

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



**Maestría en Ciencias
en Óptica con Orientación en Óptica Física**

**Estudio de la respuesta no-lineal de sistemas ordenados y
desordenados de nano-compositos**

Tesis

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

Presenta:

Karen Yahaira Raygoza Sánchez

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

Karen Yahaira Raygoza Sánchez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Dr. Juan Pablo Lazo Corvera

Dr. Héctor Escamilla Taylor



Dr. Pedro Negrete Regagnon

Coordinador del Programa de Posgrado en Óptica

Dr. Rufina Hernández Martínez

Director de Estudios de Posgrado

Karen Yahaira Raygoza Sánchez © 2016

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

Resumen de la tesis que presenta Karen Yahaira Raygoza Sánchez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con Orientación en Óptica Física.

Estudio de la respuesta no-lineal de sistemas ordenados y desordenados de nano-compositos

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de Tesis

En esta tesis se presenta un estudio de la respuesta óptica no-lineal de tercer orden de dos tipos de materiales nanoestructurados usando pulsos de femtosegundos. Los materiales estudiados son por un lado un sistema de nanopartículas de oro esféricas embebidas en sílice, producidas por implantación iónica y por el otro arreglos ordenados de nanoprismas de oro y plata sobre un substrato de sílice. Para el caso de las nanopartículas esféricas de oro embebidas en sílice, se utilizó la técnica del z-scan para resolver las componentes de absorción y refracción no-lineal de la respuesta. La muestra consiste de una capa de $1\ \mu m$ de espesor y el radio de las nanopartículas es de $5 - 10\ nm$. Se encontró una absorción no-lineal débil, que presenta contribuciones de absorción saturable e inducida. La refracción no-lineal es también débil mostrando la presencia de un índice de refracción no-lineal positivo. Para las muestras de arreglos ordenados de oro y plata, se estudió también la respuesta no-lineal usando la técnica del z-scan. Las muestras consisten de un substrato de sílice con nanoprismas de $h = 70 \pm 2\ nm$ de altura, una distancia entre nanoprismas de $d = 417 \pm 8\ nm$ y la longitud lateral de $L = 252 \pm 5\ nm$. En este caso sí se observó una respuesta significativa tanto de refracción como de absorción no-lineal para ambas muestras. Se encontró una respuesta consistente de absorción saturable e inducida, la cual se modeló para extraer los parámetros no-lineales. Se empleó también una modificación del z-scan con un cortador de haz de frecuencia variable, para separar las contribuciones térmica y electrónica a la no-linealidad. Finalmente, se emplearon técnicas resueltas en el tiempo: excitación y prueba y compuerta Kerr óptica, para estudiar la dinámica de la respuesta no-lineal. Se encontró una respuesta consistente con dos procesos con tiempos de respuesta en el rango de los picosegundos.

Palabras Clave: **Óptica no-lineal, Nanopartículas, Nanoprismas.**

Abstract of the thesis presented by Karen Yahaira Raygoza Sánchez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master in Sciences in Optics with Orientation in Physics Optics.

Study of the non-linear response of ordered and disordered nanocomposites systems

Abstract approve by:

PhD. Raúl Rangel Rojo
Thesis Advisor

A study of third order optical nonlinearities of two types of nanostructured materials is presented in this thesis. The materials studied are, on one side, spherical gold nanoparticles embedded in a silica matrix, and on the other side, ordered arrays of gold and silver nanoprisms, deposited on top of silica substrates. For the case of the gold nanoparticles, the z-scan technique was employed to resolve the nonlinear absorption and refraction contributions to the response. The sample consists of a $1\ \mu\text{m}$ thick layer, and the nanoparticle radius is $5 - 10\ \text{nm}$. We found a weak nonlinear absorption, which presents saturated and induced absorption contributions. The nonlinear refraction is also weak showing the presence of a positive nonlinear refraction index. For the gold and silver ordered arrays samples, the nonlinear response was also studied using the z-scan technique. The samples consist in a silica substrate with nanoprisms of $h = 70 \pm 2\ \text{nm}$ height, a distance between nanoprisms of $d = 417 \pm 8\ \text{nm}$ and a lateral length of $L = 252 \pm 5\ \text{nm}$. In this case significant nonlinear refractive and absorptive signals were observed for both samples. The nonlinear absorption obtained was a combination of saturable and induced absorption, which was successfully modeled, and the nonlinear parameters were extracted from the fits to the data. A modification to the z-scan technique, involving the use of a beam chopper, was employed to separate the thermal and electronic contributions to the nonlinearity. Finally, two time-resolved techniques were employed to study the dynamics of the nonlinear response; the pump-probe, and the Optical Kerr Gate (OKG). A response with two processes both with response times in the picosecond range, was found.

Keywords: Nonlinear optics, Nanoparticles, Nanoprisms.

Dedicatoria

A Catsup y el pequeño Fermín.

A mi novio y compañero de vida, Pablo.

Agradecimientos

A mi director de tesis, el Dr. Raúl Rangel Rojo por su ayuda en este trabajo, su amistad y su enorme paciencia al responder cada una de mis dudas repetidas veces y por su forma estricta de trabajar, ya que sin eso esta tesis no sería la misma. Gracias.

A mis sinodales, el Dr. Héctor Escamilla por ser tan especial con la ortografía, al Dr. Víctor Ruiz por sus buenos comentarios y su actitud positiva siempre, al Dr. Juan Pablo Lazo por estar siempre presente en mis reuniones y su buena disposición. Muchas gracias.

A mis compañeros de clase, Nayeli, Pamela, Cindy, Gaby, Cecy, Miguel, Zeta, Ángel, Giovanni, Sergio y Samuel por su amistad y por su ayuda a mis constantes dudas.

A mis compañeros de pasillo, Aldo por responder a mil preguntas relacionadas sobre este trabajo, Alma por enseñarme a crear figuras bonitas, Mavita por ayudarme con mis tablas, y Abimael por ayudarme con tantos programas en matlab, muchas gracias a todos.

A Pablo por su amor y su apoyo incondicional. A mi familia por su amor, sus palabras de ánimo y por ayudarme cada que me enfermaba. A la familia García Rascón por alimentarme durante todo este tiempo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

Tabla de contenido

Página

Resumen en español	iii
Resumen en inglés	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xiii
1. Introducción	1
1.1. Óptica no-lineal de tercer orden	2
1.2. Materiales nanoestructurados	5
1.3. Posibles aplicaciones	7
1.4. Objetivo principal de la tesis	8
1.4.1. Objetivos particulares	9
1.5. Estructura de la tesis	9
2. Materiales nanoestructurados	10
2.1. Preparación de materiales	12
2.1.1. Nanopartículas embebidas por implantación de iones	12
2.1.2. Nanoprismas en sílice por litografía de nanoesferas	14
3. Técnicas experimentales	16
3.1. Técnicas de estudio de la respuesta no-lineal de materiales	16
3.1.1. Técnica de barrido en z (Z-scan)	17
3.1.1.1. Z-scan cerrado	18
3.1.1.2. Z-scan abierto	25
3.2. Técnicas resueltas en el tiempo	27
3.2.1. Técnica de Excitación y Prueba	28
3.2.2. Técnica de la Compuerta Kerr Óptica (OKG)	31
3.3. Caracterización del láser de femtosegundos	35
3.3.1. Duración del pulso	36
3.3.2. Medición del perfil del haz	40
4. Propiedades no-lineales de nanopartículas de oro embebidas en sílice	45
4.1. Absorción lineal	45
4.2. Respuesta no-lineal	46
4.2.1. Resultados z-scan abierto	49
4.2.2. Resultados z-scan cerrado	51
5. Propiedades no-lineales de nanoprismas de oro y plata en arreglos ordenados	53
5.1. Espectros de absorción lineal de nanoprismas de Au y Ag	53
5.2. Respuesta no-lineal del arreglo de nanoprismas de oro	55
5.2.1. Resultados de z-scan abierto del arreglo de nanoprismas de oro	56

5.2.2.	Resultados de z-scan cerrado del arreglo de nanoprismas de oro	58
5.2.3.	Separación de las componentes rápida y lenta de la respuesta no-lineal	60
5.3.	Respuesta no-lineal del arreglo de nanoprismas de plata	63
5.3.1.	Resultados de z-scan abierto del arreglo de nanoprismas de plata	64
5.3.2.	Resultados z-scan cerrado del arreglo de nanoprismas de plata	66
5.3.3.	Separación de las componentes rápida y lenta de la respuesta no-lineal	68
5.4.	Estudio de la respuesta temporal del arreglo de nanoprismas de plata	69
5.4.1.	Resultados de la técnica de excitación y prueba	69
5.4.2.	Resultados de la técnica de la compuerta Kerr óptica	70
6.	Conclusiones	73
6.1.	Conclusión general	74
6.2.	Trabajo a futuro	75
	Literatura Citada	76

Lista de figuras

Figura	Página
1. a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía para el proceso de generación de tercer armónico.	3
2. Diagrama de niveles de energía para el proceso mezcla de cuatro ondas.	3
3. Diagrama de niveles de energía para el proceso de absorción de dos fotones.	4
4. Distintas configuraciones de materiales nanoestructurados. a) Nanopartículas esféricas aleatorias, b) Nanopartículas alargadas aleatorias y c) Arreglo ordenado de nanopartículas	10
5. Esquema de implantación iónica para la generación de nanopartículas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación está denotada por d , mientras que L es el espesor de la capa implantada. ΔT es el cambio de temperatura que promueve la recuperación de la estructura cristalina de la matriz y la nucleación de las nanopartículas.	14
6. Diagrama de síntesis de arreglo de nanoprismas. a) Representación sistemática de la síntesis de un arreglo de nanoprismas de metal: 1. Formación de la máscara coloidal por el ensamble de nanoesferas de poliestireno en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica del metal en la máscara de nanoesferas de poliestireno; 3. Eliminación de las nanoesferas. b) 1. Vista en plano obtenida por SEM; 2. Parámetro de distancia d entre nanoprismas; 3. Altura h de los nanoprismas.	15
7. Sistema experimental de la técnica z-scan cerrado. El detector 1 ($D1$) se utiliza para medir la irradiancia de entrada y el detector 2 ($D2$) se utiliza para medir la irradiancia transmitida de la muestra.	18
8. a) Diagrama del comportamiento de una muestra no-lineal en varias posiciones alrededor del plano focal. La abertura se representa con los círculos negros. b) Diagrama del comportamiento de la transmitancia normalizada de la muestra.	19
9. Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo de n_2 en la medición del z-scan cerrado.	20
10. Traza de z-scan cerrado para una no-linealidad de tercer orden con ΔT_{p-v} y ΔZ_{p-v} señalados.	24
11. Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo del coeficiente de absorción no-lineal en la medición del z-scan abierto.	25
12. Arreglo experimental de la técnica de prueba y excitación.	28
13. Trazas típicas de la técnica excitación y prueba. La traza muestra el cambio fraccional en transmitancia $\Delta T/T$ como función de retraso temporal del pulso de prueba. La traza azul muestra el caso para absorción saturable y la traza roja muestra el caso para absorción inducida, para un tiempo de respuesta τ dado.	30

Figura	Página
14. Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica.	31
15. Descripción del efecto Kerr óptico en el plano de la muestra.	32
16. Simulación de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso del pulso de prueba, para diferentes tiempos de decaimiento.	34
17. Espectro de los pulsos del Ti:Zafiro. El espectro está centrado en 820 nm , con un ancho espectral FWHM de 27 nm	36
18. Diagrama de la técnica de auto-correlación óptica.	37
19. Traza de auto-correlación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro con un ancho de $t_p = 156\text{ fs}$	39
20. Traza de auto-correlación interferométrica de los pulsos del láser Ti:Zafiro.	40
21. Diagrama de la técnica de la navaja utilizada para la caracterización del perfil y cintura del haz.	41
22. Obtención del perfil de haz de Ti:Zafiro usado en la técnica de z-scan en una medición M típica de la prueba de la navaja. a) Datos experimentales obtenidos en la prueba de la navaja con respecto a la posición transversal del eje de propagación del haz. b) Perfil del haz derivado de los resultados en la prueba de la navaja.	42
23. Cintura del haz y ajuste teórico para el perfil del haz láser.	43
24. Espectro de absorción de la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice	46
25. Traza de barrido en z cerrado para CS_2 , a una irradiancia de $I_0 = 229\text{ MW/cm}^2$	47
26. Resultados z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para una potencia promedio $P_{promedio} = 330\text{ mW}$	48
27. Resultados z-scan abierto a irradiancias bajas para nanopartículas esféricas de oro. a) $I_0 = 147\text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 176\text{ MW/cm}^2$	49
28. Resultados z-scan abierto a irradiancias altas para nanopartículas esféricas de oro. a) $I_0 = 589\text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 886\text{ MW/cm}^2$	50
29. Resultados para z-scan cerrado a irradiancias bajas para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice.	52
30. Resultados para z-scan cerrado a irradiancias altas para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice. a) $I_0 = 589\text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 886\text{ MW/cm}^2$	52
31. Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Au depositados sobre sílice. Se muestra la longitud de onda de la resonancia del plasmón de superficie más definido.	54

32.	Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Ag depositados sobre sílice. Se muestran las longitudes de onda de las resonancias del plasmón de superficie más definidas.	54
33.	Resultado de la técnica z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para nanoprismas de oro con una irradiancia pico $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$	56
34.	Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Au a bajas irradiancias. a) $I_0 = 24 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 247 \text{ MW/cm}^2$	57
35.	Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Au a altas irradiancias. a) $I_0 = 404 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$	57
36.	Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Au a irradiancias bajas. a) $I_0 = 24 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 247 \text{ MW/cm}^2$	58
37.	Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Au a irradiancias altas. a) $I_0 = 404 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$	59
38.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Au.	60
39.	Modificación del sistema de z-scan agregando un cortado de haz.	62
40.	Dependencia del cambio en transmitancia ΔT_{p-v} , como función de la frecuencia del cortador de haz para nanoprismas de Au.	63
41.	Resultado de la técnica z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para nanoprismas de plata con una irradiancia pico $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$	64
42.	Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Ag a irradiancias bajas. a) $I_0 = 110 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 144 \text{ MW/cm}^2$	65
43.	Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Ag a irradiancias altas. a) $I_0 = 388 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$	65
44.	Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Ag a irradiancias bajas. a) $I_0 = 110 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 144 \text{ MW/cm}^2$	66
45.	Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Ag a irradiancias altas. a) $I_0 = 388 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$	67
46.	Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag.	67
47.	Dependencia del cambio en transmitancia ΔT_{p-v} , como función de la frecuencia del cortador de haz de nanoprismas de Ag.	68
48.	Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) de nanoprismas de Ag.	70
49.	Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS_2 : datos experimentales (puntos), ajuste total considerando las tres contribuciones con tiempos $\tau_1 = 12 \text{ fs}$, $\tau_2 = 0.13 \text{ ps}$ y $\tau_3 = 2.1 \text{ ps}$ (línea).	71

50. Señal Kerr medida en nanoprismas de Ag	72
--	----

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante C	38
2.	Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan en la muestra de nanopartículas de Au embebidas en sílice. .	46
3.	Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.	55

Capítulo 1. Introducción

La interacción de la luz con la materia da origen a distintos fenómenos ópticos, los cuales se pueden dividir en dos grandes grupos: fenómenos lineales y no-lineales. Podemos llamar a un fenómeno lineal, cuando la interacción de la luz con materia no modifica las propiedades ópticas de ésta y se presenta cuando la irradiancia de la luz incidente es relativamente moderada o baja. Este tipo de fenómenos se pueden presenciar cotidianamente y no requieren de condiciones especiales para ser observados.

En la óptica lineal la onda electromagnética induce una separación de cargas en el material, es decir, una polarizabilidad $\bar{P}$, la cual es directamente proporcional al campo eléctrico de la siguiente manera:

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

donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ es conocida como la susceptibilidad eléctrica lineal del medio y ε_o es la permitividad del vacío. La susceptibilidad lineal del material es en general una función compleja $\chi^{(1)} = \text{Re}\chi^{(1)} + i\text{Im}\chi^{(1)}$, donde la parte real está relacionada con los fenómenos de refracción y birrefringencia, y la parte imaginaria está relacionada con los fenómenos de absorción.

Por otra parte, un fenómeno no-lineal sucede cuando las propiedades tanto de la onda electromagnética como del material se ven modificadas como consecuencia de la interacción de la luz con la materia. Gracias a la invención de los dispositivos láser (Maiman, 1960), fue posible obtener irradiancias lo suficientemente altas para dar lugar a nuevos fenómenos no-lineales.

En la óptica no-lineal la polarización $\bar{P}$ deja de depender linealmente del campo incidente y el principio de superposición ya no es válido, por lo que en el régimen no-lineal la polarización puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor en la magnitud del campo $\bar{E}$ (Butcher y Cotter, 1991):

$$\bar{P} = \varepsilon_o \chi^{(1)} \cdot \bar{E} + \varepsilon_o \chi^{(2)} : \bar{E}\bar{E} + \varepsilon_o \chi^{(3)} :: \bar{E}\bar{E}\bar{E}, \quad (2)$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal y origina los fenómenos lineales; $\chi^{(2)}$ es la suscep-

tibilidad no-lineal de segundo orden y origina fenómenos no-lineales de segundo orden; $\chi^{(3)}$ es la susceptibilidad no-lineal de tercer orden y origina fenómenos no-lineales de tercer orden y así sucesivamente.

Algunos ejemplos de fenómenos no-lineales de segundo orden son: la generación del segundo armónico, en la que se genera un campo electromagnético a frecuencia 2ω a partir de un campo de alta irradiancia a frecuencia ω , y donde el coeficiente no-lineal relevante es $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$. Esta notación nos dice que se tiene una respuesta a 2ω a partir de dos haces de entrada a frecuencia ω ; la generación paramétrica, en donde un campo a frecuencia ω_B puede generar dos haces a frecuencias ω_S y ω_I , donde la suma de estas últimas es igual a la frecuencia del campo de excitación, que está asociada a $\chi^{(2)}(-\omega_S; \omega_B, -\omega_I)$; etc. Relacionados con la susceptibilidad de tercer orden, tenemos: la generación del tercer armónico, donde un haz a frecuencia ω genera un haz a 3ω , caracterizada por $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$; la mezcla de cuatro ondas degenerada (FWM, por sus siglas en inglés: Four Wave Mixing), en donde tres haces a frecuencia ω interactúan en el material no-lineal para generar un cuarto haz también a la misma frecuencia ω , pero viajando en general en una dirección diferente y está asociado a $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega)$; la refracción no-lineal, en la cual el índice de refracción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente, caracterizada por $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$; la absorción de dos fotones que se puede asociar a $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$; etc.

1.1. Óptica no-lineal de tercer orden

Los efectos no-lineales de tercer orden se originan en la susceptibilidad $\chi^{(3)}$, que al igual que para la susceptibilidad lineal, es una función compleja $\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}$, con su parte real relacionada con cambios en el índice de refracción y su parte imaginaria relacionada con cambios en el coeficiente de absorción. Aunque uno esperaría ver más frecuentemente efectos de segundo orden con base en $\chi^{(2)}$, resulta que para materiales centrosimétricos, $\chi^{(2)} \equiv 0$ y solo es diferente de cero para materiales no centrosimétricos. De esta manera, para la mayoría de materiales, que son centrosimétricos, la no-linealidad de orden menor que podemos observar es la de tercer orden. En este trabajo de tesis se estudia la respuesta no-lineal de tercer orden, por lo que a continuación se explicarán con

detalle los fenómenos relacionados a esta respuesta.

La generación de tercer armónico. En este proceso un haz a frecuencia ω genera un haz a frecuencia 3ω ; este proceso se caracteriza por $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Para este caso, tres fotones, cada uno con frecuencia ω son destruidos para crear un fotón de frecuencia 3ω , como se muestra en la figura 1.

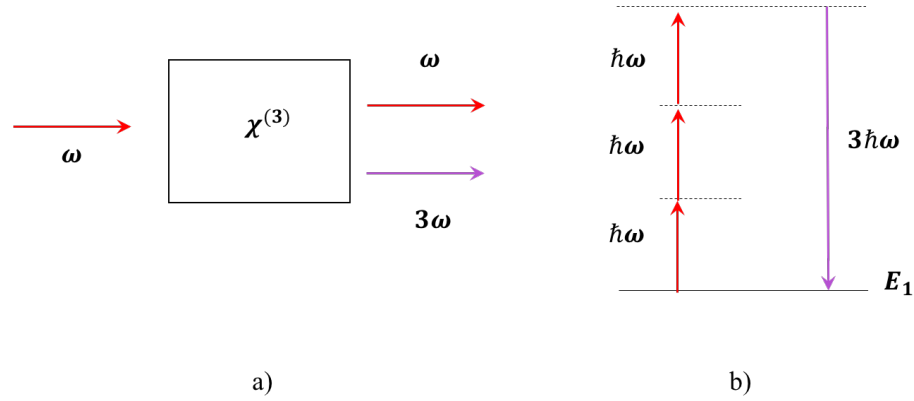


Figura 1: a) Configuración para generación de tercer armónico. b) Diagrama de niveles de energía para el proceso de generación de tercer armónico.

La mezcla de cuatro ondas no degenerada (FWM por sus siglas en inglés: Four Wave Mixing). La cual consiste en la aniquilación de dos fotones a frecuencias ω_1 y ω_2 , los cuales crean dos fotones a frecuencias ω_i y ω_s llamados señal y acompañante dados por $\omega_1 + \omega_2 = \omega_i + \omega_s$. Este proceso se asocia a $\chi^{(3)}(-\omega_i; \omega_1, \omega_2, -\omega_s)$ y se representa de manera cuántica como se muestra en la figura 2.

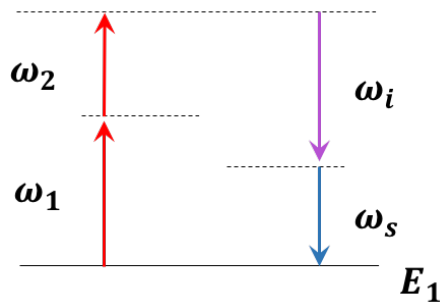


Figura 2: Diagrama de niveles de energía para el proceso mezcla de cuatro ondas.

La refracción no-lineal. En este proceso no-lineal de tercer orden, el índice de refracción depende de la irradiancia del campo incidente I , dado por (Butcher y Cotter, 1991):

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

donde n_0 es el índice de refracción lineal, I es la irradiancia del campo electromagnético incidente y n_2 es conocido como el índice de refracción no-lineal, el cual se relaciona con la parte real de $\chi^{(3)}$ de la siguiente manera (Boyd, 2008)

$$n_2 = \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \{ \chi^{(3)} \}, \quad (4)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. En este caso el efecto es observado a la misma frecuencia ω que el haz incidente y es caracterizado por $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$.

Absorción de dos fotones. En este proceso, el átomo hace una transición de su estado base a un estado excitado mediante la absorción simultánea de dos fotones. Esto sucede cuando la energía de un solo fotón no es suficiente para generar una transición al estado excitado, lo cual hace transparente al material. Cuando la irradiancia es alta, hay una probabilidad finita que dos fotones estén en el mismo lugar al mismo tiempo, lo que permite al sistema llegar a su estado excitado por la absorción sucesiva de ambos fotones (ver figura 3). Esto produce una disminución de los fotones que son transmitidos por el material, por lo que el material se vuelve más opaco conforme la irradiancia se aumenta.

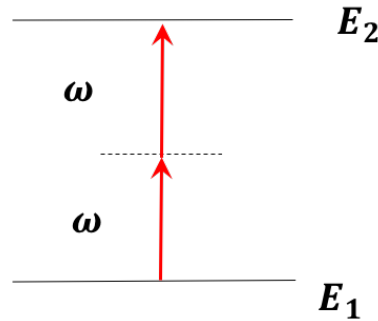


Figura 3: Diagrama de niveles de energía para el proceso de absorción de dos fotones.

En este caso, el coeficiente de absorción α depende de la irradiancia y se puede expresar como

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

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal del material y β es el coeficiente de absorción de dos fotones del material. Este último en general se busca que sea pequeño ya que representa pérdidas 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):

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

donde λ es la longitud de onda del campo incidente.

Absorción saturable. Ésta ocurre cuando la longitud de onda de la luz se encuentra cerca de la resonancia electrónica natural del material; se produce entonces una transición a un estado excitado, lo que causa que el material absorba fuertemente la luz; por consecuencia la transmitancia lineal del material será baja, y éste será opaco a esta longitud de onda. Cuando se aumenta la irradiancia, la población en el estado base disminuye, y por lo tanto, la absorción disminuye volviéndose el material más transparente. El coeficiente de absorción para este proceso depende de la irradiancia I del haz incidente de la siguiente manera:

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

donde I_s es la irradiancia de saturación.

En este trabajo de tesis, únicamente nos enfocaremos a los efectos no-lineales de tercer orden; los relacionados con el índice de refracción y la absorción no-lineales.

1.2. Materiales nanoestructurados

A través de los años se han estudiado infinidad de materiales por sus propiedades ópticas no-lineales de tercer orden tales como: cerámicas (Torres-Torres *et al.*, 2008), vidrios (Yu *et al.*, 2008), semiconductores (Bolger *et al.*, 1993), calcogenuros (Dong *et al.*, 2007), líquidos (Kalpouzou *et al.*, 1987), materiales orgánicos (Rangel Rojo *et al.*, 2000), materiales nanoestructurados (Flory *et al.*, 2011), entre otros.

Los materiales más sobresalientes han sido los nanoestructurados ya que estos materiales tienen la gran ventaja de poder modificar su respuesta óptica significativamente a través de cambios en su estructura. Un material nanoestructurado se refiere a un material con inclusiones de otro con dimensiones de unos pocos nanómetros; a este tipo de materiales también se les llama nano-compositos. Las partículas embebidas pueden ser orgánicas, semiconductoras o metálicas y estar embebidas en diferentes medios. Con esto es posible ajustar las propiedades ópticas tanto lineales como no-lineales del composito mediante la manipulación del tamaño, forma, densidad y distribución espacial de las partículas así como de la elección del medio en donde están contenidas (Rangel Rojo *et al.*, 2009).

En el caso de nanopartículas metálicas que están embebidas en matrices dieléctricas, éstas han mostrado una respuesta no-lineal relativamente grande, así como tiempos de respuesta ultra-rápidos (Tamayo Rivera, 2009). Esto resulta de gran interés para aplicaciones de conmutación óptica de señales ya que se puede diseñar la respuesta no-lineal de los materiales al modificar su tamaño, forma y la densidad de las nanopartículas.

Las partículas metálicas embebidas en un medio dieléctrico muestran características muy particulares como es la posibilidad de la excitación con luz de los electrones libres del metal, los cuales constituirán un modo conjunto de oscilación con el campo electromagnético, que se propagará en la interfase entre el dieléctrico y el metal. A este modo colectivo de oscilación se le conoce como plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés: Surface Plasmon Resonance) y para el caso de partículas metálicas de tamaño muy pequeño, constituye un plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés: Localized Surface Plasmon Resonance), ya que éste no tiene forma de propagarse fuera de cada nanopartícula individual.

El acoplamiento de la luz a los plasmones de superficie, produce campos eléctricos muy confinados a la interfase, que muestran un reforzamiento importante en su amplitud. Como consecuencia esto permitirá obtener respuestas no-lineales más grandes. En el caso de tener dos o más estructuras muy cercanas, esto permitirá además obtener un reforzamiento aún mayor del campo, en lo que se conoce como nano-antenas (Cesca *et al.*, 2015). En este trabajo de tesis estudiaremos las propiedades ópticas no-lineales tanto de

un arreglo ordenado de nanoprismas y un arreglo desordenado de nanopartículas.

1.3. Posibles aplicaciones

Los fenómenos ópticos no-lineales de tercer orden resultan ideales para implementar mecanismos de control óptico de señales ya que la luz misma controla su propia propagación, lo cual puede ser aplicado al desarrollo de dispositivos fotónicos. Por otra parte, el uso de nuevos materiales de tamaño nanométrico, así como su respuesta óptica ultrarápida a altas intensidades de la luz, promete revolucionar las comunicaciones mediante la creación de conmutadores ópticos no-lineales. Actualmente los sistemas de comunicación necesitan de interfaces para la conversión de las señales ópticas a electrónicas y viceversa para el enrutamiento y conmutación de señales ópticas. Esto implica que la velocidad de transmisión total del sistema está limitada por los dispositivos electrónicos utilizados en el manejo de señales (Munn *et al.*, 1993).

Desde algunos años se ha propuesto realizar operaciones lógicas con luz aplicables en sistemas de procesamiento óptico de información, en lo que se conoce como conmutación puramente óptica de señales. Esta aplicación está basada en la obtención de una interacción entre dos haces de luz explotando la respuesta óptica no-lineal del material donde se propagan. La idea importante está en aprovechar la alta frecuencia de la luz, lo que en principio permitiría procesar la información a tasas mucho más altas que los medios electrónicos convencionales. Esto implicaría que el manejo de operaciones completamente ópticas eliminaría los requerimientos de conversión óptico-electrónico-óptico y por otro lado, proporciona la agilidad y velocidad inherente de los elementos ópticos (Brzozowski y Sargent, 2007).

Una aplicación particular en este sentido es el caso del multiplexado óptico en el dominio del tiempo u OTDM (OTDM, por sus siglas en inglés: Optical Time Domain Multiplexing), que consiste en transmitir múltiples señales ópticas por una sola fibra, intercalando en el tiempo diferentes paquetes de información de cada señal. Para que esta técnica sea eficiente se requiere aplicar conmutación ultrarápida en la distribución de las señales cuando se demultiplexan, por lo que se necesitan materiales cuya respuesta

no-lineal tenga un tiempo ultra-rápido de recuperación (Olsson y Blumenthal, 2001). Se necesita entonces tener materiales con características tales como una no-linealidad alta y un tiempo de respuesta ultra-corto, además de que se necesitan adoptar arquitecturas estándares óptimas. Para llevar a cabo estas aplicaciones, se requiere que el manejo de señales sea de un proceso degenerado y que no implique cambios en la frecuencia fundamental de la señal transmitida (Tamayo Rivera, 2009).

Para discernir entre diferentes materiales cuál es mejor para este propósito, se deben conocer las contribuciones por refracción y absorción a la respuesta no-lineal. La modificación del índice de refracción o efecto Kerr óptico, en particular lejos de resonancia, puede ser una buena opción para el desarrollo de dispositivos de conmutación óptica ultra-rápida, ya que implica generalmente un tiempo de respuesta cuasi-instantáneo (Tamayo Rivera, 2009). Los materiales deben de contar con un índice de refracción no-lineal n_2 lo más alto posible para minimizar la energía necesaria para lograr el cambio en índice de refracción requerido y un coeficiente de absorción no-lineal β lo más bajo posible, ya que este coeficiente representa pérdidas.

En este trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas no-lineales en materiales consistentes en nanopartículas metálicas y arreglos de nanoprismas metálicos. La idea de estos estudios es que estos materiales puedan resultar útiles en la implementación de sistemas ópticos para telecomunicaciones. Los estudios de las propiedades ópticas no-lineales, fueron llevados a cabo con el uso de un láser de Ti:Zafiro de femtosegundos con que cuenta el laboratorio de Pulsos Ultra-Cortos y Procesamiento de Materiales del Departamento de Óptica en el CICESE.

1.4. Objetivo principal de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de efectos no-lineales de tercer orden en distintos materiales nanoestructurados para evaluar su posible aplicabilidad en dispositivos de conmutación óptica de señales.

1.4.1. Objetivos particulares

- Estudiar la respuesta no-lineal de nanopartículas de oro embebidas en sílice, resolviendo las contribuciones por refracción y absorción no-lineal.
- Estudiar la respuesta no-lineal de un sistema ordenado de nanoprismas de oro y plata, resolviendo las contribuciones por refracción y absorción no-lineal. Se estudiarán las posibles contribuciones térmicas y electrónicas a la respuesta.
- Estudiar la dependencia temporal de la respuesta no-lineal de nanoprismas de oro y plata.

1.5. Estructura de la tesis

La estructura de este trabajo de tesis está dividido en 6 capítulos. En el capítulo 1 se da una introducción de la teoría de la óptica no-lineal en general, óptica no-lineal de tercer orden y los efectos basados en ella. Se presentan los materiales ideales para las posibles aplicaciones del trabajo de tesis y por último se presentan los objetivos general y particulares. En el capítulo 2 se habla sobre los materiales nanoestructurados y de las técnicas que existen para fabricar nanopartículas metálicas embebidas en distintos dieléctricos; de igual manera se describe el proceso para fabricar nanoprismas metálicos. Posteriormente se presentan las técnicas experimentales en el capítulo 3, donde se habla de las técnicas del z-scan, de la excitación y prueba, y la compuerta Kerr óptica. También se menciona el dispositivo experimental y las técnicas utilizadas para la caracterización de éste, tales como la prueba de la navaja que se utilizó para medir la cintura y el perfil de haz, al igual que la medición de la duración de los pulsos mediante la técnica de auto-correlación óptica. Posteriormente, en los capítulos 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice (arreglo desordenado) y las muestras de nanoprismas de oro y plata (arreglo ordenado) simultáneamente. Por último en el capítulo 6 se hace el resumen y se mencionan las conclusiones obtenidas del trabajo de tesis.

Capítulo 2. Materiales nanoestructurados

Un material nanoestructurado es aquel que está formado por inclusiones de un material dentro de otro, con tamaños típicos de orden nanométrico de $1 - 10nm$ (Ver figura 4). Las inclusiones en el material son mucho menores a la longitud de onda de la luz, por lo que la luz no ve dos medios distintos sino que ve un medio promedio entre las inclusiones y el dieléctrico. Las propiedades del material compuesto están determinadas por la estructura, tamaño de la inclusión, contraste dieléctrico, material de la inclusión, etc. más que por su composición. Para un material nanoestructurado tanto las características ópticas lineales como las no-lineales se determinan por los compuestos que lo forman de manera conjunta. Un caso interesante es cuando las partículas son metálicas en un medio dieléctrico, pues en este caso, se puede presentar un tipo especial de excitaciones, llamados plasmones de superficie.

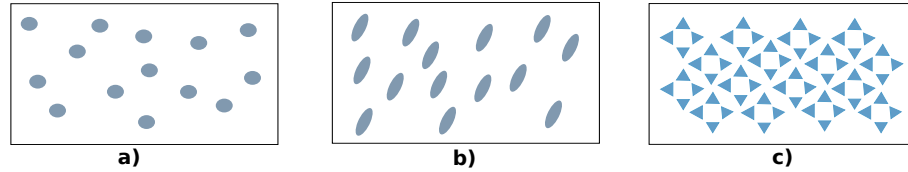


Figura 4: Distintas configuraciones de materiales nanoestructurados. a) Nanopartículas esféricas aleatorias, b) Nanopartículas alargadas aleatorias y c) Arreglo ordenado de nanopartículas

Estudiando la respuesta óptica de este tipo de materiales, Maxwell-Garnet demostró que el coeficiente de absorción lineal para un composito con inclusiones metálicas está determinado por la siguiente expresión (Meldrum *et al.*, 2009):

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

donde ϵ_m es la constante dieléctrica del metal que es en general compleja $\epsilon_m = \epsilon_m' + i\epsilon_m''$ y ϵ_d es la constante dieléctrica del vidrio, puramente real. Es fácil ver que la absorción lineal en la expresión (8) tiene un máximo cuando (Ricard *et al.*, 1985)

$$\epsilon_m'(\omega_p) + 2\epsilon_d(\omega_p) = 0. \quad (9)$$

Cuando la expresión (9) se cumple, los electrones libres en el metal se mueven oscilando en resonancia con el campo incidente. Esta interacción resonante entre las oscilaciones de los electrones y el campo electromagnético de la luz incidente constituyen la *resonancia del plasmón de superficie localizado* (Haglund Jr. *et al.*, 1994).

La resonancia del plasmón de superficie localizado es directamente consecuencia del contraste dieléctrico; las características espectrales de esta resonancia son determinadas por las propiedades de conductividad electrónica de ambos medios. Para el caso de metales nobles, el plasmón de superficie muestra una resonancia bien definida en el espectro de absorción del material que se traduce en un pico de absorción muy bien definido. Experimentalmente, la frecuencia de resonancia del plasmón ω_p muestra una dependencia directa con el tamaño de las nanopartículas, que a su vez implica una dependencia también de la susceptibilidad lineal con el tamaño de las nanopartículas. La resonancia del plasmón juega también un papel muy importante en la respuesta no-lineal del compuesto. Es interesante notar que para estos compuestos la no-linealidad inducida se atribuye al movimiento del gas de electrones del plasmón (respuesta electrónica), por lo que se esperan tiempos de respuesta ultra-rápidos del material, lo cual es de interés para el caso de aplicaciones donde se explota este comportamiento óptico ultra-rápido.

En un material compuesto, el valor de la susceptibilidad no-lineal $\chi^{(3)}$ del material depende de la $\chi_m^{(3)}$ del metal, de la densidad de las nanopartículas y del contraste dieléctrico entre el metal y el sustrato. Por ejemplo, un material formado por nanopartículas metálicas en vidrio (compuesto), tendrá una susceptibilidad no-lineal efectiva $\chi_{eff}^{(3)}$ la cual depende de la concentración de metal en la muestra, a través de (Haglund Jr. *et al.*, 1994)

$$\chi_{eff}^{(3)} = pf_1^2 |f_1|^2 \chi_m^{(3)} + \chi_{diel}^{(3)}, \quad (10)$$

donde $\chi_{eff}^{(3)}$ es la susceptibilidad no-lineal efectiva del compuesto, $\chi_m^{(3)}$ es la susceptibilidad no-lineal del metal, $\chi_{diel}^{(3)}$ es la susceptibilidad no-lineal del dieléctrico, p es la fracción de llenado en volumen del metal y f_1 es el factor de corrección del campo local, el cual está dado por

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

donde ϵ_d es la constante dieléctrica del dieléctrico y ϵ_m es la constante dieléctrica del metal. Dada la susceptibilidad no-lineal del metal puro, podemos entonces usar esta expresión para obtener el valor de $\chi_{eff}^{(3)}$ del material compuesto para cualquier proporción entre metal y dieléctrico.

2.1. Preparación de materiales

Para este estudio se utilizó una muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice y dos muestras de un arreglo de nanoprismas de oro y plata; cada tipo de muestra se fabricó con un método de síntesis distinto. Estos métodos fueron la implantación de iones para la muestra de nanopartículas de oro y litografía de nanoesferas para las muestras de nanoprismas. A continuación se hablará con detalle de cada una de estas técnicas de sintetización.

2.1.1. Nanopartículas embebidas por implantación de iones

Esta técnica consiste en implantar iones en la superficie de un material sólido a distintas energías con el fin de penetrar hasta una cierta profundidad determinada. Para lograr esto, se requiere de una fuente de iones, la cual produce los iones del elemento deseado, y mediante un acelerador los iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía y son dirigidos a una cámara donde los iones impactan sobre el sustrato. La distancia de penetración es función de la energía de los iones así como de la composición del sustrato y la especie del ion. Es necesario tomar en cuenta al implantar iones qué tipo de material se quiere implantar, el sustrato al que se quiere bombardear, la dosis de implantación y la energía de la implantación. Al manipular estos parámetros de control, se puede manipular la estructura del material resultante y por lo tanto las propiedades ópticas. Mediante la dosis y la energía de implantación es posible controlar la densidad de iones en el sustrato y la profundidad de penetración de los iones en el material, respectivamente. La dosis, o también llamada Fluencia se puede definir como la

cantidad de iones implantados por unidad de área (iones/cm^2). Los iones extraídos de la fuente generadora son acelerados bajo la influencia de un campo eléctrico y se hacen incidir en un material que será el sustrato. Los iones llegan al sustrato en forma de un haz que se puede enfocar para realizar un barrido sobre la superficie del sustrato. Al entrar al blanco, los iones son desacelerados e interactúan con los núcleos y los electrones de los átomos que forman el material para finalmente detenerse a una profundidad dada. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico en una atmósfera reductora para que los iones coalescan y formen las nanopartículas.

Para la fabricación de nanopartículas esféricas mediante la implantación de iones, la muestra es irradiada con un haz de iones metálicos con energías de implantación que van desde 1 KeV hasta 5 MeV (ver figura 5a). Estas energías permiten que los iones penetren dentro de la matriz y que no queden en la superficie (ver figura 5b) (Townsend *et al.*, 1994). Al impactarse los iones en la matriz, ésta sufre daños en su estructura cristalina, lo que se corrige mediante un tratamiento térmico. Al usar iones de Au en matrices de SiO_2 se producen una gran cantidad de enlaces rotos y cambios en la composición local, que introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida de 9 eV entre la banda de valencia y de la conducción del SiO_2 . Estos enlaces rotos producen una degradación en las propiedades ópticas del material; por otro lado, sirven como centros de nucleación y contribuyen a la formación de nanocúmulos durante el proceso térmico. El tratamiento térmico promueve la recuperación de la estructura cristalina, y también permite la nucleación de los iones implantados, y con ello la formación de nanopartículas (ver figura 5c). Como resultado, obtenemos un nano-composito metálico de calidad óptica (Oliver *et al.*, 2002).

Para la fabricación de la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice, la muestra de sílice fue bombardeada con energías de implantación en el rango de $2 - 9\text{ MeV}$. La razón de esto es que para una energía dada se obtiene una distribución muy angosta, (300 nm de espesor), por lo tanto se usan varias energías para lograr una distribución más ancha. La fluencia utilizada para cada implantación fue de $1 \times 10^{16}\text{ iones}/\text{cm}^2$ y el tratamiento térmico fue a 1100°C durante una hora en una atmósfera de N_2 . Esta muestra fue fabricada en el acelerador Pelletron en el IFUNAM a cargo de la Dra. Alicia

Oliver.

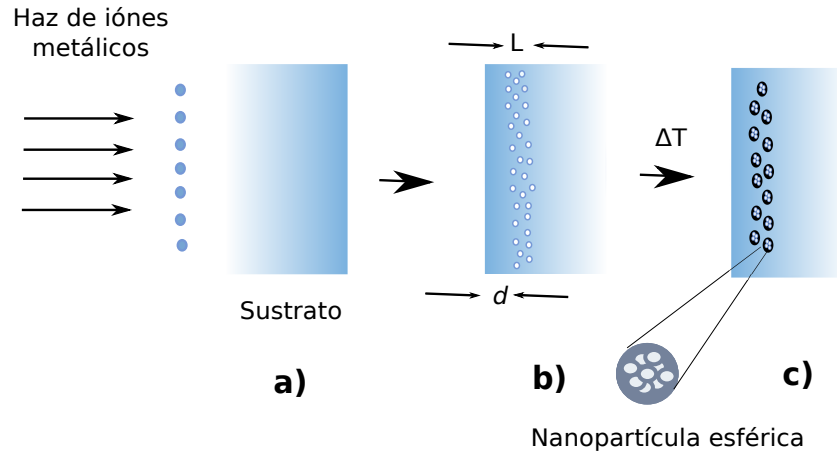


Figura 5: Esquema de implantación iónica para la generación de nanopartículas embebidas en un dieléctrico. La profundidad de implantación está denotada por d , mientras que L es el espesor de la capa implantada. ΔT es el cambio de temperatura que promueve la recuperación de la estructura cristalina de la matriz y la nucleación de las nanopartículas.

2.1.2. Nanoprismas en sílice por litografía de nanoesferas

El proceso de síntesis de nanoprismas por litografía de nanoesferas consiste en depositar una capa coloidal de nanoesferas de poliestireno sobre la superficie de un sustrato, en este caso sílice (ver figura 6a1) (Rybczynski *et al.*, 2003). Ya depositadas las nanoesferas sobre el sustrato, las cuales sufren un proceso de auto ensamblado, se realiza la evaporación térmica del material metálico que se desea (ver figura 6a2). El grosor de la capa evaporada se monitorea mediante una micro-balanza de cuarzo en la cámara de evaporación. Cuando se termina el proceso de evaporación, el material queda sobre las esferas de poliestireno y sobre el sustrato en los intersticios entre las esferas. Finalmente, el proceso termina al retirar las esferas de poliestireno con la ayuda de una cinta adhesiva (ver figura 6a3). El arreglo ordenado de nanoprismas se obtiene ya que la capa de las nanoesferas sobre el sustrato funciona como una mascarilla donde solo deja entrar el metal en los intersticios del arreglo de esferas de poliestireno, quedando solo los nanoprismas triangulares. En la figura 6 se describe paso a paso el proceso de la síntesis de estos nanoprismas.

Para la síntesis de las muestras con las que se trabajó en este estudio se utilizaron nanoesferas de poliestireno con un diámetro de 721 nm . Los metales depositados fueron

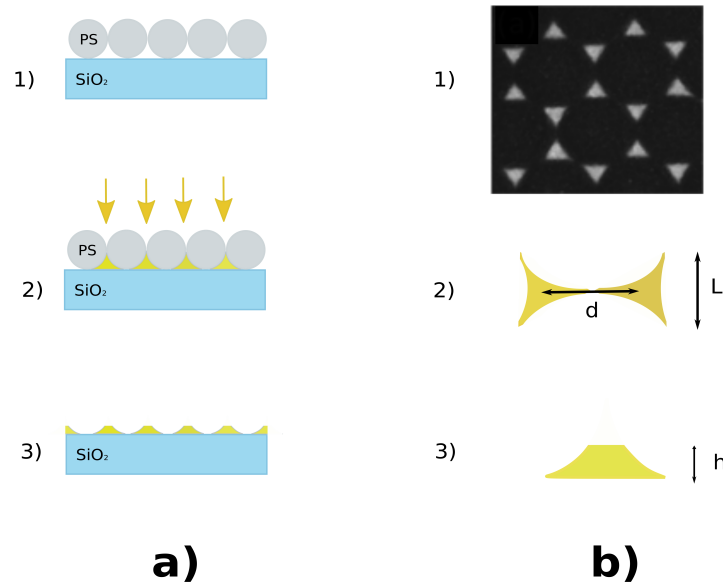


Figura 6: Diagrama de síntesis de arreglo de nanoprismas. a) Representación sistemática de la síntesis de un arreglo de nanoprismas de metal: 1. Formación de la máscara coloidal por el ensamble de nanoesferas de poliestireno en un sustrato de sílice; 2. Evaporación térmica del metal en la máscara de nanoesferas de poliestireno; 3. Eliminación de las nanoesferas. b) 1. Vista en plano obtenida por SEM; 2. Parámetro de distancia d entre nanoprismas; 3. Altura h de los nanoprismas.

oro y plata en muestras separadas. Ya listas las muestras, se realizaron mediciones para determinar la longitud, altura, y separación de los nanoprismas. La altura de las muestras se determinó tanto por medición con un perfilómetro como por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés: Atomic Force Microscope), dando una altura total de $h = 70 \pm 2 \text{ nm}$. La distancia entre nanoprismas es de $d = 417 \pm 8 \text{ nm}$ y la longitud lateral de los nanoprismas es de $L = 252 \pm 5 \text{ nm}$ (Cesca *et al.*, 2015). Ver figura 6 inciso b).

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

Capítulo 3. Técnicas experimentales

En este capítulo se presenta la implementación de las técnicas experimentales para estudiar las propiedades ópticas no-lineales de los materiales de interés en este trabajo, así como los dispositivos experimentales que se utilizaron.

3.1. Técnicas de estudio de la respuesta no-lineal de materiales

En este trabajo de tesis se utilizaron tres técnicas experimentales para estudiar la respuesta no-lineal de tercer orden de materiales. El barrido en z (z-scan, en inglés), excitación y prueba (pump-probe, en inglés) y la Compuerta Kerr Óptica (OKG, por sus siglas en inglés Optical Kerr Gate). Cada una de estas técnicas representa distinto grado de dificultad para el desarrollo experimental y para el análisis y obtención de resultados, y de cada técnica se puede determinar cierta información de las componentes del tensor de susceptibilidad para la respuesta no-lineal de tercer orden, así como de su respuesta temporal. La técnica del z-scan por ejemplo, se basa en la observación del cambio en intensidad debido a cambios de fase cuando la muestra es barrida a lo largo del plano focal de un haz Gaussiano enfocado y se mide la transmitancia a través de una abertura (Sheik-Bahae *et al.*, 1990). Con esta técnica es posible obtener la magnitud y el signo del índice de refracción no-lineal n_2 , así como el coeficiente de absorción no-lineal β . Desafortunadamente, el z-scan no permite resolver la dependencia temporal de la respuesta del material. Por otro lado, tenemos las técnicas con resolución temporal con las cuales es posible conocer la respuesta temporal del material, éstas son: la técnica de excitación y prueba y la técnica de la compuerta Kerr óptica. En la técnica de excitación y prueba un pulso pasa a través de un divisor de haz, dando como resultados dos pulsos linealmente polarizados llamados de excitación y de prueba con relación de intensidad 10:1 respectivamente (Rangel Rojo, 1994). Ambos pulsos se hacen incidir enfocados en la muestra, formando un ángulo muy pequeño entre ellos para tener un buen traslape espacial a lo largo del espesor de la muestra. La señal se obtiene retrasando un pulso respecto al otro. La compuerta Kerr óptica es muy similar a la anterior, con la diferencia en este caso de que el pulso de excitación mantiene una polarización s vertical, mientras que el pulso de prueba está polarizado a 45° con respecto de la polarización del haz de excitación.

Después de pasar por la muestra, el pulso de prueba se hace pasar por un polarizador (analizador) a -45° respecto a la polarización original del pulso de prueba, de tal manera que no exista señal transmitida. Para obtener señal, el pulso de prueba se retrasa con respecto al pulso de excitación, lo cual induce una birrefringencia en el material, lo que provoca que la polarización del haz de prueba se vuelva elíptica, lo que hace que haya una señal detectada (Ippen y Shank, 1975).

3.1.1. Técnica de barrido en z (Z-scan)

La técnica de barrido en z consiste en traducir cambios de fase, producidos por la propagación no-lineal dentro de la muestra, a cambios en irradiancia medidos por un detector en el campo lejano. Existen dos modalidades del z-scan. La primera modalidad es el barrido en z cerrado. En éste se utiliza una abertura en el campo lejano y debido a la contribución de la refracción no-lineal se logra que la muestra se comporte como una lente delgada con una distancia focal que varía. Esta variación de distancia focal produce divergencia o enfocamiento del haz en la abertura, lo que a su vez produce cambios en la transmitancia a través de ésta. En esta modalidad de z-scan se detecta el efecto tanto de la absorción no-lineal como de la refracción no-lineal. La segunda modalidad es el barrido en z abierto, la cual consiste en medir el cambio de la transmitancia directamente sin abertura, lo cual da como resultado conocer únicamente las contribuciones de absorción no-lineal, ya que en este caso los cambios en transmitancia solo se deben a cambios en absorción, pues la intensidad del haz es diferente para cada posición z de la muestra.

En la figura 7 se muestra el sistema experimental para la técnica del z-scan cerrado donde se observa la trayectoria que sigue el haz láser, el cual pasa por una placa $\lambda/2$ y un polarizador, con los cuales es posible modificar la potencia incidente sobre el material conservando la misma polarización. Posteriormente, el haz se divide por un divisor de haz donde el haz reflejado incide sobre el detector $D1$ que se utiliza para medir la irradiancia que incide en la muestra. El haz transmitido se enfoca con una lente, pasa a través de la muestra y por último incide en el detector $D2$ a través de la abertura (S). La transmitancia resultante del material se obtiene como la razón de las señales de los detectores $D2/D1$; esto para considerar las fluctuaciones de la potencia de entrada del láser.

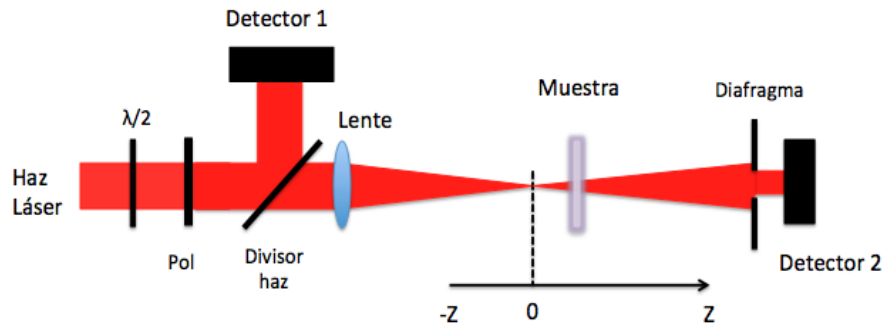


Figura 7: Sistema experimental de la técnica z-scan cerrado. El detector 1 ($D1$) se utiliza para medir la irradiancia de entrada y el detector 2 ($D2$) se utiliza para medir la irradiancia transmitida de la muestra.

3.1.1.1. Z-scan cerrado

En la modalidad del z-scan cerrado la abertura es limitada ($S < 1$) para medir a través de ésta la señal producida por la muestra. Se considera $S = 1$ para una abertura abierta y $S < 1$ para una abertura cerrada. En este caso se puede considerar al material como una lente delgada de longitud focal variable. Para evitar el autoenfocamiento interno, es decir, que el radio del haz no varíe dentro de la muestra, se debe cumplir que el espesor de la muestra L sea menor a la longitud de difracción $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ del haz, es decir $L < z_0$ (Van Stryland *et al.*, 1985).

Comenzando el recorrido de la muestra a una distancia lejana del foco, la irradiancia pico en la muestra será baja por lo que el efecto no-lineal será despreciable obteniendo una señal constante. En la figura 8a se muestra como cambia la transmitancia dependiendo de la posición de la muestra a través del eje z . Para este caso, el material presenta un índice de refracción no-lineal positivo. En el inciso *i*), la muestra está muy alejada del foco, por lo que el haz es muy grande y la intensidad es baja en el plano de la muestra, en este caso no se tiene efecto no-lineal. En el inciso *ii*) se observa que al avanzar y acercarse al plano focal, el haz converge en la muestra con una intensidad alta y se tiene el efecto no-lineal. Este efecto “acerca” el foco y por tanto el haz diverge más en el campo lejano, por tanto la transmitancia a través de la abertura baja. Para el caso *iii*) la muestra se encuentra justo en el foco, y la curvatura del haz es infinita en esta posición. El efecto

es mínimo y no tenemos cambios en la transmitancia. Para la posición en el inciso *iv*) la muestra se encuentra después del plano focal; aquí la intensidad es alta y el haz diverge en la muestra, la cual lo hace converger un poco sobre el plano de la abertura y por tanto la señal de transmitancia aumenta. Por último para el inciso *v*) la muestra se encuentra lo suficientemente lejos del foco, donde la intensidad es baja, por lo tanto no hay efecto. El resultado se muestra en la figura 8b, consistente de un mínimo (valle) prefocal, seguido de un máximo (pico) post focal, típico para un material con $n_2 > 0$ positiva.

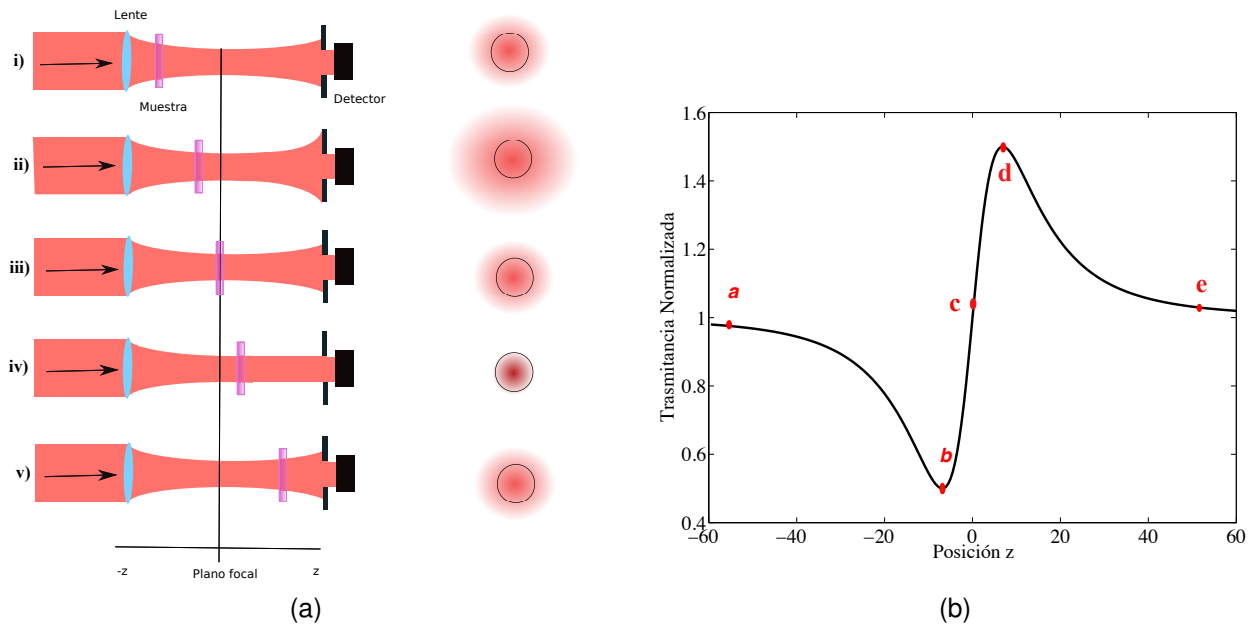


Figura 8: a) Diagrama del comportamiento de una muestra no-lineal en varias posiciones alrededor del plano focal. La abertura se representa con los círculos negros. b) Diagrama del comportamiento de la transmitancia normalizada de la muestra.

Para una n_2 negativa, se tendrá en cambio, un pico-valle por el contrario. En la figura 9 se muestra un ejemplo de las curvas típicas para el z-scan cerrado en ambos casos.

Es importante señalar que las curvas de la figura 9 son para el caso donde no se tiene absorción no-lineal, y en este caso se puede ver una perfecta simetría en la magnitud del pico y del valle. Cuando se tiene la presencia de absorción no-lineal, ésta cambiará la transmitancia a través de la muestra y su efecto será disminuir el pico o valle según corresponda al tipo de absorción no-lineal que esté presente.

Para analizar los resultados del z-scan cerrado tenemos que calcular la propagación

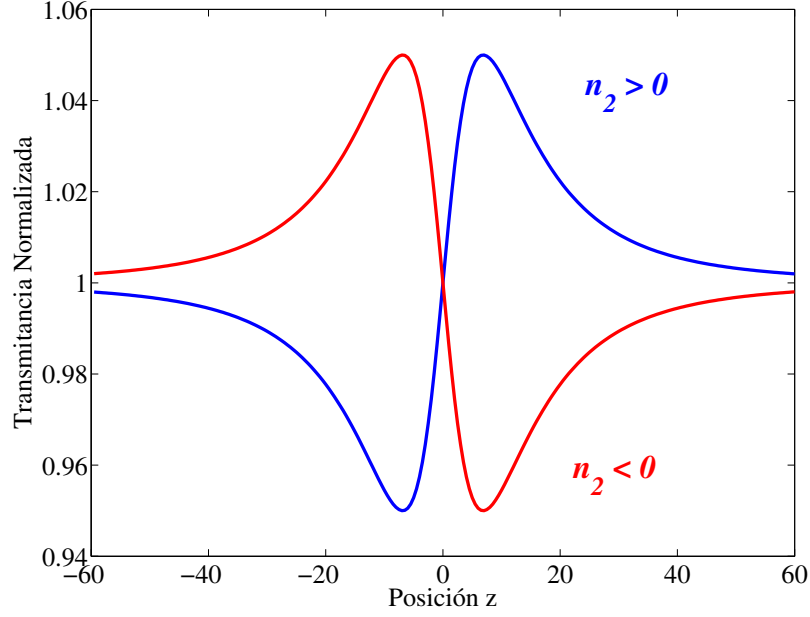


Figura 9: Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo de n_2 en la medición del z-scan cerrado.

a través de la muestra y hasta el plano de la abertura. Si suponemos que se tiene un haz Gaussiano, TEM_{00} , con una cintura w_0 y viajando a través del eje $+z$, el campo E se puede representar como (Silfvast, 1999)

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

donde el ancho del haz $w(z)$ y el radio de curvatura $R(z)$ en un punto z son:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad \text{y} \quad R(z) = z \left(1 + \frac{z_0}{z} \right),$$

y donde $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ es la distancia de Rayleigh, λ es la longitud de onda de la luz en el vacío y el término $e^{-i\phi(z,t)}$ contiene todas las variaciones de fase uniformes radialmente.

Suponiendo que la muestra es lo 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 despreciados, se considera en este caso que el medio es ópticamente delgado (Van Stryland *et al.*, 1985). Siendo $\Delta\phi_{NL}$ el cambio de fase no-lineal. Esto significa

que $L \ll z_0$ para refracción lineal y $L \ll z_0/\Delta\phi_{NL}(0)$ para la componente no-lineal. Esto se cumple en la mayoría de los casos experimentales ya que $\Delta\phi_{NL}$ es pequeña. Aparte, se ha encontrado que experimentalmente el segundo criterio es más estricto de lo necesario, y $L < z_0$ es suficiente. Usando la aproximación de envolventes de variación lenta (SVEA por sus siglas en inglés: Slowly Varying Envelope Approximation) (Van Stryland *et al.*, 1985), la evolución del campo se gobierna por un par de ecuaciones simples para $\Delta\phi_{NL}$ y para la intensidad I , que describen la propagación en el medio

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

y

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz'} = \alpha(I)I(z, r, t), \quad (14)$$

donde $\alpha(I)$ contiene los términos de absorción lineal y no-lineal de acuerdo con la expresión (5), z' es la posición dentro de la muestra y z la posición de la muestra con respecto al plano focal del haz enfocado. Las ecuaciones (13) y (14) se resuelven para obtener el cambio de fase $\Delta\phi_{NL}$ a la salida de la muestra para una posición z dada de ésta.

En ausencia de absorción no-lineal, la ecuación (5) se vuelve $\alpha = \alpha_0$, y sustituyéndola en la ecuación (14) se tiene

$$I(z' = L) = I(z' = 0)\exp(-\alpha_0 L), \quad (15)$$

donde $I(z' = 0) = I(z, r, t)$. Sustituyendo $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ en la ecuación (13) y posteriormente integrando con respecto a z' , se obtiene el cambio de fase no-lineal en el material $\Delta\phi_{NL}$ resultante, dado de la siguiente manera:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = kn_2 \frac{\eta_o \epsilon_0 c}{2} |E(z, r, t)|^2 \left(\frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0} \right), \quad (16)$$

con

$$|E(z, r, t)|^2 = |E_0(t)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (17)$$

Con esto se obtiene una expresión más compacta para $\Delta\phi_{NL}$:

$$\Delta\phi_{NL}(z, r, t) = \Delta\phi_{NL}(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (18)$$

donde

$$\Delta\phi_{NL}(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (19)$$

es el cambio de fase como función de la posición z , y $\Delta\Phi_0(t)$ el cambio de fase en eje en el plano focal, dado por

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}, \quad (20)$$

donde $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ es el espesor efectivo de la muestra, con L el espesor físico de la muestra. El campo eléctrico complejo emergente de la muestra $E(z')$ dados los resultados de las ecuaciones (15) y (18), contiene ahora la distorsión de fase no-lineal:

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

Puesto que el haz saliendo de la muestra contiene esta distorsión de fase no-lineal, su propagación hasta el plano de difracción ya no será la de un haz Gaussiano.

El campo en la abertura colocada a una distancia D del plano focal de la lente, se calcula entonces a partir del campo a la salida de la muestra aplicando el principio de Huygens-Fresnel (Rangel Rojo, 1994):

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

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

Este cálculo en general necesita hacerse numéricamente, ya que no hay soluciones analíticas a la expresión (22). Debido a esto, se han buscado varias expresiones aproximadas. Una forma de hacerlo es la descomposición Gaussiana (Weaire *et al.*, 1979) en la que el campo a la salida de la muestra, que contiene el término de fase no-lineal, se puede aproximar como una suma de haces Gaussianos de radio variable.

Puesto que la propagación de cada haz Gaussiano se puede calcular analíticamente, se puede entonces obtener una expresión aproximada para el campo en el plano de la abertura. El resultado es (Sheik-Bahae *et al.*, 1990)

$$E_{ab}(z, r, t) = E(z, r = 0, t) \exp(-\alpha_0 L/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_{NL}(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \times \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m\right), \quad (23)$$

donde la transmitancia $T(z)$ a través de la abertura, se obtiene considerando que $I_{(det)} \propto |E_{det}(z, r, t)|^2$ e integrando esta irradiancia sobre el radio r_a de la abertura, dado por $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_D^2)$, con S la transmitancia lineal de la abertura y D la distancia del plano focal a la abertura:

$$T(z) = c\epsilon_0 n_0 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_{det}(r, t)|^2 r dr dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (24)$$

donde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ es la potencia de entrada. Esta expresión puede aproximarse tomando en cuenta los primeros términos de la descomposición Gaussiana de la expresión (23) para una no-linealidad de tercer orden y con $d \gg z_0$, a una expresión de la transmitancia que es independiente de la geometría (Sheik-Bahae *et al.*, 1990):

$$T(z, \Delta\Phi_0) \simeq 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (25)$$

donde $x = z/z_0$ y $\Delta\Phi_0 = k\Delta n_0 L_{eff}$. Para encontrar los máximos y mínimos de la curva dada por la transmitancia $T(z)$ respecto a la posición z de la muestra, resolvemos $dT(z, \Delta\Phi_0)/dz = 0$, de la que se obtiene

$$x_{p,v} = \pm 0.858 \implies \Delta z_{p-v} \simeq 1.7z_0. \quad (26)$$

Se puede calcular el valor del cambio de transmitancia de pico a valle, ΔT_{p-v} , a través de la expresión (26) y sustituyendo en la ecuación (25), dando como resultado:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \Delta \Phi_0. \quad (27)$$

De esta expresión, claramente el valor de ΔT_{p-v} es linealmente proporcional al cambio en fase no-lineal sufrido por la muestra.

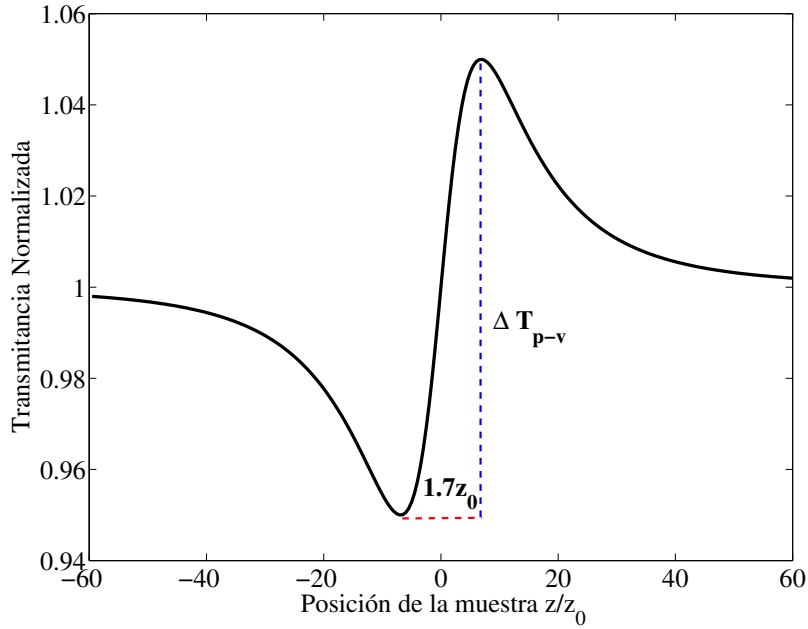


Figura 10: Traza de z-scan cerrado para una no-linealidad de tercer orden con ΔT_{p-v} y Δz_{p-v} señalados.

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

$$n_2 = \frac{\Delta \Phi_0 \lambda}{2\pi L_{eff} I_0}. \quad (28)$$

En la figura 10 se muestra una traza típica del z-scan cerrado para una muestra con $n_2 > 0$, en la que se muestra los valores pico y valle de la transmitancia, así como la distancia pico a valle Δz_{p-v} .

3.1.1.2. Z-scan abierto

Se conoce como z-scan abierto cuando la abertura que se utiliza para medir la transmitancia de la muestra se remueve ($S = 1$). En este caso, los cambios en la transmitancia medidos en el detector solo serán debidos a cambios en la absorción del material, dado que la irradiancia del haz es función de la posición z y los efectos de la fase no-lineal en la propagación no son relevantes. Sin embargo, puesto que la irradiancia es función de la posición de la muestra, la absorción no-lineal provocará cambios en la transmitancia. En la figura 11 se muestran las curvas típicas que pueden obtenerse cuando se mide la transmitancia del material haciendo uso del z-scan abierto, cuando ésta presenta únicamente un mecanismo físico de absorción no-lineal.

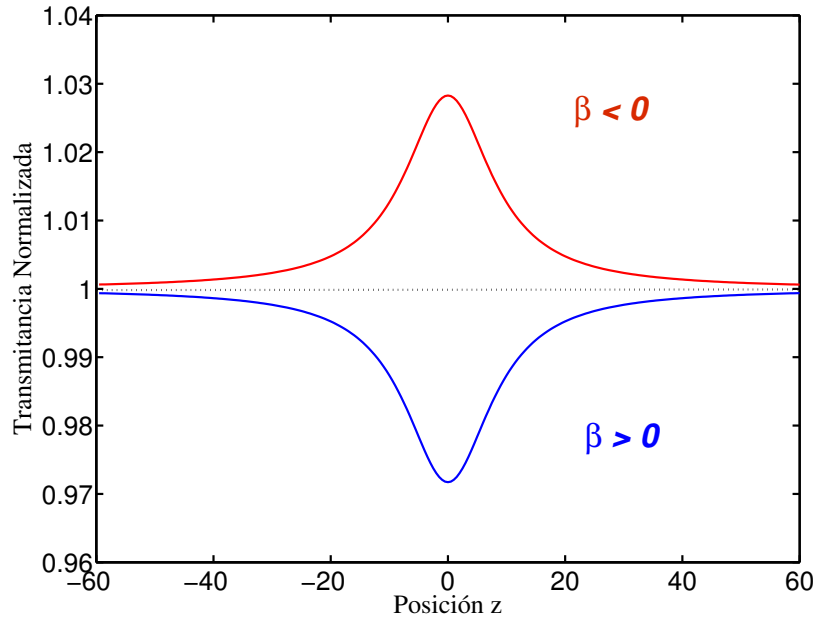


Figura 11: Trazas de transmitancia para dos muestras con diferente signo del coeficiente de absorción no-lineal en la medición del z-scan abierto.

El parámetro que determina la absorción no-lineal es el coeficiente de absorción de dos fotones, el cual está relacionado con la parte imaginaria de la susceptibilidad no-lineal

de tercer orden del material $Im\chi^{(3)}$. Los procesos de absorción no-lineales que pueden estar presentes son: saturación de absorción; en la que la transmitancia aumenta con la irradiancia y por lo tanto la absorción disminuye, y la absorción inducida o absorción saturable inversa (RSA, por las siglas en inglés: Reverse Saturable Absorption) en la que la transmitancia disminuye con la irradiancia y la absorción aumenta.

Para calcular la traza del z-scan abierto hay que analizar primeramente la propagación del campo dentro de la muestra con un coeficiente de absorción $\alpha(I)$ dado por la ecuación (5). En este caso escribimos $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ y la ecuación de propagación como función de la posición dentro de la muestra es:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (29)$$

donde β es el coeficiente de absorción de dos fotones y α_0 es el coeficiente de absorción lineal. La solución a la ecuación diferencial (29) para la irradiancia a través de una longitud L de la muestra, con condición $I_0 = I(z = 0)$ es:

$$I(z = L) = \frac{I_0 e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I_0 L_{eff}}. \quad (30)$$

Como se tiene un haz Gaussiano enfocado en el plano $z = 0$, consideremos a la irradiancia incidente en la muestra como la del haz Gaussiano en la posición z :

$$I(z, r, t) = I_0 e^{-2r^2/w^2(z)}, \quad (31)$$

donde $w(z)$ es el radio del campo eléctrico en la posición z . Para calcular entonces la curva de z-scan abierto solo es necesario integrar la irradiancia a la salida de la muestra $I_{sal}(L, r, t)$ sobre r , la cual estará dada por

$$T(z, S = 1) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I_{sal}(L, z, r, t) r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(z, r, t) r dr dt}. \quad (32)$$

Integrando la expresión (32) para la propagación dentro de la muestra con I_{sal} dada

por (30), se obtiene

$$T(z, S = 1) = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha_0 L}}{\sqrt{\pi} q_0(z, t = 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0) f(t)] dt, \quad (33)$$

donde R es la reflectancia, $q_0(z, t) = \beta(1 - R)I_0(z, t)L_{eff}$ y $f(t)$ es la forma temporal del pulso.

Para poder calcular la traza del z-scan abierto es necesario resolver la ecuación (33) para cada posición en z de la muestra. Sin embargo, existen aproximaciones muy útiles en la literatura para facilitar este cálculo. En este caso, se puede aproximar la transmitancia normalizada mediante (Poornesh *et al.*, 2009):

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta I_0 L_{eff}}{(1 + z^2/z_0^2)}. \quad (34)$$

Para el caso de absorción saturable es necesario considerar $\alpha(I) = \alpha_0/(1 + I/I_s)$, que no corresponde estrictamente a una no-linealidad de tercer orden. Sin embargo, para valores de $I/I_s \ll 1$ es posible aproximar esta expresión como $\alpha(I) \simeq \alpha_0 - (\alpha_0/I_s)I$ y por lo tanto es equivalente a una $\beta < 0$ con $\beta = -(\alpha_0/I_s)$.

Finalmente, como mencionamos con anterioridad, cuando la absorción no-lineal está presente, la curva del z-scan cerrado se verá distorsionada con respecto a la de la figura 10. Para obtener puramente una curva de refracción no-lineal es necesario dividir la señal del barrido en z cerrado entre la señal de un barrido en z abierto.

3.2. Técnicas resueltas en el tiempo

Ya que el z-scan no nos ayuda con la información de la respuesta temporal de los materiales, se recurre a técnicas resueltas en el tiempo, las cuales tienen la función de dar a conocer el tiempo de respuesta del material. Las técnicas con resolución en el tiempo implementadas en este trabajo de tesis son la de excitación y prueba (del inglés pump-probe) y la de la compuerta Kerr óptica (OKG, por sus siglas en inglés: Optical Kerr Gate), las cuales serán descritas con detalle a continuación.

3.2.1. Técnica de Excitación y Prueba

Una forma de acceder a información sobre la dependencia temporal de la respuesta no-lineal es a través de las técnicas de excitación y prueba. En su forma más sencilla, un haz débil de prueba se hace incidir en la muestra y puede censar los cambios en absorción provocados por el haz de excitación que pasa por el mismo punto de la muestra. Al retrasar el haz de prueba con respecto al de excitación se puede ver como decae en el tiempo el cambio de absorción provocado. Puesto que solo se miden cambios en absorción con esta técnica, solo se obtiene información de la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $Im\chi^{(3)}$ y de τ , el tiempo de respuesta del material (Rangel Rojo, 1994).

El arreglo experimental que se utilizó en este estudio se puede observar en la figura 12. El pulso pasa a través de un divisor de haz, resultando dos pulsos linealmente polarizados llamados de excitación y de prueba con una relación en intensidad de 10:1 respectivamente; ambos pulsos se hacen incidir enfocados en la muestra, formando entre ellos un ángulo muy pequeño para tener un buen traslape espacial a lo largo del espesor de la muestra.

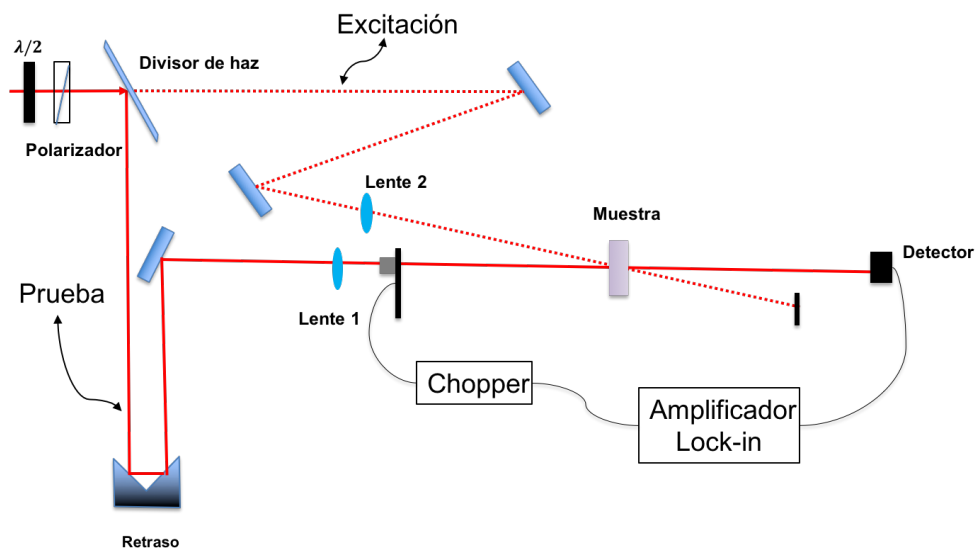


Figura 12: Arreglo experimental de la técnica de prueba y excitación.

El ancho del haz de prueba es usualmente más pequeño que el del pulso de excitación, para que el efecto sea lo más uniforme a lo largo del pulso de prueba. Al retrasar el

haz de prueba con respecto al de excitación se puede observar como decae en el tiempo el cambio de absorción provocado. Debido a que las señales pueden ser muy pequeñas, se utilizó un esquema de detección sensible a la fase, usando un “lock-in”. En este esquema el haz de prueba se modula a una frecuencia dada mediante un cortador de haz. La señal detectada por un fotodiodo PIN de silicio es procesada por el “lock-in” para extraer la señal a la frecuencia de modulación.

En principio, cuando hay traslape temporal de los dos pulsos, hay un patrón de interferencia. Este patrón puede inducir una modulación periódica ya sea del índice de refracción n , del coeficiente de absorción α , o de ambas. El haz de prueba puede entonces difractarse por esta rejilla produciendo una señal auto-difractada. Ésta, sin embargo, no es una interacción que cumple “phase-matching” completo, sino más bien se tiene “cuasi-phase-matching”. Además, la señal auto-difractada solo existe cuando hay traslape temporal entre los pulsos, por lo que no proporciona información sobre el tiempo de respuesta, por esta razón no la utilizaremos.

En este caso, en que se tienen dos haces, la polarización no-lineal inducida por el haz de excitación y censado por el haz de prueba es (Wherrett *et al.*, 1983):

$$P_x^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) A_p(t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t A_f^*(t') A_f(t') e^{-(t-t')/\tau} dt', \quad (35)$$

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

Los resultados de la transmitancia de prueba son usualmente expresados en términos de la fracción del cambio en transmitancia $\Delta T/T = (T_{NL} - T_L)/T_L$, con T_{NL} la transmitancia no-lineal y T_L la transmitancia lineal de la siguiente manera (Rangel Rojo, 1994):

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{2kL_{eff}(1-R)Im\chi^{(3)}\mathcal{E}_f}{\pi^2 t_0^2 \epsilon_0 c n_0^3 (r_p^2 + r_f^2)} F_1(t_{del}), \quad (36)$$

con

$$F_1(t_{del}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t - t_{del}) \int_{-\infty}^t f(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' dt, \quad (37)$$

donde $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$, R es la reflectancia de la muestra, $\mathcal{E}_f$ es la energía del pulso de excitación, r_p es el tamaño del haz del pulso de prueba y r_f es el tamaño del haz del pulso de excitación. Para llegar a la integral (37), se supone que el pulso de prueba tiene la misma función temporal envolvente $f(t)$ que el pulso de excitación (ya que son derivados del mismo pulso), y puesto que el pulso de prueba se retrasa por un tiempo t_{del} , $A_p(t) \propto A_f(t - t_{del})$.

En la figura 13 se muestran los resultados típicos para la técnica de excitación y prueba, donde se puede observar el caso para absorción saturable (traza azul) y el de absorción de dos fotones (traza roja).

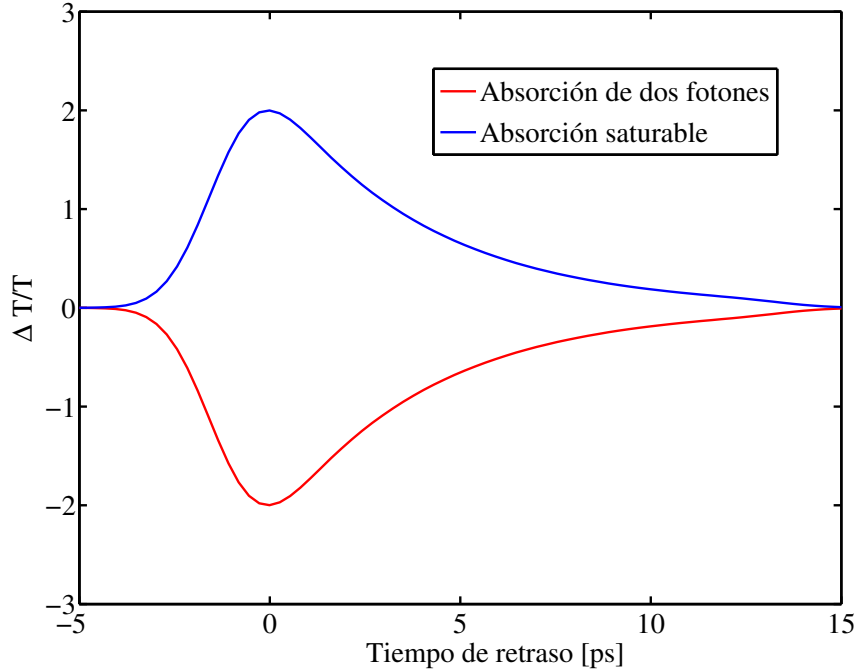


Figura 13: Trazas típicas de la técnica excitación y prueba. La traza muestra el cambio fraccional en transmitancia $\Delta T/T$ como función de retraso temporal del pulso de prueba. La traza azul muestra el caso para absorción saturable y la traza roja muestra el caso para absorción inducida, para un tiempo de respuesta τ dado.

3.2.2. Técnica de la Compuerta Kerr Óptica (OKG)

La técnica de excitación y prueba solo es sensible a cambios en absorción, es decir solo mide $Im\{\chi^{(3)}\}$. Si se está interesado en medir en su totalidad la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, se necesita emplear alguna otra técnica.

La parte real de la susceptibilidad de tercer orden $Re\{\chi^{(3)}\}$ se manifiesta en un índice de refracción dependiente de la intensidad, lo que da origen a diferentes efectos. Sin embargo, de manera más general, un pulso intenso puede inducir una birrefringencia en un material originalmente isotrópico, la cual puede ser producto de diferentes mecanismos físicos.

La técnica de la compuerta Kerr óptica permite estudiar la birrefringencia inducida y por lo tanto medir la $\chi^{(3)}$ completa, así como las diferentes componentes tensoriales de ésta. En esta técnica dos haces que se hacen incidir en el material interaccionan a través de la modulación cruzada de la fase (XPM, por sus siglas en inglés: Cross Phase Modulation), de tal forma que el índice de refracción efectivo visto por cada haz no solo depende de la intensidad del mismo, sino también de la intensidad del haz co-propagante. La modulación cruzada de la fase induce efectos espaciales o temporales en los haces participantes sin inducir transferencia de energía entre ellos (Tamayo Rivera, 2009).

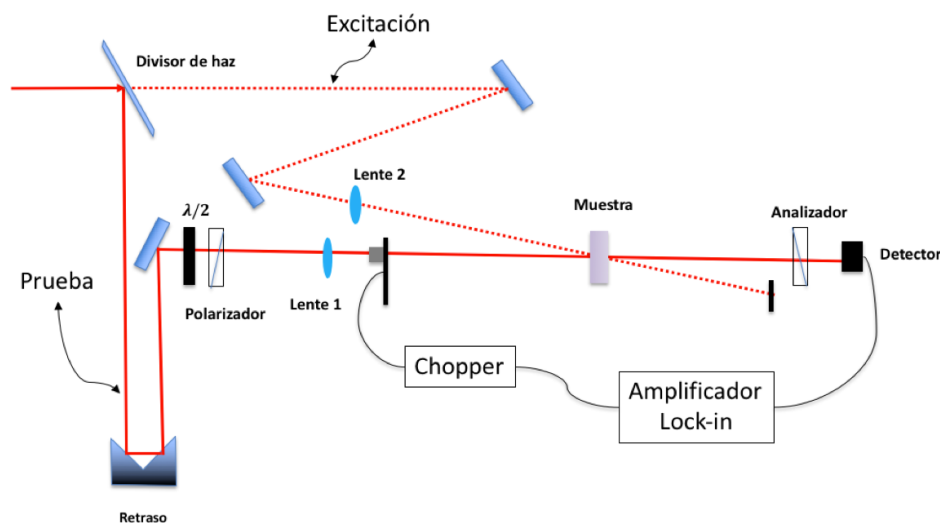


Figura 14: Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica.

La configuración del arreglo experimental de esta técnica es muy parecido al de la técnica de excitación y prueba (ver figura 14); la diferencia en este caso es que el pulso de excitación mantiene una polarización s vertical, mientras que el pulso de prueba está polarizado a 45° respecto de la polarización del haz de excitación. Después de pasar por la muestra, el pulso de prueba se hace pasar por un polarizador (analizador) a -45° respecto a la polarización original del pulso de prueba, de tal forma que no exista señal transmitida al detector en ausencia de excitación en la muestra como se muestra, en la figura 15.

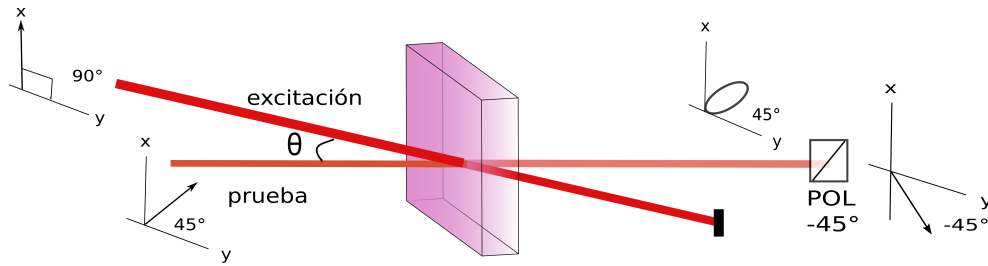


Figura 15: Descripción del efecto Kerr óptico en el plano de la muestra.

Cuando el pulso de excitación está presente, induce una birrefringencia en el material, la cual provoca que la polarización del haz de prueba se vuelva elíptica, lo que hace que haya ahora una señal detectada. Al ir retrasando un pulso respecto al otro se puede registrar como decae en el tiempo esta birrefringencia inducida, registrándose su dependencia temporal. Debido a que las señales pueden ser muy pequeñas, como en el caso de la técnica de excitación y prueba, se utilizó un esquema de detección sensible a la fase, usando un detector de amarre de fase ("lock-in").

La alta resolución de la compuerta Kerr da una gran ventaja sobre otras técnicas, ya que puede detectar señales no-lineales pequeñas. Otra ventaja es que al trabajar con energías bajas por pulso como en nuestro caso, se puede obtener una relación señal a ruido bastante buena aunque la señal no-lineal sea pequeña. Esto ocurre porque se extingue por completo la transmitancia lineal con el polarizador (analizador) de salida en ausencia de una señal.

La transmitancia de la compuerta Kerr está dada por la función de transmisión del polarizador de salida como $T_{pol} = \sin^2(\Delta\phi/2)$. Ésta depende de la diferencia de fase

que existe entre las componentes ortogonales del haz de prueba, $\Delta\phi$, inducida por el efecto no-lineal.

Debido al tiempo de respuesta finito del detector, la señal Kerr medida, I_K , es una integración temporal de la fracción del pulso de prueba, I_p , transmitido por el arreglo:

$$I_K \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t) \sin^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (38)$$

La diferencia de fase, $\Delta\phi$, está determinada por la birrefringencia inducida en la muestra por el pulso de excitación:

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L, \quad (39)$$

donde Δn es la birrefringencia inducida en el material ($\delta n_x - \delta n_y$). La técnica de la compuerta Kerr permite obtener el valor de la magnitud de $\chi^{(3)}$ a partir de la amplitud pico de la señal transmitida por el arreglo. Se obtiene información sobre la dependencia temporal cuando se introduce un retraso en el arribo del pulso de prueba a la muestra. En este caso, la señal detectada, I_K , es (Ippen y Shank, 1975):

$$I_K(t') \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t - t') \sin^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (40)$$

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

$$\Delta\phi(t) \sim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t I_e(t'') \exp[-(t - t'')/\tau] dt'', \quad (41)$$

donde I_e es la irradiancia del pulso de excitación y τ es la constante de decaimiento del proceso no lineal. En la figura 16 se muestran señales calculadas de la señal Kerr como función del retraso temporal del pulso de prueba y diferentes tiempos de respuesta.

En general habrá varios mecanismos caracterizados por distintos tiempos de respuesta no-lineales. Para interacciones no resonantes los tiempos de respuesta suelen ser

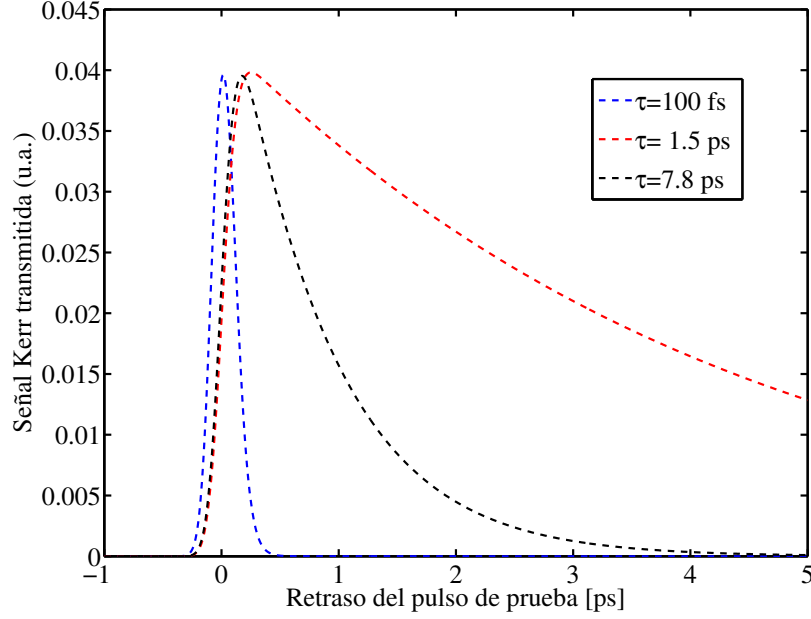


Figura 16: Simulación de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso del pulso de prueba, para diferentes tiempos de decaimiento.

ultra-rápidos ($\sim 1\text{ fs}$), mientras que para interacciones resonantes, la respuesta del material puede variar entre los picosegundos y nanosegundos. Sin embargo, si el fenómeno se debe al desplazamiento de portadores libres como en el efecto fotorrefractivo, el tiempo de respuesta será relativamente largo, de microsegundos o más.

En nuestro caso, al no contar con una calibración adecuada del sistema de detección, se realiza una medida relativa para determinar el valor de la susceptibilidad del material. El método relativo permite determinar el valor de la susceptibilidad de un material comparando el efecto no-lineal medido con el de un material de referencia, con una susceptibilidad conocida (Yang *et al.*, 2005). La señal Kerr transmitida por el polarizador de salida dada en la ecuación (40), será proporcional al cuadrado de la diferencia de fase inducida $I_K = I_p(\Delta\phi/2)^2$, si solo se consideran pequeñas diferencias de fase de forma que se cumpla que $\sin^2(\Delta\phi/2) \cong (\Delta\phi/2)^2$. Dada esta aproximación, la señal Kerr transmitida en un instante t dado se puede expresar como

$$I_K = I_p \left[3\pi / (4\epsilon_0 n_0^2 c \lambda) L_{eff} (\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xxyy}^{(3)}) I_e \right]^2, \quad (42)$$

donde L_{eff} es la longitud efectiva de la muestra, definida previamente. Bajo esta aproximación, la relación de intensidades Kerr entre la muestra y la referencia, I_{KM}/I_{KR} , permite determinar la proporción entre el valor de la susceptibilidad efectiva de cada material de la siguiente manera:

$$\chi_M^{(3)} = \left(\frac{n_{0M}}{n_{0R}} \right)^2 \frac{L_{effR}}{L_{effM}} \left(\frac{I_{KM}}{I_{KR}} \right)^{1/2} \chi_R^{(3)}, \quad (43)$$

donde se ha adoptado el término más sencillo $\chi^{(3)}$ para representar el tensor de susceptibilidad efectiva $\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)}$. Los subíndices M y R en la ecuación (43) se refieren a la muestra y referencia, respectivamente, y se ha considerado que la irradiancia y longitud de onda tienen los mismos valores en ambos experimentos.

3.3. Caracterización del láser de femtosegundos

El dispositivo utilizado en este trabajo de tesis ha sido un láser Titanio:zafiro modelo TiF-15 de modos amarrados (mode-locked) fabricado por ATSEVA, que permite obtener pulsos de muy corta duración en el régimen de femtosegundos, en el infrarrojo. El láser es bombeado por un láser continuo de 3 W a una longitud de onda de 532 nm y los pulsos producidos están centrados alrededor de 820 nm, con una frecuencia de repetición de 89 MHz y una potencia promedio máxima de 500 mW, equivalente a una energía por pulso E_p máxima de aproximadamente de 5.6 nJ. Es importante la caracterización del láser ya que nos permite determinar correctamente los valores de las irradiancias pico I_0 utilizadas en los experimentos; para esto se necesita conocer la duración del pulso y el tamaño del haz.

Para la medición del espectro de los pulsos, se utilizó un espectrómetro modelo USB Stellar Net, que abarca longitudes de onda desde 200 nm a 1000 nm. El espectro de los pulsos láser se muestra en la figura 17, con un ajuste Gaussiano teórico centrado en $\lambda_0 = 820$ nm y con un ancho espectral FWHM (por sus siglas en inglés, Full Width at Half Maximum) de $\Delta\lambda = 27$ nm.

La duración de los pulsos no se puede medir fácilmente; dada la corta duración de

éstos, las técnicas convencionales no funcionan. Debido a esto es necesario utilizar técnicas basadas en procesos ópticos no-lineales, como la técnica de la autocorrelación óptica.

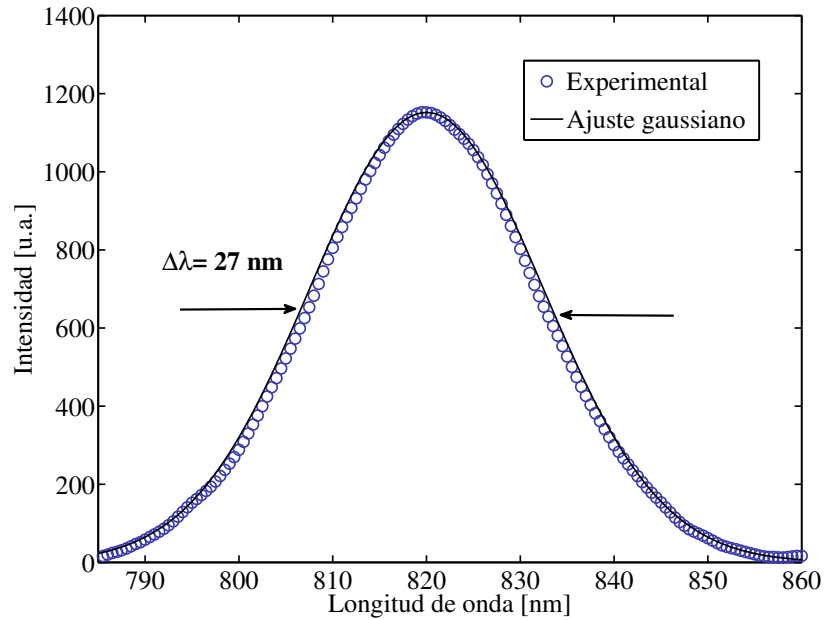


Figura 17: Espectro de los pulsos del Ti:Zafiro. El espectro está centrado en 820 nm, con un ancho espectral FWHM de 27 nm.

3.3.1. Duración del pulso

Para la medición de los pulsos se requirió utilizar la técnica de la auto-correlación óptica, en la cual se divide un pulso en dos pulsos mediante un divisor de haz. Uno de los pulsos actúa como señal y el otro como referencia, variando el retraso temporal entre ellos, para posteriormente hacerlos incidir sobre un cristal no-lineal, en un montaje similar a un interferómetro de Michelson (García-Arthur *et al.*, 2003), como se muestra en la figura 18.

El efecto no-lineal es necesario para generar una señal que sea proporcional al traslape temporal de los pulsos. Al variar este traslape de manera controlada podemos medir el perfil temporal del pulso. El efecto no-lineal a emplearse puede ser la generación de segundo armónico en un cristal, o la absorción de dos fotones en un diodo. La señal que se obtiene como función del retraso τ de los pulsos integrada sobre un tiempo dado, es proporcional a la auto-correlación en intensidad, definida por (Diels y Rudolph, 1990):

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt. \quad (44)$$

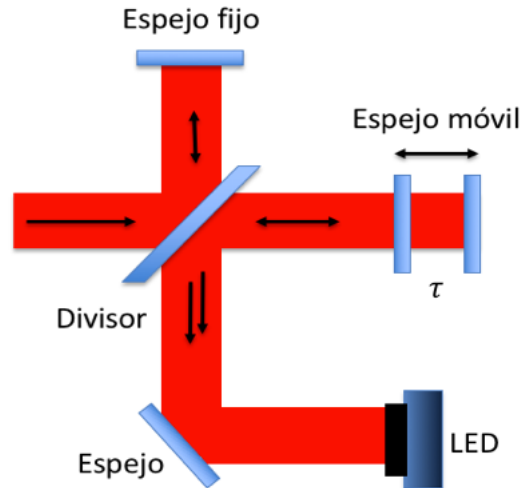


Figura 18: Diagrama de la técnica de auto-correlación óptica.

La auto-correlación en intensidad nos provee información sobre la duración de los pulsos pero tiene la desventaja de que no nos da información de la forma del pulso, solo nos permite conocer el perfil de intensidad de la señal, por lo que con ésta se pierde cualquier información referente a la fase del campo eléctrico.

Por otra parte, al utilizar un tiempo de integración muy corto en el detector, con lo que se logran detectar las variaciones de amplitud en la traza de auto-correlación producidas por la interferencia de los dos campos incidentes, podemos obtener la auto-correlación interferométrica, definida como

$$A_{int}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(E(t) + E(t - \tau))^2|^2 dt. \quad (45)$$

Esta auto-correlación interferométrica nos proporciona algo de información adicional del pulso; en particular, permite determinar si éste tiene alguna modulación temporal de fase, conocida como *chirp*. Sin embargo, con ninguna de estas trazas es posible determi-

nar la forma de la función envolvente del pulso. Debido a esto, para interpretar los resultados de la auto-correlación, es necesario suponer una forma predeterminada de pulso. Para pulsos de láseres de femtosegundos, las formas más comunes son la Gaussiana y la secante hiperbólica, que se definen respectivamente como

$$I(t) = I_0 E^{-2t^2/\tau_g^2}, \quad (46)$$

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t^2/\tau_s^2), \quad (47)$$

con τ_g y τ_s relacionados con la duración (FWHM) de los pulsos, de acuerdo a la tabla 1.

Tabla 1: Relación entre anchos de auto-correlación, duración del pulso, campo eléctrico y constante C .

Perfil temporal	Duración del pulso (FWHM)	Campo eléctrico (FWHM)	Auto-correlación 2 ^{do} orden	C
Gaussiano	$t_p = \sqrt{2\ln(2)}\tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2t_p}$	$\tau_{corr} = \sqrt{2t_p}$	0.441
Secante hiperbólica	$t_p = 1.763\tau_{sh}$	$\tau_p = 1.495t_p$	$\tau_{corr} = 1.542t_p$	0.315

La tabla 1 muestra también cual es la relación de estos parámetros con el ancho medido en la traza de auto-correlación.

El auto-correlador utilizado para realizar la medición de los pulsos del láser Ti:zafiro fue hecho en nuestro laboratorio y funciona mediante la absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. El auto-correlador se calibra mediante un procedimiento descrito por (García-Arthur *et al.*, 2003). En la figura 19 se muestra que el perfil temporal de la auto-correlación del pulso tiene un ancho de $\tau_{corr} = 242fs$. Los láseres de Ti:Za producen pulsos que se aproximan más a una secante hiperbólica que a una curva Gaussiana; debido a esto, y con base en la tabla 1, se calcula la duración FWHM de los pulsos como $t_p = 156fs$.

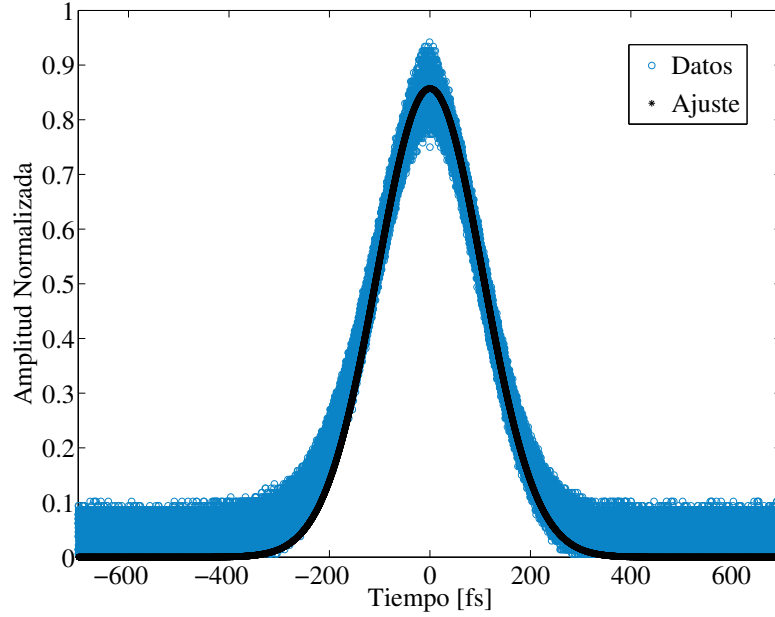


Figura 19: Traza de auto-correlación en intensidad de los pulsos del láser Ti:Zafiro con un ancho de $t_p = 156\text{ fs}$.

Ya que este trabajo de tesis se centra en conocer la respuesta no-lineal del material, es importante conocer cuál puede ser la duración más corta del pulso y si existe un corrimiento temporal de las frecuencias. Para esto, usamos la desigualdad dada por la transformada de Fourier que relaciona el ancho espectral y el ancho temporal del pulso de la siguiente manera (Pashcotta, 2008):

$$t_p \Delta\nu \geq C, \quad (48)$$

donde t_p es la duración del pulso, $\Delta\nu$ es el ancho espectral y C es una constante numérica que dependerá de la forma del perfil temporal del pulso y cuyos valores están dados en la tabla 1. El ancho en frecuencias $\Delta\nu$ se relaciona con el ancho en longitud de onda $\Delta\lambda$ y con la velocidad de la luz c , de la siguiente manera:

$$\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2. \quad (49)$$

Sustituyendo la ecuación (48) en la ecuación (49) y usando los datos experimentales,

resulta que $t_p \Delta\nu = 1.87$. La igualdad de la expresión (49) se cumple únicamente para pulsos sin modulación temporal de fase, y en general, si el pulso tiene una modulación temporal en fase, se tendrá un producto $t_p \Delta\nu$ mayor al límite, como resulta en los datos experimentales. En este caso, el producto es mayor que $C = 0.315$ para pulsos con un perfil de secante hiperbólica, lo cual indica la presencia de *chirp*.

Para confirmar la presencia de modulación temporal de fase (*chirp*) se necesita analizar la traza de auto-correlación interferométrica que se muestra en la figura 20. Para un pulso sin chirp, la gráfica presenta una relación de 8:1 entre la amplitud de las envolventes superior e inferior (Diels y Rudolph, 1990). De la figura 20 se puede observar una relación de 2:1, lo cual confirma la presencia de *chirp* en el pulso medido.

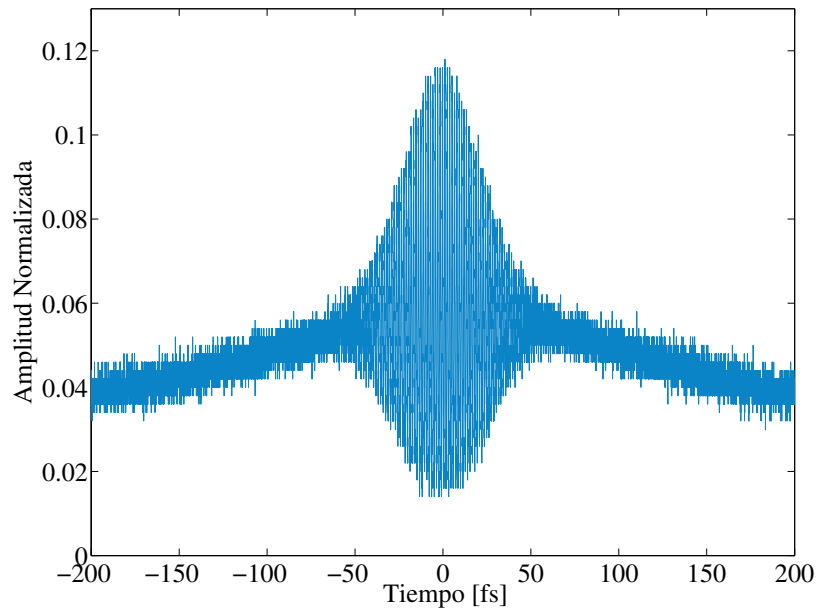


Figura 20: Trazas de auto-correlación interferométrica de los pulsos del láser Ti:Zafiro.

3.3.2. Medición del perfil del haz

El análisis de los resultados del z-scan se basa en que los pulsos tengan un perfil de haz Gaussiano, por lo tanto es importante conocer que tan cercano es el haz del láser Ti:zafiro a un haz Gaussiano ideal; además de que el valor del radio del haz en la cintura w_0 resulta esencial para el cálculo de la irradiancia a la entrada de la muestra a estudiar.

Para conocer estos parámetros del haz, se emplea la técnica de la navaja, en la cual se usa una navaja comercial de afeitar por el hecho de tener un borde muy afilado y bien definido, lo que permite bloquear de manera transversal la trayectoria del haz con la menor difracción posible, midiendo la potencia colectada por un detector conforme la navaja recorre el haz transversalmente, como se muestra en la figura 21.

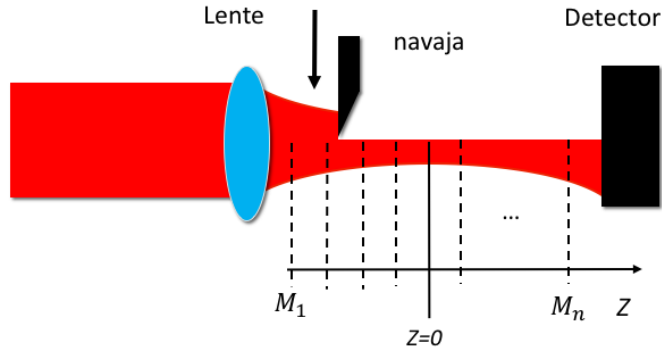


Figura 21: Diagrama de la técnica de la navaja utilizada para la caracterización del perfil y cintura del haz.

De esta forma se puede obtener la potencia medida del haz en el detector para cada posición del filo de la navaja y de ahí poder conocer el radio $w(z)$. La irradiancia para un haz Gaussiano en un plano z determinado, está dada por

$$I(z) \propto |E(z)|^2 = \left| E_0 e^{-r^2/w^2(z)} \right|^2, \quad (50)$$

donde $w(z)$ es el radio del campo eléctrico y r_0 su correspondiente en irradiancia, definido de la siguiente manera:

$$I(z) = I_0 e^{-2r^2/w^2(z)} = I_0 e^{-r^2/r_0^2} \quad (51)$$

Se observa claramente que $r_0 = w/\sqrt{2}$, por lo que podemos obtener el valor de $w(z)$ al medir el valor de $HW1/e^2M$ de la irradiancia. La transmitancia del haz, como función de la posición de la navaja se puede representar como

$$T(r) \propto \int_r^\infty e^{-2r'^2/w^2} dr', \quad (52)$$

donde r es la posición radial de la navaja según se desplaza dentro del haz y w es el radio del haz. El experimento resulta entonces en un conjunto de datos de $T(r)$ vs r , y para obtener el valor de $w(z)$ se deriva numéricamente este conjunto y se ajusta a una Gaussiana. Esto permite encontrar el tamaño del haz en diferentes posiciones del eje de propagación del haz. En la figura 22a se observan los resultados típicos obtenidos para una posición z , y en la figura 22b se muestra la derivación, donde se puede ver la forma Gaussiana del haz y el ajuste a los datos.

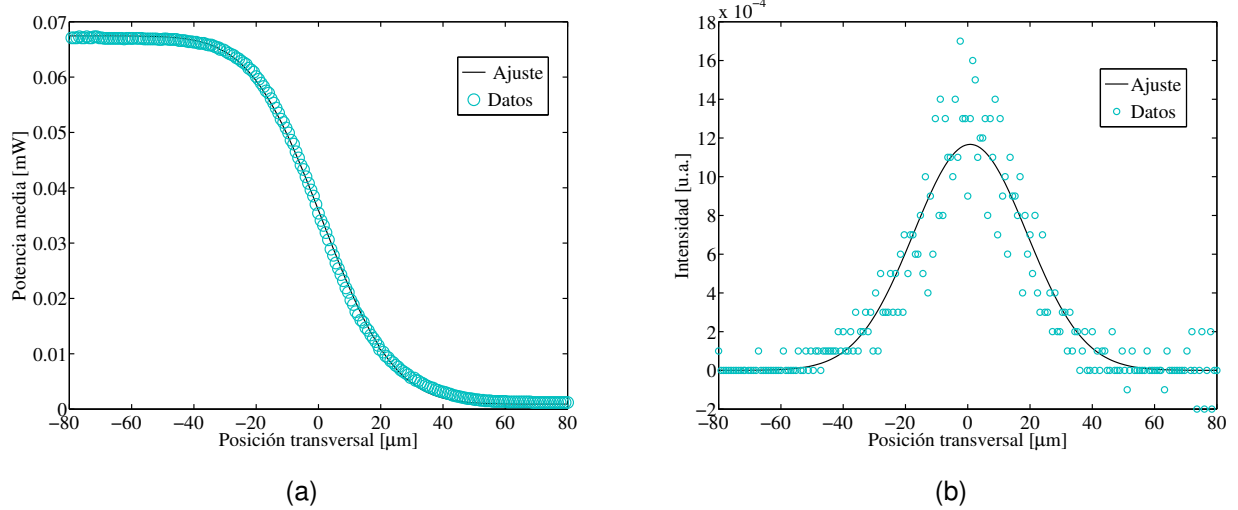


Figura 22: Obtención del perfil de haz de Ti:Zafiro usado en la técnica de z-scan en una medición M típica de la prueba de la navaja. a) Datos experimentales obtenidos en la prueba de la navaja con respecto a la posición transversal del eje de propagación del haz. b) Perfil del haz derivado de los resultados en la prueba de la navaja.

Para realizar las mediciones del perfil del haz se empleó una lente convergente con una distancia focal $f = 200 \text{ mm}$, la misma que fue utilizada en el dispositivo del z-scan. Esto se hace para varias posiciones z alrededor del plano focal.

La figura 23 muestra los datos experimentales del perfil del haz (puntos azules). La línea punteada muestra la traza para un haz Gaussiano ideal, obtenido por la medida de la cintura del haz, dado por

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (53)$$

donde $w(z)$ es el radio del haz para la posición z , w_0 es el radio del haz en la cintura y z_0 es el parámetro de Rayleigh $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$.

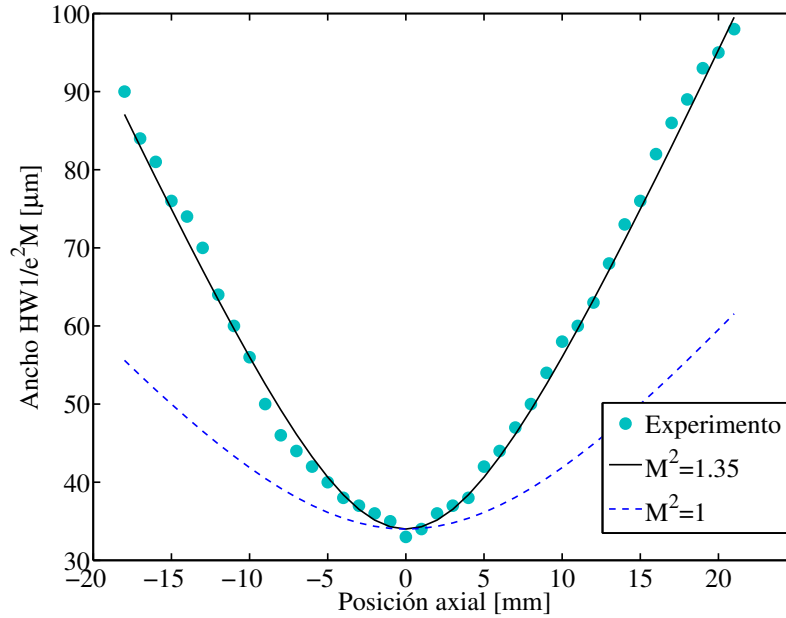


Figura 23: Cintura del haz y ajuste teórico para el perfil del haz láser.

De la figura 23 se puede observar que los datos experimentales no concuerdan con la traza punteada, debido a que el haz no es precisamente una Gaussiana ideal. Para un haz que no es perfectamente Gaussiano podemos escribir (Silfvast, 1999)

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + M^2 \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (54)$$

donde el parámetro M^2 mide que tanto se desvía el haz de un haz Gaussiano perfecto. Una $M^2 = 1$ corresponde a un haz Gaussiano ideal, mientras que para $M^2 > 1$, entre más grande sea M^2 , más se desvía del haz Gaussiano. En la figura 23 se observa que el ajuste a los datos experimentales fue con una $M^2 = 1.35$ utilizando la expresión (54). Normalmente se considera que con una $M^2 < 2$, se tiene un haz Gaussiano de buena calidad, por lo que en nuestro caso podemos considerar que tenemos un haz de buena

calidad, aproximadamente Gaussiano.

De los resultados obtenemos también la distancia de Rayleigh del haz, que es aproximadamente de 4.17 mm , para una cintura del haz de $33\text{ }\mu\text{m}$. Estos datos son indispensables para el cálculo de la irradiancia para los análisis de la técnica z-scan.

Capítulo 4. Propiedades no-lineales de nanopartículas de oro embebidas en sílice

En esta tesis se estudiaron las propiedades ópticas no-lineales de dos tipos de materiales nanoestructurados: uno que contiene colecciones de nanopartículas ubicadas al azar dentro de un sustrato, y otro en que las nanopartículas se encuentran en un arreglo ordenado.

En este capítulo se mostrarán resultados para nanopartículas esféricas de oro embebidas en sílice, producidas por el método de implantación de iones ya descrito en la sección 2.1.1

4.1. Absorción lineal

Para la fabricación de la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice, la muestra de sílice fue bombardeada con iones con energías de implantación en el rango de $2 - 9 \text{ MeV}$. El ancho de la capa con nanopartículas es de aproximadamente de $1 \mu\text{m}$. La fluencia utilizada para cada implantación fue de $1 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$. La fabricación se describe en la sección 2.1.1

Para conocer la respuesta no-lineal de un material es necesario conocer primero su respuesta óptica lineal. El espectro de absorción se determinó utilizando un espectrofotómetro Agilent Cary 600. El espectro obtenido se muestra en la figura 24, donde se puede observar un pico centrado en $\lambda = 525 \text{ nm}$. Este pico corresponde a la resonancia del plasmón de superficie localizado, típico para nanopartículas redondas. La posición y el ancho del espectro de la resonancia dependen del tamaño, forma y distribución de las nanopartículas así como del material anfitrión (Noguez, 2007). El pico es bastante ancho, lo que indica una dispersión relativamente grande en la distribución de los tamaños de las nanopartículas en la muestra.

Como se puede ver en el espectro, la longitud de onda utilizada en los experimentos, $\lambda = 820 \text{ nm}$, se encuentra en un régimen fuera de resonancia.

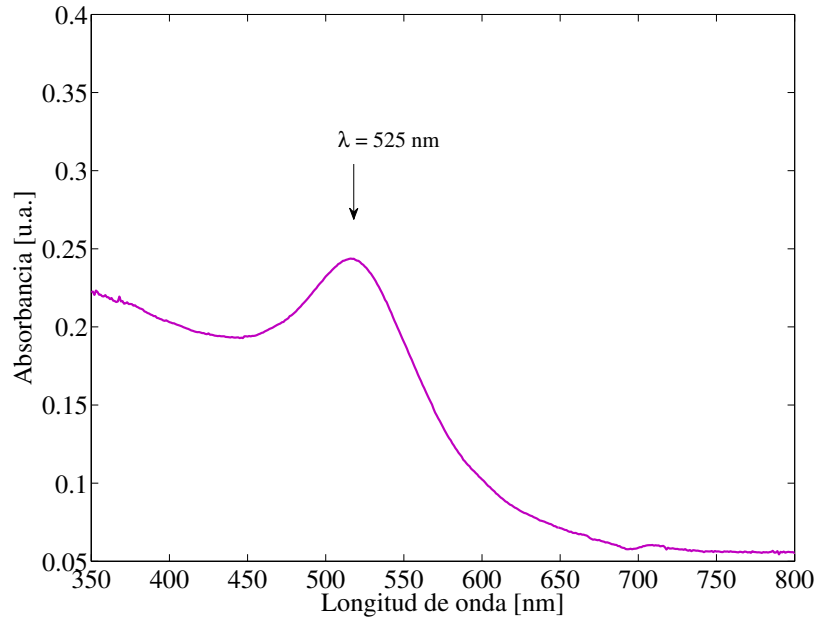


Figura 24: Espectro de absorción de la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice

4.2. Respuesta no-lineal

Para estudiar la respuesta no-lineal de las muestras, utilizamos un láser de pulsos de femtosegundos centrados en $\lambda = 820 \text{ nm}$. La respuesta no-lineal se estudió mediante la técnica de z-scan y las energías por pulso E_p utilizadas, junto con las correspondientes irradiancias pico I_0 a las que se realizaron las mediciones con esta técnica, se muestran en la tabla 2. Éstas se calcularon considerando una duración del pulso de $t_p = 156 \text{ fs}$ y una cintura del haz de $\omega_0 = 33 \mu\text{m}$, ambos determinados en las secciones 3.2.1 y 3.2.2.

Tabla 2: Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan en la muestra de nanopartículas de Au embebidas en sílice.

Energía por pulso E_p	Irradiancia pico I_0
0.56 nJ	147 MW/cm^2
1.12 nJ	176 MW/cm^2
2.24 nJ	589 MW/cm^2
3.37 nJ	886 MW/cm^2

El estudio de la absorción no-lineal del material se llevó a cabo mediante la técnica del z-scan abierto; para esto no se utilizó una abertura en el campo lejano como se men-

ción en la sección 3.1.1.2, es decir, que en este caso la potencia medida por el detector es el 100 % de la potencia total transmitida por la muestra. La refracción no-lineal se estudió mediante el z-scan cerrado, usando en este caso una abertura con transmitancia $S = 0.5$; esto implica que la potencia medida por el detector es el 50 % de la potencia total transmitida por la muestra.

Con el fin de comprobar la alineación del sistema de z-scan, así como para la comprobación de los ajustes numéricos utilizados, se estudió la respuesta no-lineal de un material estándar, disulfuro de carbono (CS_2). Este material ha sido estudiado ampliamente como material de referencia ya que su n_2 no depende de la polarización del haz incidente y no presenta absorción no-lineal. Su índice de refracción no-lineal ha sido caracterizado por muchos estudios y se reporta alrededor de $n_2 = -3.2 \times 10^{-18} m^2/W$ (Boyd, 2008).

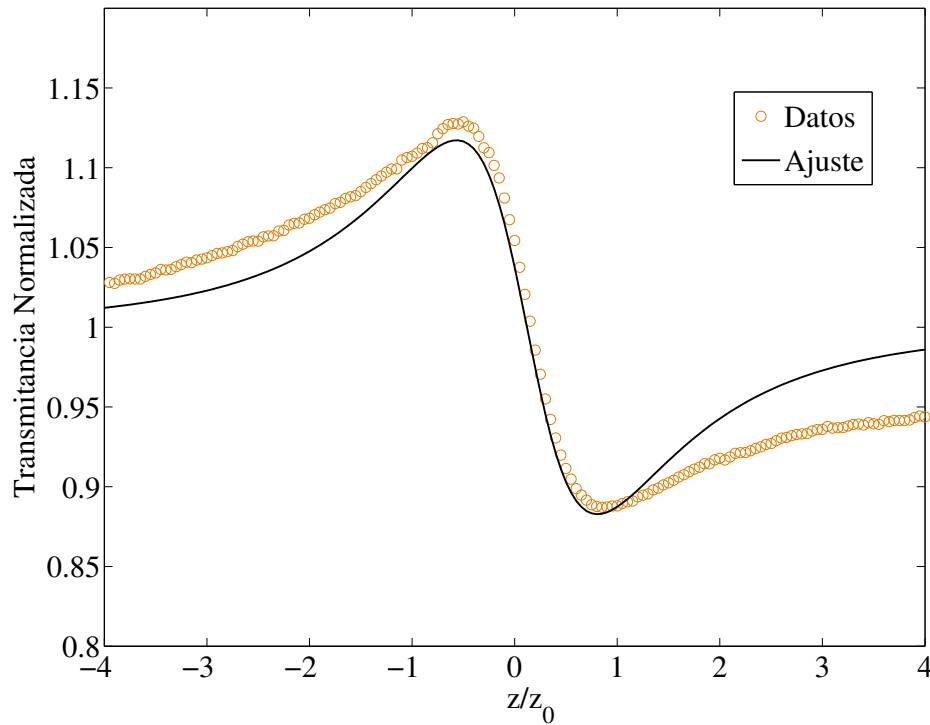


Figura 25: Traza de barrido en z cerrado para CS_2 , a una irradiancia de $I_0 = 229 MW/cm^2$

En la figura 25 se muestra una traza típica de un barrido en z-scan cerrado con CS_2 colocado dentro de una cubeta de 1 mm de espesor. En este caso se utilizó una potencia promedio de entrada $P_{promedio} = 80 mW$ que corresponde a una irradiancia pico de $I_0 =$

229 MW/cm^2 . Se observa una refracción no-lineal negativa $n_2 < 0$ con un cambio ΔT_{p-v} de aproximadamente 3 %. Se realizó un ajuste utilizando la ecuación (27), del cual se obtiene el valor de n_2 , siendo éste $n_2 = -3.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$.

Esta medida en CS_2 nos permitió determinar que el dispositivo experimental estaba correctamente alineado y listo para utilizarse. La figura 26 presenta los resultados obtenidos con la técnica de z-scan para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice. La potencia promedio utilizada fue de $P_{\text{promedio}} = 330 \text{ mW}$, dando una irradiancia pico de $I_0 = 886 \text{ MW/cm}^2$.

El z-scan abierto muestra una absorción no-lineal un tanto complicada, ya que contiene contribuciones de absorción saturable y absorción de dos fotones. El cerrado muestra la presencia de un índice de refracción no-lineal positivo, al presentar una traza con un valle prefocal seguido de un pico post focal. El cambio ΔT_{p-v} es apenas de un 2 %, siendo que la potencia utilizada fue la mayor posible obtenida del láser. A continuación se describen los resultados con mayor detalle.

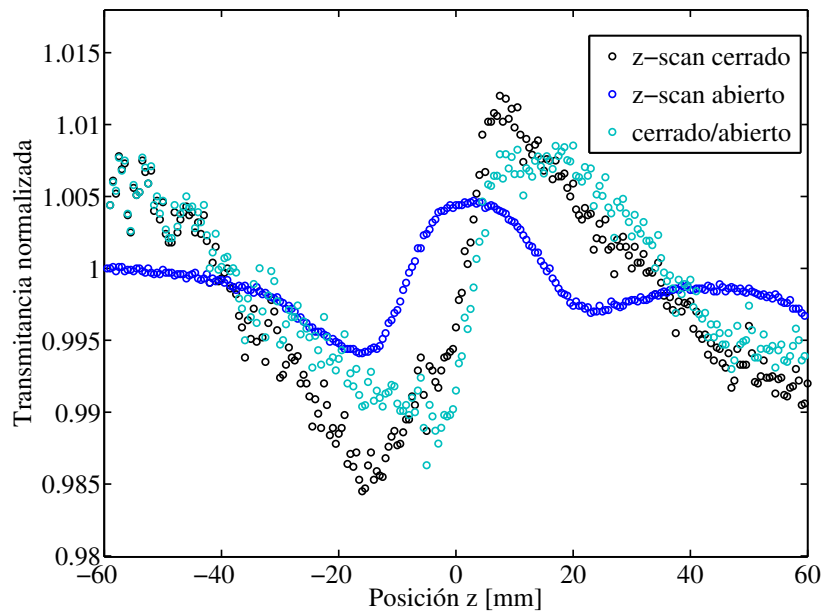


Figura 26: Resultados z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para una potencia promedio $P_{\text{promedio}} = 330 \text{ mW}$.

4.2.1. Resultados z-scan abierto

En las figuras 27 y 28 se muestran los resultados obtenidos del z-scan abierto para las diferentes irradiancias incidentes. Para irradiancias bajas figura 27 a) y b), se observa una traza típica de absorción saturable, es decir, una transmitancia que aumenta en el plano focal con respecto a la medida lejos de éste. Para irradiancias más altas, figura 28 a) y b), se observa que decrece la absorción saturable y comienza a aparecer un efecto de absorción inducida, absorción de dos fotones por ejemplo. Esto parece indicar que hay dos procesos simultáneos, uno de absorción saturable y otro de absorción de dos fotones; el primero dominante para irradiancias bajas y el segundo para irradiancias altas.

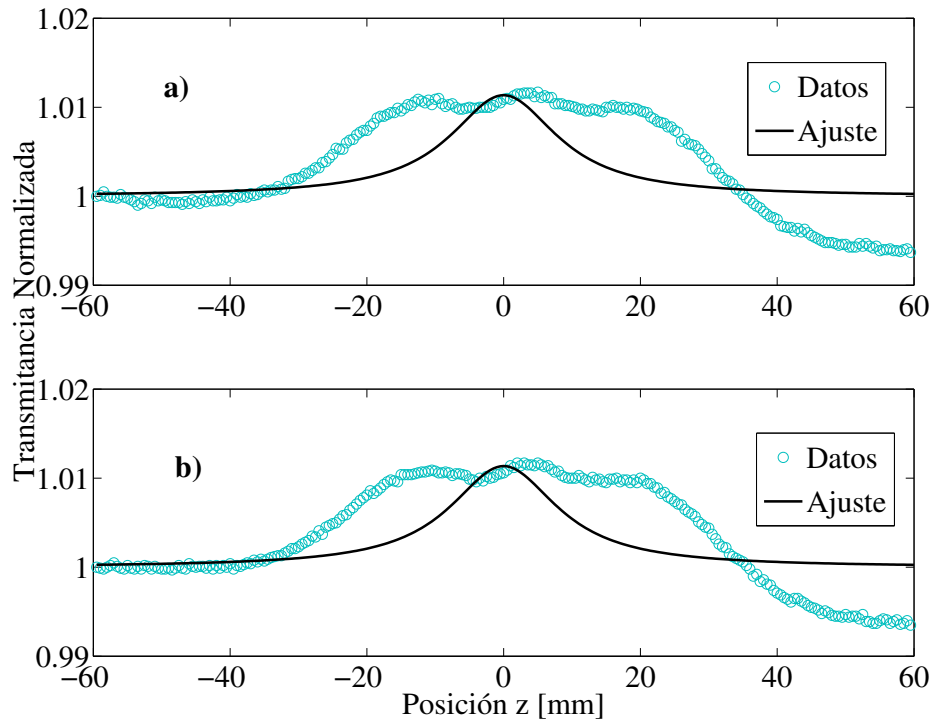


Figura 27: Resultados z-scan abierto a irradiancias bajas para nanopartículas esféricas de oro. a) $I_0 = 147 \text{ MW/cm}^2$ **y b)** $I_0 = 176 \text{ MW/cm}^2$

Para poder obtener el valor del coeficiente de absorción no-lineal β es necesario tener en cuenta la contribución tanto de la absorción de dos fotones como de la absorción saturable, para poder ajustar lo mejor posible a los datos.

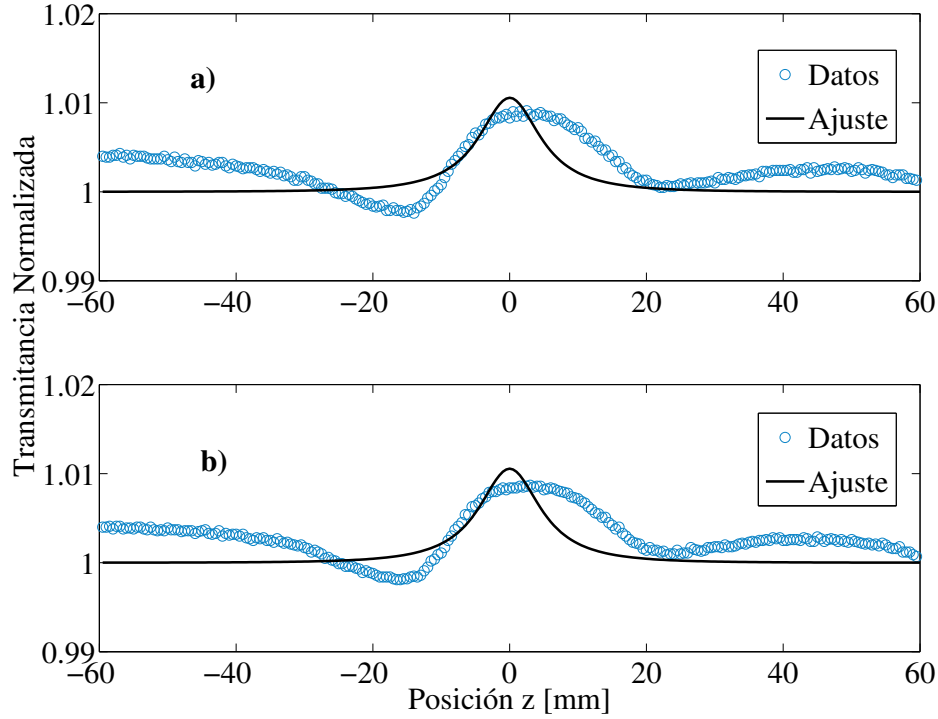


Figura 28: Resultados z-scan abierto a irradiancias altas para nanopartículas esféricas de oro. a) $I_0 = 589 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 886 \text{ MW/cm}^2$

En la sección 3.1.1.2 se presentó una expresión aproximada para cuando hay un solo proceso de absorción, ya sea de saturación o absorción inducida. En este caso, en que hay dos procesos simultáneos, se utilizó una aproximación que considera ambos procesos, dada por la siguiente expresión (Yih Hong *et al.*, 2009):

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-(\alpha - \alpha_0) I_z L_{eff}]^m}{m!} \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I_z/I_s} + \beta I_z, \quad (55)$$

donde β es el coeficiente de absorción de dos fotones, I_z es la irradiancia de excitación del haz láser para la posición z ($I_z = I_0/(1 + z^2/z_0^2)$) y z_0 es la distancia de Rayleigh; α_0 es el coeficiente de absorción lineal y L_{eff} es el espesor efectivo; I_s representa la irradiancia de saturación.

Los datos se ajustan a distintas irradiancias de entrada I_0 , variando los parámetros β e I_s para obtener el mejor ajuste a todos los conjuntos de datos. El resultado es un coeficiente de absorción no-lineal $\beta = 8.40 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ con una irradiancia de saturación de

$I_s = 79 \text{ MW/cm}^2$. Se puede observar que los ajustes realizados son más angostos que los datos; esto se debe probablemente a la existencia de efectos no-lineales de orden mayor, que tenderán a ensanchar la traza del z-scan abierto.

4.2.2. Resultados z-scan cerrado

La refracción no-lineal se estudió usando el z-scan cerrado. Debido a que el material presenta absorción no-lineal, la respuesta observada será una combinación de la absorción y refracción no-lineal, por lo que es necesario eliminar la contribución de la primera en las mediciones realizadas en z-scan cerrado. Para lograr esto se hace la división de los datos obtenidos en z-scan cerrado entre los obtenidos para el z-scan abierto. El resultado de las divisiones se muestra en la figura 29 para las irradiancias bajas dadas en la tabla 2. Se observa que para irradiancias bajas los cambios en transmitancia son muy pequeños, del orden del 2 % o menos, y que por tanto no se puede observar un efecto claro de refracción no-lineal.

Sin embargo, en la figura 30 se puede apreciar un cambio ΔT_{p-v} visible aunque pequeño, apenas con una variación del 2 % aproximadamente para las mayores irradiancias obtenidas. Las gráficas presentan un índice de refracción no-lineal positivo $n_2 > 0$, y conforme se incrementa la irradiancia, la distancia pico-valle ΔT_{p-v} aumenta un poco. En este caso sí se hizo un ajuste a los datos experimentales, del cual se obtiene un valor del índice de refracción no-lineal de $n_2 = 6.57 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$.

Dado que las respuestas son muy pequeña a las irradiancias máximas disponibles con nuestra sistema láser, no se hizo un estudio más profundo de la dependencia de la respuesta no-lineal con la irradiancia I_0 . En general, la respuesta no-lineal es muy pobre, y por tanto estas muestras no son muy prometedoras.

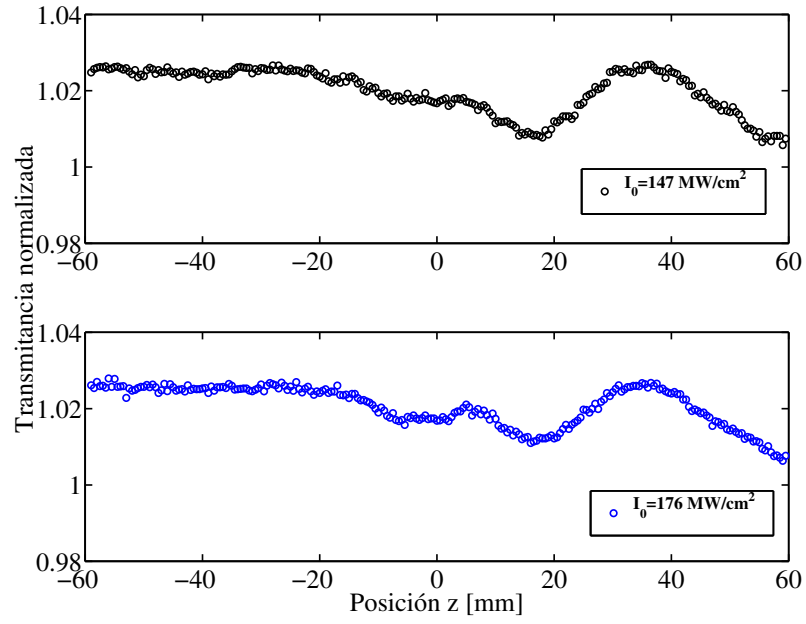


Figura 29: Resultados para z-scan cerrado a irradiancias bajas para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice.

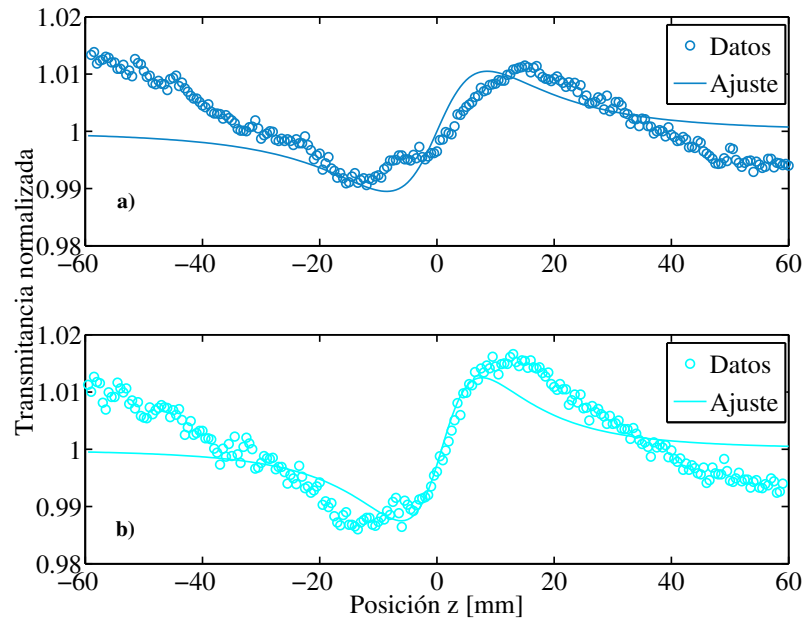


Figura 30: Resultados para z-scan cerrado a irradiancias altas para la muestra de nanopartículas de oro embebidas en sílice. a) $I_0 = 589 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 886 \text{ MW/cm}^2$.

Capítulo 5. Propiedades no-lineales de nanoprismas de oro y plata en arreglos ordenados

Como ya se mencionó con anterioridad, se estudió también la respuesta no-lineal de arreglos ordenados de nanoprismas de Au y Ag, fabricados por el método de litografía de nanoesferas, descritos en la sección 2.1.2. A continuación presentamos un estudio de las propiedades no-lineales de estas muestras.

5.1. Espectros de absorción lineal de nanoprismas de Au y Ag

En el capítulo 2 se mencionó que las muestras de nanoprismas metálicos se fabricaron por el método de litografía de nanoesferas. La altura de las muestras es de $h = 70 \pm 2 \text{ nm}$, la distancia entre nanoprismas es de $d = 417 \pm 8 \text{ nm}$ y la longitud lateral de los nanoprismas es de $L = 252 \pm 5 \text{ nm}$, ya mencionados en la sección 2.1.2.

El espectro de absorción correspondiente al arreglo de nanoprismas de oro se muestra en la figura 31. Se puede observar que a diferencia de las nanopartículas esféricas de oro embebidas en sílice, éste cuenta con varios picos en el espectro de absorción. Estos están asociados con distintas resonancias del plasmón de superficie. Para la longitud de onda $\lambda = 1030 \text{ nm}$, de los nanoprismas de oro se tiene la máxima resonancia del plasmón de superficie asociada a las oscilaciones dipolares de los electrones dentro de los nanoprismas; los otros picos se asocian a resonancias multipolares (Cesca *et al.*, 2015).

El espectro de absorción de los nanoprismas de plata se observa en la figura 32; en éste se pueden ver dos máximos de absorción bien definidos, localizados en $\lambda = 855 \text{ nm}$ y $\lambda = 545 \text{ nm}$. Estos picos están asociados también a resonancias del plasmón de superficie, siendo $\lambda = 855 \text{ nm}$ el máximo asociado a las oscilaciones dipolares de los electrones y el de $\lambda = 545 \text{ nm}$ a una resonancia cuadrupolar (Cesca *et al.*, 2015).

Para obtener la respuesta no-lineal de ambos materiales se utilizó una longitud de onda $\lambda = 820 \text{ nm}$, y en ambos casos la interacción es en resonancia. La respuesta no-

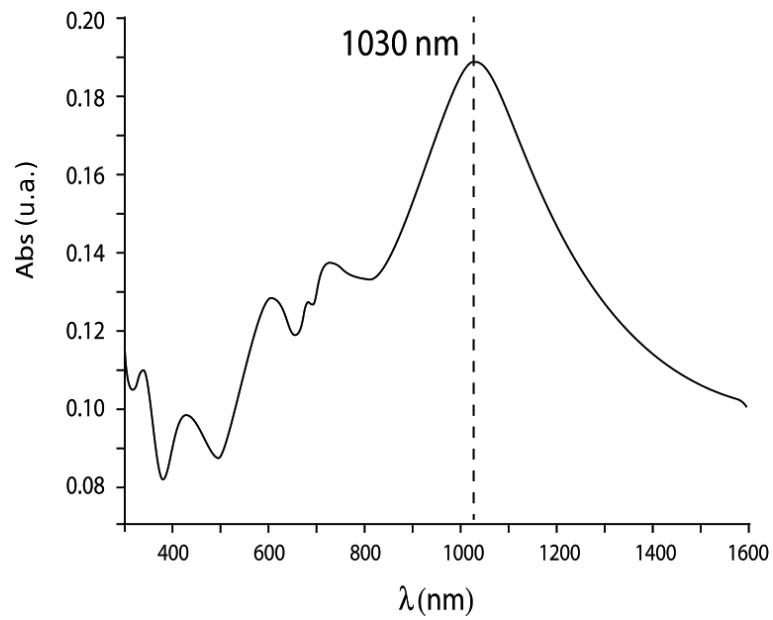


Figura 31: Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Au depositados sobre sílice. Se muestra la longitud de onda de la resonancia del plasmón de superficie más definido.

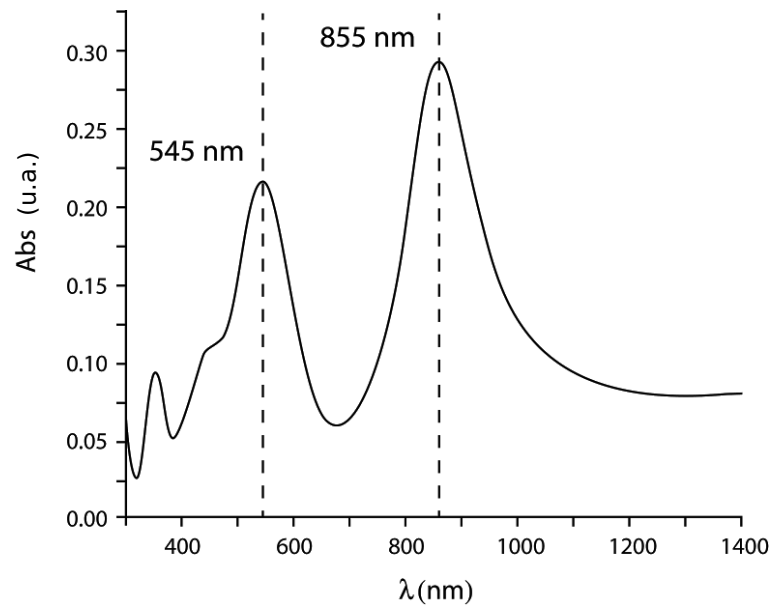


Figura 32: Espectro de absorción lineal de un arreglo de nanoprismas de Ag depositados sobre sílice. Se muestran las longitudes de onda de las resonancias del plasmón de superficie más definidas.

lineal se estudió con la técnica de z-scan, considerando una transmitancia $S = 1$ para el z-scan abierto y una transmitancia de $S = 0.5$ para el z-scan cerrado.

Las energías por pulso E_p e irradiancias pico I_0 utilizadas se muestran en la tabla 3. Éstas se calcularon considerando una duración del pulso de $t_p = 156 \text{ fs}$ y una cintura del haz de $\omega_0 = 33 \mu\text{m}$ ambos determinados en las secciones 3.2.1 y 3.2.2, como ya se comentó con anterioridad.

Tabla 3: Energías por pulso e irradiancias utilizadas en los experimentos de z-scan.

Nanoprismas de Au		Nanoprismas de Ag	
Energía por pulso E_p	Irradiancia pico I_0	Energía por pulso E_p	Irradiancia pico I_0
0.08 nJ	24 MW/cm^2	0.44 nJ	110 MW/cm^2
0.96 nJ	247 MW/cm^2	0.56 nJ	144 MW/cm^2
1.58 nJ	404 MW/cm^2	1.39 nJ	388 MW/cm^2
2.84 nJ	726 MW/cm^2	2.39 nJ	613 MW/cm^2

5.2. Respuesta no-lineal del arreglo de nanoprismas de oro

Para la muestra del arreglo de nanoprismas de oro se realizaron experimentos con la técnica de z-scan para conocer la respuesta no-lineal, tanto en absorción no-lineal como en refracción no-lineal. También se modificó el arreglo del z-scan con un cortador de haz; esto para poder discernir entre posibles contribuciones rápidas y lentas a la respuesta no-lineal.

En la figura 33 se muestran los resultados para la técnica de z-scan utilizando una potencia promedio de 253 mW equivalente a una irradiancia pico de $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$. Del z-scan cerrado se puede observar la respuesta no-lineal, con un índice de refracción no-lineal positivo $n_2 > 0$, y del abierto una absorción no-lineal con contribuciones tanto de absorción de dos fotones como de absorción saturable, siendo la respuesta de refracción no-lineal la dominante.

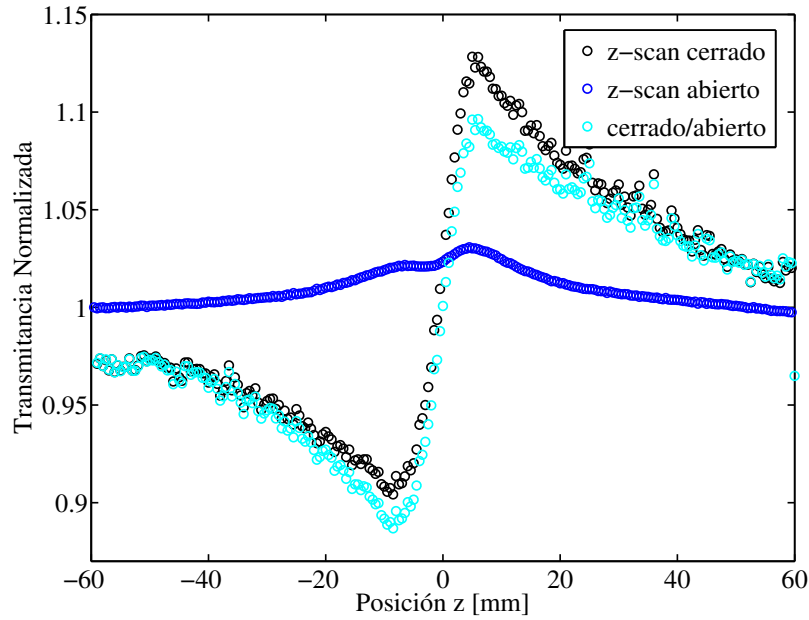


Figura 33: Resultado de la técnica z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para nanoprismas de oro con una irradiancia pico $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$.

5.2.1. Resultados de z-scan abierto del arreglo de nanoprismas de oro

Para conocer el coeficiente de absorción no-lineal se hicieron experimentos de z-scan abierto para distintas irradiancias. En la figura 34 se muestran los resultados para el z-scan abierto a bajas irradiancias con sus respectivos ajustes, donde se puede observar que la respuesta es complicada, al tener contribuciones tanto de absorción de dos fotones como de absorción saturable. Para realizar el ajuste a cada una de las curvas se utilizó la aproximación mencionada en el capítulo 4, dada por la ecuación (55). En la figura 35 se muestran los resultados para el z-scan abierto a altas irradiancias, donde podemos ver un aumento en la absorción no-lineal.

El valor de β para la muestra de nanoprismas de oro obtenido del ajuste fue de $\beta = 6.13 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ con una irradiancia de saturación de $I_s = 83 \text{ MW/cm}^2$. Es importante notar que en general los cambios en transmitancia medidos son pequeños, de 5 % o menos.

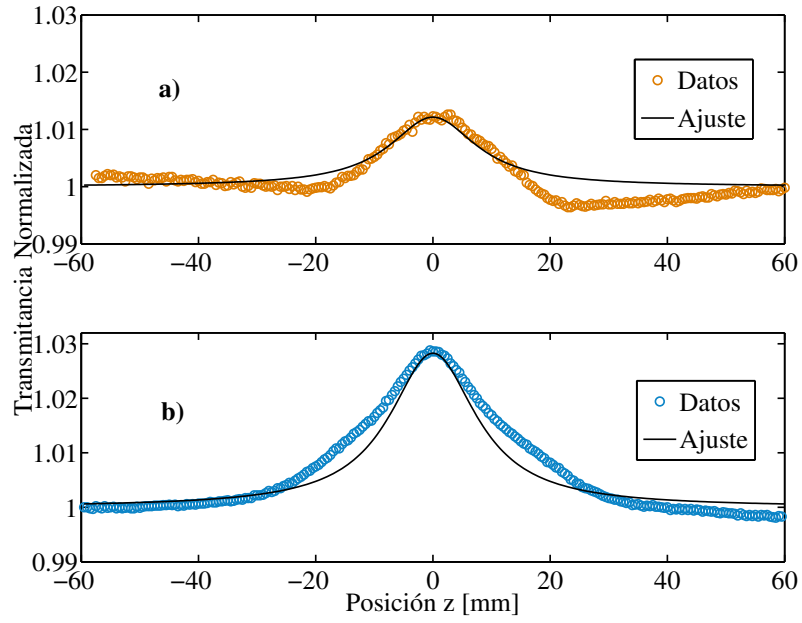


Figura 34: Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Au a bajas irradiancias. a) $I_0 = 24 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 247 \text{ MW/cm}^2$.

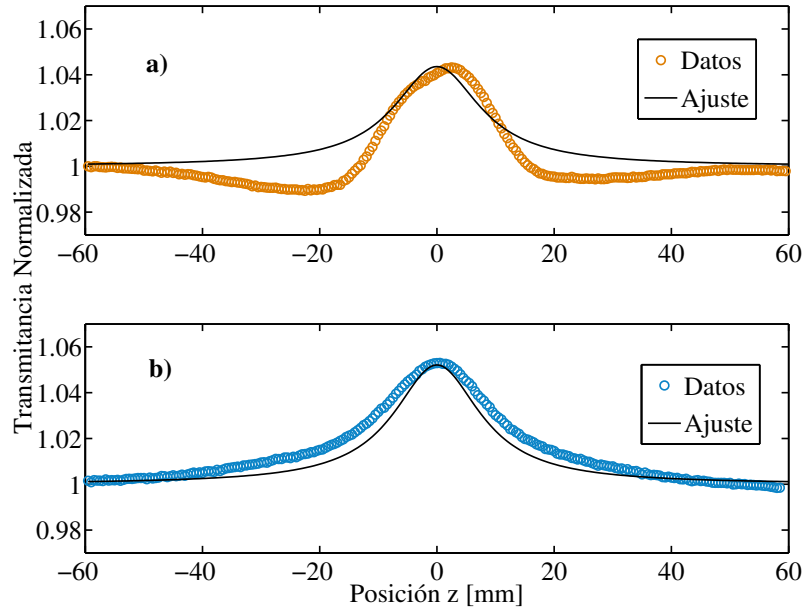


Figura 35: Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Au a altas irradiancias. a) $I_0 = 404 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$.

5.2.2. Resultados de z-scan cerrado del arreglo de nanoprismas de oro

El índice de refracción no-lineal de los nanoprismas de oro se estudió mediante el z-scan cerrado. Los parámetros considerados fueron los mismos a los empleados para obtener la absorción no-lineal, donde las irradiancias pico I_0 utilizadas son las que se mostraron en la tabla 3.

Debido a que este tipo de muestra presenta absorción no-lineal, es necesario eliminar esta contribución de los resultados obtenidos mediante el z-scan cerrado, como ya se ha mencionado anteriormente. Esto se logra tomando la razón de los resultados del z-scan cerrado entre los obtenidos en el z-scan abierto.

Los resultados obtenidos al emplear las diferentes irradiancias pico I_0 se muestran en las figuras 36 y 37 para irradiancias bajas y altas, respectivamente, donde se puede observar una $n_2 > 0$, ya que presentan un valle seguido de un pico. En cada una de las figuras es posible observar el ajuste realizado a los datos obtenidos usando la expresión (27). El valor promedio de n_2 obtenido de estas irradiancias pico es: $n_2 = 1.41 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$.

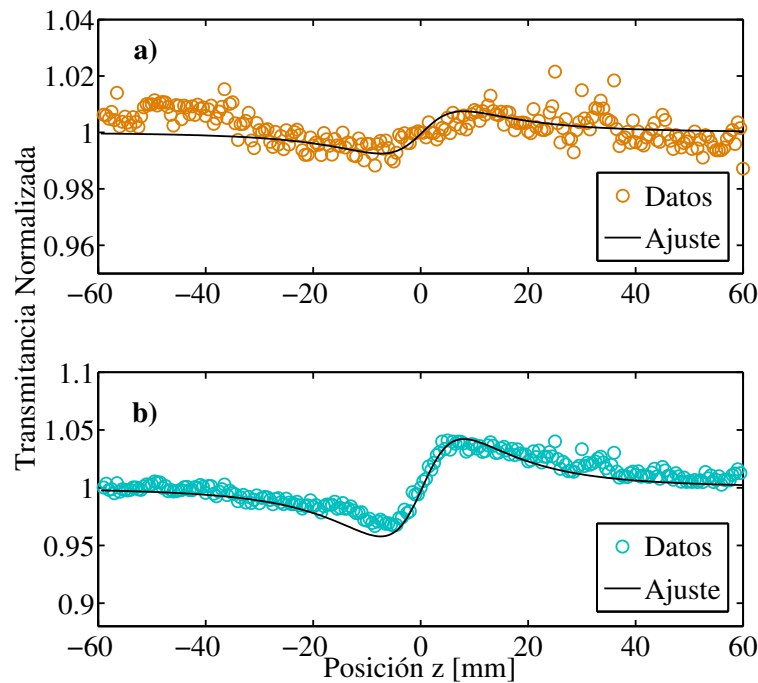


Figura 36: Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Au a irradiancias bajas. a) $I_0 = 24 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 247 \text{ MW/cm}^2$.

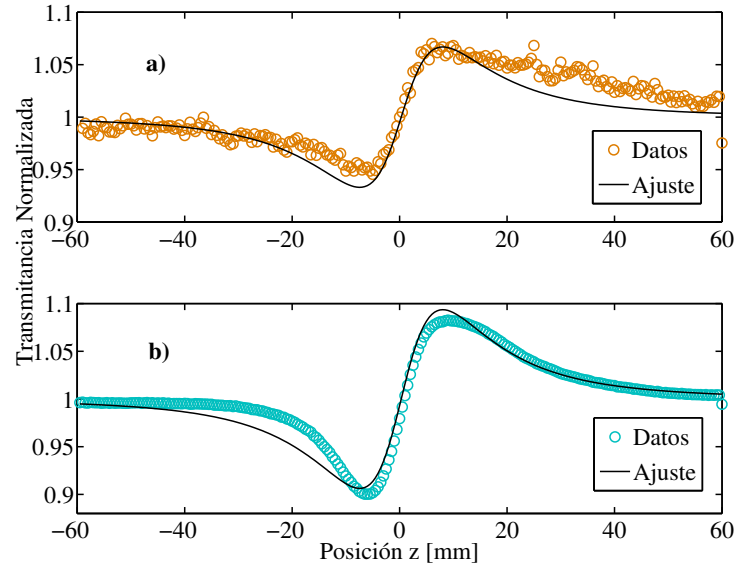


Figura 37: Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Au a irradiancias altas. a) $I_0 = 404 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 726 \text{ MW/cm}^2$.

Con el fin de verificar si la respuesta óptica no-lineal se debe a procesos de tercer orden únicamente, o existen procesos de orden mayor a tres, se procedió a realizar un estudio de la respuesta de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico I_0 . Para procesos puramente provenientes de $\chi^{(3)}$ se debería esperar una dependencia lineal de ΔT_{p-v} vs I_0 . En la figura 38 se muestran los resultados, donde se observa que éstos no tienen una dependencia exactamente lineal en I_0 , pero parecen mostrar un proceso de saturación de la respuesta no-lineal. Esto indica la presencia de procesos de orden mayor, lo que es consistente con el hecho de que la absorción no-lineal muestra la presencia de dos procesos diferentes.

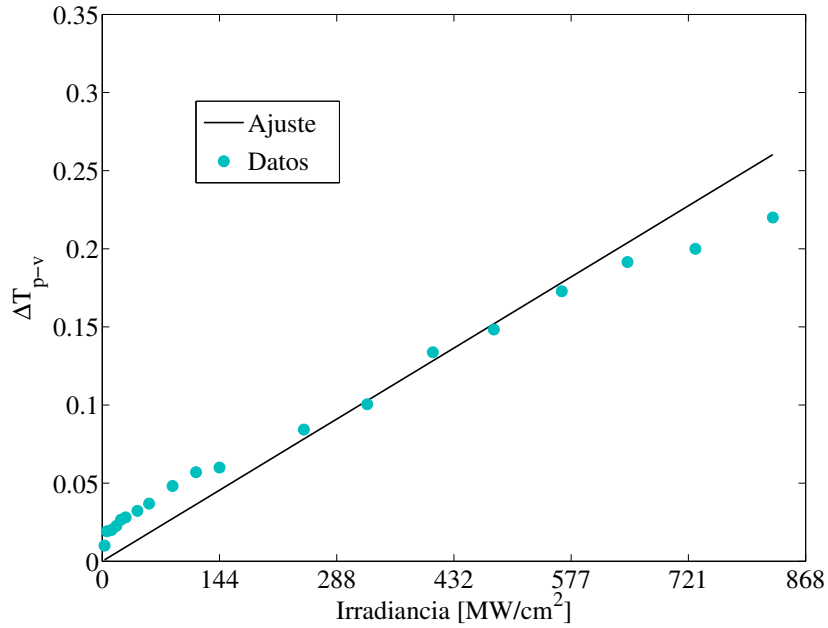


Figura 38: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Au.

5.2.3. Separación de las componentes rápida y lenta de la respuesta no-lineal

Al trabajar en resonancia, como se hace con las muestra de nanoprismas, se pueden tener efectos de origen térmico. Los experimentos de z-scan normalmente son llevados a cabo con láseres con altas tasas de repetición, que aunados a una absorción finita, pueden generar una contribución térmica a la respuesta no-lineal. La absorción de la luz en el material provoca un calentamiento de éste, el cual provoca un cambio en la densidad del material. Puesto que el índice de refracción es función de la densidad, este calentamiento provoca un cambio en el índice de refracción del material. El efecto neto es que el índice de refracción n cambia linealmente con la irradiancia I , por lo que es un proceso no-lineal.

El efecto de lente térmica que se produce por láseres de alta repetición ha sido reportado en varias ocasiones. La luz que pasa por una muestra es absorbida parcialmente y convertida en calor, a través de (Kamada *et al.*, 2003):

$$Q(r) = \alpha I_0 \Delta t \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (56)$$

donde, $Q(r)$, es el calor producido radialmente con distribución Gaussiana con respecto al eje del haz en la muestra, α es la absorción en la muestra, que puede ser tanto lineal como no-lineal, I_0 es la intensidad en el centro del haz y Δt es la duración del pulso. Como ya se mencionó, este cambio de temperatura provocará un cambio en densidad y por lo tanto un cambio en el índice de refracción.

El cambio de temperatura presenta dos tiempos característicos, uno de subida, al comenzar la irradiación y uno de bajada, al terminar ésta. Para pulsos de femtosegundos, el aumento de temperatura asociado al tiempo de subida τ_{subida} no afecta la propagación del pulso, ya que este tiempo está en el régimen de ms , siendo el tiempo de subida $\tau_{subida} = w/V_s$, donde V_s es la velocidad del sonido en el material, y w es el radio de la superficie iluminada. Debido a esto, los cambios en temperatura suceden mucho después de que el pulso pasó por la muestra. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el calor se disipa por el proceso de difusión térmica, que tiene un tiempo característico dado por

$$t_c = w^2 \rho C / 4\kappa, \quad (57)$$

donde ρ es la densidad, C es la capacidad calorífica a volumen constante ($J/cm^3 K$) y κ es la conductividad térmica (W/mK). Como consecuencia de que los láseres de femtosegundos tienen una alta tasa de repetición, un pulso puede experimentar un cambio de temperatura producido por la acumulación de calor de los pulsos anteriores. En este caso, cuando el tiempo entre pulsos sea menor que t_c , tendremos efectos térmicos interpulso, los cuales hay que cuantificar.

En el caso del láser utilizado, un Ti:zafiro de alta repetición ($89 MHz$), es posible tener efectos térmicos por el efecto acumulativo entre pulsos, puesto que el tiempo entre pulsos es de $11 ns$, en comparación con el tiempo de difusión t_c que para el SiO_2 sería de $t_c = 0.613 ms$, el cual es mucho más largo que el tiempo entre pulsos.

Para poder discriminar los efectos térmicos de los electrónicos en nuestro sistema,

se utilizó un cortador de haz (*chopper*) en el sistema de z-scan. Este cortador de haz permite mantener una irradiancia pico I_0 constante del pulso, y a su vez, cambiar el calor acumulado en el material al cambiar su frecuencia. En la figura 39 se puede observar la modificación del z-scan al agregar un cortador de haz que modula el láser y es colocado en el foco de dos lentes. La razón de esto es hacer que el tiempo de subida y bajada del ciclo del cortador sea lo más corto posible.

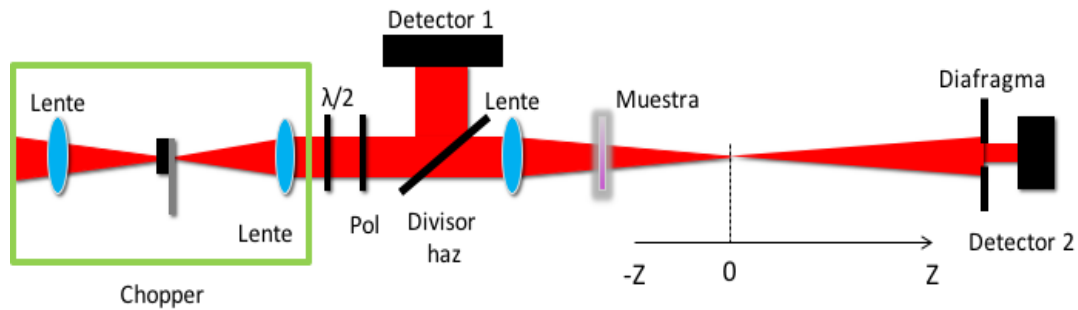


Figura 39: Modificación del sistema de z-scan agregando un cortado de haz.

En la figura 40 se muestran los resultados obtenidos de la muestra de nanoprismas de oro, mostrando el valor de ΔT_{p-v} como función de la frecuencia del cortador de haz. Se puede observar una disminución del valor ΔT_{p-v} a medida que la frecuencia aumenta, estabilizándose alrededor de los 600 Hz .

Para el caso en que se utiliza todo el tren de pulsos, equivalente a una frecuencia del chopper de 0 Hz , se tiene el valor máximo del efecto térmico, y por tanto se tiene la suma de ambos efectos, térmico y electrónico. Conforme la frecuencia aumenta, el efecto térmico disminuye, quedando únicamente el efecto electrónico. Restando la contribución del efecto electrónico a la suma de los efectos a menor frecuencia, se obtiene la contribución del efecto térmico.

Para calcular el índice de refracción no-lineal n_2 cuando se tienen ambas contribuciones (electrónica y térmica), se toma en cuenta el valor de ΔT_{p-v} para frecuencia 0 Hz . De la ecuación (27) se obtiene $n_2^{\text{térmica}} + n_2^{\text{electrónica}} = 1.41 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Ahora, para calcular n_2 con la contribución únicamente electrónica, se utiliza el valor de ΔT_{p-v} para la mayor frecuencia, o en su defecto, cuando éste se haya estabilizado ($600 \text{ Hz} - 1000 \text{ Hz}$), del cual se obtiene $n_2^{\text{electrónica}} = 3.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$. Restando $n_2^{\text{electrónica}}$ a la suma

$n_2^{t\acute{e}rmica} + n_2^{electr\acute{o}nica}$ se obtiene la contribuci3n t\acute{e}rmica, dando como resultado $n_2^{t\acute{e}rmica} = 1.10 \times 10^{-9} cm^2/W$.

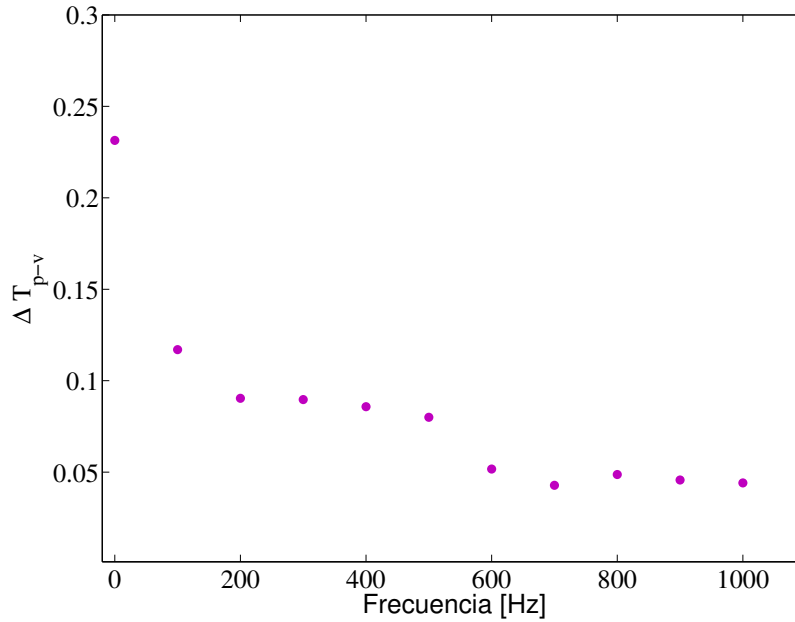


Figura 40: Dependencia del cambio en transmitancia ΔT_{p-v} , como funci3n de la frecuencia del cor-tador de haz para nanoprismas de Au.

5.3. Respuesta no-lineal del arreglo de nanoprismas de plata

Se hicieron experimentos tambi\en para un arreglo de nanoprismas de Ag, para los cuales se logr3 obtener los resultados para z-scan tanto para absorci3n no-lineal como para refracci3n no-lineal.

En la figura 41 se muestran los resultados para la t\acute{e}cnica de z-scan utilizando una potencia promedio de $213 mW$ equivalente a una irradiancia pico de $I_0 = 613 MW/cm^2$, donde se puede observar la respuesta no-lineal, con un \acute{ndice de refracci3n no-lineal positivo con $n_2 > 0$. Si se observan los puntos negros correspondientes al z-scan cerrado se nota que el valle de la curva se suprime debido a la absorci3n no-lineal saturable (puntos azules) muy grande. Al hacer la divisi3n entre el cerrado y el abierto se obtiene \acute{unicamente el cambio de \acute{ndice de refracci3n no-lineal.

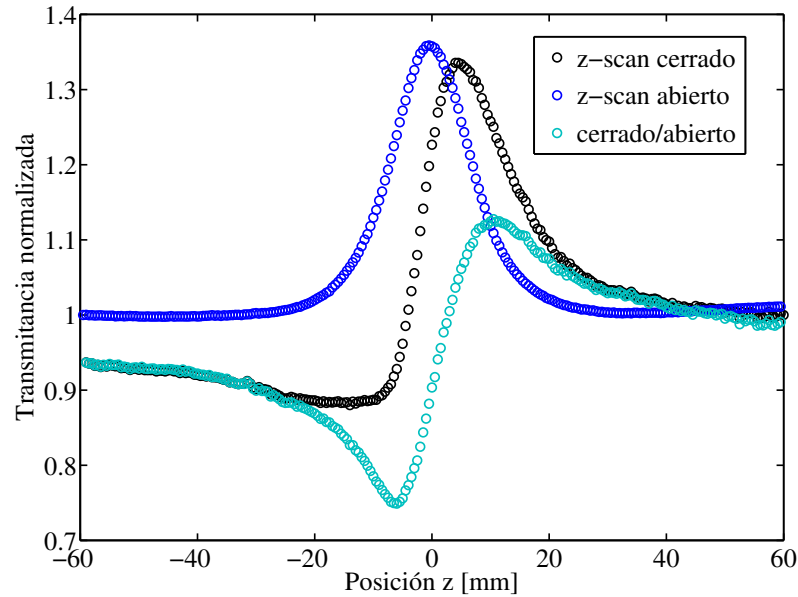


Figura 41: Resultado de la técnica z-scan abierto, cerrado y cerrado/abierto para nanoprismas de plata con una irradiancia pico $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$.

5.3.1. Resultados de z-scan abierto del arreglo de nanoprismas de plata

Para conocer el coeficiente de absorción no-lineal de los nanoprismas de Ag se hicieron experimentos de z-scan abierto para distintas irradiancias. En la figura 42 se muestran los resultados para el z-scan abierto a irradiancias bajas y en la figura 43 se muestran los resultados para irradiancias altas, con sus respectivos ajustes. Para realizar el ajuste a cada una de las curvas se utilizó la aproximación mencionada en el capítulo 4, dada por la ecuación (55).

Se observa que para la mínima irradiancia utilizada, la absorción no-lineal se comporta de manera diferente, la transmitancia disminuye en el plano focal, indicado la presencia de un proceso de absorción inducida. Al incrementar la irradiancia se observa que el efecto cambia hacia un efecto de absorción saturable.

El valor del coeficiente de absorción no-lineal para la muestra de nanoprismas de plata obtenido del ajuste fue de $\beta = 1.05 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$, con una irradiancia de saturación $I_s = 160 \text{ MW/cm}^2$.

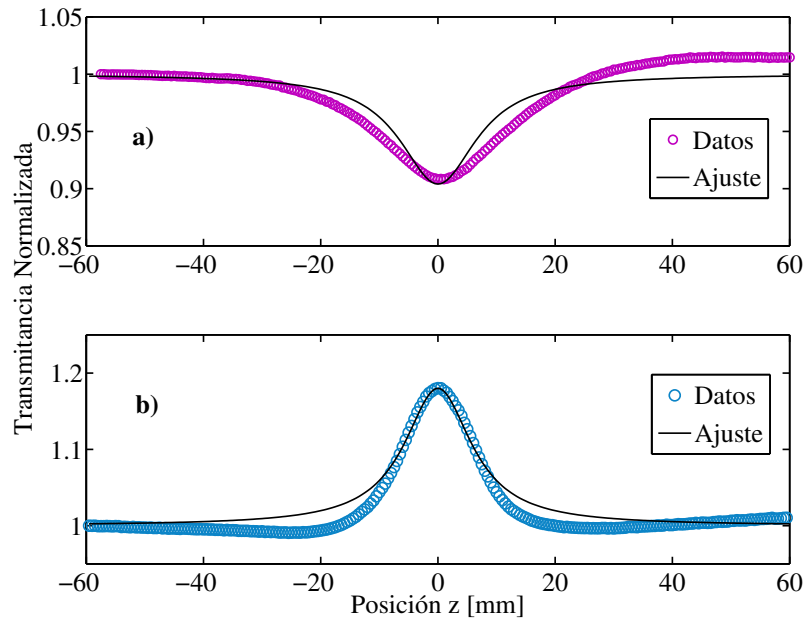


Figura 42: Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Ag a irradiancias bajas. a) $I_0 = 110 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 144 \text{ MW/cm}^2$

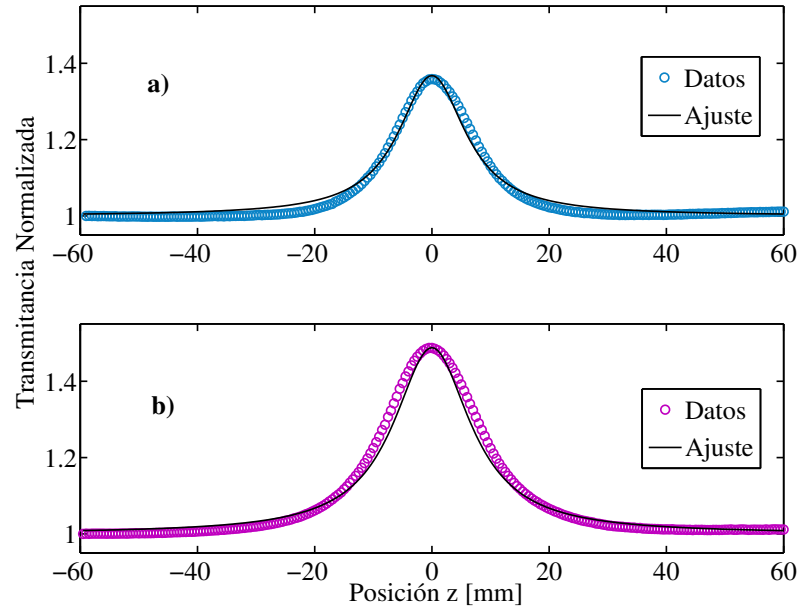


Figura 43: Resultados para z-scan abierto para nanoprismas de Ag a irradiancias altas. a) $I_0 = 388 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$

5.3.2. Resultados z-scan cerrado del arreglo de nanoprismas de plata

Se realizaron experimentos con la técnica de z-scan cerrado para obtener el índice de refracción no-lineal a distintas irradiancias. En la figura 44 se muestran los resultados para irradiancias bajas $I_0 = 110 \text{ MW/cm}^2$ y $I_0 = 144 \text{ MW/cm}^2$ ya antes mencionadas en la tabla 3. Se puede observar un índice de refracción no-lineal positivo $n_2 > 0$, y a medida que se incrementa la irradiancia pico, en la figura 45 se nota el aumento en el cambio ΔT_{p-v} para irradiancias altas $I_0 = 388 \text{ MW/cm}^2$ y $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$. Al realizar los ajustes respectivos para cada curva se obtiene en promedio un valor para el índice de refracción de $n_2 = 2.06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$.

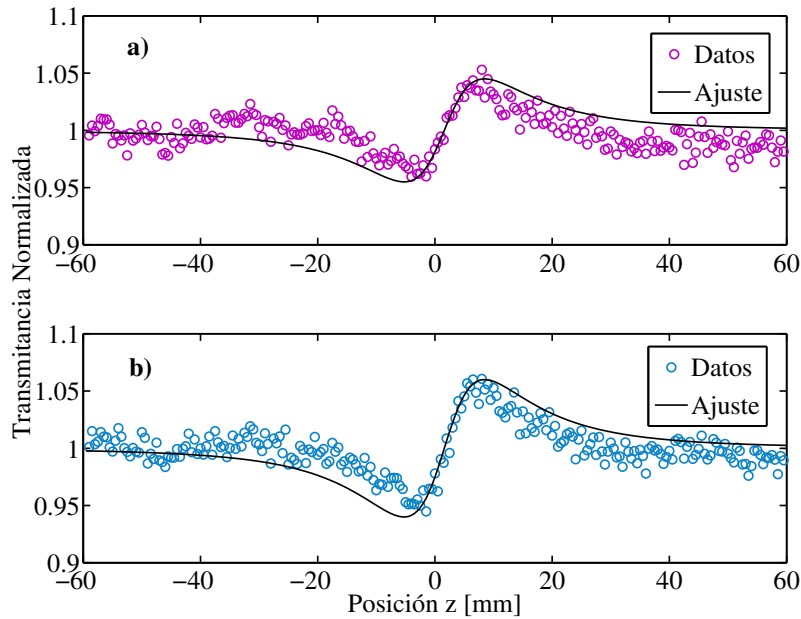


Figura 44: Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Ag a irradiancias bajas. a) $I_0 = 110 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 144 \text{ MW/cm}^2$

Al igual que para los nanoprismas de Au, también se realizó un estudio para los nanoprismas de Ag para verificar si la respuesta óptica no-lineal se debe a procesos únicamente de tercer orden. En la figura 46 se muestran los resultados, donde se puede observar que no se tiene una dependencia lineal, pues aquí se ve un efecto más pronunciado de saturación de la respuesta no-lineal a las irradiancias más altas, lo que indica la presencia de efectos de orden mayor otra vez; esto es compatible con el hecho de que en el z-scan abierto notamos que existen dos procesos de absorción no-lineal con signos

contrarios.

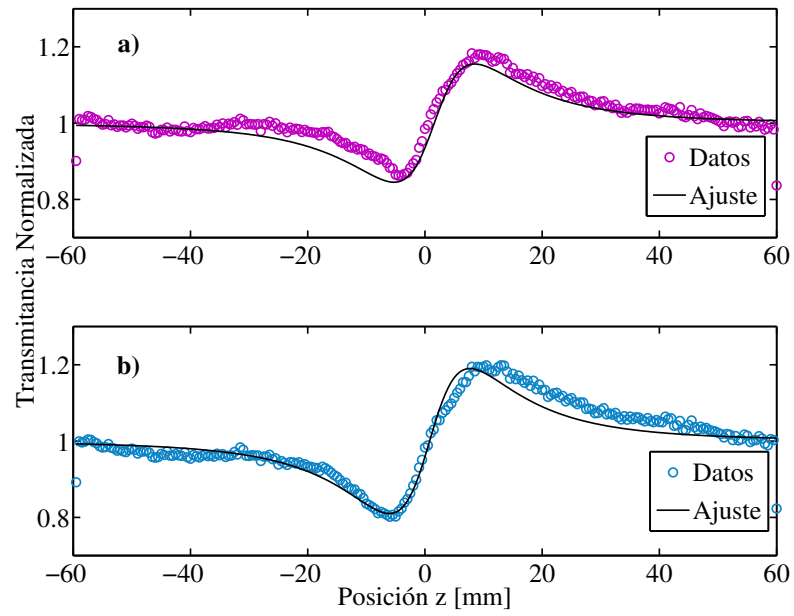


Figura 45: Resultados para z-scan cerrado para nanoprismas de Ag a irradiancias altas. a) $I_0 = 388 \text{ MW/cm}^2$ y b) $I_0 = 613 \text{ MW/cm}^2$

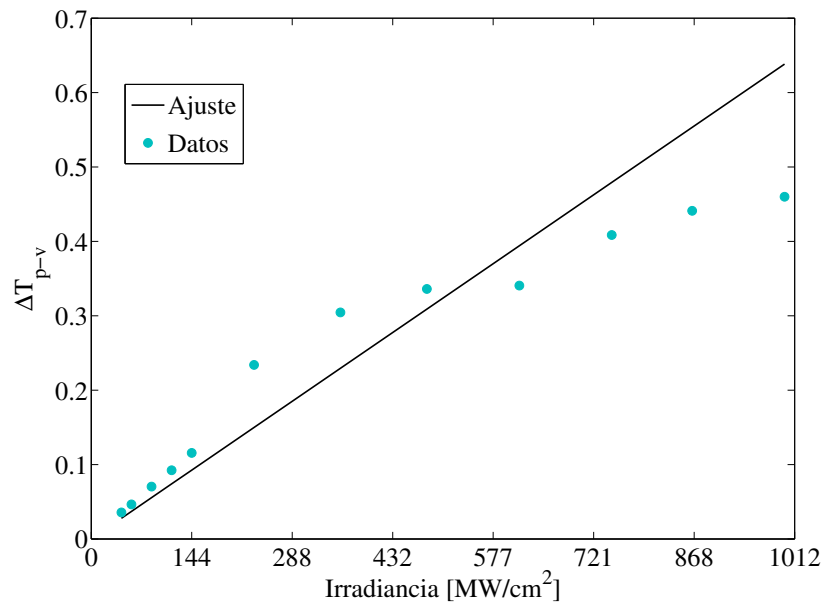


Figura 46: Variación de ΔT_{p-v} como función de la irradiancia pico de la muestra de nanoprismas de Ag.

5.3.3. Separación de las componentes rápida y lenta de la respuesta no-lineal

Al igual que para los nanoprismas de Au, el espectro de absorción muestra que para la longitud de onda del láser utilizado, se está en un régimen resonante (ver figura 32), lo cual puede introducir efectos térmicos en la respuesta no-lineal. Con el fin de discernir entre la respuesta electrónica rápida y la respuesta térmica se hicieron experimentos con el cortador de haz ya mencionado en la sección 5.2.3 (ver figura 39). Los resultados del cambio en transmitancia como función de la frecuencia del cortador son mostrados en la figura 47. En la gráfica se puede observar un aumento del valor ΔT_{p-v} a medida que la frecuencia aumenta. Para el caso sin cortador, frecuencia de 0 Hz , se tiene el valor máximo del efecto térmico y se tiene la suma de ambos efectos, térmico y electrónico, y conforme la frecuencia aumenta, el efecto térmico disminuye, quedando únicamente el efecto electrónico. Restando la contribución del efecto electrónico a la suma de los efectos a menor frecuencia se obtiene la contribución del efecto térmico.

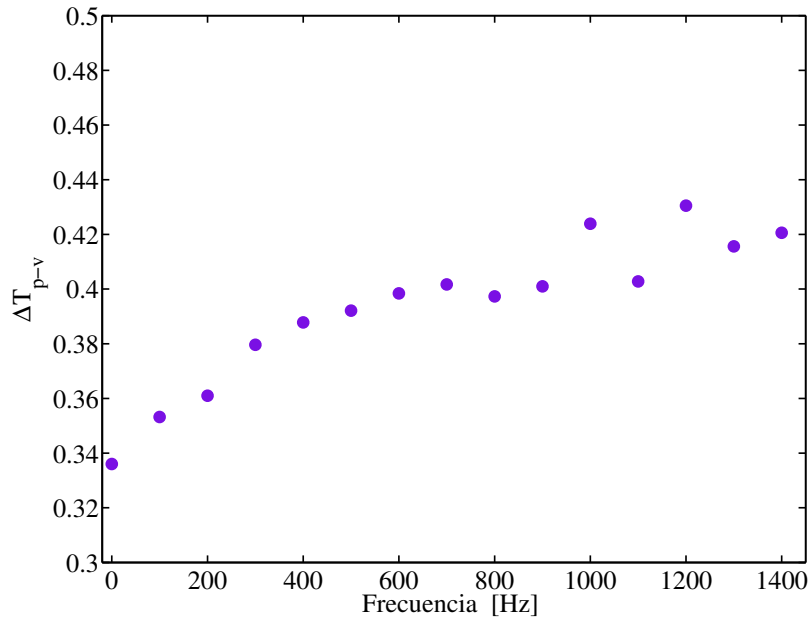


Figura 47: Dependencia del cambio en transmitancia ΔT_{p-v} , como función de la frecuencia del cortador de haz de nanoprismas de Ag.

En este caso, en que ΔT_{p-v} aumenta con la frecuencia del cortador podemos concluir que n_2 térmico es negativo pues sabemos que n_2 electrónico es positivo. Para calcular el índice de refracción no-lineal n_2 cuando se tienen ambas contribuciones (electróni-

ca y térmica), se toma en cuenta el valor de ΔT_{p-v} para frecuencia $0Hz$. De la ecuación (27) se obtiene $n_2^{térmica} + n_2^{electrónica} = 2.06 \times 10^{-9} cm^2/W$. Ahora, para calcular n_2 con la contribución únicamente electrónica, se utiliza el valor de ΔT_{p-v} para la mayor frecuencia, del cual se obtiene $n_2^{electrónica} = 2.58 \times 10^{-9} cm^2/W$. Restando $n_2^{electrónica}$ a la suma $n_2^{térmica} + n_2^{electrónica}$ se obtiene la contribución térmica, dando como resultado $n_2^{térmica} = -0.52 \times 10^{-9} cm^2/W$.

5.4. Estudio de la respuesta temporal del arreglo de nanoprismas de plata

Es importante determinar la respuesta temporal del material, ya que ésta nos proporciona información de la vida media del material. El z-scan no nos proporciona este tipo de información, por lo que es necesario recurrir a las técnicas con resolución temporal, tales como la de excitación y prueba y la técnica de la compuerta Kerr óptica (OKG), explicadas en el capítulo 3.

5.4.1. Resultados de la técnica de excitación y prueba

Para realizar estudios de absorción no-lineal en los nanoprismas de Ag se implementó la técnica de excitación-prueba con resolución temporal descrita en la sección 3.2.1. En esta técnica, el pulso de prueba es muy débil para inducir por sí solo efectos no-lineales en la muestra. Sin embargo, cuando los dos pulsos (excitación y prueba) coinciden a un mismo tiempo, el haz de excitación es lo suficientemente intenso para inducir un cambio en la absorción del material, el cual es registrado por el haz de prueba. Retrasando el haz de prueba con respecto al de excitación, podemos observar el proceso de recuperación del material.

La figura 48 muestra el cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) como función del retraso del pulso de prueba para la muestra de nanoprismas de Ag. La señal transmitida en el punto de cero retraso indica que el mecanismo dominante de absorción no lineal es la absorción de dos fotones. El ajuste se puede realizar considerando dos procesos con diferentes tiempos de respuesta, y con diferente signo de β , uno de absorción saturable y el otro de absorción inducida. El ajuste se realizó utilizando la expresión (37), y los tiempos

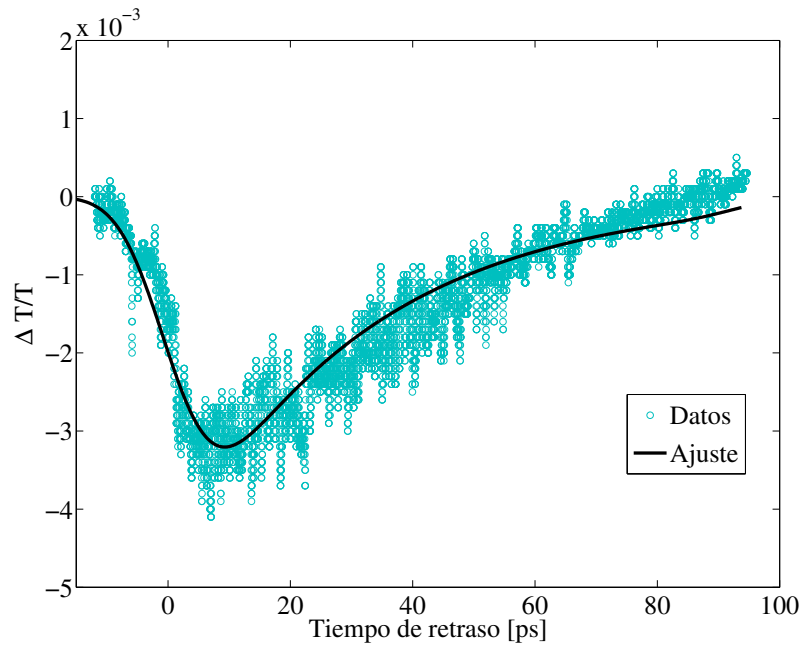


Figura 48: Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) de nanoprismas de Ag.

de retraso utilizados en el ajuste fueron $\tau^+ = 11 \text{ ps}$ y $\tau^- = 14 \text{ ps}$, para la componente de absorción inducida y de absorción saturable, respectivamente.

El hecho de que los resultados se ajusten con dos procesos con tiempos de relajación y signos contrarios de la no-linealidad es consistente con los resultados del z-scan abierto, donde se observa la presencia de dos efectos de signo contrario.

5.4.2. Resultados de la técnica de la compuerta Kerr óptica

Para complementar la información obtenida con la técnica de excitación y prueba, solo sensible a $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$, se usó la técnica de OKG, la cual es sensible a contribuciones de absorción y refracción no-lineal, es decir, es sensible a $|\chi^{(3)}|$. Los pulsos de femtosegundos permiten observar la evolución en el tiempo de la mayoría de los procesos ópticos no lineales, usando la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal.

Con la finalidad de mostrar el potencial de esta técnica, se realizaron experimentos en una muestra de CS_2 . La señal transmitida a través del analizador se observa en la figura 49, como función del retraso del pulso de prueba. Se puede observar que la respues-

ta del CS_2 tiene una estructura temporal bastante complicada, que implica la existencia de varios procesos con diferentes tiempos de relajación. Para obtener el mejor ajuste a los datos se consideraron tres diferentes tiempos de relajación en la respuesta del material (Kalpouzou *et al.*, 1987): una respuesta cuasi-instantánea atribuida al mecanismo electrónico no-lineal (tiempo de respuesta de 12 fs), una respuesta rápida relacionada con la vibración molecular (alrededor de 0.13 ps) y una respuesta lenta debida a reorientación molecular (2.1 ps). El ajuste temporal de la respuesta Kerr del CS_2 fue realizado utilizando la ecuación (40). El ajuste a los datos, fue realizado considerando la superposición de los tres mecanismos no-lineales mencionados.

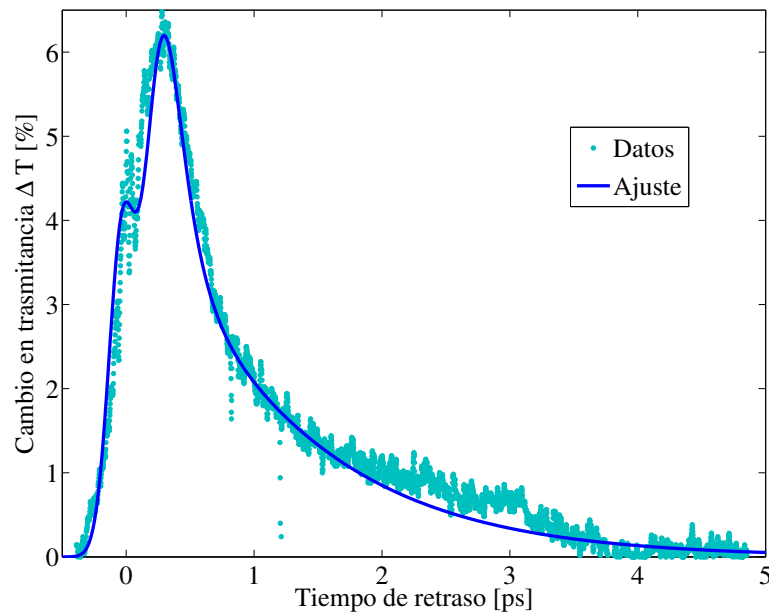


Figura 49: Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS_2 : datos experimentales (puntos), ajuste total considerando las tres contribuciones con tiempos $\tau_1 = 12\text{ fs}$, $\tau_2 = 0.13\text{ ps}$ y $\tau_3 = 2.1\text{ ps}$ (línea).

En la figura 50 se muestra el resultado de la señal Kerr de la muestra de nanoprismas de Ag. Del ajuste realizado utilizando la expresión (40) se obtiene un tiempo de retraso de $\tau = 3.6\text{ ps}$ aproximadamente, aunque se observa mucho ruido en los datos.

Ya que los nanoprismas son muy sensibles a las irradiancias altas y éstas pueden destruirlos por estar localizados en el foco de ambos haces (excitación y prueba), se realizó la medición con la irradiancia menor posible, lo cual también ocasiona tener una

baja relación señal a ruido. Debido a esto, es difícil asignar un significado a este tiempo de relajación.

Para poder observar el efecto con mayor precisión faltaría realizar más mediciones a distintas irradiancias, siempre y cuando éstas no dañen la muestra.

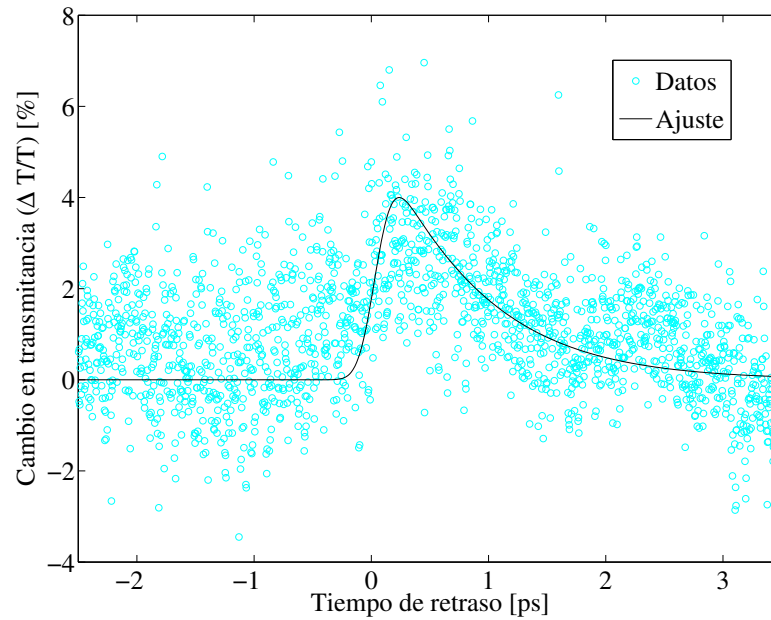


Figura 50: Señal Kerr medida en nanoprismas de Ag

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo de tesis realizamos un estudio de las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden de materiales nanoestructurados. Los materiales estudiados fueron, por un lado, nanopartículas de oro embebidas en sílice, y por otro, arreglos ordenados de nanoprismas de oro y plata. El estudio fue realizado utilizando diferentes técnicas: z-scan, excitación y prueba y la compuerta Kerr óptica resuelta en el tiempo.

Se estudió la respuesta no-lineal de tercer orden de nanopartículas de oro en sílice, y para el caso de absorción no-lineal, se obtuvo un cambio en la absorción proveniente de la contribución de dos procesos: absorción inducida y absorción saturable. Los resultados se modelan para ambos procesos con una $\beta = 8.40 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ y una irradiancia de saturación $I_s = 79 \text{ MW/cm}^2$. La respuesta en refracción no-lineal que se obtuvo corresponde a un índice de refracción no-lineal positivo $n_2 > 0$, siendo el cambio en ΔT_{p-v} de aproximadamente 2% a las irradiancias más altas obtenidas en el laboratorio. Esto nos indica que la respuesta no-lineal de estos materiales es muy pequeña, sobre todo si se les compara con resultados para muestras equivalentes de nanopartículas de plata (Can Uc *et al.*, 2013). El valor del índice de refracción no-lineal obtenido para nuestras muestras es de $n_2 = 6.57 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, mientras que para las de plata es de $n_2 = 0.038 \text{ cm}^2/\text{GW}$.

Se estudió también la respuesta no-lineal de tercer orden de un arreglo de nanoprismas de oro y uno de nanoprismas de plata. Para el arreglo de nanoprismas de oro, se observó que en el caso de absorción no-lineal se tiene una contribución de dos procesos: absorción inducida y absorción saturable. Los resultados se modelan satisfactoriamente con $\beta = 6.13 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ y una irradiancia de saturación $I_s = 83 \text{ MW/cm}^2$. La componente de refracción no-lineal corresponde a una $n_2 > 0$ y su cambio en transmitancia ΔT_{p-v} es de hasta un 30%. Se realizaron para esta muestra experimentos para separar las contribuciones rápida y lenta a la respuesta, lográndose separar las componentes electrónica y térmica. Los resultados fueron los siguientes: $n_2^{\text{electrónica}} = 3.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ y $n_2^{\text{térmica}} = 1.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$.

Para el arreglo de nanoprismas de plata, se observó que en el caso de la absorción no-lineal para irradiancias bajas, se tenía una absorción inducida como efecto no-lineal do-

minante, y para irradiancias más altas el efecto dominante era la absorción saturable. Los resultados se modelan satisfactoriamente con una $\beta = 1.05 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$ y una irradiancia de saturación de 160 MW/cm^2 . La respuesta en el índice de refracción corresponde a una $n_2 > 0$ y su cambio en transmitancia ΔT_{p-v} es de hasta un 40 %. Se realizaron también para esta muestra experimentos para separar las contribuciones rápida y lenta. Los resultados fueron los siguientes: $n_2^{\text{electrónica}} = 2.58 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ y $n_2^{\text{térmica}} = -0.52 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Se realizó también un estudio de la dependencia de ΔT_{p-v} respecto de la irradiancia I_0 , donde se observó que ésta no crece linealmente.

Para estudiar la dependencia temporal de la respuesta no-lineal se realizaron experimentos con las técnicas de resolución temporal para los nanoprismas de plata. Se realizó un estudio de absorción no-lineal con la técnica de excitación y prueba, en donde se observó que para hacer un ajuste adecuado a los datos experimentales, se necesita considerar la existencia de dos procesos no-lineales. Estos procesos además tienen signo contrario; uno es un proceso de absorción saturable con un tiempo de relajación de $\tau^- = 14 \text{ ps}$; el otro es un proceso de absorción inducida, caracterizado por un tiempo de relajación de $\tau^+ = 11 \text{ ps}$. Este resultado es compatible con los resultados del z-scan abierto, donde se observó la presencia de dos procesos de absorción no-lineal con signos diferentes.

Otro experimento realizado en los nanoprismas de plata fue la técnica de la compuerta Kerr óptica que permite obtener la respuesta temporal de $|\chi^{(3)}|$. Se realizó primero una medición de la señal Kerr para una muestra de CS_2 , la cual sirve para calibrar el dispositivo experimental, pues ésta es una técnica de medición relativa. La señal observada para los nanoprismas fue muy pequeña, casi a nivel del ruido.

6.1. Conclusión general

Se realizó un estudio de la respuesta no-lineal de tercer orden de materiales nanoestructurados, incluyendo un arreglo desordenado de nanopartículas de oro y un arreglo ordenado de nanoprismas de oro y plata. Se observó que existe una gran diferencia en la respuesta no-lineal de estos materiales, siendo muy pobre para el arreglo desordenado

de nanopartículas de oro, aún utilizando irradiancias muy altas, y una respuesta grande para los arreglos ordenados de oro y plata, siendo aún más alta la de la plata. Ya que el tiempo de respuesta de este tipo de materiales es muy corto (del orden de ps), estos materiales resultan interesantes para la implementación de dispositivos de conmutación óptica de señales basados en su respuesta no-lineal.

6.2. Trabajo a futuro

Como trabajo a futuro sería interesante estudiar con más profundidad las muestras de arreglos ordenados de plata y de oro. Estos materiales nanoestructurados han presentado buenos resultados, pero aún resta trabajo por hacer como:

- Estudiar la dependencia de la respuesta no-lineal con la orientación de la polarización de la luz con respecto a la estructura de la muestra.
- Implementar la técnica de excitación y prueba para poder estudiar con más detalle la dependencia temporal de la respuesta no-lineal de los nanoprismas. En particular, ver cómo cambia la contribución relativa de las dos componentes con la intensidad de entrada, para entender mejor la respuesta no-lineal.
- Mejorar la relación señal a ruido en la técnica del OKG con resolución temporal, para complementar el estudio de absorción en la técnica de excitación y prueba.

Literatura Citada

- Bolger, J., Kar, A., Wherrett, B., DeSalvo, R., Hutchings, D., y Hagan, D. (1993). Nondegenerate two-photon absorption spectra of ZnSe, ZnS and ZnO. *Optics Communications*, **97**(3–4): 203–209.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego.
- Brzozowski, L. y Sargent, E. (2007). Springer handbook of electronic and photonic materials. *Springer*, pp. 1075–1091.
- Butcher, P. y Cotter, D. (1991). *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press.
- Can Uc, B. A., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2013). Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica. *Optical Materials Express*, **3**(12): 2012–2021.
- Cesca, T., Michieli, N., Kalinic, B., Sánchez-Espinoza, A., Rattin, M., Russo, V., Mattarello, V., Scian, C., Mazzoldi, P., y Mattei, G. (2015). Nonlinear absorption tuning by composition control in bimetallic plasmonic nanopillar arrays. *Nanoscale*, **7**(27): 12411–12418.
- Diels, J. C. y Rudolph, W. (1990). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press.
- Dong, G., Tao, H., Chu, S., Wang, S., Zhao, X., , Gong, Q., Xiao, X., y Lin, C. (2007). Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of Ge₂-In₂S₃ chalcogenide glasses. *Optics Communications*, **270**(2): 373–378.
- Flory, F., Escoubas, L., y Berginc, G. (2011). Optical properties of nanostructured materials: a review. *J. Nanophoton*, **5**(1): 052502.
- 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 Jr., R., Yang, L., Magruder III, R., White, C., Zühr, 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.
- 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.
- Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., y Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced Kerr responses in liquid carbon disulfide. *The Journal Engineering Sciences*, **449**(1936): 2028–2030.
- Kamada, K., Matsunaga, K., Yoshino, A., y Ohta, K. (2003). Two-photon-absorption-induced accumulated thermal effect on femtosecond Z-scan experiments studied with time-resolved thermal-lens spectrometry and its simulation. *Journal of the Optical Society of America B*, **20**(3): 529–537.

- Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, **187**(4736): 493–494.
- Meldrum, A., Lopez, R., Magruder, R., Boatner, L. A., y White, C. W. (2009). Structure and properties of nanoparticles formed by ion implantation. *Topics in Applied Physics*, **116**: 255–285.
- Munn, R. W., Ironside, C. N., Munn, R. W., y Ironside, C. N. (1993). *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*. Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C*, **111**(10): 3806–3819.
- Oliver, A., Cheang-Wong, J., Roiz, J., Rodríguez-Fernández, L., Hernández, J., Crespo-Sosa, A., y Muñoz, E. (2002). Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **191**(1–4): 333–336.
- Olsson, B. y Blumenthal, D. (2001). Wdm to otdm multiplexing using an ultrafast alloptical wavelength converter. *IEEE Photonics Technology Letters*, **13**(9): 1005–1007.
- Pashcotta, R. (2008). *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley VCH.
- Poornesh, P., Umesh, G., Hegde, P. K., Manjunatha, M. G., y Manjunatha, K. B. (2009). Studies on third-order nonlinear optical properties and reverse saturable absorption in polythiophene/poly (methylmethacrylate) composites. *Applied Physics B*, **97**(1): 117–124.
- Rangel Rojo, R. (1994). *Picosecond Third-Order Nonlinearities in Organic Materials and Chalcogenide Glasses*. Tesis de doctorado, Heriot-Watt University.
- Rangel-Rojo, R., Haro-Poniatowski, E., y Muñoz-Flores, A. (1997). Nonresonant third-order optical nonlinearity of amorphous selenium with picosecond pulses. *Revista Mexicana de Física*, **6**(6): 960–965.
- Rangel Rojo, R., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2000). Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *Journal of the Optical Society of America B*, **17**(8): 1376–1382.
- Rangel Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H. T., Kar, A. K., Rodríguez Fernández, L., Cheang-Wong, C., J., Crespo Sosa, A., López Suárez, A., Oliver, A., Rodríguez Iglesias, V., y Silva Pereyra, H. G. (2009). Anisotropy in the nonlinear absorption of elongated silver nanoparticles in silica, probed by femtosecond pulses. *Optics Communications*, **282**(9): 1909–1912.
- Ricard, D., Roussignol, P., y Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Optics Letters*, **10**(10): 511–3.
- Ryasnyanskiy, A., Palpant, B., Debrus, S., Pal, U., y Stepanov, A. (2007). Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices. *Journal of Luminescence*, **127**(1): 181–185.

- Rybczynski, J., Ebels, U., y Giersig, M. (2003). Large-scale, 2d arrays of magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **219**(1–3): 1–6.
- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., y Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **26**(4): 760–769.
- Silfvast, W. (1999). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, Cambridge UK.
- Tamayo Rivera, L. (2009). *Estudio de la dinámica de la respuesta no lineal en materiales orgánicos y materiales nanoestructurados. Tesis de doctorado en ciencias*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Crespo-Sosa, A., Alonso, J. C., y Oliver, A. (2008). Thermo-optic effect and optical third order nonlinearity in nc-si embedded in a silicon-nitride film. *Optics Express*, **16**(22): 18390–18396.
- Townsend, P., Chandler, P., y Zhang, L. (1994). *Optical Effects on Ion Implantation*. Cambridge University Press.
- 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. *Optics Letters*, **4**(10): 331–333.
- Wherrett, B., Smirl, A., y Bogges, T. (1983). Theory of degenerate four-wave-mixing in picosecond excitation-probe experiments. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **19**(4): 680–690.
- Yang, H., Wang, X., Ren, Q., Zhang, G., Sun, X., Feng, L., Wang, S., y Wang, Z. (2005). Study on the third-order nonlinear optical properties of bis(tetrabutylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)cadium. *Opt. commun.*, **256**: 256–260.
- Yih Hong, L., Yongli, Y., Lakshminarayana, P., y Qing-Hua, X. (2009). Nonlinear optical switching behavior of au nanocubes and nano-octahedra investigated by femtosecond z-scan measurements. *Applied Physics Letters*, **95**(2).
- Yu, B., Bykov, A., Qiu, T., Ho, P. P., Alfano, R. R., y Borrelli, N. (2008). Femtosecond optical kerr shutter using lead–bismuth–gallium oxide glass. *Optics Communications*, **215**(4–6): 407–411.