricación de las aplicaciones mencionadas. El guiado de ondas en estos dispositivos es posible debido a que el índice de refracción del nanocomposito es mayor al del sustrato. Esto, aunado con respuestas ópticas no lineales grandes, hace el diseño de estos dispositivos muy interesante.

Existen sin embargo algunos retos para la implementación práctica de estos dispositivos. Para lograr la generación de nanopartículas, se utiliza la técnica de implantación de iones, en la que se incrustan iones de un material en una matriz dieléctrica. Esta técnica produce regiones implantadas muy delgadas con espesores menores a $1\mu m$, lo que dificulta su uso en el guiado de ondas. Es posible modificar la técnica de fabricación al realizar múltiples implantaciones con diferentes energías de implantación, lo que genera un nanocomposito de mayor espesor. En este capítulo presentamos el estudio de la respuesta no lineal de dos muestras con espesores diferentes, una implantada a una sola energía y otra a varias energías para lograr un espesor mayor.

5.1 Fabricación de los materiales nanoestructurados

En este trabajo estudiamos muestras que contienen nanopartículas de plata embebidas en vidrio sílica SiO_2 producidas por implantación iónica. Esta técnica consiste en irradiar un material dieléctrico con iones metálicos acelerados con una energía dada. Durante la implantación, los iones se incrustan dentro de la matriz del sustrato a una cierta profundidad, la cual depende de la energía de implantación. Posteriormente, se utiliza un proceso térmico en una atmósfera reductora para propiciar la nucleación de los iones en nanopartículas. Este proceso tiene como resultado la formación de una capa delgada de nanopartículas embebida en el material con un espesor típico de poco menos de $1\mu m$.

Aunque un dispositivo con este espesor en principio puede funcionar, es deseable obtener guías de mayor espesor para lograr un mejor acoplamiento de la luz hacia la guía. Es posible la fabricación de este tipo de dispositivos al modificar la manufactura del material mediante la utilización de implantaciones múltiples con energías diferentes.

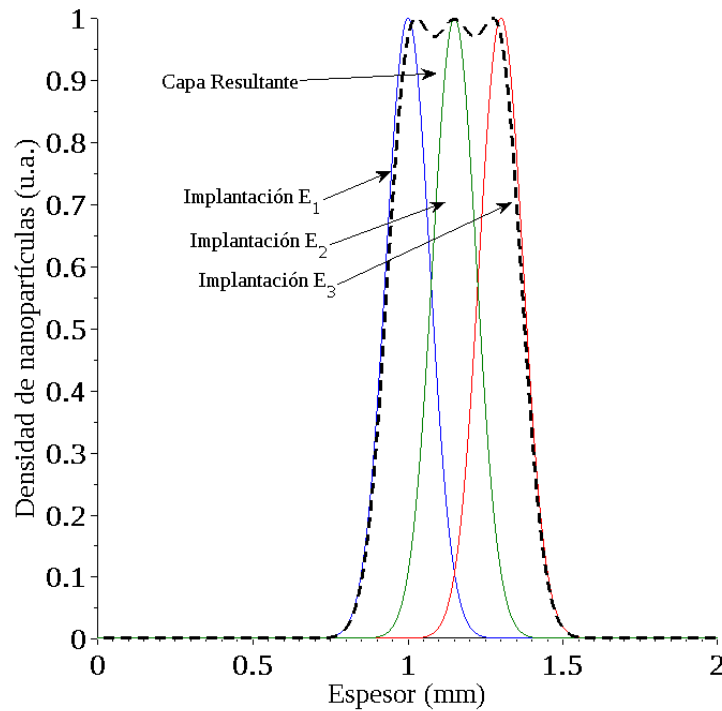


Figura 20. Esquema de una capa formada por múltiples implantaciones. Es posible fabricar capas de espesores mayores al realizar múltiples inserciones a diferentes energías

Si las energías de implantación son lo suficientemente cercanas, se produce un traslape entre las capas incrustadas generando una capa de mayor grosor, tal como se muestra en la figura 20.

Para nuestro trabajo, se fabricaron dos materiales nanocompuestos en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM mediante la técnica de implantación de iones con un acelerador Tándem de iones de 3MV (NEC9SDH-2 Pelletron). Las muestras nanoestructuradas estudiadas fueron placas de dióxido de silicio en las que se implantaron iones de plata. El espesor de las placas de vidrio es de 1mm para la primera muestra (M1) y 3mm para la segunda (M2). La muestra delgada M1 presenta una sola implantación a una energía de 4MeV utilizando una dosis de $1.25 \times 10^{17} \text{at/cm}^2$ mientras que para la muestra M2 se utilizaron múltiples implantaciones a 2, 2.5, 3 y 4MeV con una dosis de $1.56 \times 10^{17} \text{at/cm}^2$. En la figura 21

se presenta un diagrama representativo del proceso de fabricación de las muestras por parte de la UNAM así como la distribución de concentración calculada de nanopartículas de plata con respecto a la profundidad de la muestra.

Las muestras implantadas se sometieron después a un tratamiento térmico a 600°C en una atmósfera reductora ($50\%\text{N}_2 + 50\%\text{H}_2$) para propiciar la nucleación de los iones implantados a nanopartículas. Este proceso de nucleación tiene como consecuencia que los iones se unan formando pequeñas partículas cuasi-esféricas de plata metálica con un diámetro aproximado de 5nm. En la figura 22 se muestra un par de imágenes de las nanopartículas de plata, obtenidas por microscopía electrónica, mediante la técnica de campo oscuro de gran ángulo (HAADF-STEM por sus siglas en inglés), mejor conocida como *contraste Z* (Jesson y Pennycook, 1995). Se puede observar la forma esférica de la partícula, así como de su distribución aleatoria.

El grosor total de la capa que contiene las nanoestructuras de plata fue calculado de manera teórica mediante el programa computacional SRIM (Ziegler F. *et al.*, 2008) en la UNAM. Los grosores totales para para la muestra M1 fueron de alrededor de 350nm y para M2, de alrededor de 850nm. Las nanopartículas se encuentran aleatoriamente distribuidas a una profundidad aproximada de $2\mu\text{m}$ dentro del sustrato.

Sobre la superficie de las muestras se formó una película no deseada de carbono inherente al proceso de implantación de iones. Esta capa, además de ser reflejante y por ende disminuir la irradiancia máxima sobre las nanoestructuras, podría generar contribuciones no deseadas de absorción y posiblemente refracción no lineal. Debido a esto, recurrimos a un nuevo tratamiento térmico realizado a 450°C en una atmósfera oxidante (aire) por un periodo de dos horas. La ausencia de la película delgada de carbón se hizo evidente al observar las muestras después del tratamiento térmico debido al cambio de color de las mismas, cambiando de presentar un color plateado

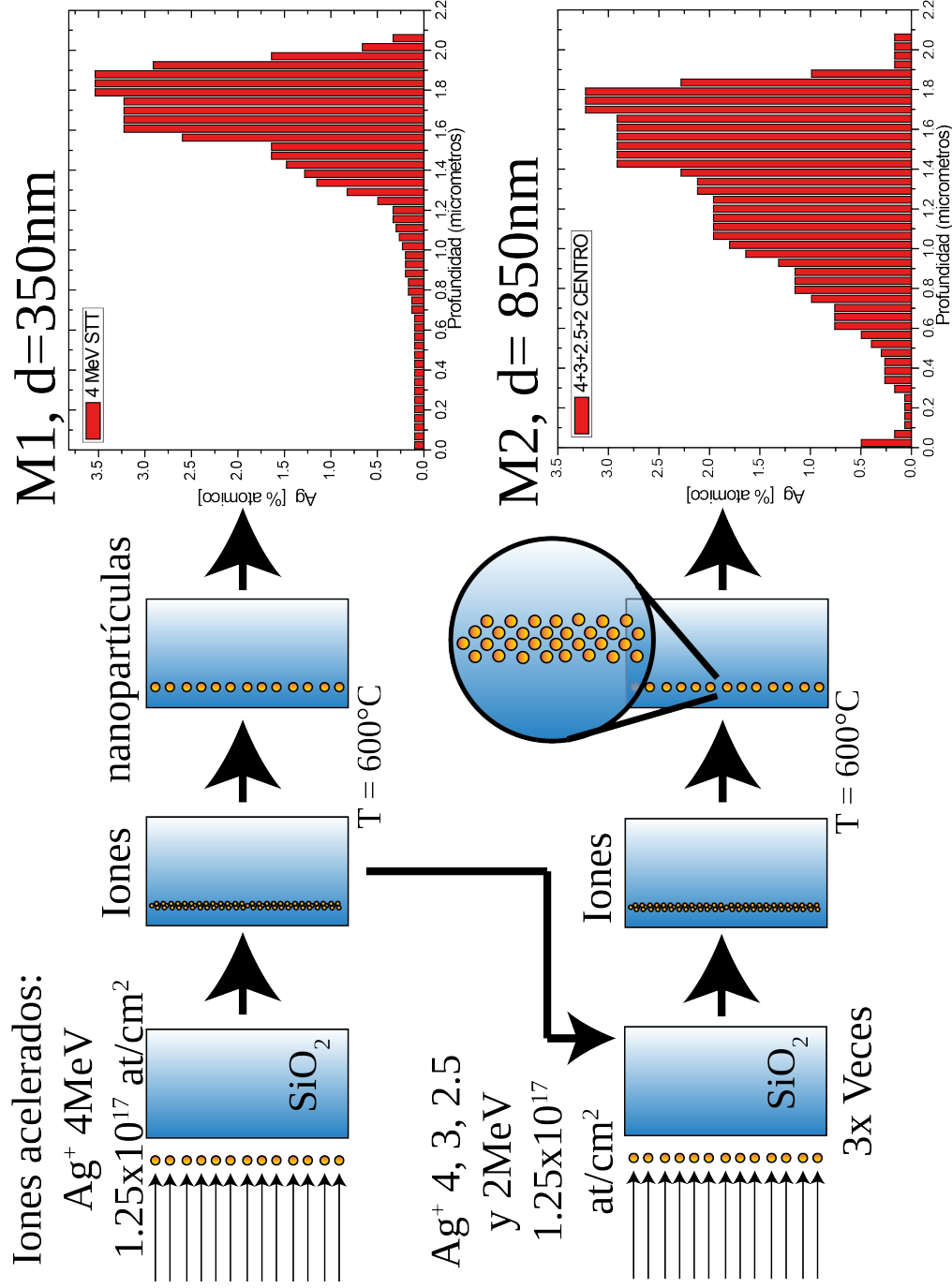


Figura 21. Proceso de fabricación de las muestras M1 y M2 mediante implantación de iones. También se presenta la concentración de nanopartículas de plata con respecto a la profundidad de la muestra

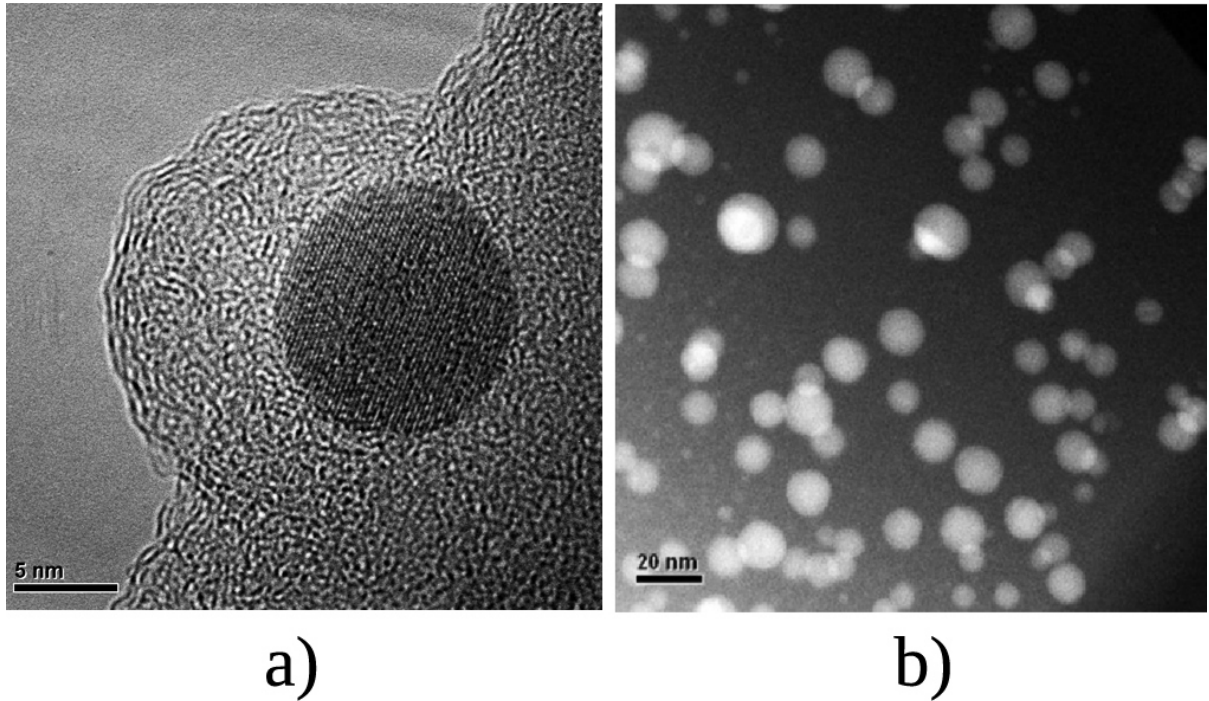


Figura 22. Panorámica de las nanopartículas de plata redondas obtenida mediante contraste Z a) una sola nanopartícula y b) distribución de las nanopartículas en el sustrato

reflejante a uno transparente amarillo. Este cambio se observó también al estudiar el espectro de absorción del material, ocurriendo una disminución de la absorción después del tratamiento térmico. Este cambio se manifestó como una disminución de absorción constante con la longitud de onda presente antes del tratamiento térmico.

Para poder calcular los coeficientes no lineales de las muestras a través de la información recabada en el barrido en Z, se requiere obtener información acerca del comportamiento de absorción de las muestras con respecto a la longitud de onda de la luz incidente. Dentro de los datos necesarios para el análisis, se encuentra el coeficiente de absorción α_0 . Para esto se obtuvieron los espectros de absorción de ambas muestras utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Hach F-7000. En la figura 23 se presentan los espectros de absorción obtenidos por el espectrofotómetro dados como densidad óptica OD contra longitud de onda. Para traducir los datos en OD al coeficiente de absorción α_0 , hay que tomar en cuenta que OD está definida a través de:

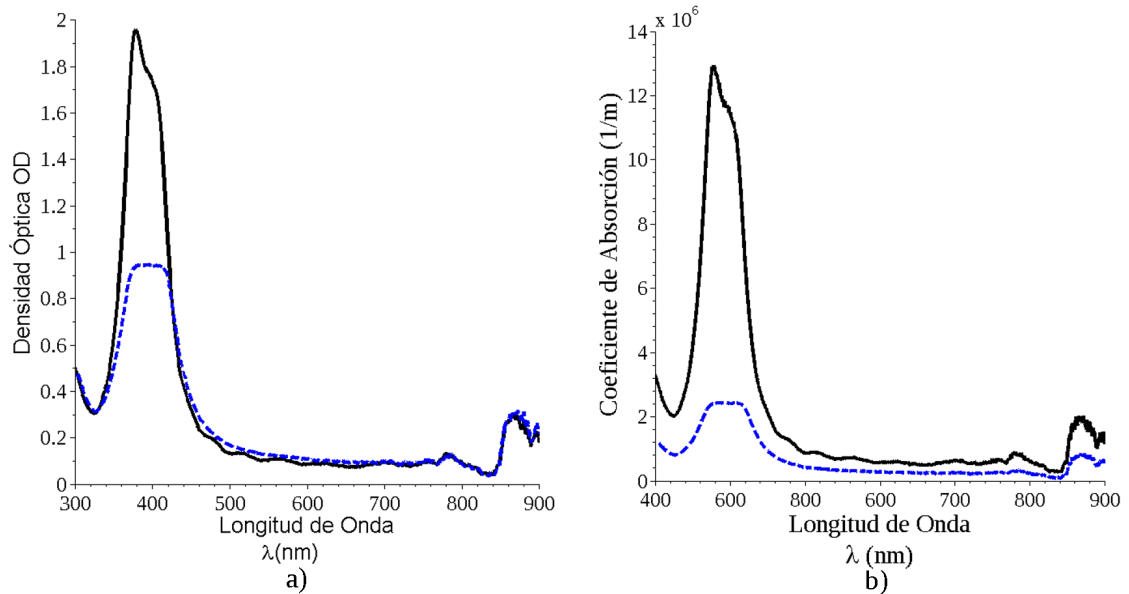


Figura 23. Espectro de absorción de la muestra con una sola implantación M1 (línea sólida) y con varias implantaciones M2 (línea punteada) después del tratamiento térmico oxidante para a) densidad óptica y b) coeficiente de absorción

$$T = 10^{(-OD)}, \quad (58)$$

de aquí:

$$\alpha_0 = (\ln 10^{-OD})/L. \quad (59)$$

Al realizar un análisis de los datos obtenidos, encontramos que existe un pico de absorción centrado en $\lambda = 400nm$. Observamos que la densidad óptica OD máxima en cada una de las trazas es de 1.95 para M1 y 1.09 para M2. Además, obtuvimos $\alpha_0 = 5830cm^{-1}$ para M1 y $2242cm^{-1}$ para M2.

5.2 Resultados experimentales de la puesta a punto del sistema de barrido en Z

Con el objetivo de comprobar la alineación del sistema de barrido en z, así como para la corroboración de los ajustes numéricos utilizados, se estudió la respuesta no lineal de un

material estándar, el disulfuro de carbono (CS_2) y de un pigmento orgánico en solución con una señal fácilmente obtenible, llamado DCM fabricado por la compañía Exciton (Exciton, 2010). El CS_2 ha sido ampliamente utilizado como material de referencia ya que su n_2 no depende de la polarización del haz incidente en su estado líquido; tampoco presenta absorción no lineal significativa además de que su n_0 se mantiene relativamente constante en $n_0 = 1.74$ para el espectro visible. Su n_2 ha sido caracterizada en muchos estudios y se reporta alrededor de $n_2 = -3.2 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{W}$ (Boyd, 2008). En la figura 24a) se muestra una traza típica de un barrido en Z cerrado con CS_2 colocado dentro de una cubeta de 2mm de espesor. Los datos se presentan utilizando z/z_0 donde z_0 se obtuvo del estudio de divergencia mostrado en el capítulo 4. La longitud de interacción utilizada significa que es relativamente sencillo obtener la presencia de refracción no lineal en este material debido a que el espesor del material no lineal $l = 2\text{mm}$ es menor a z_0 de 7.57mm . En este caso se utilizó una potencia promedio de entrada sobre la muestra de $P_{\text{in}}=170\text{mW}$ que corresponde a una irradiancia pico de $I_0 = 386\text{MW}/\text{cm}^2$. Se puede observar claramente una refracción no lineal negativa debido a la presencia de un pico prefocal y un valle postfocal. Se presenta también un ajuste utilizando la expresión (39). En este ajuste se utilizó el valor de z_0 obtenido en la caracterización de divergencia del láser descrita en el capítulo IV. El hecho de que el ajuste coincidiera muy bien con los datos indica que los parámetros utilizados son correctos. Esto significa también se puede comprobar al corroborar que la distancia entre pico y valle z_{pv} coincide 1.7 veces z_0 , tal como se describe en el capítulo III. El ajuste numérico arrojó una $\Delta T_{pv} = 0.31$ de la cual es posible obtener n_2 al utilizar la aproximación encontrada en la ecuación (38), siendo el valor calculado de $n_2 = -2.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{GW}$.

Otro material utilizado para la puesta a punto del sistema de barrido en Z es el pigmento DCM disuelto en metanol. Este proporcionó otro dato de referencia para la

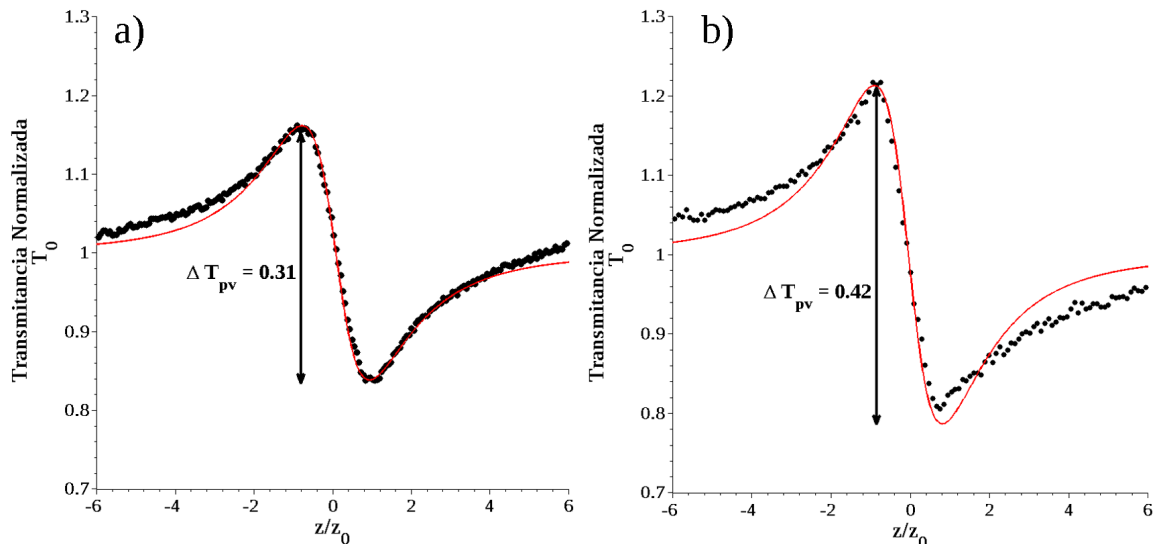


Figura 24. Trazas de barrido en Z cerrado para a) CS_2 $P_{\text{in}} = 170\text{mW}$ y $S = 0.3$; b) DCM con $P_{\text{in}} = 100\text{mW}$ y $S = 0.25$

corroboración de la alineación correcta del sistema. En la figura 24b), se muestra una traza típica de un barrido en Z cerrado utilizando el DCM disuelto en una concentración de $1.31 \times 10^{(-4)} \text{mol/cm}^3$. Para este caso, se utilizó una potencia de entrada sobre la muestra de $P_{\text{in}} = 100\text{mW}$ correspondiente a una irradiancia pico de $I_0 = 227\text{MW/cm}^2$. Se puede observar una refracción no lineal claramente negativo debido a la presencia de un pico prefocal y un valle postfocal. Además, el hecho de que la traza converge a uno fuera del plano focal comprueba la correcta alineación del sistema. Utilizando las propiedades ópticas conocidas del DCM es también posible calcular la $\Delta T_{pv} = 0.42$. Podemos obtener n_2 al realizar un ajuste basado de nueva cuenta en la expresión (39) utilizada en el caso del CS_2 , siendo su valor calculado de $n_2 = -4.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{GW}$ dependiente de la concentración.

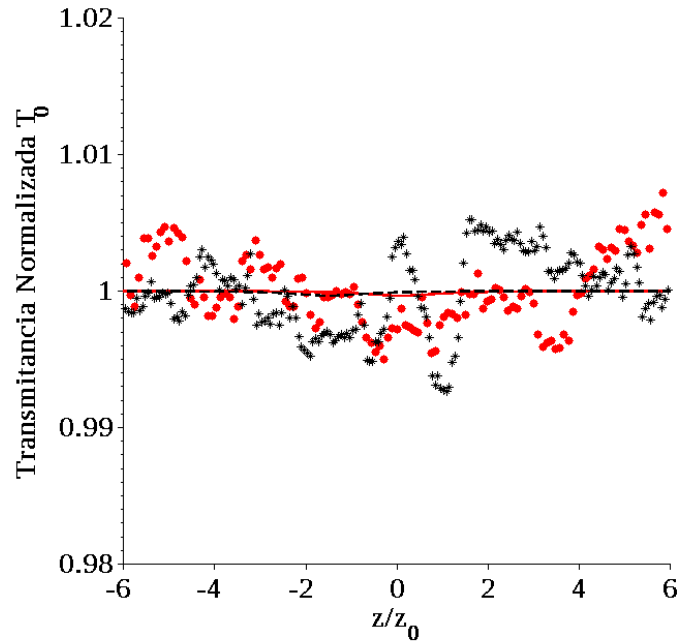


Figura 25. Trazas de barrido en Z abierto para las muestras M1 (línea sólida) y M2 (línea punteada)

5.3 Resultados experimentales de la respuesta no lineal en nanopartículas de plata

En este trabajo realizamos el estudio de la respuesta no lineal de dos muestras que contienen nanopartículas de plata embebidas en dióxido de silicio. La primera de estas muestras (M1) presenta solo una implantación, mientras que la segunda presenta múltiples implantaciones (M2). Para determinar la respuesta no lineal de ambas realizamos el experimento de barrido en Z abierto y cerrado. Los pulsos utilizados para obtener esta respuesta provienen del oscilador de Ti:Zafiro, con un espectro centrado en 849 nm y de 73 fs de duración. La descripción del experimento de barrido en Z se encuentra en el capítulo III, mientras que la caracterización del oscilador se encuentra en el capítulo IV. En la figura 25 se presenta una traza típica del barrido en Z abierto para ambas muestras.

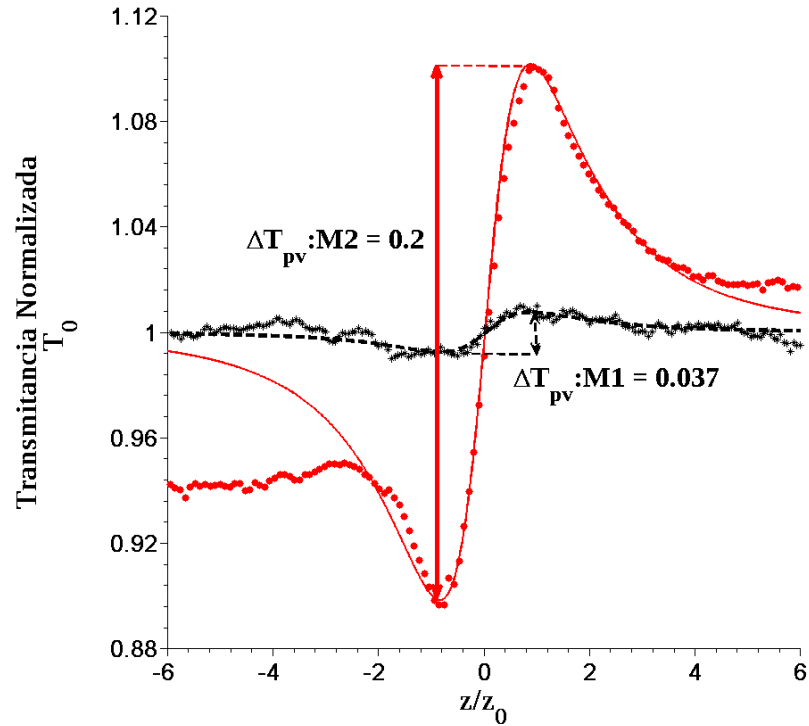


Figura 26. Trazas de barrido en Z abierto para las muestras M1 (línea sólida) y M2 (línea punteada)

Es posible observar que en los experimentos de absorción no lineal realizados con ambas muestras no nos fue posible discernir la presencia de algún tipo de absorción no lineal. Esto significa que la contribución de β en las muestras no es significativa, al menos para las irradiancias pico utilizadas. En la figura 26 se presentan las trazas obtenidas del barrido en Z cerrado después de realizar ajustes para corrección de efectos lineales en la muestra, consistentes con el método descrito por Sheik-Bahae *et al.* (1990).

Estas correcciones consisten en la división de la traza obtenida entre una tomada a menor irradiancia, siendo los efectos debidos probablemente a una mala calidad en las caras de las muestras y que hacen que la señal no regrese a su valor lineal en un extremo del barrido para la muestra M2. Este comportamiento generalmente se atribuye a una mala alineación del sistema, sin embargo, al realizar estas mediciones inmediatamente después de la alineación con los materiales de referencia, este error es descartado. En el caso del barrido en z cerrado se observa claramente una respuesta de refracción no lineal

positiva debido a la presencia de un valle antes del pico.

Es posible que la respuesta no lineal de un material pueda contener efectos de orden mayor al tercero, o que presenten "saturación de la respuesta no lineal", es decir, el cambio de fase (y por consiguiente, n) deja de crecer de manera lineal con la irradiancia. Debido a esto, resulta interesante hacer un estudio de la respuesta no lineal observada como función de la irradiancia pico I_0 . La presencia de una refracción no lineal de tercer orden se hace evidente cuando los cambios en transmitancia ΔT_{pv} siguen una relación lineal con I_0 . La posible desviación de esta relación lineal se puede atribuir a efectos refractivos de orden mayor. En la figuras 27a) y 27b) se muestran los resultados de la respuesta de refracción no lineal con respecto a la irradiancia pico incidente para ambas muestras. En las gráficas se presenta el cambio en fase no lineal $\Delta\Phi_0$, el cual se calcula a partir de ΔT_{pv} observado a través de la ecuación (39). De los datos experimentales se puede observar que estos siguen una relación lineal con I_0 . En la gráfica se muestra además un ajuste lineal, del cual es posible calcular n_2 de la pendiente de la recta, siendo $n_2 = 0.08\text{cm}^2/\text{GW}$ para M1 y $n_2 = 1.2\text{cm}^2/\text{GW}$ para M2. Haciendo una comparación entre las dos muestras, se esperaría que n_2 fuera el mismo para ambas debido a que éste es un parámetro que depende de la densidad de las nanopartículas en el sustrato y no del espesor de la capa. Sin embargo, se puede observar que n_2 de la muestra M2 es 15 veces mayor que la n_2 de M1. Debido a que densidad de las nanopartículas depende directamente de la dosis utilizada en su implantación, una posible explicación es que el proceso de implantación múltiple de iones provoca un cambio en la densidad de las nanopartículas debido a que las dosis utilizadas para cada una de las implantaciones fueron diferentes. Otra posible explicación, es la de la contribución térmica, estudiada más a detalle al final de este capítulo. Esta contribución térmica, sí es dependiente del grosor de la capa de nanopartículas. Estudios similares encontrados en la literatura,

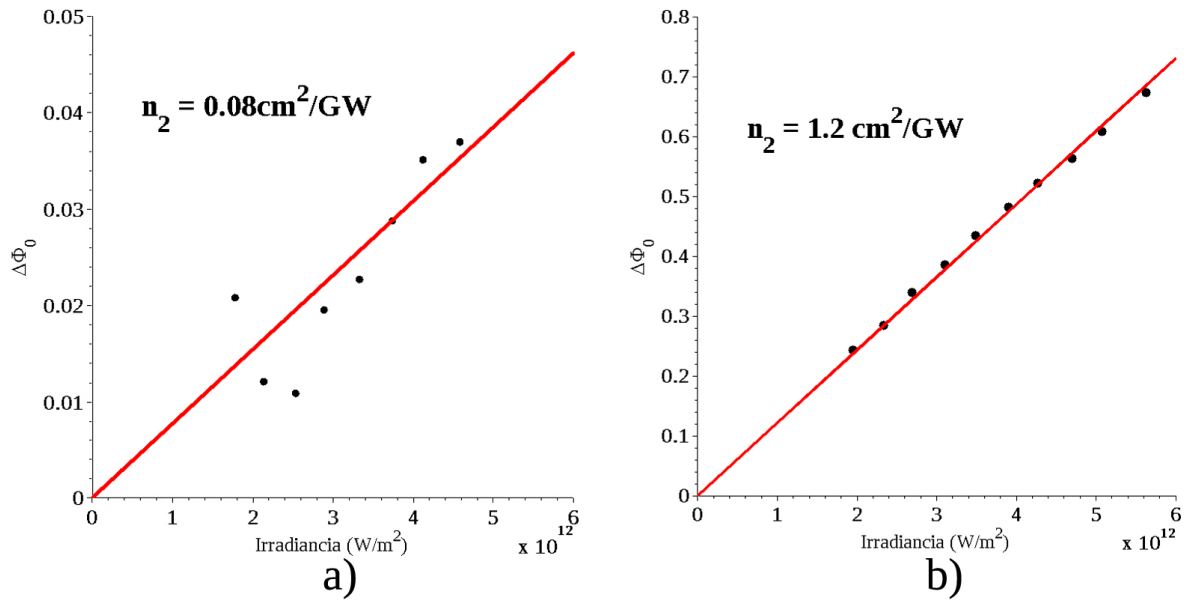


Figura 27. Relación lineal entre la irradiancia pico máxima I_0 y el cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ para a) M1 y b) M2. La línea representa una no linealidad cúbica.

realizados para longitudes de onda cercanas a las utilizadas en este trabajo, reportan $n_2 = 35 \text{ cm}^2/\text{GW}$ (Ganeev *et al.*, 2004). Una posible explicación a esta discrepancia es que estos estudios se realizaron con pulsos más largos, de 35 ps, en los cuales la contribución térmica de los pulsos podría ser un factor importante. La utilización de una dosis mayor ($4 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$) en el proceso de implantación de los iones, significa que la densidad de las nanopartículas podría haber sido mayor, aumentando con esto también el valor obtenido de n_2 .

5.4 Efectos ópticos no lineales debido a procesos térmicos

Ciertos procesos térmicos pueden dar origen a efectos ópticos grandes, muchas veces no deseados debido a que presentan una respuesta muy lenta. El origen de los efectos térmicos ópticos no lineales se debe a la absorción de una fracción de la potencia del láser incidente como vibración o calor. La temperatura del área iluminada del material se

incrementa, lo que lleva a un cambio en la densidad y por tanto un cambio en el índice de refracción del material. El efecto neto es un cambio de índice de refracción proporcional a la irradiancia incidente. Para gases, el índice de refracción siempre decrece con el incremento de temperatura (con una presión constante), pero para materia condensada el índice de refracción puede incrementarse o disminuir con los cambios de temperatura, dependiendo de la estructura interna del material. Los tiempos de respuesta para este tipo de cambios en los materiales puede ser muy larga, razón por lo que son indeseados en aplicaciones ultrarrápidas. Los efectos térmicos se pueden describir matemáticamente asumiendo que el índice de fracción n varía con la temperatura de acuerdo con:

$$n(T) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T, \quad (60)$$

donde la cantidad (dn/dT) describe la dependencia del índice de refracción de un material con su temperatura como:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{d\rho}{dT} \frac{dn}{d\rho}, \quad (61)$$

y ΔT describe el cambio de temperatura inducido por el láser.

Para láseres pulsados, el cambio de índice de refracción es proporcional a la energía del pulso $E_p = \int P(t)dt$ y no a la potencia instantánea $P(t)$ (o alternativamente, es proporcional a la fluencia $F = \int I(t)dt$ y no a la intensidad del pulso $I(t)$). Se puede decir que los efectos ópticos térmicos son no-locales debido a que el índice de refracción en un punto depende de la intensidad del láser en otros puntos cercanos. El cambio de índice de refracción Δn se incrementa paulatinamente durante la duración extendida del pulso de la siguiente manera:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T = n_2^{term} I_0, \quad (62)$$

donde n_2^{term} es el índice de refracción no lineal térmico. El problema se reduce sólo a encontrar los cambios de temperatura en el material debido a la fluencia.

Para el barrido en Z, el cambio en la temperatura del material depende de la fluencia con:

$$\Delta T = -\frac{dF}{dz} \frac{1}{\rho_0 C_v}, \quad (63)$$

donde dF/dZ es el cambio de la fluencia con respecto a la posición en z dentro de la muestra, la cual sigue normalmente la ley de Beer-Lambert $dF/dZ = -\alpha F$. Sustituyendo en la ecuación (63):

$$\Delta T = \frac{\alpha}{\rho_0 C_v} F. \quad (64)$$

Como la fluencia F está dada por $F = E_p/(\pi w_0^2)$,

$$\Delta T = \frac{\alpha}{\rho_0 C_v} \frac{E_p}{\pi w_0^2}. \quad (65)$$

Sustituyendo la expresión (65) en (62) obtenemos que:

$$n_2^{term} = \frac{dn}{dT} \frac{\tau_p \alpha_0}{\rho_0 C_v}, \quad (66)$$

donde n_2^{term} corresponde al índice de refracción no lineal generado por el aumento de temperatura dentro del material debido a la energía depositada en un pulso.

Para el caso del SiO₂ fundido, Boyd (2008) reporta $(\rho_0 C_v) = 1.67 J/cm^3$ y $dn/dT = 1.2 \times 10^{-5} K^{-1}$. De nuestros estudios de absorción, el coeficiente de absorción lineal para la longitud de onda del láser, es $\alpha_0 = 315 m^{-1}$ y $\alpha_0 = 385 m^{-1}$ para M1 y M2 respectivamente. Sustituyendo en la ecuación (66) obtenemos que el índice de refracción no lineal térmico es $n_2^{term} = 1.6 \times 10^{-6} cm^2/GW$ y $n_2^{term} = 2 \times 10^{-6} cm^2/GW$ para M1 y M2 respectivamente. Al comparar las magnitudes de las contribuciones a Δn por los procesos térmicos de n_2^{term} con las de los medidos de n_2 , se puede observar que el efecto térmico es seis órdenes de magnitud menor al medido, por lo que concluimos que las contribuciones térmicas debido a un pulso no son significativas.

Los procesos térmicos requieren un cierto tiempo para establecerse que depende del tiempo de enfriamiento del material. Este tiempo de restablecimiento depende de la rapidez con la que las vibraciones se propagan a través del material, más específicamente, el tiempo en el que viajan una distancia comparable al diámetro del haz. Este tiempo de calentamiento t_{cal} está dado por:

$$t_{cal} \simeq w_0/v_{sonido}, \quad (67)$$

donde v_{sonido} es la velocidad del sonido en el material. Estos tiempos generalmente son mucho más largos que la duración del pulso, debido a que dependen del tiempo de difusión térmica del material, el cual es muy largo. Debido a esto, existe la posibilidad de un efecto de calentamiento acumulado pulso a pulso, dependiente de la frecuencia de repetición de los pulsos utilizados.

En el caso de nuestros estudios, una posible fuente de efectos térmicos es la de la contribución de la absorción lineal α_0 en la longitud de onda utilizada. En nuestros estudios, la utilización una $\lambda_0 = 849nm$ idealmente nos permite operar en un régimen no resonante, bajo la suposición que la absorción α es muy cercana a cero fuera de la contribución del plasmón de superficie. Sin embargo, se puede observar de los estudios de absorción, que si bien la absorción α_0 disminuye de manera considerable cerca de λ_0 esta no es totalmente cero lo que puede añadir un factor más para la presencia de efectos térmicos en nuestros estudios.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo realizamos un estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de materiales nanoestructurados con nanopartículas de plata embebidas en silica. Dicho estudio fue realizado mediante el uso de la técnica de barrido en Z abierto y cerrado. Se prestó especial atención en separar las contribuciones de absorción y de refracción no lineales, así como de corregir los defectos morfológicos de las muestras. Un material de potencial uso en aplicaciones tecnológicas puramente ópticas como es la conmutación de señales de alta velocidad, requiere de un índice de refracción no lineal de magnitud grande y un coeficiente de absorción de dos fotones pequeño.

Debido al interés en la búsqueda de nuevos materiales que funcionen como guías de ondas, se estudiaron dos muestras con capas delgadas de diferente grosor conteniendo nanopartículas. Los materiales presentan una respuesta plasmónica debido al contraste dieléctrico entre las nanopartículas y el sustrato. Estos materiales fueron estudiados utilizando la técnica de barrido en Z con pulsos de luz ultracortos en el infrarrojo de $73fs$ de duración. En los resultados experimentales, no fue posible identificar una contribución de absorción no lineal discernible por encima de los niveles regulares de ruido. Sin embargo, fue posible encontrar una respuesta de refracción no lineal importante en ambos materiales, siendo esta la única contribución a $\chi^{(3)}$. El cambio de transmitancia debido al cambio de índice de refracción obtenido nos permitió determinar el valor de n_2 para ambas muestras. Estos valores resultaron ser relativamente grandes, siendo 15 veces más grande con 3 veces el grosor de la capa de material no lineal. Aunque el hecho de que la magnitud de la respuesta no lineal del material fuera proporcional con el espesor de la capa de nanopartículas, la diferencia

entre las n_2 de las muestras es un resultado no esperado. Esto es debido a que si bien la magnitud de respuesta puede ser mayor, n_2 solo depende de la densidad de las nanopartículas en el sustrato. Una posible razón para la discrepancia en los valores de n_2 entre las muestras, es que el proceso de múltiples implantaciones de iones de alguna forma cambie la densidad de las nanopartículas en ciertos puntos de la capa delgada resultante, debido a procesos de distribución de los iones.

Durante los experimentos realizados en este estudio, utilizamos tanto el CS_2 como el DCM como materiales de referencia. Los valores conocidos de n_2 del CS_2 fueron utilizados para comparar los resultados obtenidos en los diferentes materiales. La mayor respuesta no lineal del DCM permitió una mejor alineación del arreglo experimental. Los valores de n_2 de ambas muestras fue cerca de 3,000 veces mayor que el del CS_2 . Otro aspecto estudiado en este trabajo fue la cuantificación de los efectos no lineales debido a procesos térmicos intrapulso. Encontramos que debido a que la magnitud de estos efectos térmicos es mucho menor que la de los observados, la contribución térmica de un solo pulso no es relevante, sin embargo, existe la posibilidad de un efecto térmico acumulativo. La presencia de este efecto térmico acumulativo podría ser también otra explicación de la diferencia en magnitudes de n_2 los resultados obtenidos entre las muestras con una y múltiples implantaciones de plata, además de la diferencia entre los órdenes de magnitud encontrados y los presentes en la literatura.

Debido al alto valor de la refracción no lineal y la aparentemente nula absorción no lineal en las muestras, así como de sus características físicas estos son buenos candidatos para el desarrollo de dispositivos fotónicos como guías de onda no lineales compatibles con sistemas estándares. Además de los materiales reportados en este trabajo, se realizaron estudios también en algunos otros materiales; sin embargo, los resultados obtenidos no fueron muy claro por lo que no fueron incluidos en el análisis

de resultados. Uno de estos fue una capa delgada de nanopartículas redondas alineadas de cromo embebidas en Óxido de Zinc, en esta muestra obtuvimos resultados insuficientes para un análisis completo, tanto en la variante cerrada como la abierta del barrido en Z. La medición del grosor del sustrato reveló que sus paredes no fueron plano-paralelas, además que la superficie presentó daño visible en sus caras. Otro de los materiales estudiados se trata de una capa delgada de nanopartículas redondas alineadas de Silicio embebida en Nitruro de Silicio. Este tipo de material resulta muy atractivo debido al efecto de confinamiento cuántico que produce puntos cuánticos en cada una de las nanopartículas. Sin embargo, los resultados del barrido en Z abierto resultaron erráticos.

Además del estudio no lineal de los materiales presentados, una de las contribuciones principales en este trabajo fue la implementación en el laboratorio del arreglo experimental del barrido en Z abierto y cerrado, el cual se sigue utilizando para posteriores estudios. El uso de ambas variantes en dos corridas cercanas permitió discernir entre las contribuciones refractivas y absorptivas de los materiales de forma inmediata con una buena resolución. Con el arreglo del barrido en Z cerrado y abierto, se realizaron estudios de otros materiales como fueron nanopartículas de oro alineadas en Dióxido de Silicio, pero cuyo análisis queda fuera de este trabajo debido a que están fuera de sus objetivos específicos. Los estudios realizados en esta tesis confirman el potencial que tienen los materiales basados en nanopartículas embebidas en un sustrato para su uso en una gran variedad de aplicaciones prácticas.

6.1 Trabajo a futuro

Existe una amplia gama de potenciales ramificaciones que pueden ser exploradas. Entre los potenciales trabajos a realizar desencadenados por esta tesis se puede mencionar:

- Estudiar las características de guiado de luz de los materiales.
- Manufactura de dispositivos guidores de onda con propiedades no lineales que permitan la conmutación ultrarrápida de señales.
- Implementar un sistema experimental que permita discernir las contribuciones térmicas interpulso para una caracterización más completa de las propiedades no lineales de los materiales estudiados.
- Implementar el barrido en Z en sus métodos abierto y cerrado mediante la utilización del láser de titanio zafiro amplificado, aumentando el rango de estudio de la dependencia con la irradiancia de las propiedades no lineales de los materiales.
- Implementar un sistema de barrido en Z simultáneo, en donde tanto la variante cerrada y abierta se realizan simultáneamente, disminuyendo considerablemente los errores entre mediciones debido a variaciones del láser.
- Estudio de los tiempos de respuesta y la dinámica de la respuesta no lineal de los materiales utilizados en esta tesis, por técnicas de resolución temporal, tales como la compuerta Kerr óptica.

Referencias bibliográficas

- Barnes, W. L., Dereux, A., y Ebbesen, T. W. (2003). Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, **424**(6950): 824–30.
- Berger, P., Bhattacharya, P., y Gupta, S. (1991). A waveguide directional coupler with a nonlinear coupling medium. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **27**(3): 788–795.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear optics*. Academic Press. ISBN 978-0123694706.
- Butcher, P. N. y Cotter, D. (1991). *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press. ISBN 978-0521424240.
- Camacho, M., Kar, A., Wherrett, B., Bakarezos, M., Rangel-Rojo, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2005). All-optical switching potentiality in Fabry-Perot devices containing poly-dchd. *Optics Communications*, **251**(4-6): 376–387.
- Damask, J. (2004). *Polarization Optics in Telecommunications (Springer Series in Optical Sciences)*. Springer. ISBN 978-0387224930.
- Del Fatti, N. y Vallée, F. (2001). Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **73**(4): 383–390.
- Diels, J. y Rudolph, W. (1996). *Ultrashort Laser Pulse Phenomenon: Fundamentals, techniques and applications on a femtosecond time scale*. Academic Press.
- Dong, G., Tao, H., Chu, S., Wang, S., Zhao, X., Gong, Q., Xiao, X., y Lin, C. (2007). Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of GeS₂-In₂S₃ chalcogenide glasses. *Optics Communications*, **270**(2): 373–378.
- Exciton (2010). DCM Technical Sheet. recabado de <http://www.exciton.com/>.
- Ganeev, R. A., Rysnyansky, A. I., Stepanov, A. L., y Usmanov, T. (2004). Characterization of nonlinear optical parameters of copper- and silver-doped silica glasses at $\lambda = 1064$ nm. *Physica status solidi (b)*, **241**(4): 935–944.
- García Arthur, M., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, **49**(3): 258–263.
- Haglund, R., Yang, L., Magruder, R., White, C., Zuhr, R., Yang, L., Dorsinville, R., y Alfano, R. (1994). Nonlinear optical properties of metal-quantum-dot composites synthesized by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **91**(1-4): 493–504.

- Inouye, H., Tanaka, K., Tanahashi, I., Hattori, T., y Nakatsuka, H. (2000). Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. *Jpn. J. Appl. Phys*, **39**(Part 1, No. 9A): 5132–5133.
- Ippen, E. P. y Shank, C. V. (1975). Picosecond response of a high-repetition-rate CS2 optical Kerr gate. *Applied Physics Letters*, **26**(3): 92.
- Jesson, D. E. y Pennycook, S. J. (1995). Incoherent Imaging of Crystals Using Thermally Scattered Electrons. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **449**(1936): 273–293.
- Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., y Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced Kerr responses in liquid carbon disulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, **91**(8): 2028–2030.
- López-Suárez, A., Torres-Torres, C., Rangel-Rojo, R., Reyes-Esqueda, J., Santana, G., Alonso, J., Ortiz, A., y Oliver, A. (2009). Modification of the nonlinear optical absorption and optical Kerr response exhibited by nc-Si embedded in a silicon-nitride film. *Optics express*, **17**(12): 10056–68.
- Matsuda, H., Molyneux, S., Kar, A., Okada, S., Nakanishi, H., y Wherrett, B. (1993). Third-Order Optical Non-Linear Properties of Poly(1,6-N,carbazolyl-2,4-hexadiyne) Thin Single Crystal. En J. Geoffrey y D. B. Ashwell, editores, *Organic Materials for Non-Linear Optics III*, páginas 219–224. Royal Society of Chemistry. ISBN 9780851866253.
- Meldrum, A., Lopez, R., Magruder, R. H., Boatner, L. A., y White, C. W. (2010). *Materials Science with Ion Beams*, Vol. 116 de *Topics in Applied Physics*. Springer. ISBN 978-3540887881.
- Oliver, A. y Reyes-Esqueda, J. (2008). Conmutadores ópticos no lineales e información cuántica a partir de nanocompositos metálicos anisotrópicos. *Mundo Nano*, **1**(1): 51–60.
- Olsson, B.-e. y Blumenthal, D. (2001). WDM to OTDM multiplexing using an ultrafast all-optical wavelength converter. *Photonics Technology Letters*, **13**(9): 1005–1007.
- Rangel Rojo, R. (1994). *Picosecond Third-Order nonlinearities in organic materials and chalcogenide glasses*. Tesis de doctorado, Herriot-Watt University, Edinburgo, Escocia.
- Rangel-Rojo, R., Haro-Poniatowski, E., y Muñoz Flores, A. (1997). Nonresonant third-order optical nonlinearity of amorphous selenium with picosecond pulses. *Revista Mexicana de Física*, **6**(6): 960–965.
- Rangel-Rojo, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., Nakanishi, H., Kar, A., y Wherrett, B. (1998). Spectrally resolved third-order nonlinearities in polydiacetylene

- microcrystals: influence of particle size. *Journal of the Optical Society of America B*, **15**(12): 2937.
- Rangel-Rojo, R., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2000). Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *Journal of the Optical Society of America B*, **17**(8): 1376.
- Ricard, D., Roussignol, P., y Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Optics letters*, **10**(10): 511–3.
- Sheik-Bahae, M., Said, A., Wei, T., Hagan, D., y Van Stryland, E. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **26**(4): 760–769.
- Silfvast, W. T. (2008). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, segunda edición. ISBN 978-0521541053.
- Stepanov, A. (2011). Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, **27**: 115–145.
- Sutherland, R. L. (1996). *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker. ISBN 0824794265.
- Torres-Torres, C., López-Suárez, a., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Crespo-Sosa, a., Alonso, J. C., y Oliver, a. (2008). Thermo-optic effect and optical third order nonlinearity in nc-Si embedded in a silicon-nitride film. *Optics express*, **16**(22): 18390–6.
- Torres-Torres, C., Castro-Chacón, J., Castañeda, L., Rangel Rojo, R., Torres-Martínez, R., Tamayo-Rivera, L., y Khomenko, A. (2011). Ultrafast nonlinear optical response of photoconductive ZnO films with fluorine nanoparticles. *Opt. Express*, **19**(17): 16346–16355.
- Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M., Soileau, M., Smirl, A. L., Guha, S., y Boggess, T. F. (1985). Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, And Optical Limiting In Semiconductors. *Optical Engineering*, **24**(4).
- Weaire, D., Wherrett, B. S., Miller, D. A. B., y Smith, S. D. (1979). Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Opt. Lett.*, **4**(10): 331–333.
- Wherret, B., Smirl, A., y Boggess, T. (1983). Theory of degenerate four-wave mixing in picosecond excitation-probe experiments. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **19**(4): 680–690.
- Yariv, A. (1989). *Quantum Electronics*. Wiley, tercera edición. ISBN 978-0471609971.
- Yu, B., Bykov, A., Qiu, T., Ho, P., Alfano, R., y Borrelli, N. (2003). Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass. *Optics Communications*, **215**(4-6): 407–411.

Ziegler F., J., Biersack, J., y Ziegler, M. (2008). *The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) Software*. SRIM. ISBN 978-0-9654207-1-6.