



Propiedades ópticas no lineales de tercer orden en una nueva familia de vidrios de telurio mediante la técnica Z-scan



Maestría en Ciencias (Óptica)

***Alan Bernal Ramírez***

***Asesor: Ramón Carriles Jaimes***

*Noviembre de 2016*  
*León Guanajuato, México*





CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA

Propiedades ópticas no lineales de  
tercer orden en una nueva familia de  
vidrios de telurio mediante la técnica  
Z-scan

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN  
CIENCIAS (ÓPTICA) PRESENTA

*Alan Bernal Ramírez*

Asesor  
DR. RAMÓN CARRILES JAIMES

Noviembre, 2016



*Dedicado a  
mi familia,*

# Agradecimientos

Voy en estas lineas a expresar la infinita gratitud que le tengo a cada una de todas estas personas que cociente o inconscientemente contribuyeron a la realización de este racional trabajo. Estoy seguro de que estos párrafos no son suficientes para demostrar óportunamente lo agradecido que estoy con las personas que me han ayudado, además no obstante de que mi habilidad de escritura es pobre, pero quiero que se sientan parte importante de este trabajo.

con amor y cariño para mis padres, ellos se merecen todo el crédito de este trabajo, a Mario y Cristina, gracias por su apoyo. También agradezco el apoyo de mis hermanos, Aidé, Aldo, Adán y Abel. A la persona que ha confiado en mi más tiempo incluso mucho más de lo que yo lo he hecho, gracias Yeshenia.

otro agradecimiento importante es para las personas que afortunadamente conocí durante el tiempo en que duró la maestría, me encontré con personas que me ayudaron a crecer profesional y personalmente, por estas personas es que los momentos difíciles fueron llevaderos y los momentos fáciles fueren felices. Por ayudarme a ser una mejor persona, gracias a todos.

Por ultimo quiero agradecer especialmente al Dr. Ramón Carriles, por dirigir este trabajo y por sus enseñanzas a lo largo del desarrollo del mismo, por su confianza y disposición. Al Dr. Haggeo Desirena por la confianza otorgada, la amabilidad y por el tiempo invertido en el trabajo. También agradezco al Dr. Rigoberto Castro por sus observaciones y consejos que ayudaron a mejorar el trabajo.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>ii</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Óptica no lineal</b>	<b>3</b>
1.1. Susceptibilidad no lineal de segundo y tercer orden . . . . .	5
1.2. Índice de refracción y coeficiente de absorción no lineales . . . . .	9
<b>2. Vidrios de Telurio</b>	<b>13</b>
2.1. Descripción de las muestras . . . . .	16
2.1.1. Método de preparación . . . . .	17
<b>3. Z-scan: Técnica para medir propiedades ópticas no lineales</b>	<b>20</b>
3.1. Descripción . . . . .	20
3.2. Desarrollo de Z-scan para muestras delgadas . . . . .	26
3.3. Técnica Z-scan abertura cerrada . . . . .	31
3.4. Técnica Z-scan abertura abierta . . . . .	33
<b>4. Análisis y discusión de resultados</b>	<b>34</b>
4.1. Desarrollo experimental . . . . .	34
4.2. Resultados . . . . .	36
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>50</b>
<b>A. Método de la navaja</b>	<b>52</b>
<b>B. Código de control y adquisición de datos</b>	<b>57</b>

# Introducción

*“Physics would be dull and life most unfulfilling if all physical phenomena around us were linear. Fortunately, we are living in a nonlinear world. While linearization beautifies physics, nonlinearity provides excitement in physics”*\*.

El estudio de propiedades ópticas no lineales en materiales ha tenido un interés creciente debido a las aplicaciones tecnológicas y científicas que se han desarrollado y están por desarrollarse. Un ejemplo de tecnología desarrollada debido al estudio de óptica no lineal es el láser verde, una fuente de luz a 532 nm que resulta del doblamiento de frecuencia de un láser de Neodimio que emite a 1064 nm. La fuente láser verde es muy utilizada ahora; su aplicación puede ser comercial como los apuntadores que son comúnmente usados y científicas como lo es el bombeo en verde del Titanio-Zafiro, medio activo en láseres de pulsos de femtosegundos.

Dentro del estudio de la óptica no lineal se le ha prestado relevante atención al trabajo sobre índice de refracción y coeficiente de absorción dependientes de la intensidad. Estos son fenómenos no lineales de tercer orden han sido considerados o utilizados en diversas aplicaciones. En lo que respecta al índice de refracción no lineal dependiente de la intensidad, algunas aplicaciones en la que se utiliza son espectroscopia no lineal, interruptores ópticos, limitación óptica, comunicaciones ópticas, etc [2].

El trabajo alrededor del coeficiente de absorción no lineal ha dado como resultado interesantes aplicaciones, las cuales están encaminadas en crear dispositivos no lineales ópticos, como lo son limitadores ópticos e interruptores ópticos, estos dispositivos son utilizados en compresión de pulsos láser, mode-locking pasivo o como sistema de protección para sensores [3]. Por otra parte se han encontrado importantes aplicaciones biomédicas por ejemplo se desarrolló el microscopio multifotónico, con el cual se pueden hacer imágenes en 3-D de muestras biomédicas [4]. Para posibilitar el desarrollo de tecnologías derivadas del estudio de óptica no lineal se necesitan materiales que presenten respuestas

---

\*Shen [1] pp 1



ópticas no lineales grandes.

Existen diferentes materiales vítreos que presentan propiedades no lineales altas y que además han sido ampliamente estudiados. Entre ellos se encuentra el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SeS}$  y el  $\text{TeO}_2$ . Este último es una de las matrices vítrea más estable y menor grado de toxicidad. En ese sentido, lo hacen por excelencia el mejor candidato para su estudio [5].

Se ha desmostado que los vidrios de telurio presentan propiedades muy interesantes, por ejemplo son altamente transparentes en las regiones visible e infrarrojo medio del espectro electromagnético, son de fácil fabricación, presentan índices de refracción grandes ( $n > 2$ ) y una característica única es que presentan altas respuestas ópticas no lineales, lo que hace a estos materiales potenciales candidatos para ser usados en aplicaciones como interruptores ópticos, limitadores ópticos o incluso pueden ser utilizados para la fabricación de fibras ópticas [6].

La tesis se basa en el estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de una nueva familia de vidrios basados en telurio a través de la técnica de Z-scan (Barrido en z).

Esta tesis se organiza de la siguiente manera: En el capítulo 1 se muestra una breve introducción a los conceptos de óptica no lineal, centrándose en los procesos no lineales de tercer orden, particularmente en el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal, el desglose y comprensión de las expresiones matemáticas que definen a ambos coeficientes no lineales, nos permitirá comprender a detalle los fenómenos involucrados en el estudio.

En el capítulo 2 se hace una breve descripción de los vidrios de telurio, sus principales características y su modo de preparación. Medir las propiedades ópticas no lineales en estas muestras es el objetivo principal del trabajo. La descripción de la técnica experimental llamada Z-scan, arreglo con el que se desarrollan las mediciones en este trabajo, se elaboran en el capítulo 3. El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos y su análisis correspondiente. La tendencia en los resultados, las propiedades más importantes de la familia de vidrio en estudio y las perspectivas del trabajo a futuro se presentan en el capítulo 5.

# Capítulo 1

## Óptica no lineal

La óptica no lineal es una rama de la óptica moderna que estudia fenómenos de interacción entre la radiación electromagnética intensa y la materia. En este capítulo nos centraremos en el efecto producido por el término de polarización no lineal de tercer orden y su contribución al cambio de índice de refracción en un medio dieléctrico transparente.

Los procesos ópticos no lineales son fenómenos que ocurren en materiales al ser expuestos a radiación electromagnética intensa. Estos procesos se dan por que el campo incidente provoca que la distribución de carga en el material se reordene. La primera aproximación para este reordenamiento es la aproximación dipolar. El reajuste de la distribución de carga causa cambios en las propiedades ópticas de los medios. Para describir fenómenos de óptica no lineal tenemos que tomar en cuenta la polarización del medio ( $\mathbf{P}$ ).

“La óptica no lineal se realiza con láseres”<sup>\*</sup>. Aunque esta afirmación es teóricamente incorrecta, en la práctica la mejor forma de producir una fuente lo suficientemente intensa para estudiar fenómenos ópticos no lineales es a partir de una fuente de luz láser. A causa de esto la primera referencia que se tiene del estudio de un fenómeno óptico no lineal se dio poco después de la invención del láser, cuando en 1961 se reportó la generación del segundo armónico de un láser de rubí a 6943 Å sobre un cristal de cuarzo [8].

Los campos eléctricos aplicados a materia producen redistribución de densidad de carga, en materiales dieléctricos se produce el efecto de polarización. Los dipolos inducidos en el material se orientan en la dirección del campo eléctrico aplicado, efecto descubierto por Faraday al introducir un dieléctrico entre las placas de un capacitor [9] (ver figura 1.1). La luz, conformada por campos electromagnéticos, causa en los materiales el efecto

---

<sup>\*</sup>Sutherland [7] p.p. 1

de polarización, este cambio a su vez induce diferencias en las propiedades del material y por ende en la forma en como interacciona con la luz incidente.

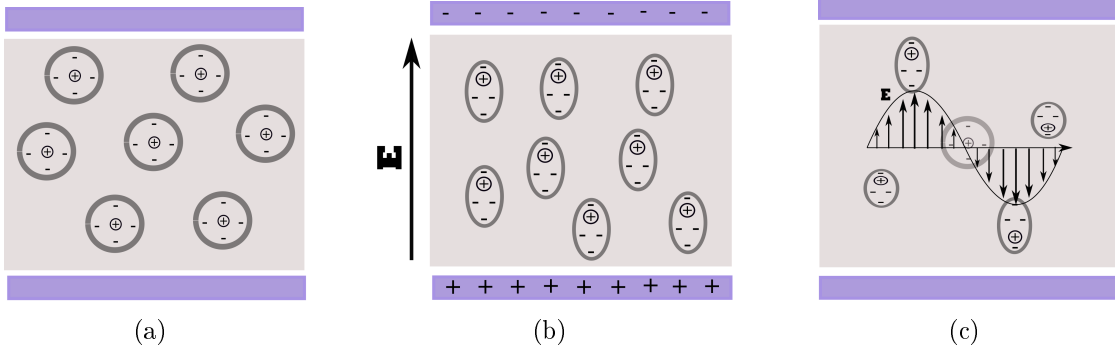


Figura 1.1: Efecto del campo electrico sobre un material dielectrico.

Para considerar el término de polarización en el formalismo electromagnético dentro de un medio dieléctrico, se utiliza el desplazamiento eléctrico. Este considera el campo eléctrico existente y la contribución al campo debido a la polarización, esto es  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\mathbf{E}$  el campo eléctrico y  $\mathbf{P}$  la polarización. Al considerar este termino en las ecuaciones de Maxwell podemos obtener [1]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (1.1)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío, por conveniencia en este trabajo se presentan las ecuaciones en unidades MKS. La ecuación (1.1) es la ecuación de onda para un medio sin magnetización, eléctricamente neutro, no conductor, es decir no existen en el material cargas libres ni densidad de corriente libre. Esta ecuación contiene también el termino de polarización  $\mathbf{P}$  que actúa como fuente de radiación y que puede incluir tanto el termino lineal como los términos no lineales. La forma de la polarización para un campo óptico está expresada en serie de potencias de  $E(t)$  como [10]:

$$P(t) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots), \quad (1.2)$$

donde  $\chi^n$  es la susceptibilidad eléctrica de orden  $n$ . Podemos entonces definir el término de polarización de orden  $n$  como  $P^n \equiv \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n(t)$ , por ejemplo  $P^3 = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$  es el elemento de polarización de tercer orden con  $\chi^{(3)}$  la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

La ecuación (1.2) es una forma simplificada de expresar la polarización. En esta ecuación el campo eléctrico, la polarización y la susceptibilidad se consideran cantidades

escalares. Esta ecuación es un caso particular, porque el campo eléctrico y la polarización dependen de tres componentes espaciales y la susceptibilidad es un tensor de orden  $n + 1$ .

La forma general de la polarización de primer orden (termino lineal de la polarización) y segundo orden son [7]:

$$P_i^{(1)} = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (1.3)$$

$$P_i^{(2)}(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{nm} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m), \quad (1.4)$$

donde el subíndice  $i$  significa el  $i$ -ésimo término de la coordenada espacial, en coordenadas cartesianas  $i = x, y, z$ ,  $j$  y  $k$  representa el termino  $j, k$ -ésimo del campo eléctrico ( $j, k = x, y, z$  en coordenadas cartesianas), los índices  $n$  y  $m$  representan las distintas frecuencias a las que puede oscilar el campo eléctrico, en este caso  $n, m = 1, 2$  es decir solo hay dos frecuencias posibles a las que puede oscilar el campo (en general el termino  $P^n$  puede haber  $n$  frecuencias de oscilación). Para un medio isotrópico dieléctrico solo hay un componente no cero de la susceptibilidad de primer orden.

## 1.1. Susceptibilidad no lineal de segundo y tercer orden

En esta sección vamos a hacer una descripción cualitativa de procesos no lineales de segundo y tercer orden. El modelo utilizado (basado en considerar el efecto de polarización en el medio) describe fenómenos interesantes tales como la generación de armónicos ópticos, índice de refracción dependiente de la intensidad, suma y diferencia de frecuencias, etc. Los procesos debidos a la polarización no lineal de segundo orden son diferentes a los procesos que causa la polarización no lineal de tercer orden.

Teniendo en cuenta la forma de la polarización no lineal de segundo orden expuesta en la ecuación (1.2) como  $P^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$  y considerando una onda electromagnética con un campo eléctrico de la forma:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (1.5)$$

el campo  $E(t)$  se compone de dos frecuencias de oscilación  $(\omega_1, \omega_2)$ . La polarización no lineal de segundo orden está dada por la siguiente ecuación:

$$P^2(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \right) + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*), \quad (1.6)$$

En cada elemento de esta suma encontramos una componente de la forma  $e^{-i\omega_n t}$ . Al resolver la ecuación de onda con la contribución de polarización de segundo orden, se encuentra que cada elemento en la polarización que contiene esta forma exponencial tiene asociado un fenómeno físico, en la tabla 1.1 se muestran algunos de los términos dependientes de  $\omega$  y los efectos asociados a cada termino.

Tabla 1.1: Fenómenos no lineales de segundo orden y su descripción en niveles de energía.

Elemento de polarización	Fenómeno físico	Esquema
$P(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$	Segundo armónico	
$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2$	Suma de frecuencias	
$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^*$	Diferencia de frecuencias	
$P(0) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E E^*$	Rectificación óptica	

Algunos de los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden son de interpretación sencilla, por ejemplo: suma de frecuencias, diferencia de frecuencias y generación de segundo armónico.

Cuando dos fuentes láser con diferente frecuencia  $(\omega_1, \omega_2)$  inciden en una muestra con susceptibilidad no lineal no despreciable, el comportamiento dipolar de la muestra da

origen a una fuente de radiación de frecuencia  $\omega_3$ , que es resultado de la oscilación de los dipolos en el material no lineal, esta oscilación puede tener una frecuencia  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ , que se conoce como suma de frecuencias. Si  $\omega_1 = \omega_2$ , entonces  $\omega_3 = 2\omega_1$ , tenemos que los dipolos oscilan a una frecuencia igual al doble de la frecuencia de la radiación incidente, por lo que la fuente emite radiación de segundo armónico de la frecuencia incidente. Si consideramos que la frecuencia  $\omega_1$  es mayor que  $\omega_2$ , entonces  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ , lo que puede interpretarse como radiación la frecuencia  $\omega_3$  (diferencia de frecuencias).

Como dicta la ecuación (1.2), la polarización es una suma de potencias del campo eléctrico, en principio se deben de tomar en cuenta todos los elementos de esta suma, pero dependiendo de la intensidad del campo o del material estudiado solo algunos elementos de polarización son importantes. Por ejemplo, si el campo eléctrico es poco intenso solo se considerara la aportación lineal, esto debido a que las susceptibilidades no lineales son cantidades muy pequeñas comparadas con el campo.

A manera de ejemplo, en órdenes de magnitud, la susceptibilidad eléctrica de segundo orden es  $\chi^{(2)} \approx 1 \times 10^{-12} m/V$  [11], por lo que el campo eléctrico tiene que ser de ordenes de magnitud de  $1/\chi^{(2)}$  para que la contribución no lineal de segundo orden sea apreciable.

Para poder observar efectos no lineales de tercer orden se requiere un campo más intenso que el requerido para efectos de segundo orden, debido a que la susceptibilidad  $\chi^{(3)}$  es muy pequeña. Por ejemplo la susceptibilidad del oro está calculada en  $\chi_{Oro}^{(3)} = -76.8 \times 10^{-20} m^2/V^2$  [12], lo que indica es necesario aplicar un campo que al elevarlo al cubo obtengamos un orden de  $10^{20} V/m$ .

Existe una restricción importante para la polarización no lineal de orden par, que se debe a la configuración microscópica del material. En materiales centrosimétricos no hay contribución no lineal de orden par, por lo que para materiales centrosimétricos la primer corrección para la polarización es el elemento no lineal de tercer orden [13].

La polarización no lineal de tercer orden está dada como:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3), \quad (1.7)$$

Si se consideran todos los elementos de la susceptibilidad, la polarización no lineal de tercer orden tiene una forma compleja. Es conveniente trabajar con algunas consideraciones y limitaciones para simplificarla y hacer un análisis cualitativo de algunos fenómenos no lineales de tercer orden. Vamos a considerar que solo nos interesa un ele-

mento de  $\chi^{(3)}$ , entonces trabajaremos con la polarización no lineal de tercer orden dada por  $P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3$ . Al hacer incidir un campo eléctrico en una muestra no lineal dado por:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (1.8)$$

el término de polarización tendrá un conjunto de elementos de diferente frecuencia que, al resolver la ecuación de onda resultarán en radiación electromagnética con dicha frecuencia. Algunos de los elementos de la polarización no lineal de tercer orden se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Fenómenos no lineales de tercer orden y su descripción en niveles energéticos.

Elemento de polarización	Fenómeno físico	Esquema
$P(3\omega_i) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_i^3$	Tercer armónico	
$P(\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^*$	Índice de refracción dependiente de la intensidad	
$P(\omega_4) = 6\epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3$	Mezcla de cuatro ondas (Four-wave mixing)	

La generación de tercer armónico, en un material con respuesta no lineal óptica de tercer orden, es el resultado de tres veces la suma de la frecuencia fundamental ( $\omega$ ) que incide en el material, obteniendo radiación con frecuencia ( $3\omega$ ). El fenómeno de mezcla de cuatro ondas, se describe como la generación de una frecuencia de oscilación ( $\omega_4$ ), a partir de la interacción de 3 campos con frecuencias ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ) que inciden en una muestra. El índice de refracción dependiente de la intensidad es el fenómeno en el que esta tesis se enfoca; por lo que en la siguiente sección se hará un análisis del mismo.

## 1.2. Índice de refracción y coeficiente de absorción no lineales

Hay dos efectos no lineales importantes producidos por el elemento de polarización no lineal de tercer orden, estos son el cambio en el índice de refracción y el cambio en la absorción. Primero vamos a abordar el índice de refracción.

Para encontrar el origen del cambio en el índice de refracción dependiente de la intensidad, tenemos que resolver la ecuación de onda no lineal (1.1), considerando el elemento de polarización que el campo eléctrico induce. Vamos a analizar primeramente la ecuación de onda en un medio dieléctrico lineal; para esto sustituimos en la ecuación de onda electromagnética ecuación (1.1), el término lineal de polarización  $P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$ , con el cual obtenemos:

$$\nabla^2 E - \epsilon_0 \mu_0 (1 + \chi^{(1)}) \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0. \quad (1.9)$$

Comparando esta ecuación con la ecuación de onda escalar homogénea (i.e. sin fuentes), dada por:

$$\nabla^2 U - \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0, \quad (1.10)$$

donde  $U = E_i$ ,  $V$  es la velocidad de propagación de la onda. Dado que:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}, \quad n_0 = \frac{c}{V} \quad \text{entonces} \quad n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}, \quad (1.11)$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal. Hay una dependencia del índice de refracción lineal en la susceptibilidad, y por ende hay una dependencia del índice de refracción en el elemento de polarización de primer orden.

Resolver la ecuación de onda no lineal considerando el elemento completo de la polarización, es un trabajo complejo. Para simplificar este problema, se consideran las siguientes restricciones:

1. Tenemos un medio isotrópico (dado que nuestro material de estudio es vidrio, esta afirmación es cierta).
2. Campo eléctrico incidente monocromático polarizado linealmente.
3. Los elementos no lineales en la polarización superiores al orden 3 son despreciables.

Para un medio isotrópico (por ende centrosimétrico), no hay contribución no lineal de



segundo orden. Además, todos los elementos de la susceptibilidad de tercer orden  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  existen solo 21 diferentes de cero, de los cuales solo tres son independientes [7]. Al utilizar una fuente de campo eléctrico monocromática y linealmente polarizada en la dirección  $x$ , el índice de refracción no lineal es proporcional al elemento  $\chi_{xxxx}^{(3)}$ . Esto hace posible que en nuestro tratamiento teórico utilicemos a  $\chi^{(3)}$  no como un tensor de orden 4, sino simplemente como un escalar (para una explicación completa ver la referencia [7] capítulos 1,6).

La polarización no lineal de tercer orden la podemos escribir entonces como:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + 3\chi^{(3)} |E(t)|^2 E(t)] \quad (1.12)$$

El factor 3 de esta ecuación es un factor de degeneración relacionado con las diferentes formas de escoger los campos  $E$ . Al introducir esta polarización en la ecuación de onda no lineal encontramos.

$$\nabla^2 E - \epsilon_0 \mu_0 (1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(t)|^2) \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0, \quad (1.13)$$

Comparando nuevamente esta ecuación con la ecuación de onda y usando la definición del índice de refracción, entonces obtenemos una relación para el nuevo índice de refracción, esto es:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(t)|^2}, \quad (1.14)$$

entonces obtenemos

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3|E(t)|^2 \chi^{(3)}}{n_0^2}}, \quad (1.15)$$

Expandiendo binomialmente el elemento de la raíz en la ecuación anterior podemos simplificar esta relación debido a que  $\frac{3|E(t)|^2 \chi^{(3)}}{n_0^2} \ll 1$ , dado que  $\chi^{(3)}$  tiene un valor muy pequeño comparado con  $n_0$ . Entonces obtenemos:

$$n = n_0 + \tilde{n}_2 |E(t)|^2 \quad \text{donde} \quad \tilde{n}_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{2n_0}, \quad (1.16)$$

A  $\tilde{n}_2$  se le conoce como el índice de refracción de segundo orden en el campo. Como el promedio temporal del campo es la intensidad,  $I = n_0 \epsilon_0 c |E(t)|^2$ , entonces podemos escribir el índice de refracción como:

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{donde} \quad n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{2n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (1.17)$$

A  $n_2$  se le conoce como índice de refracción no lineal de segundo orden para la intensidad, o simplemente índice de refracción no lineal.

Hasta ahora hemos referido a las susceptibilidades como cantidades reales; sin embargo éstas son cantidades complejas donde la parte imaginaria es responsable de la absorción del medio. Podemos tener en cuenta la parte compleja de las susceptibilidades si permitimos que el índice de refracción también sea complejo. De la ecuación (1.14) podemos inferir que.

$$n + i\kappa = \sqrt{1 + \chi_r^{(1)} + i\chi_i^{(1)} + 3\chi_r^{(3)}|E(t)|^2 + 3i\chi_i^{(3)}|E(t)|^2}, \quad (1.18)$$

donde  $\kappa$  es el coeficiente de extinción que determina el amortiguamiento espacial de la onda electromagnética [14],  $\chi_r^{(n)}$  y  $\chi_i^{(n)}$  son referentes a la parte real e imaginaria de  $\chi^{(n)}$ , respectivamente. Consecuentemente el coeficiente de extinción es:

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{\chi_i^{(1)}}{n_0} + \frac{3}{2} \frac{\chi_i^{(3)}|E(t)|^2}{n_0} \quad (1.19)$$

El coeficiente de extinción está relacionado con el coeficiente de absorción como  $\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c}$ , en términos del coeficiente de absorción tenemos [15]:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad \text{con} \quad \alpha_0 = \frac{\omega\chi_i^{(1)}}{cn_0}, \quad \beta = \frac{3\omega\chi_i^{(3)}}{c^2n_0^2\epsilon_0} \quad (1.20)$$

aquí  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal y  $\beta$  es el coeficiente de absorción no lineal.

En la tabla 1.3 se presentan los valores experimentales para  $n_2$  y  $\beta$  para diferentes materiales. Materiales cristalinos como KBP, BBO y LiNbO<sub>3</sub>, son actualmente utilizados en dispositivos optoelectrónicos, tales como sensores piezoelectricos, moduladores ópticos, celdas Pockels, Q-switching y son ampliamente utilizados en aplicaciones no lineales como la producción de segundo armónico; por esta razón se investigan las propiedades ópticas no lineales de estos cristales.

Tabla 1.3: Valores de  $n_2$  y  $\beta$  para diferentes materiales.

Material	$\beta(m/W)$	$n_2(m^2/W)$	Ref.
<i>Cristales</i>			
KDP	$\sim$	$2.6 \times 10^{-20}$	[16]
BBO	$\sim$	$7.4 \times 10^{-20}$	[16]
LiNbO <sub>3</sub>	$2.1 \times 10^{-10}$	$6.0 \times 10^{-20}$	[16]
Grafeno	$1.5 - 4.5 \times 10^{-9}$	$\approx 10^{-11}$	[17, 18]
Diamante	$1.6 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-19}$	[19, 20]
<i>Vidrios</i>			
SiO <sub>2</sub>	$< 10^{-11}$	$2 \times 10^{-20}$	[21]
vidrio Te	$0.62 \times 10^{-9}$	$17.8 \times 10^{-19}$	[22]
Ag <sub>20</sub> As <sub>32</sub> Se <sub>48</sub>	$80 \times 10^{-11}$	$80.9 \times 10^{-17}$	[23]
<i>Otros</i>			
Agua	$49 \times 10^{-13}$	$1.9 \times 10^{-20}$	[24, 25]
Aire	$\sim$	$2.6 \times 10^{-23}$	[26]
ADN	$0.2 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{18}$	[27]

Debido a las inusuales características de algunos materiales como el diamante y el grafeno se han estudiado sus propiedades ópticas no lineales, encontrando que pueden ser utilizados como materiales fotónicos, en aplicaciones como producción de continuo o circuitos fotónicos integrados, actualmente el grafeno se utiliza en la obtención de “mode locking” en láseres. Se expresan también el índice de refracción y el coeficiente de absorción no lineales de materiales comunes y vitales: el agua y el aire, estos presentan débiles propiedades no lineales. Increíblemente se encontró que el ADN, muestra un comportamiento óptico no lineal alto por lo se le ha considerado como material para aplicaciones fotónicas.

Se reportan en la tabla 1.3 los valores de  $n_2$  y  $\beta$  de algunos vidrios. El vidrio como material por excelencia para la fabricación de dispositivos ópticos, tiene grandes perceptivas en aplicaciones no lineales. Se reportan los valores para vidrios de Sílice (SiO<sub>2</sub>), telurio (Te) y el calcogenuro (Ag<sub>20</sub>As<sub>32</sub>Se<sub>48</sub>), materiales representativos de los estudios de las propiedades no lineales ópticas en vidrio. El Sílice (SiO<sub>2</sub>) como el material más comúnmente utilizado para la fabricación de vidrio, tiene pobres propiedades ópticas no lineales; los calcogenuros que son los vidrios que mejor respuestas ópticas no lineales tienen; y los vidrios de telurio que tienen propiedades ópticas no lineales altas y que además presentan distintas características que los proyectan como candidatos para aplicaciones ópticas y fotónicas. Una nueva familia de vidrios de telurio son el objeto de estudio de este trabajo.

# Capítulo 2

## Vidrios de Telurio

“Lo más excitante del estudio de los vidrios es que, a pesar de que el hombre los ha trabajado por más de 4 000 años y ha dominado completamente su tecnología, muy poco sabemos de ellos desde el punto de vista científico. Todos nos hemos maravillado de ver verdaderas obras de arte hechas de un sinnúmero de materiales vítreos, desde las copas para vino más finas y delicadas hasta las pesadas piezas de cristal cortado. Y sin embargo apenas estamos aprendiendo a conocer algo sobre los importantes procesos que ocurren durante la formación del vidrio.” \*

Es imposible imaginarse el mundo actual sin el conjunto de herramientas que el estudio de la óptica nos ha dado, herramientas científicas que nos permiten entender, explicar y predecir los fenómenos en el universo, además de crear el conocimiento requerido para crear nuevas tecnologías. Es tanto el avance e interés respecto a óptica que una gran proporción de los premios Nobel otorgados están relacionados directamente con esta rama de la física; por ejemplo el premio Nobel ganado en 2014 otorgado a Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura, por la invención de diodos de luz azul eficientes [30]. También es difícil imaginar hoy en día un laboratorio científico que no cuente con un instrumento relacionado con la óptica (ejemplos de estas instrumentos son láser, microscopios, espectrometros, etc).

Un desarrollo reciente que ha tenido impacto en la sociedad, es la microscopia de dos fotones, la cual esta basada en el concepto de absorción de dos fotones, efecto no lineal de tercer orden. La microscopia de dos fotones permite hacer imágenes en 3D de muestras biológicas como tejidos o células *in vivo* ver figura 2.1. Un campo activo de estudio es el desarrollo de bio-marcadores, son materiales con coeficientes de absorción no lineal grandes, que permiten la absorción de dos fotones [31,32].

---

\*Leopoldo García-Colín Scherer [29]

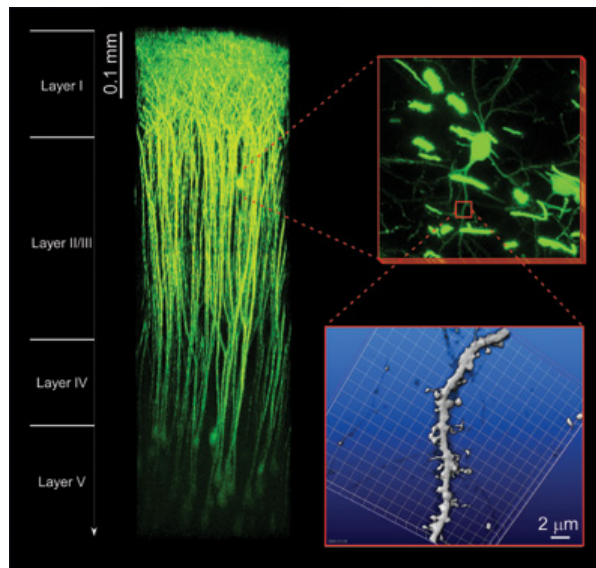


Figura 2.1: Microscopia de dos fotones. Imagen del cerebro de un ratón *in vivo*, en 0.9 mm de profundidad se muestra la estructura por capas del cerebro, imagen de <http://www.nips.ac.jp/eng/contents/publication/guide/html/2008/res/brain-exp.html> (Noviembre 2016).

Una porción de la comunidad científica óptica se dedica al estudio y desarrollo de nuevos materiales, por ejemplo se estudian vidrios que tienen potencial para ser utilizados en nuevas tecnologías. La importancia de estudiar los vidrios radica en que éste es el material óptico más utilizado, comúnmente compuestos de sílice, los vidrios representan mas del 90% de todos los elementos ópticos fabricados. Los vidrios ofrecen grandes ventajas como materiales ópticos algunas de estas son su alta transparencia en la región visible del espectro, alto grado de homogeneidad, bajo costo, gran variedad de índice de refracción, manufactura y manejo, etc [33].

Con respecto a las propiedades ópticas no lineales en vidrios, se ha encontrado que tienen un gran número de aplicaciones. Algunas de las aplicaciones para las propiedades no lineales son limitación óptica, interruptores ópticos, solitones temporales, compresión de pulsos ópticos, etc. [34]. Una de las aplicaciones más prometedoras son los interruptores ópticos (all-optical switching), debido a que en muchos casos las respuestas ópticas no lineales son ultrarápidas, se pueden hacer interruptores que no es posible hacer con circuitos eléctricos lo que posibilita el desarrollo de procesadores más veloces.

Otra aplicación relevante es la generación eficiente de frecuencias ópticas a través de tercer armónico y mezclado de cuatro ondas, en [35], demuestran por primera vez la generación de tercer armónico, a partir de micromateriales de sílice, también hacen evidente la producción de osciladores ópticos paramentos, dispositivos para acceder a diversas

longitudes de onda [36]. Estos trabajos anteriores fueron realizados con microdispositivos a base de silicio, el cual presenta débiles respuestas no lineales ópticas comparadas con compuestos a base de telurio, usar telurio puede potenciar las capacidades de tales dispositivos.

A raíz de las prometedoras aplicaciones de las propiedades ópticas no lineales en vidrios, en los pasados años se han buscado y sintetizado materiales que exhiban características no lineales altas. Una de las no linealidades más buscadas en vidrios es el índice de refracción no lineal. Entonces se han buscado materiales que presenten índices de refracción no lineal altos. Por su relevancia en la fabricación de elementos ópticos primeramente se estudiaron los vidrios de sílice. Los valores del índice de refracción no lineal del sílice están ya reportados y son bien conocidos [37,38].

Se encontró que vidrios calcogenuros (vidrios formados por elementos calcogenuros que no contienen óxidos) presentan grandes índices de refracción no lineal, ejemplo de estos son vidrios con matriz de selenio (Se) [39], con  $n_2$  que van desde decenas hasta cientos de veces el índice de refracción no lineal del vidrio de sílice (ver figura 2.2). Estos vidrios podrían ser utilizados en aplicaciones fotónicas, sin embargo su fabricación requiere de consideraciones especiales tales como atmósfera controlada y recipientes de cuarzo lo cual incrementa su costo y complejidad. Además muchos de los calcogenuros presentan toxicidad en seres vivos [40].

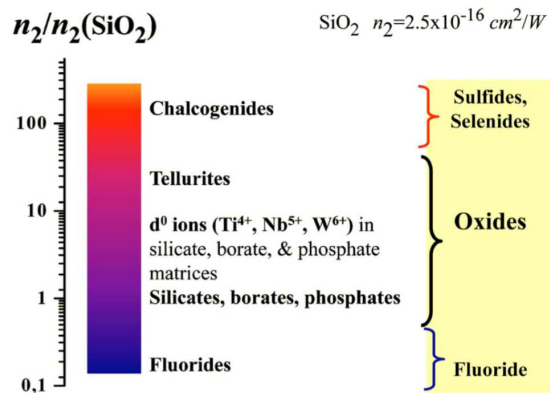


Figura 2.2: Conjunto de materiales vítreos que presentan índices de refracción altos comparados con el índice de refracción del sílice. Imagen de [41].

Otra familia de vidrios estudiados son los compuestos de telurio (Te), este elemento es más estable y de fácil manipulación. los vidrios de telurio se puede formar en aire sin requerimientos especiales. Además presentan propiedades no lineales altas, cercanas a los sulfuros y selenuros. También se encontró que vidrios formados por óxidos de telurio (telurita) tienen interesantes propiedades ópticas no lineales. Estos vidrios tienen un alto

índice de refracción y además son materiales que pueden ser utilizados en fibras ópticas para generar supercontinuo y en la fabricación de interruptores ópticos [42]. Un estudio detallado sobre las características y propiedades en general de vidrios de telurio se puede encontrar en [5].

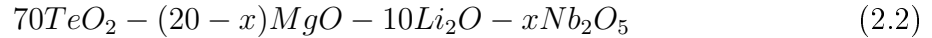
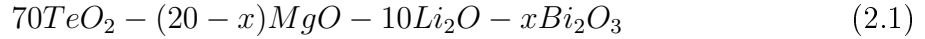
## 2.1. Descripción de las muestras

Debido a las prometedoras aplicaciones de los vidrios de telurio, varios investigadores del CIO así como a nivel mundial se han interesado en la fabricación de éstos, y en un trabajo de colaboración se han venido estudiando sus respuestas ópticas ultrarápidas no lineales [43–45].

Los vidrios además del elemento formador de red que es la columna vertebral del vidrio pueden estar compuestos por: un modificador de red, que son óxidos que rompen la red del vidrio y que son añadidos para mejorar las propiedades termo-mecánicas de este, y un intermediador de red, que son óxidos que por si mismos no forman vidrios pero que pueden ser añadidos para obtener propiedades particulares (altos índices de refracción no lineal por ejemplo) [45].

Se ha encontrado que vidrios de telurio, con óxido de magnesio como intermediador de red y óxido de litio como modificador de red, tienen buenas respuestas ópticas no lineales [46]. En este estudio donde se utilizaron diferentes intermediadores de red y diferentes modificadores de red, se concluyó que el vidrio que mejor respuesta no lineal presenta es  $70TeO_2 - 20MgO - 10Li_2O$ , vidrio fabricado con una mezcla 70 % (% mol) de óxido de telurio 20 % de óxido de magnesio y 10 % de óxido de litio.

En otros estudios se ha demostrado que el  $Nd_2O_5$  y el  $Bi_2O_3$  mejoran las propiedades no lineales debido a que exhiben altos índices de refracción no lineal [47, 48]. En este trabajo se combinan las propiedades de ambos elementos a fin de optimizar las propiedades vítreas y no lineales, se utilizó la mezcla  $70TeO_2 - 20MgO - 10Li_2O$  como base, añadiendo óxido de bismuto como dopante a diferentes concentraciones para la primera serie de vidrios y óxido de niobio como dopante a diferentes concentraciones para la segunda serie de vidrios, esto es:



con  $x=0,5,10,15$ . En total se prepararon 7 tipos de muestras.

### 2.1.1. Método de preparación

El método de preparación de los vidrios de telurio estudiados en este trabajo es nombrado “melt quenching”. Esta técnica es la primera descubierta para la fabricación de materiales amorfos, aunque en principio no se utilizaba para la fabricación de vidrios sino de metales como el acero [49, 50].

El método consiste en un enfriamiento rápido de la muestra fundida para obtener propiedades específicas en el material. Esta técnica de fabricación evita que el material sufra un enfriamiento gradual lento. Cuando enfriamos un líquido, en condiciones normales (que no exista sobreenfriamiento) este se convierte en un material sólido cristalino. Controlando las condiciones del enfriamiento podemos evitar la cristalización del material, al hacer el melt quenching el material presentará características de dureza y rigidez parecidas a las de un sólido pero con estructura amorfa, lo que llamamos vidrio.

Como sabemos un líquido no tiene una estructura fija. Al controlar las condiciones del enfriado del material, podemos imposibilitar a las moléculas para formar estructuras cristalinas, entonces el material va a conservar la estructura amorfa. En otras palabras el material conserva la estructura molecular del líquido (la difracción de rayos X lo demuestra).





Figura 2.3: Fotografía de los bloques de vidrio cortados en partes de 1.5cm de largo. Sus superficies no son regulares por lo que es necesario un tratamiento de pulido para el estudio de las propiedades ópticas no lineales.

El proceso de preparación de los vidrios consiste en combinar las cantidades molares del formador, intermediador y modificador de red en polvo. Subsequentmente son mezcladas en un vaso de precipitado hasta conseguir una mezcla homogénea; dicha mezcla es transferida a un crisol de platino y subsequentemente a un horno eléctrico precalentado a una temperatura aproximada de 900 °C por una hora. Cada 20 minutos, el crisol es retirado, mezclado y se introduce nuevamente. La masa fundida se vierte en un molde de aluminio precalentado para dar la morfología necesaria por el usuario, además de proporcionar el quenching (enfriamiento rápido) del material líquido obteniendo el material en vidrio. Después el vidrio se somete a un proceso de recocido de aproximadamente 21 h a una temperatura de 270 °C a 380°C dependiendo de la composición del vidrio. Este proceso es para liberar el estrés generado por el cambio térmico tan abrupto. Si el molde metálico se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea el material es adherido al molde y se destruye. Si el molde se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea el vidrio se rompe fácilmente con cualquier esfuerzo generado sobre el vidrio.

Los vidrios de telurio son obtenidos en bloques largos de aproximadamente medio centímetro de espesor ver figura 2.3. Estos vidrios tienen forma irregular, son cortados en partes de aproximadamente centímetro y medio de largo. Estos vidrios no pueden ser utilizados en el arreglo Z-scan porque tienen muchas imperfecciones e irregularidades en sus superficies, lo que provocaría fenómenos reflectivos y refractivos no deseados, para que puedan ser útiles los vidrios son pulidos.

El pulido es un parámetro importante en la medición, un pulido irregular puede provocar desde errores en la medición hasta que la señal no pueda ser analizada. Hay

diferentes especificaciones para evaluar la calidad del pulido, el método más común es “U.S. Military Performance Specification MIL-PRF-13830B”<sup>\*\*</sup>. En este método se evalúa la calidad de la superficie de los materiales con un parámetro llamado poro-rama, donde se compara la superficie a evaluar con patrones conocidos. En este trabajo se realizó un estudio cualitativo de dos diferentes tipos de pulido, uno de calidad estándar y otro que requiere mucho menos tiempo pero que resulta en menor calidad. Esto con el propósito de contrastar ambos métodos durante la evaluación de las propiedades no lineales.

---

<sup>\*\*</sup> <http://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/optics/understanding-surface-quality-specifications/>

# Capítulo 3

## Z-scan: Técnica para medir propiedades ópticas no lineales

Durante las últimas dos décadas, la técnica Z-scan (barrido en Z) ha demostrado ser el método más frecuentemente utilizado para determinar el índice de refracción no lineal y la absorción de dos fotones, debido a sus ventajas indudables. Entre ellas se encuentran la facilidad de uso, alta precisión, bajo costo, base teórica bien desarrollada, entre otras. La posibilidad de determinar simultáneamente varios parámetros ópticos no lineales en una serie de experimentos también se suma al atractivo de este método [51–54].

En este capítulo vamos a hacer una descripción de la técnica utilizada en este trabajo para medir propiedades no lineales de materiales vítreos. Primero se presenta la descripción fenomenológica en la que el experimento se basa para después seguir la descripción matemática de la técnica y finalizar con alguna información útil sobre la implementación de ésta.

### 3.1. Descripción

La técnica Z-scan es la técnica estándar para medir propiedades no lineales en muestras ya sea vítreas, cristalinas o líquidas; sus mejores características son que el arreglo experimental es relativamente sencillo además de que sus bases teóricas están bien cimentadas en la electrodinámica clásica. Tiene una desventaja considerable, y es que en su forma más simple esta técnica no puede discriminar entre los fenómenos físicos que provocan el cambio en la propiedad no lineal del medio que se está midiendo; al medir alguna propiedad no lineal con esta técnica (índice de refracción no lineal por ejemplo) se miden las contribuciones al cambio de índice de refracción que pueden ser causadas por diferentes fenómenos físicos.

Los mecanismos físicos que pueden ser causantes del cambio en el índice de refracción son principalmente: polarización electrónica, efecto puramente electrónico donde las nubes electrónicas de átomos o moléculas se distorsionan por el campo electromagnético; los efectos de orientación molecular del material también provocan cambios del índice de refracción; el esparcimiento Raman estimulado es otro ejemplo de fenómeno causante del cambio en el índice de refracción. Otros efectos que inducen cambios en el índice de refracción son: electrostricción, efectos térmicos, efectos ópticos de segundo orden en cascada, efectos fotorrefractivos, entre otros [7].

Además de la técnica Z-scan, existen otras técnicas con las que es posible medir el índice de refracción y el coeficiente de absorción no lineales, por ejemplo el índice de refracción no lineal se puede medir con las técnicas: mezclado de cuatro ondas degeneradas, efecto Kerr óptico o “ellipse rotation”, generación de tercer armónico y métodos interferométricos. De estas técnicas, el barrido en  $z$  es la técnica de más fácil implementación, el arreglo óptico es relativamente sencillo. Para medir el coeficiente de absorción no lineal existen métodos como mezclado de tres ondas, fluorescencia de dos fotones, etc. [7]

La técnica Z-scan consiste de un arreglo óptico simple donde una muestra se desplaza a lo largo de la cintura del haz láser enfocado. Se mide la transmitancia como función de la posición de la muestra en el eje  $z$ . La técnica Z-scan de apertura abierta (ver figura 3.1) es útil para calcular el coeficiente de absorción no lineal.

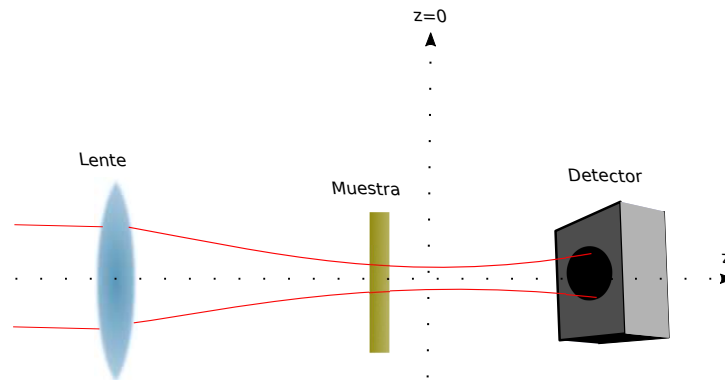


Figura 3.1: Arreglo de Z-scan con apertura abierta, sensible a la absorción no lineal. El origen de  $z$  se encuentra en el foco de la lente.

El coeficiente de absorción no lineal puede ser de signo positivo o de signo negativo, vamos a analizar primeramente que pasa cuando es de signo positivo.

La absorción de la muestra cambia con la intensidad, a su vez la intensidad del haz

enfocado depende de  $z$  pues el área decrece conforme nos acercamos al foco. El máximo de intensidad está entonces en el punto focal de la lente debido a que el área en la que se encuentra confinado el haz es más pequeña en ese punto. Con estos hechos podemos deducir cualitativamente la forma que la transmitancia tomará al barrer la muestra en la vecindad del foco. Si la muestra está a una distancia negativa  $-z$  lejana al foco y se mueve en dirección positiva de  $z$ , el cambio en la absorción de la muestra será pequeño, entonces la transmitancia medida por el detector es aproximadamente constante.

Al acercar la muestra al foco la intensidad del haz se incrementa, por ende la absorción de la muestra aumenta y la transmitancia es menor. El mínimo de transmitancia se da cuando la muestra se encuentra en el foco (máxima intensidad). Debido a que la función intensidad  $I = I(z, r, t)$  es simétrica respecto a  $z$ , la función transmitancia  $T = T(z)$  para el arreglo de Z-scan de abertura abierta también será simétrica, fenomenológicamente pasa que cuando se mueve la muestra en dirección positiva de  $z$ , empezando del foco  $z = 0$  la absorción disminuye por causa de la divergencia del haz, ver figura 3.2 (a).

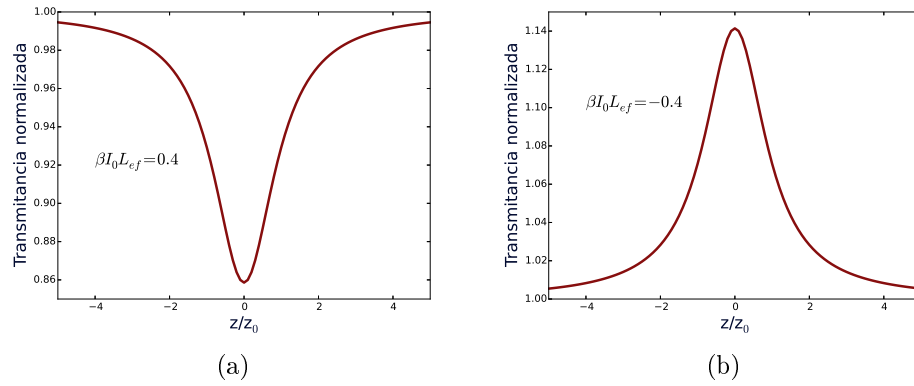


Figura 3.2: Transmitancia normalizada de Z-scan con abertura abierta, (a) cuando  $\beta$  es positivo y (b) cuando  $\beta$  es negativo.

Cuando el coeficiente de absorción no lineal es negativo (cuando existe absorción saturable por ejemplo [52, 53]), la transmitancia es mayor mientras más intenso sea el haz, al barrer la muestra en  $z$  la transmitancia es creciente hasta el foco donde alcanza su punto máximo, después decrece hasta alcanzar la unidad.

El arreglo experimental utilizado para medir índice de refracción no lineal es nombrado Z-scan de abertura cerrada, ver figura 3.3, la diferencia con el de abertura abierta es que la transmitancia medida es la transmitancia de la abertura a campo lejano colocada enfrente del detector. En la siguiente descripción fenomenológica vamos a suponer que la absorción no lineal en la muestra es despreciable.

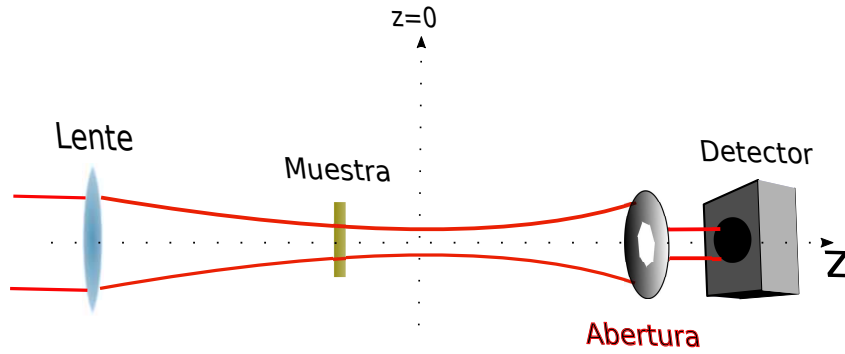


Figura 3.3: Representación simple de arreglo Z-scan de apertura cerrada, sensible a variaciones de fase no lineales del haz. El origen de  $z$  se encuentra en el foco de la lente.

Dado que el índice de refracción depende de la intensidad, el lente que enfoca el haz provoca que la intensidad dependa de  $z$  con lo que al barrer la muestra en la vecindad del foco obtenemos una intensidad variable creciente hasta el foco y decreciente después del foco, además la utilización de un perfil transversal Gaussiano provoca que la intensidad no solo cambie en el eje de propagación del haz sino también en el plano transversal. Estos hechos causan dos efectos interesantes, primeramente la intensidad que varía transversalmente origina que la muestra se comporte como un lente, esto es porque el índice de refracción depende de la intensidad y a su vez la intensidad depende de la posición transversal  $n = n(I(r))$ , ocurre el fenómeno de autoenfocamiento. Por otra parte la dependencia de la intensidad en la dirección de propagación origina que la muestra se comporte como una lente de distancia focal variable al desplazarla a través del eje  $z$ .

Como se vio para el coeficiente de absorción no lineal, el índice de refracción no lineal también tener un comportamiento negativo o positivo.

Cuando es positivo, la muestra se comporta como una lente positiva, que al recorrerla en  $z$  la transmitancia adquiere la forma particular de la figura 3.4, este forma se puede explicar dividiéndola en dos secciones: primeramente desplazando la muestra desde distancia lejana negativa  $-z$  hasta punto focal de la lente  $z = 0$ , luego desplazando la muestra desde  $z = 0$  hasta una distancia lejana en dirección positiva.

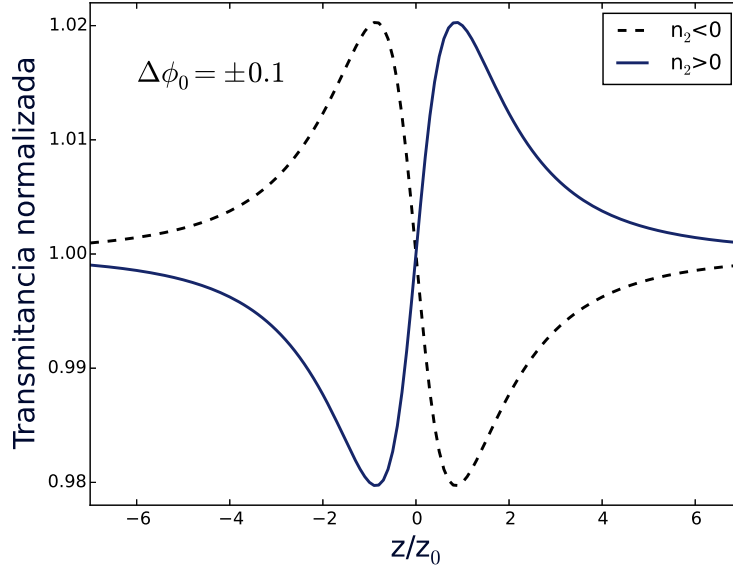


Figura 3.4: Transmítancia normalizada, curva típica de Z-scan de apertura cerrada cuando la diferencia de fase  $\Delta\phi_0 = \pm 0.1$ , la diferencia de fase es de igual signo que  $n_2$ .

Empezando la muestra en una posición lejana al foco en  $-z$ , la transmítancia en la apertura permanece constante (idealmente la transmítancia es uno sin considerar pérdidas por reflexión o absorción lineal), debido a que el haz no es lo suficientemente intenso para inducir cambios en el índice de refracción, mientras la muestra se mueve hacia el foco, el efecto no lineal se vuelve considerable y empieza a haber autoenfocamiento (lente positiva  $n_2 > 0$ ) en la muestra. A causa del autoenfocamiento el haz converge a una distancia más alejada de la apertura, con lo que el área del haz es mayor en la posición de la apertura, por consiguiente la transmítancia es menor. Al acercar la muestra al foco la potencia de enfoque de la muestra es mayor, el haz converge cada vez más alejado de la apertura y la transmítancia cada vez es menor. Después cuando la lente se acerca a  $z = 0$ , existe un mínimo en la transmítancia posición B en figura 3.5, al acercar más la muestra al foco la intensidad es gradualmente mayor. Después del mínimo la transmítancia tiene un comportamiento creciente debido a la distancia cercana al foco, hasta que la muestra se encuentra en la distancia  $z = 0$  donde  $T = 1$  (figura 3.5 C).

Cuando la muestra se mueve desde  $z = 0$  hasta una distancia lejana  $+z$ , el comportamiento de la curva de transmítancia primeramente tiene una forma creciente, a causa de que la muestra funciona como una lente positiva, entonces la divergencia es menor y el área transversal del haz en la apertura es menor, con lo que la transmítancia es mayor. En una vecindad cercana al foco la intensidad decrece lentamente, entonces la transmítancia en esa zona presenta una forma creciente, hasta que la muestra está lejos de  $z = 0$ , los

efectos no lineales cada vez son mas débiles, la transmitancia llega a un máximo (figura 3.5 D) y empieza a decrecer hasta que los efectos no lineales son despreciables y la transmitancia es nuevamente  $T = 1$ . Comúnmente se suele decir en la literatura que cuando  $n_2 > 0$  hay un valle seguido de un pico en la forma de la transmitancia.

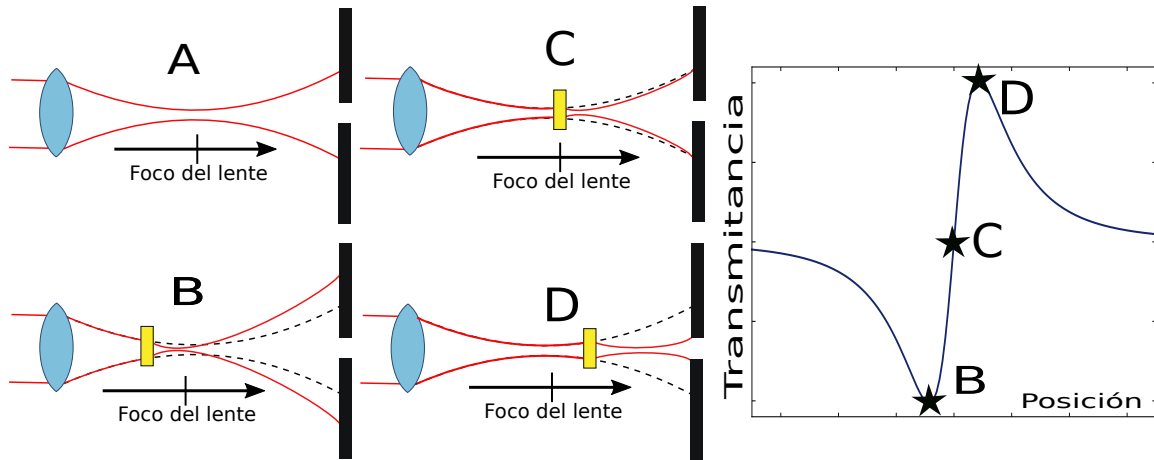


Figura 3.5: Mientras la muestra barre el eje  $z$ , la transmitancia toma su forma característica. En A se muestra el haz y su trayectoria sin la influencia de la muestra, las líneas punteadas en las secciones posteriores representan esta trayectoria.

Si el índice de refracción no lineal es negativo, la muestra actúa como una lente negativa de distancia focal variable (autodesenfocamiento). Al barrerla sobre el eje  $z$ , con el desplazamiento idéntico al descrito cuando  $n_2$  es positivo obtenemos la función transmitancia que se explica de la siguiente manera: El suceso de acercar la muestra desde  $-z$  hasta  $z = 0$  es, en comportamiento, parecido al acercar una lente negativa al foco de una lente positiva, primero la lente negativa provoca que la convergencia del haz sea más suave, hasta que la lente negativa se encuentra a una distancia de  $z = 0$  que es igual a la distancia focal de la lente positiva con lo que el haz se colima (arreglo tipo telescopio Galileano), al seguir recorriendo la lente negativa el haz pasa a ser divergente. Este comportamiento ocasiona que la transmitancia empezando en  $T = 1$  empiece a crecer, llega a un máximo y disminuye hasta ser otra vez  $T = 1$ .

El comportamiento de la transmitancia cuando  $z > 0$  es de fácil deducción, la transmitancia decrece, hay un mínimo en ella y empieza a crecer hasta alcanzar  $T = 1$ . Se dice que cuando hay un pico seguido de un valle en la transmitancia es indicio que el índice de refracción no lineal es negativo.



## 3.2. Desarrollo de Z-scan para muestras delgadas

El problema que plantea la técnica Z-scan es el de encontrar a partir del campo eléctrico de cierto haz, la intensidad en el diafragma. Esto es, propagando primeramente el haz sobre la muestra no lineal y después propagar este haz hacia el diafragma. La primera consideración hecha es despreciar la difracción del haz al atravesar la muestra, entonces tomaremos en cuenta solo el cambio de fase que la muestra causa en el haz debido al cambio de índice de refracción y el cambio en intensidad debido a la absorción.

Para considerar que no hay difracción durante la transmisión del haz en el medio no lineal se debe considerar que la longitud de la muestra, es mucho menor que la longitud de difracción (o longitud de Rayleigh) por el índice de refracción lineal  $L \ll n_0 z_0$ . La forma más práctica de satisfacer esta relación es usar medios no lineales delgados [54], la longitud de difracción esta definida como  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  con  $w_0$  la cintura del haz en el foco de la lente.

Con la suposición anterior la amplitud y la fase del campo eléctrico que se propaga en la muestra se describe a través de las siguientes ecuaciones [54]

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I), \quad (3.1)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I; \quad (3.2)$$

donde  $\Delta\phi$  es el cambio de fase,  $z'$  es la distancia recorrida por el pulso láser dentro de la muestra,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\Delta n(I)$  es el cambio en el índice de refracción dependiente de la intensidad, y  $\alpha$ , como termino de absorción contiene los terminos no lineal y lineal.

Del desarrollo no lineal de la ecuación de onda en un medio dieléctrico encontramos que:

$$\Delta n = \frac{\tilde{n}_2}{2} |E|^2 = n_2 I, \quad (3.3)$$

$$\Delta\alpha = \beta I, \quad (3.4)$$

aquí  $\tilde{n}_2$  índice de refracción no lineal para el campo eléctrico  $E$  en unidades Gaussianas y  $n_2$  el índice para la intensidad  $I$  en MKS. La relación entre las diferentes unidades para el índice esta dada como  $\tilde{n}_2(esu) = \frac{cn_0}{40\pi} n_2(MKS)$ .

La ecuación (3.2) la vamos a resolver considerando que conocemos la contribución

lineal a la absorción, entonces integraremos para obtener la irradiancia a la salida de la muestra, esto es vamos a integrar a lo largo de  $z'$  que es el eje de propagación del haz únicamente dentro de la muestra pero considerando el efecto de la absorción lineal. Al integrar (3.2) obtenemos:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)}, \quad (3.5)$$

donde  $I(z, r, t)$ ,  $I_s(z, r, t)$  las irradiancias en la entrada y salida de la muestra respectivamente,  $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{ef}$  con  $L_{ef} = \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha L})$ , y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal. Con este resultado podemos resolver la ecuación (3.1), obteniendo entonces:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln(1 + q(z, r, t)), \quad (3.6)$$

Al conocer el cambio de fase y la intensidad a la salida de la muestra podemos conocer el campo eléctrico de la radiación incidente, sabemos que el campo eléctrico está relacionado con la raíz cuadrada de la intensidad la cual encontramos en la ecuación (3.5), al agregar el termino de fase tenemos que:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t)e^{\frac{-\alpha L}{2}} (1 + q)^{\frac{ikn_2}{\beta} - \frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Recordamos que la finalidad de encontrar como cambia el campo durante su desplazamiento a través del eje  $z$ , es calcular la transmitancia en la abertura (o el detector), para esto aún nos falta calcular la integral de difracción desde la salida de la muestra hasta el detector. La abertura esta posicionada lo suficientemente lejos de la muestra para considerar que la integral de difracción se reduce a la aproximación de Fraunhofer (campo lejano), esta aproximación afirma que el cálculo se reduce solo a la transformada de Fourier del campo a la salida de la muestra [55].

Ya que el campo eléctrico tiene simetría radial, entonces la transformada de Fourier del campo tiene simetría radial también, por lo tanto conviene resolverla en coordenadas cilíndricas. La transformada de Fourier se convierte entonces en la transformada Fourier-Bessel o alternativamente en la transformada de Hankel de orden cero. Por lo tanto para el campo eléctrico tenemos [54]:

$$E_a(z, r, t, d) = \frac{k}{id'} \exp\left(\frac{ikr^2}{2d'}\right) \int_0^\infty r' dr' E_s(z, r', t - d'/c) \times \exp\left(\frac{ikr'^2}{2d'}\right) J_0\left(\frac{krr'}{d}\right), \quad (3.8)$$

donde  $d' = d - z$ , siendo  $d$  la distancia desde la muestra hasta la abertura, y  $J_0$  es la función de Bessel de orden cero. Para calcular la transmitancia en la abertura debemos calcular la intensidad que atraviesa la abertura y dividirla entre la intensidad inicial, para hacer correctamente la normalización la intensidad inicial tiene que ser la intensidad en la abertura sin considerar efectos no lineales que provoca la muestra en el haz. La intensidad que atraviesa la abertura va a estar dada por la integral temporal de la forma del pulso, también para la transmitancia tenemos que integrar la intensidad a lo largo del área de la abertura, este cálculo está expresado en la siguiente ecuación:

$$T(Z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_a(z, r, t)|^2 r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_{al}(z, r, t)|^2 r dr dt}; \quad (3.9)$$

aquí  $E_{al}(z, r, t)$  es el campo en la abertura pero sin considerar que pasó por la muestra, es decir no vamos a considerar los cambios que la muestra provoca en el campo, la forma de  $E_{al}$  se obtiene de encontrar la propagación del campo desde el foco de la lente hasta la abertura.

Hasta ahora no hemos discutido la forma del haz que atraviesa la muestra, podemos utilizar este formalismo para describir la propagación de un haz de perfil transversal conocido que ha atravesado un material con propiedades no lineales de absorción y refracción y encontrar la transmitancia en la abertura. Seguiremos el desarrollo teórico considerando que el haz incidente tiene modo transversal electromagnético Gaussiano dado de la forma:

$$E(z, r, t) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(\frac{-r^2}{w^2(z)} + i \frac{\pi r^2}{\lambda R(z)} + i\phi\right), \quad (3.10)$$

donde  $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$ ,  $w_0$  es la cintura del haz en  $z = 0$  calculada con el método de la navaja que se describe en el anexo A, y  $R(z) = z(1 + \frac{z_0^2}{z^2})$ , que describen la propagación del haz Gaussiano a lo largo de  $z$  (ver figura 3.6), también se han realizado trabajos tanto teóricos como experimentales con perfiles no Gaussianos, por ejemplo se ha estudiado técnica Z-scan con un perfil del haz tipo “top-hat” [56, 57].

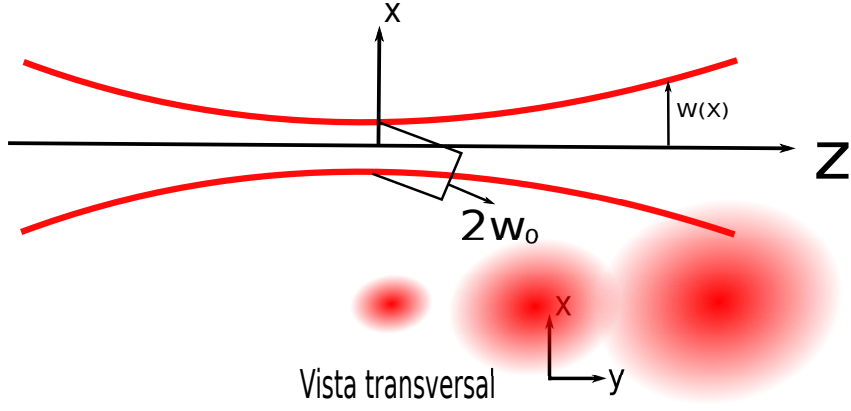


Figura 3.6: Propagación de haz Gaussiano a lo largo de  $z$ , la forma Gaussiana el perfil transversal es invariante respecto a  $z$ . Tanto el campo eléctrico, como la intensidad tienen el mismo modo transversal.

Para encontrar el campo eléctrico del haz Gaussiano en la abertura y así encontrar la transmitancia, tenemos primeramente que resolver la integral en la ecuación (3.8). Para esto tenemos que sustituir la forma Gaussiana en el campo a la salida de la muestra (ecuación 3.7). Una aproximación para resolver este problema fue propuesta por Wearie [58], que propone expandir el campo eléctrico en una suma de haces Gaussianos de radio decreciente. Si consideramos que  $|q| < 1$  en la ecuación (3.7), y expandimos el binomio  $(1+q)^{ikn_2/\beta-1/2}$ , notamos que  $q$  es proporcional a la intensidad y por lo tanto tiene forma exponencial, a causa de esto  $E_s$  tiene la forma de suma de haces Gaussianos:

$$E_s = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m \exp\left(\frac{2mr^2}{w^2(z)}\right), \quad (3.11)$$

con

$$F_m = \frac{(i\Delta\phi_0(z, t))^m}{m!} \prod_{j=1}^m \left(1 + i\left(j - \frac{1}{2}\right) \frac{\beta}{kn_2}\right). \quad (3.12)$$

En esta ecuación  $\Delta\phi_0(z, r) = \frac{k\Delta n_0(t)L_{ef}}{1+z^2/z_0^2}$  es el cambio de fase en el foco. Teniendo el campo en la salida de la muestra ahora lo sustituimos en la ecuación (3.8) como función de transferencia con lo que obtenemos el campo eléctrico en la abertura, cual está dado por:

$$E_a(r, t) = E(z, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(\frac{-r^2}{w_m^2} + \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right). \quad (3.13)$$

Si comparamos esta ecuación con la ecuación de un haz Gaussiano que se propaga en la dirección  $z$  nos damos cuenta que son semejantes, la diferencia es que una se presenta como una suma de haces Gaussianos y la otra tiene una forma Gaussiana simple. La ventaja de usar la descomposición Gaussiana es que la integral en la ecuación (3.8) se

simplifica. Para ecuación anterior tenemos que:

$$\begin{aligned}
 w_{m0}^2 &= \frac{w^2(z)}{2m+1}, & d_m &= \frac{kw_{m0}^2}{w_m}, \\
 w_m^2 &= w_{m0}^2 \left( g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right), & R_m &= d \left( 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1}, \\
 g &= 1 + \frac{d}{R(z)}, & \theta_m &= \tan^{-1} \left( \frac{g}{d/d_m} \right).
 \end{aligned}$$

Ya que encontramos el campo eléctrico podemos ahora conocer la transmitancia en la abertura, esto es evaluando la expresión (3.9). La transmitancia debido a la abertura sin muestra la podemos obtener de calcular la integral de  $E_{al}$  sobre  $r$ . De este cálculo obtenemos  $S = 1 - \exp\left(\frac{-r_a^2}{w_a^2}\right)$  donde  $w_a = w_0 \sqrt{1 + \frac{d^2}{z_0^2}}$  es la cintura del haz en la posición de la abertura. Hemos encontrado ahora la formulación rigurosa para encontrar la transmitancia en el plano de la abertura considerando que está pasó por una muestra con propiedades ópticas no lineales, este formalismo describe de manera analítica la técnica Z-scan; sin embargo, se ha encontrado experimentalmente que haciendo uso de algunas aproximaciones las ecuaciones se simplifican y no es necesaria tanta rigurosidad.

Un caso interesante es cuando la muestra no presenta absorción no lineal, es decir  $\beta \rightarrow 0$ . Experimentalmente se reporta que cuando se reduce la intensidad en la muestra por ejemplo de disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) [59], la absorción no lineal se reduce hasta no poder cuantificar un cambio en la absorción pero el cambio de fase provocado por el cambio de índice de refracción continua siendo medible.

Con la ausencia de absorción no lineal, el factor  $F_m$  de la ecuación (3.13) en el campo eléctrico se simplifica, el efecto de deformación del haz a causa del cambio de fase observado en la abertura se debe enteramente al cambio de índice de refracción en el medio.

Otro caso que conviene analizar es cuando se suprime la abertura en el arreglo experimental, por tal motivo el detector coleccionará toda la energía del haz, así el experimento es sensible solo a la absorción no lineal que se presenta mientras la muestra es recorrida alrededor del foco de la lente. Para hacer el cálculo de la transmitancia sin abertura no es necesario propagar el haz después de la muestra, basta con integrar la intensidad a la salida de la muestra dada por la ecuación (3.5), considerando un pulso temporalmente Gaussiano la transmitancia es:

$$T(z) = \frac{1 + x^2 \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left( 1 + q_0 \frac{\exp(-\tau^2)}{1+x^2} \right) d\tau}{q_0 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\tau^2) d\tau}, \quad (3.14)$$

donde  $x = \frac{z}{z_0}$ ,  $q_0 = \beta I_0 L_{ef}$ . Esta integral la vamos a calcular desarrollando en serie el logaritmo del numerador considerando que  $|q_0| < 1$ , esta suposición corresponde a pérdidas pequeñas por absorción. La transmitancia para Z-scan con abertura abierta queda como:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1+x^2)^m (m+1)^{3/2}}. \quad (3.15)$$

Con este arreglo de abertura abierta podemos conocer el coeficiente de absorción no lineal ( $\beta$ ) de la muestra estudiada, que en circunstancias específicas es el coeficiente de absorción de dos fotones. Existen otros casos en los que se han analizado, por ejemplo cuando la abertura es un disco de radio definido, que conduce a la técnica llamada “eclipsing Z-scan”, que aumenta significativamente la sensibilidad del experimento [60]. Sin embargo, es la finalidad de esta tesis el enfocarnos en el caso convencional y estandar, ya que para las muestras, la sensibilidad del arreglo estándar es suficiente.

### 3.3. Técnica Z-scan abertura cerrada

En la sección anterior se resolvió el problema en el que un haz, después de atravesar una muestra no lineal, se propaga hasta un diafragma de radio  $r$  colocado lo suficientemente lejos (campo lejano) del material estudiado. A esta técnica se le conoce como Z-scan de abertura cerrada. La relevancia de esta técnica es que a partir de un conjunto de datos experimentales podemos conocer el índice de refracción no lineal.

La ecuación (3.13) expresa el campo eléctrico en la abertura, de esta ecuación podemos evaluar la transmitancia en la abertura. Para conocer el índice de refracción no lineal es necesario ajustar nuestra serie de datos a la transmitancia y obtener del ajuste el índice de refracción no lineal. Ajustar los datos experimentales al modelo exacto no es la forma más práctica de encontrar  $n_2$ , el costo computacional para seguir este procedimiento es alto y no ofrece ventajas significativas. Por ello es necesario expresar la transmitancia en una forma más simple, en [61] se reporta una forma empírica simple que facilita el cálculo del índice de refracción.

Suponiendo que la muestra no presenta absorción no lineal (es decir  $\Delta\alpha = 0$ ), que los cambios de fase inducidos por la muestra son pequeños, y definiendo la diferencia de

transmitancia entre pico y valle como  $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$ , donde  $T_v$  es la mínima transmitancia medida y  $T_p$  es la máxima, empíricamente se encuentra que:

$$\Delta T_{pv} \approx 0.406(1 - S)^{0.27} |\Delta \phi_0|; \quad (3.16)$$

recordando que  $S$  es la transmitancia de la abertura en ausencia de la muestra y que  $\Delta \phi_0 = kn_2 I_0 L_{ef}$ . Con esta ecuación es posible obtener el cambio de fase no lineal que la muestra provoca cuando está en el foco del lente. El hecho de que el cambio de fase sea producido por un cambio en el índice de refracción no lineal nos permite entonces usar la relación que asocia estas dos cantidades, teniendo ahora una formulación simple para calcular el índice de refracción no lineal:

$$n_2 = \frac{\Delta \phi_0}{k I_0 L_{ef}}. \quad (3.17)$$

Con esta relación y asumiendo que el ruido es muy pequeño en la medición, se estima que el error en el cálculo de  $n_2$  es aproximadamente  $\pm 3\%$  cuando  $\Delta T_{pv} < 1$ . Es importante resaltar la simpleza con la que tanto la implementación de la técnica y el análisis se pueden llevar a cabo para calcular  $n_2$ ; hay dos razones para esto, primeramente el arreglo experimental es simple y como lo podemos notar en esta ecuación el análisis de los datos experimentales es sencillo además de que el modelo teórico está bien fundamentado.

Otro resultado útil de este arreglo es la estimación de la longitud de Rayleigh, empíricamente se estima que:

$$|\Delta z_{pv}| \approx 1.71 z_0; \quad (3.18)$$

donde  $\Delta z_{pv} = z_p - z_v$  es la distancia entre la posición del pico (máximo en transmitancia  $z_p$ ) y la posición del valle (mínimo en transmitancia  $z_v$ ) en el eje  $z$ . Como sabemos la longitud de difracción es un parámetro importante en Z-scan, a partir de la longitud de difracción podemos calcular la cintura del haz enfocado en la posición  $z = 0$ , por lo tanto, de los datos experimentales se puede obtener una estimación para la cintura del haz en el foco, esto es de la función transmitancia obtener  $\Delta z_{pv}$  y dividir esta cantidad entre 1.7 obteniendo  $z_0$ , a raíz de  $z_0$  podemos calcular la cintura del haz  $w_0$ .

Considerando la condición de campo lejano y que el cambio de fase es pequeño, de la ecuación (3.13), y tomando en cuenta solo los dos primeros términos de la suma sobre  $m$ , podemos encontrar que la transmitancia en el foco está dada por:

$$T(z, r = 0, \Delta \phi_0) = 1 - \frac{4\Delta \phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}. \quad (3.19)$$

Esta es una aproximación simple para la transmitancia en la abertura, que conduce

a otra forma para calcular  $n_2$ .

### 3.4. Técnica Z-scan abertura abierta

El arreglo de Z-scan de abertura abierta es un arreglo simple y se consigue suprimiendo la abertura del arreglo de abertura cerrada; por consiguiente el sistema deja de ser sensible a distorsiones del perfil del haz debido a cambios de fase en la muestra. El sistema de abertura abierta es útil para calcular el cambio en absorción dependiente de la intensidad.

La ecuación (3.15) modela la transmitancia en el detector considerando una muestra con absorción no lineal. Para simplificar esta ecuación vamos a suponer que  $q_0$  es lo suficientemente pequeño para que las potencias de  $q_0^m$  con  $m > 1$  sean despreciables, con esto la transmitancia en la abertura es:

$$T(z) \approx 1 + \frac{-q_0}{2\sqrt{2} \left( \frac{z^2}{z_0^2} + 1 \right)}, \quad (3.20)$$

Para que esta ecuación sea una buena aproximación se debe cumplir que  $|q_0| \ll 1$ , recordando que  $q_0 = \beta I_0 L_{ef}$ , para que esta aproximación se cumpla debe pasar que  $\beta$  sea muy pequeño comparado con el producto intensidad-longitud efectiva o que la intensidad sea pequeña comparada con el producto  $\beta$ -longitud efectiva. La manera más práctica de cumplir (3.20) es caracterizar una muestra de longitud pequeña (es decir tener una muestra delgada). Si la muestra es lo suficientemente delgada tenemos la libertad de medir materiales con absorciones no lineales de tercer orden grandes, además de poder variar la intensidad incidente en el material a voluntad sin ninguna restricción.

Para obtener  $\beta$  se deben ajustar los datos experimentales a la transmitancia expuesta en la ecuación (3.20), rescatar  $q_0$  del ajuste y calcular con ello el coeficiente de absorción no lineal de la definición de  $q_0$ .



# Capítulo 4

## Análisis y discusión de resultados

En este trabajo, además de estudiar nuevos materiales fotónicos con grandes posibilidades de aplicación, se enfoca en la implementación de la técnica Z-scan en el Laboratorio de Óptica Ultrarápida, la cual establece una línea muy variada hacia aspectos de investigación futuros. A pesar de que la técnica ya ha sido implementada en el CIO, aún no se habían hecho estudios de  $n_2$  y  $\beta$  para estos nuevos materiales fotónicos.

Dadas ya las bases teóricas y los modelos que son relevantes para este trabajo, se describirá la parte experimental, en donde como primera sección se expondrá el desarrollo del arreglo experimental, para la obtención de datos el análisis de los mismos.

### 4.1. Desarrollo experimental

El arreglo experimental se representa en la figura 4.1. Vamos a describir los componentes más importantes de él y su función en el experimento.

Un elemento importante en el experimento es la fuente láser, el sistema utilizado es el láser Libra, es un amplificador regenerativo ultrarrápido. Produce pulsos de 50 fs con energía de 3.4 mJ por pulso a 1 kHz de frecuencia de repetición. La emisión del láser está centrada en 800 nm, es un láser de estado sólido que utiliza zafiro dopado con titanio como medio activo.

La manera en que se detecta la señal láser es con los elementos D1 y D2; estos son fotodetectores de silicio marca ThorLabs modelo PDA 100A. Estos detectores transforman la señal óptica en una eléctrica que es cuantificada por el osciloscopio Tektronix TDS3052B. El osciloscopio se comunica con la computadora para su control remoto.

El detector D1 mide la señal de referencia que sirve para eliminar el ruido intrínseco

del láser. El detector D2 es el principal y mide la señal después de pasar por la muestra no lineal.

El lente L1 enfoca el haz en la muestra no lineal. Como sabemos, la muestra se tiene que mover en la vecindad del foco de la lente. Para realizar este movimiento la muestra no lineal esta montada en una plataforma motorizada Zaber T-LSR300B, con pasos de resoluciones de micras, que nos posibilita la medición a lo largo del eje óptico. La plataforma esta comunicada con la computadora para su control.

La computadora permite la automatización del experimento controlando el osciloscopio y la plataforma vía un programa en lenguaje PYTHON, programa que controla y adquiere los datos, el código de control y adquisición se encuentra en el apéndice B. La adquisición de la medición se da de la siguiente manera: La computadora ordena a la plataforma dar pasos graduales, recorriendo una distancia alrededor del foco de la lente, para cada paso de la plataforma el programa ordena al osciloscopio grabar el voltaje. En cuanto termina el movimiento de la muestra en torno al foco el programa ha adquirido los datos que el osciloscopio le proporcionó.

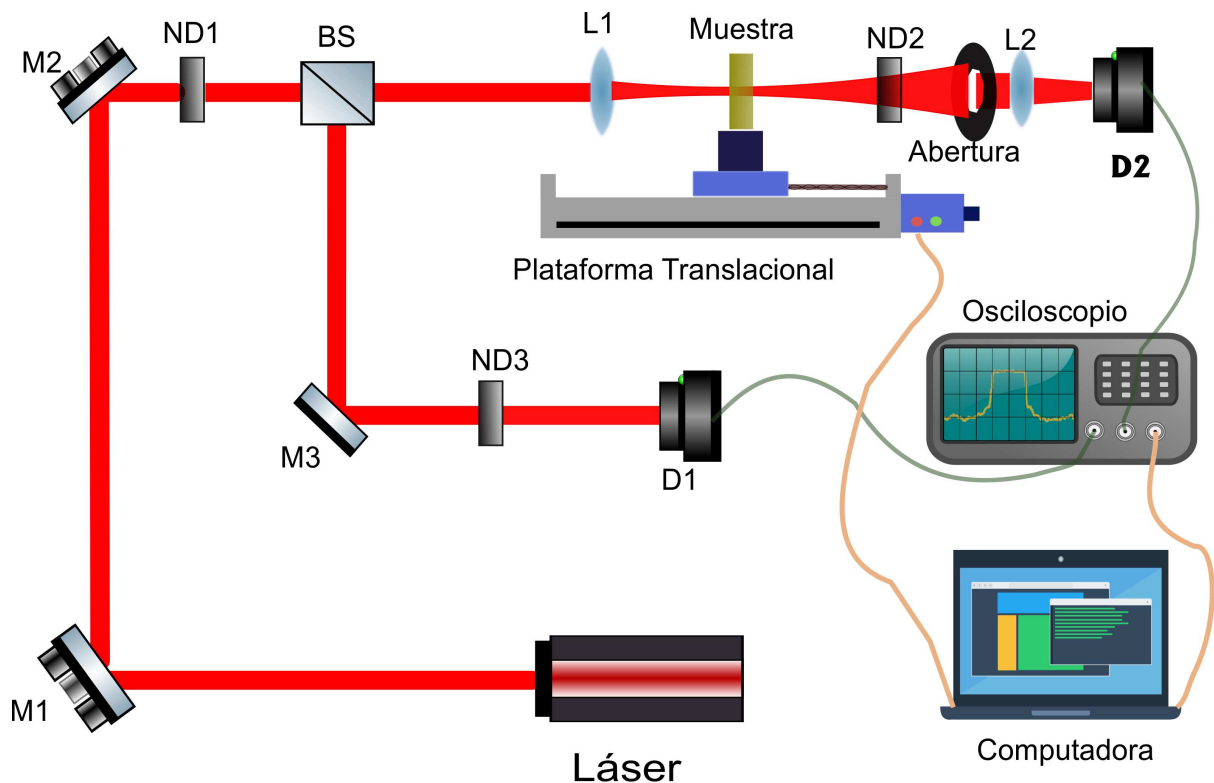


Figura 4.1: Representación del arreglo experimental Z-scan utilizado, se encuentra montado en el Laboratorio de Óptica Ultrápida del CIO

Otro elemento importante en el experimento es la abertura, diafragma de iris que hace

posible la medición de Z-scan abertura cerrada o abierta dependiendo de las condiciones del diámetro de abertura.

Para la implementación de la técnica es muy importante hacer algunas observaciones.

Es conveniente tener una buena referencia para eliminar variaciones temporales en el haz láser. Los láseres no están exentos de un ruido intrínseco, ruido que se puede ver reflejado en la variación de la intensidad, esto conlleva un error en la medición.

La abertura debe estar ubicada en el campo lejano, medida desde el foco de la lente L1, se considera campo lejano cuando la distancia de observación es mucho mayor a la distancia de difracción, esto es cuando la posición de la abertura  $d \gg z_0$ . En nuestro experimento se satisface esta condición, el diafragma está a más de 20 cm del foco de la lente. Usualmente se consideran valores para  $d$  de  $20z_0$  a  $100z_0$  [54].

Es importante usar una muestra delgada por dos razones, una es que el desarrollo teórico es para muestras delgadas y la muestra no enfoque el haz dentro de si debido al autoenfocamiento [62]. Para satisfacer la condición de muestra delgada experimentalmente se ha encontrado que es suficiente con que la longitud de la muestra sea  $L < n_0z_0$ .

Otra consideración importante es la longitud que la muestra recorre, aunque en teoría sería suficiente recorrer la muestra a una distancia menor a  $\pm z_0$  para conocer el cambio de fase que  $n_2$  provoca es recomendable que como mínimo se recorra la muestra  $\pm 5z_0$ .

Una particularidad del Z-scan que causa dificultades en la medición es la alineación de la abertura. Esta alineación en teoría no debería ser un problema, pero diferentes inconvenientes experimentales provocan que la abertura este mal alineada y esto resulta en ruido en las mediciones. Las causas de la mala alineación de la abertura son por ejemplo, caras no paralelas en la muestra (cuña) y mala alineación de cualquier elemento óptico. En [63,64] se estudian los efectos producidos al estar la abertura fuera del eje óptico.

## 4.2. Resultados

Para asegurar que el arreglo Z-scan mide correctamente las propiedades no lineales de los materiales estudiados es necesario medir una muestra de referencia para comparar nuestros resultados con los ya conocidos. Si los resultados son semejantes entonces podemos estar seguros de que nuestro arreglo está calibrado.

## Longitud de dispersión

Para calcular el índice de refracción no lineal del material de referencia tenemos primero que conocer la cintura del haz enfocado. Esta cintura fue calculada con el método de la navaja descrito en el anexo A. Se colocó la navaja en la distancia focal de la lente. Al recorrer la navaja en dirección perpendicular al eje óptico obtenemos los datos necesarios para su análisis ver figura 4.2.

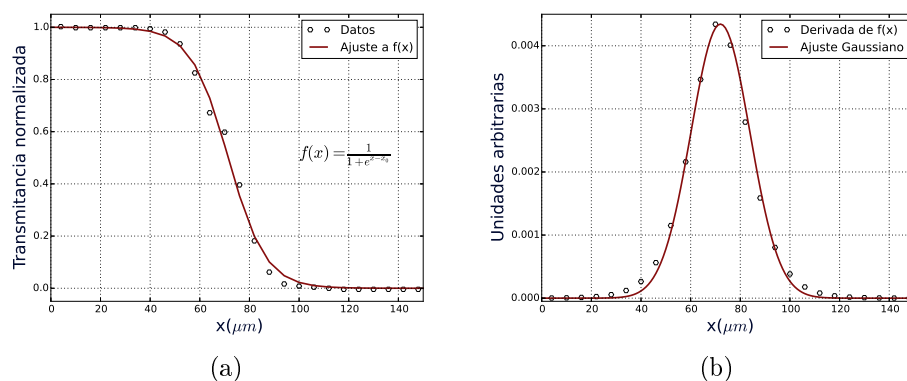


Figura 4.2: En (a) se muestran los datos obtenidos y el ajuste a la función  $f(x)$ , en (b) se presenta el ajuste Gaussiano a la derivada de  $f(x)$ .

La cintura del haz calculada en el foco de la lente es  $w_0 = 17 \pm 2\mu m$ , el error lo asociamos a la precisión con la que encontramos el punto focal de la lente.

Una forma aproximada de saber la cintura del haz Gaussiano enfocado por una lente es con la aproximación [86]  $w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_{in}}$ , donde  $f$  es la distancia focal de nuestra lente,  $f = 21cm$  en nuestro caso,  $w_{in} \approx 3mm$  es el radio del haz sin enfocar. Con  $\lambda = 800nm$  el resultado de esta aproximación es  $w_0 = 17.78\mu m$ , esta cantidad es muy parecida a nuestra estimación de  $w_0$  con el método de la navaja.

Con el cálculo de la cintura podemos entonces calcular la longitud de difracción:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad \text{entonces} \quad z_0 = 1.2 \pm 0.2mm \quad (4.1)$$

## Calibración del arreglo

El material de referencia usado más frecuentemente es el disulfuro de carbono ( $CS_2$ ), porque presenta buena respuesta no lineal y es de fácil adquisición, además de ser trans-

parente a longitudes de onda superiores a 450 nm. En [65] se listan un grupo de materiales que pueden servir como muestras de referencia para la medición de índice de refracción no lineal.

Se llenó una cubeta de cuarzo de 1 mm de espesor con disulfuro de carbono, se midió la potencia promedio antes de la muestra con un medidor de potencia, la cual fue de  $38\mu W$ . Con una estimación de duración del pulso de  $\tau = 80fs$ , con  $\lambda = 800nm$ , con una tasa de repetición de  $1kHz$  obtenemos una intensidad de  $I_0 = 50GW/cm^2$ . La abertura fue  $S = 0.30$ , es decir el diafragma transmitía solo el 30 % de la luz que incidía en él.

De la medición a abertura cerrada obtenemos los datos expuestos en la figura 4.3, de la forma de la transmitancia podemos inferir que  $n_2 > 0$ . Para calcular el cambio de fase que causa la muestra de disulfuro de carbono, primero normalizamos la transmitancia y hacemos un ajuste teórico a la función (ver sección 3.3):

$$T = 1 - \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 4)} \Delta\phi_0 \quad (4.2)$$

Del ajuste podemos rescatar la diferencia de transmitancia  $\Delta\phi$ . Para el disulfuro de carbono encontramos que  $\Delta\phi = 0.82 \pm 0.07$ .

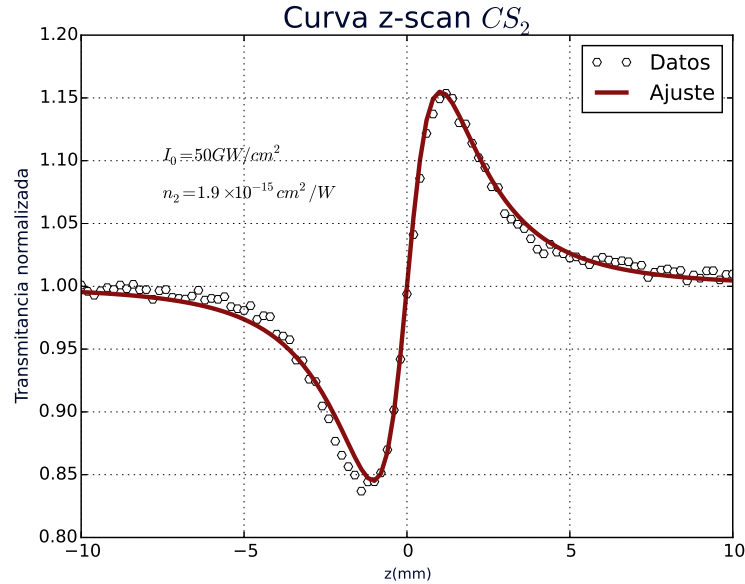


Figura 4.3: Transmitancia normalizada y ajuste teórico Z-scan abertura cerrada, muestra de disulfuro de carbono.

El índice de refracción no lineal del disulfuro de carbono calculado es  $n_2 = 1.9 \pm 0.8 \times 10^{-19} m^2/W$ . De acuerdo a las referencias [46, 66–69], donde se calcula el índice

de refracción con parámetros similares a los usados en este trabajo, en la tabla 4.1 se muestran los cálculos en las referencias citadas. El cálculo presentado es aceptable. Las propiedades ópticas no lineales de la celda de cuarzo son despreciables por lo que no hay contribución de ellas en nuestros cálculos [70].

Tabla 4.1: Cálculos de índice de refracción no lineal de disulfuro de carbono.

Referencia	Características experimentales	$n_2(10^{-19}m/W)$
[46]	$\lambda = 800nm$ $I = 9GW/cm^2$ $\tau = 100fs$ $f = 80MHz$ $z_0 = 2.45mm$	2.11
[66]	$\lambda = 800nm$ $I = 50GW/cm^2$ $\tau = 110fs$ $f = 20Hz$ $w_0 = 0.5 - 1.6mm$	3.1
[67]	$\lambda = 795nm$ $I = 60GW/cm^2$ $\tau = 110fs$ $f = 10Hz$ $w_0 = 28\mu m$	3.0
[68]	$\lambda = 800nm$ $I = 38GW/cm^2$ $\tau = 120fs$ $w_0 = 33\mu m$	3.1
[69]	$\lambda = 1054nm$ $I = 30GW/cm^2$ $\tau = 475fs$ $f = 1Hz$	3.0
Este trabajo	$\lambda = 800nm$ $I = 50GW/cm^2$ $\tau = 80fs$ $f = 1kHz$ $w_0 = 17\mu m$	1.9

También se realizó Z-scan de abertura abierta con la muestra de disulfuro de carbono, con los mismos parámetros que abertura cerrada, la gráfica expuesta en la figura 4.4 representa la respuesta para abertura abierta, se ha reportado que a estos parámetros las perdidas obtenidas en el trazo de Z-scan son debidas a esparcimiento Raman estimulado y esparcimiento Rayleigh-wing estimulado [68]. Por lo que su coeficiente de absorción no lineal no solo tiene contribuciones de absorción no lineal sino de otros efectos ópticos no lineales de tercer orden. Al ajustar los datos experimentales recabados a la ecuación (3.20) para obtener  $q_0$ , podemos entonces calcular  $\beta$  que resulta del orden de  $\beta = 2.9 \pm 0.3 \times 10^{-13}m/W$ . Este cálculo obtenido es del orden que los reportados en [66].

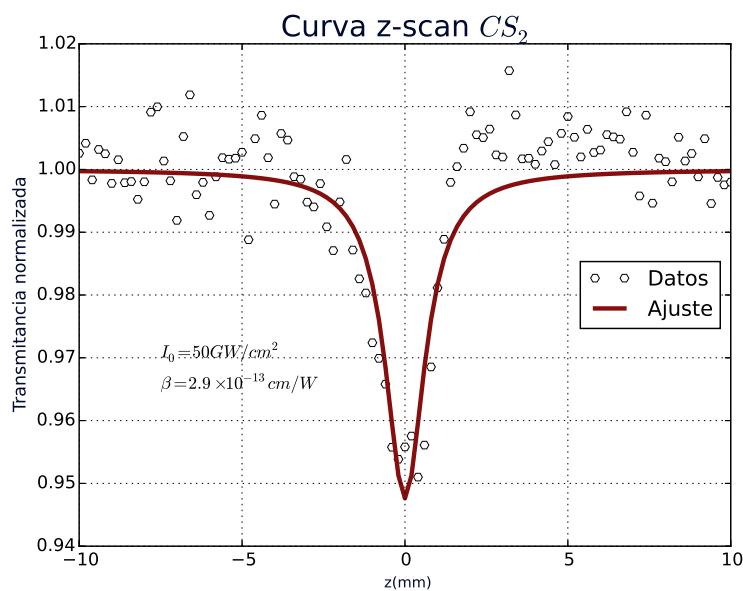


Figura 4.4: Transmancia normalizada y ajuste teórico Z-scan abertura abierta, muestra de disulfuro de carbono.

Debido a las características de nuestro experimento y al trabajo de investigador alrededor de las respuestas ópticas no lineales del disulfuro de carbono, podemos afirmar que la respuesta no lineal óptica en este experimento es puramente electrónica. El fenómeno de polarización electrónica es el causante del cambio en el índice de refracción, el cual se refleja como autoenfocamiento en el arreglo Z-scan abertura cerrada, que nos permite calcular  $n_2$ . Para el arreglo Z-scan de abertura abierta, el cual nos permite calcular  $\beta$ , además de la contribución de polarización electrónica pueden existir otros efectos no lineales ópticos de tercer orden, que contribuyen al cálculo de  $\beta$ .

Los cálculos presentados en este trabajo para el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal del disulfuro de carbono ratifican la calibración del experimento. Podemos concluir que podemos implementar la técnica Z-scan para medir índices de refracción no lineal y coeficiente de absorción; recalamos que Z-scan es una técnica que permite con gran habilidad la toma de datos, además que la técnica se puede aplicar a materiales sólidos, líquidos y gases obteniendo resultados de gran precisión. Podemos entonces aplicar esta técnica a una gama de nuevos materiales fotónicos, en este sentido, caracterizaremos una serie de vidrios a base de telurio con gran potencial de aplicaciones discutidas anteriormente.

## Vidrios de Telurio

Las diferentes muestras de vidrios de telurio que se midieron se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Composición de los vidrios utilizados con diferentes concentraciones de óxido de bismuto y óxido de niobio.

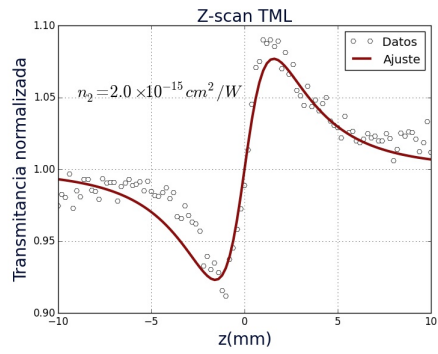
Vidrio	TeO <sub>2</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
TML	70	20	10	–	–
TMLB1	70	15	10	5	–
TMLB2	70	10	10	10	–
TMLB3	70	5	10	15	–
TMLN1	70	15	10	–	5
TMLN2	70	10	10	–	10
TMLN3	70	5	10	–	15

El objetivo principal es encontrar una relación entre la concentración de los dopantes Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y las propiedades no lineales que éstos inducen en los vidrios. Como se dijo en el capítulo 2, se ha reportado que el óxido de bismuto y el óxido de niobio incrementan las propiedades no lineales de los vidrios.

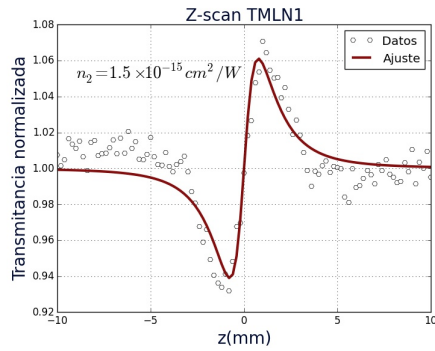
Para poder medir el índice de refracción no lineal y la absorción no lineal las muestras deben ser pulidas, en el capítulo 2 se mencionó este pulido. Hay dos dificultades importantes que se tienen que tener en cuenta al hacer la medición, la primera es la alineación, una mala alineación en la muestra puede provocar que el haz se desvíe de su trayectoria; la segunda es el reflejo de las muestras, al tener un alto índice de refracción lineal  $n_0 \approx 1.9$  [46], este hecho hace que se incremente la reflexión a diferencia de un vidrio tradicional. Esta reflexión puede causar un efecto de tipo interferómetro Fabry-Perot, provocando que varíe la irradiancia en la muestra alterando la medición de  $n_2$  [71]. La transmitancia medida en las muestras es aproximadamente 80%, por lo que hay un error en la medición de la potencia que incide a la muestra producido por pérdidas por reflexión, este error no es despreciable.

Se midió la transmitancia para cada muestra a abertura abierta y cerrada, a  $I_0 = 25 \text{ GW/cm}^2$  y el valor de la abertura  $S = 0.34$ . Las gráficas de los datos experimentales para  $n_2$  y los ajustes se presentan en la figura 4.5, los datos y los ajustes para  $\beta$  se presentan en la figura 4.6. Los resultados para  $n_2$  y  $\beta$  se presentan en la tabla 4.3.

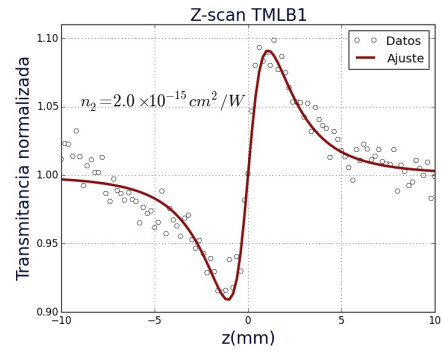




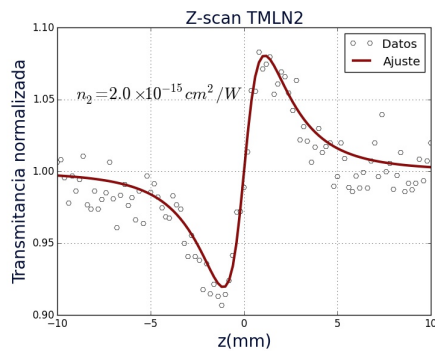
(a)



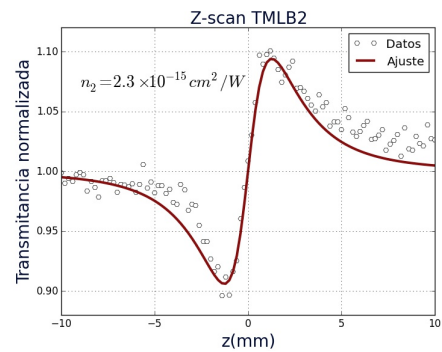
(b)



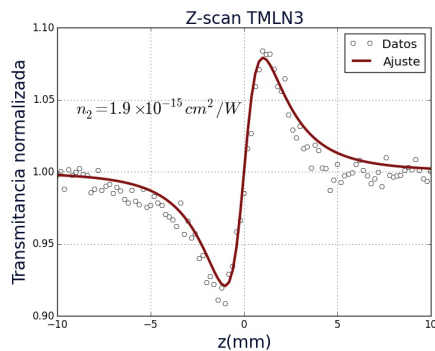
(c)



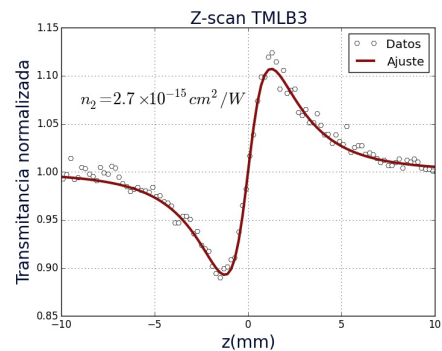
(d)



(e)

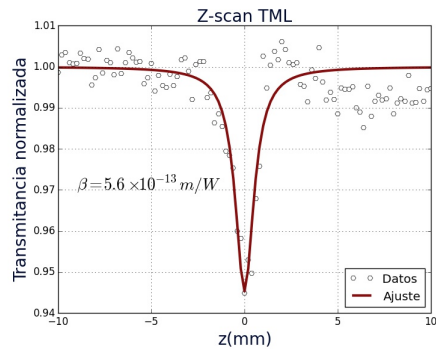


(f)

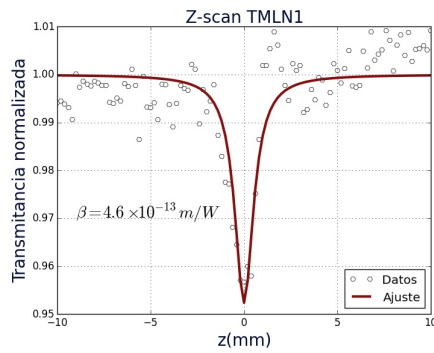


(g)

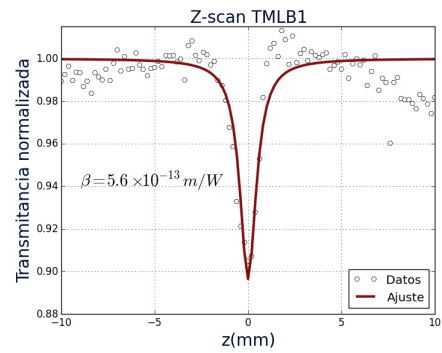
Figura 4.5: Conjunto de datos y ajustes de  $n_2$  para los diferentes vidrios.



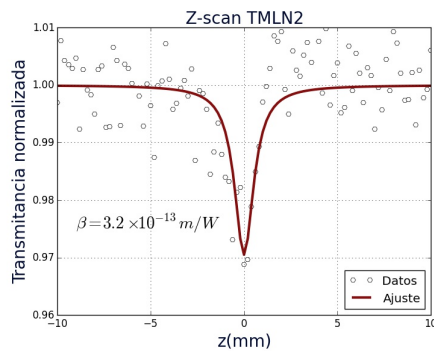
(a)



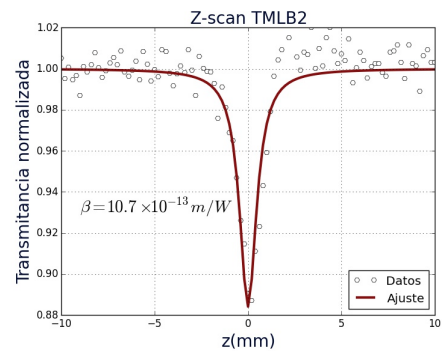
(b)



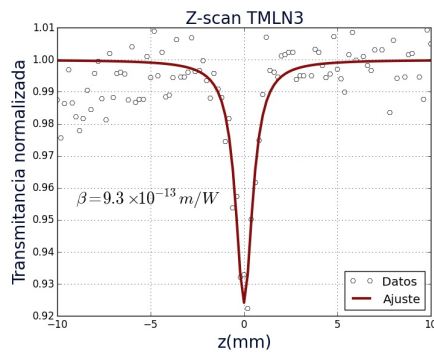
(c)



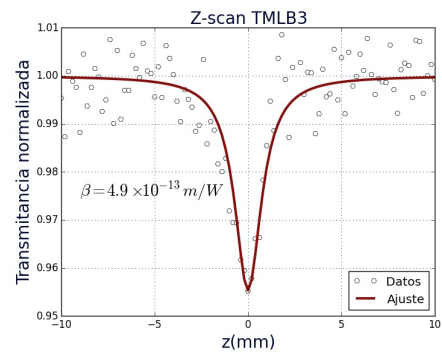
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 4.6: Conjunto de datos y ajustes de  $\beta$  para los diferentes vidrios.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos para  $n_2$  y  $\beta$  para las diferentes muestras de vidrios dopados.

Vidrio	$n_2[10^{-19} \pm 20 \% m^2/W]$	$\beta[10^{-13} \pm 20 \% m/W]$
TML	2.0	5.6
TMLB1	2.0	8.6
TMLB2	2.3	10.7
TMLB3	2.7	4.9
TMLN1	1.5	4.6
TMLN2	2.0	3.2
TMLN3	1.9	9.3

Para comparar entre las propiedades ópticas lineales y las no lineales se midió el índice de refracción de la serie de vidrios de bismuto, esto debido a que solo esta serie presenta un incremento en el índice de refracción no lineal. La regla de Miller, es una regla semi-empírica que establece una relación entre la susceptibilidad lineal y la no lineal, es decir si la susceptibilidad lineal de un material es grande, la susceptibilidad no lineal lo será también [45]. Aunque esta es una regla muy útil para estimar propiedades no lineales no se cumple en todos los materiales.

El índice de refracción lineal de los vidrios de la serie del bismuto se expone en la tabla 4.4. El comportamiento lineal muestra un aumento mientras se aumenta la concentración de bismuto en la muestra, pero este aumento en el índice de refracción lineal no es proporcional al aumento en el índice de refracción no lineal.

Tabla 4.4: Índice de refracción lineal para la serie del bismuto medido con el método de acoplamiento de prisma a 632nm. El vidrio TMLB1 no se midió debido a dificultades con la muestra.

Vidrio	$n_0$
TML	1.971
TMLB2	2.068
TMLB3	2.076

En el capítulo 2 se mencionó que se ha encontrado que al agregar óxido de bismuto y óxido de niobio el índice de refracción no lineal en los vidrios aumenta. En nuestros resultados se ve una tendencia clara respecto a esta afirmación en los vidrios compuestos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (TMLB1, TMLB2, TMLB3, ver figura 4.7). Además mientras mayor es la concentración de este óxido, el índice de refracción no lineal es más grande.

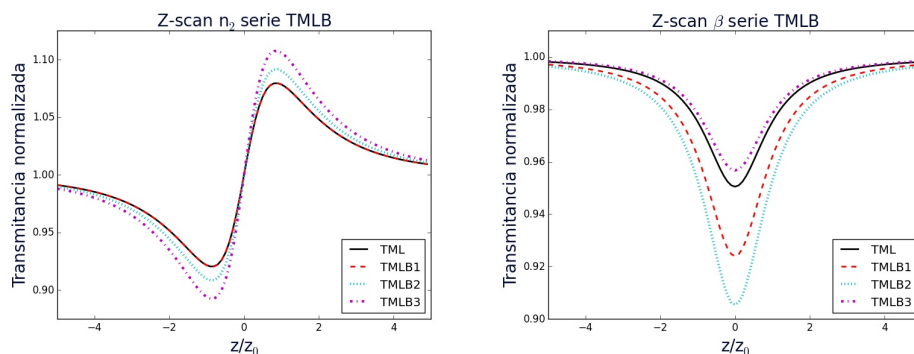


Figura 4.7: Transmitancia para vidrios con variaciones en concentración de óxido de bismuto, Z-scan abertura abierta y cerrada.

Un fenómeno diferente ocurre con los vidrios dopados con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (TMLN1, TMLN2, TMLN3) donde los resultados muestran que no hay un cambio considerable en el índice de refracción no lineal, inclusive no se nota el cambio a la mayor concentración de este vidrio.

Una de las causas del aumento en el índice de refracción no lineal de los vidrios con óxido de bismuto se le atribuye a que el bismuto presenta un radio iónico menor que el magnesio (recordamos que el óxido de magnesio es reemplazado por óxido de bismuto o niobio en la composición del vidrio), esto provoca que en un volumen fijo existirá un mayor número de moléculas de óxido de bismuto respecto a las óxido de magnesio, por lo que la contribución a la polarización no lineal aumenta. Esta diferencia entre propiedades ópticas no lineales provocada por la longitud de radio iónico, se puede apreciar comparando las propiedades no lineales observadas en los vidrios de telurio respecto a los vidrios de silicio, donde el radio iónico del telurio es significativamente mayor que el del silicio, como sabemos los vidrios de telurio presentan mejores características no lineales.

En cambio el radio iónico del niobio es incluso mayor que el del magnesio con lo que no se distinguió una contribución a índice de refracción no lineal. Aunque los vidrios dopados con niobio estudiados no presentan una mejora en el índice de refracción no lineal, no se debe de dejar de lado el estudio de vidrios que contienen niobio, en [72] se presentan vidrios de telurio con diferentes compuestos, estos vidrios incrementan su índice de refracción con el incremento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Otra propiedad interesante de los óxidos estudiados es la polarizabilidad de la molécula, como sabemos éste provoca que las propiedades ópticas lineales y no lineales de los materiales sean mayores. Los óxidos de bismuto y de niobio presentan altas polarizabilidades respecto a otros óxidos [73, 74]. Esta característica puede ser muy interesante

porque comparada con la respuesta electrónica del material, la respuesta debida a la orientación molecular es dos ordenes de magnitud mayor, esto aunado con una molécula altamente polarizable, podría llevar a coeficientes no lineales altos. El tiempo de respuesta del mecanismo de orientación molecular, que puede inducir un cambio en el índice de refracción, es del orden de picosegundos [10, pp 211]. Recordando que el ancho del pulso usado en este trabajo es del orden de femtosegundos, queda por entendido que no hay contribución debido a la orientación molecular. Para que efectos de orientación molecular intervengan en el cambio en el índice de refracción no lineal es necesario un láser con ancho de pulso más largo, del orden de picosegundos, aunque en este orden de ancho de pulso empiezan a haber contribuciones por efectos térmicos [75].

### **Cristalización en vidrios de telurio**

Otro punto de interés en el trabajo se basa en el crecimiento de microcristales por tratamiento térmico en los vidrios de telurio estudiados. Se ha encontrado que el crecimiento de cristales en vidrios mejora algunas de sus propiedades ópticas [76, 77], también se han estudiado vidrios compuestos con óxidos de bismuto y niobio los cuales favorecen el crecimiento de microcristales [78, 79]. Se hizo un tratamiento térmico a nuestros vidrios con la finalidad de crecer microcristales en ellos y comparar sus propiedades ópticas antes y después de la cristalización.

Para el crecimiento de los microcristales dentro de la estructura amorfa del vidrio, se procedió a hacer un tratamiento térmico al vidrio TMLB2, el tratamiento se realizó alrededor de la temperatura de cristalización [81]. Para comprobar el crecimiento de cristales en el vidrio se sometió la muestra a Difracción de Rayos-x en el Difractómetro de Rayos X (Modelo D2 PHASER, Bruker), equipo existente en el CIO.

La gráfica (a) de la figura 4.8 exhibe la naturaleza amorfa del vidrio, esta gráfica es el resultado de la difracción de rayos-x del vidrio sin ningún tratamiento térmico. La gráfica (b) de la figura 4.8 muestra el mismo resultado después de un tratamiento térmico a 305°C durante 22 horas, el crecimiento de cristales en la muestra empieza a manifestarse. Con un tratamiento de 310°C durante 22 horas, se observa con claridad estructura cristalina en el vidrio ver figura 4.8 (c). En [79] se encuentra un estudio detallado de la cristalización en vidrios de telurio y oxido de bismuto.

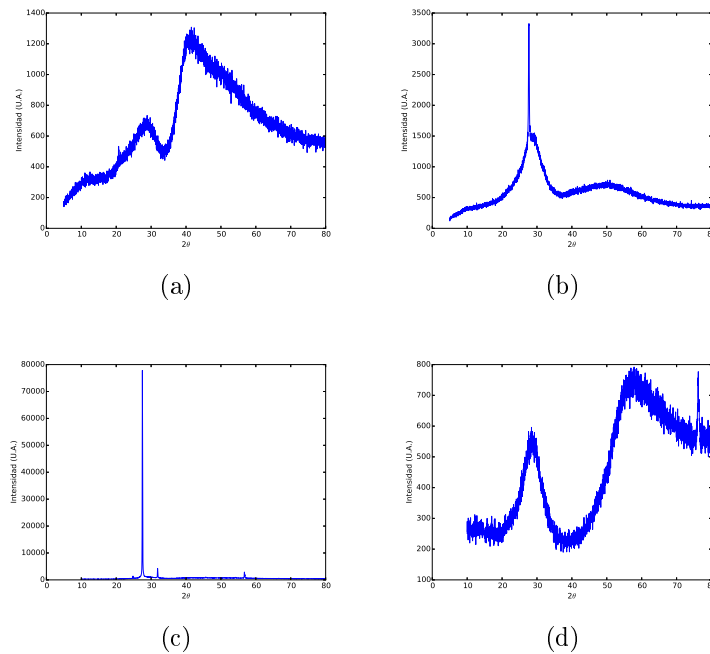


Figura 4.8: Difracción de rayos-X (XRD) para el vidrio TMLB2. Se hace evidente el crecimiento de estructuras cristalinas en los vidrios. (a) vidrio sin tratamiento térmico, (b) tratamiento térmico 302°C 22 h, (c) tratamiento 310°C 22h, (d) corte transversal del vidrio tratamiento térmico 310°C 22h.

Al hacer el tratamiento térmico con el vidrio se presentaron algunas dificultades. Un inconveniente fue la deformación del vidrio que se presentó después de aplicar el tratamiento térmico; esto debido a tratar al vidrio a una temperatura superior a la óptima, esta deformación es importante si el vidrio se somete a el tratamiento térmico estando pulido, pues el pulido se perderá. Otra dificultad fue que los cristales crecían solo en la superficie del vidrio, la muestra que presentaba estructura cristalina ver figura 4.8 (c), se cortó transversalmente y se le realizó difracción de rayos-x, el resultado fue la gráfica (d) de la figura 4.8. Esto indica que solo crecieron cristales en la superficie del vidrio. Por estas dificultades no fue posible la medición por Z-scan de las propiedades no lineales de los vidrios. Estas mediciones pueden ser realizadas en trabajos posteriores utilizando la técnica denominada como frozen sorbet. En este método la fase cristalina y la cristalinidad puede ser controlada adecuadamente. De hecho, este mismo problema ha sido reportado por algunos autores donde la fase cristalina solo es formada en la superficie siguiendo el procedimiento típico de cristalización. Sin embargo utilizando la técnica del frozen sorbet fue posible obtener la fase cristalina requerida libre de deformación [80].

Antes de la medición de las propiedades ópticas no lineales de nuestros vidrios de Telurio se realizó un análisis sobre el pulido de las muestras. Debido a que el pulido es un parámetro importante para la medición y en la literatura no se describe completamente, es necesario hacer una descripción de este.

Se trabajó con dos tipos de pulido de muestras, el primero es un método riguroso en el que los parámetros de pulido son trabajados cuidadosamente, además de procurar evitar el esparcimiento en las caras, hay otros parámetros que afectan en la medición estos son: planicidad, grosor y paralelismo. Un mal cuidado de estos parámetros provoca que el haz se desvíe de su trayectoria. La calidad del pulido se puede considerar como calidad estándar\*. Dependiendo de las condiciones de los vidrios este tratamiento puede tardar semanas en ser terminado.

El otro tipo de pulido tiene la ventaja de ser rápido, pero la superficie del vidrio presenta imperfecciones, tales como ralladuras o muescas. Este pulido puede ser terminado en uno o varios días, dependiendo de las características de la muestra.

Se realizaron las medidas de Z-scan con los dos tipos de pulido para el mismo vidrio TMLN2 para comprobar si el pulido rápido es útil. Se encontró que en Z-scan a abertura cerrada es posible medir el índice de refracción no lineal de la muestra con el pulido rápido y las mediciones coinciden con la muestra con pulido estándar, sin embargo se presentan diferentes complicaciones en la medición. Debido a que la superficie de la muestra es irregular el trazo Z-scan se distorsionaba al cambiar la posición en que el haz incidía en la muestra. También al hacer el barrido sobre el eje óptico la transmitancia varia incluso cuando no hay efectos no lineales presentes (cuando la muestra no esta en la vecindad del foco), también se pueden obtener diferentes mediciones dependiendo de la zona en que el haz incide en la muestra, al realizar el Z-scan se obtuvieron desde señales muy malas hasta considerablemente buenas ver figura 4.9, esto por la inhomogeneidad de la superficie en el pulido, esto afecta a la reproducibilidad del experimento.

---

\*<http://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/optics/understanding-surface-quality-specifications/> Fecha de consulta 06/10/16

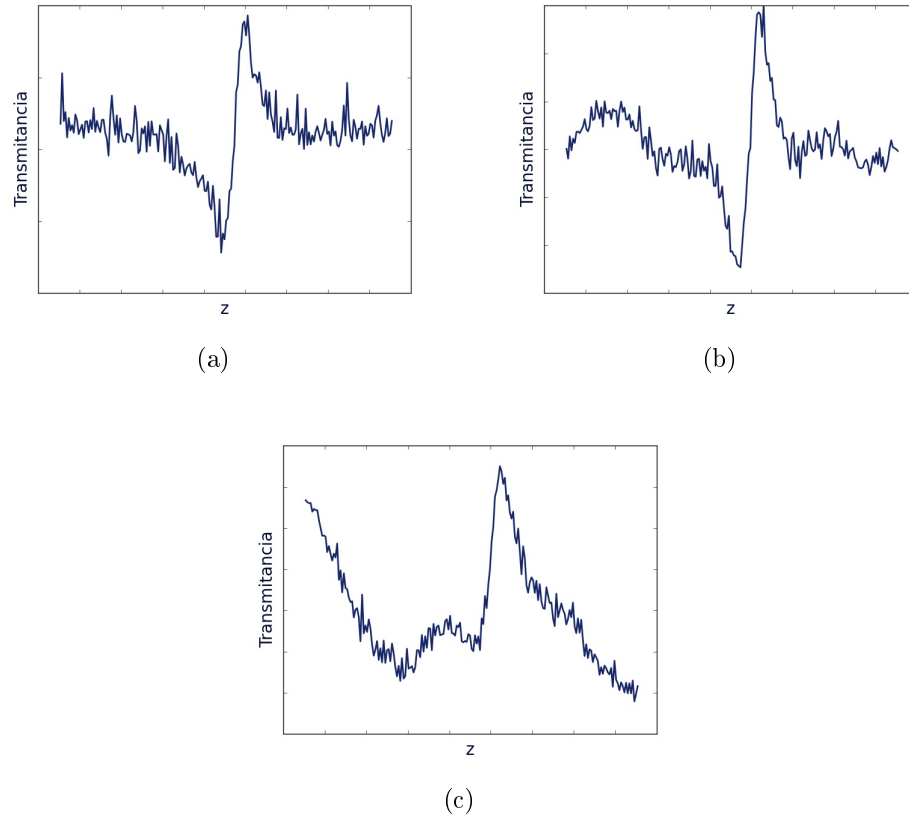


Figura 4.9: Trazos Z-scan abertura cerrada. (a) pulido estandar, el trazo es adecuado para su análisis, (b) pulido rápido, el trazo no es tan claro como el óptimo pero se puede analizar aun, (c) pulido rápido diferente zona, la señal no se puede analizar.

Al realizar las medición de absorción no lineal (Z-scan abertura abierta), se encontró que los cálculos de la absorción para la muestra con pulido rápido no coinciden con los cálculos para la muestra con el pulido estándar, esto se debe a que hay efectos de esparcimiento y reflexión no deseados debido a la irregularidad del pulido. Por lo tanto se considera que el pulido rápido no es adecuado para medir las propiedades ópticas no lineales vía Z-scan.



# Capítulo 5

## Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se conformó el arreglo experimental Z-scan necesario para medir índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción no lineal. La adquisición de las medidas está automatizada con el control remoto de la plataforma translacional y el osciloscopio vía una versión nueva del programa de adquisición de datos hecha en PYTHON.

Se calibró el arreglo Z-scan midiendo el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción con una muestra comúnmente utilizada como referencia. El solvente utilizado, disulfuro de carbono  $CS_2$ , obteniendo medidas que están de acuerdo a lo que en trabajos pasados se reporta, comprobando así la calibración del arreglo.

Se midieron las propiedades de vidrios de telurio con composición de  $70TeO_2 - (20 - x)MgO - 10Li_2O - xBi_2O_3$  y  $70TeO_2 - (20 - x)MgO - 10Li_2O - xNb_2O_5$  variando las concentraciones de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  y de óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  en rangos del 5% a 15%. La muestra que presenta mejor respuesta no lineal óptica de tercer orden es la que contiene más concentración de óxido de bismuto, el índice de refracción no lineal y en coeficiente de absorción no lineal encontrado para esta muestra fueron  $n_2 = 2.7 \times 10^{-19} m^2/W$ ,  $\beta = 4.9 \times 10^{-13} m/W$ . Se encontró que a mayores concentraciones de bismuto la respuesta óptica no lineal es mayor, esto se cree que es debido al radio iónico del bismuto que es menor al del magnesio aumentando así el número de dipolos por unidad de volumen. No se encontró una diferencia significativa entre la respuesta no lineal óptica para diferentes concentraciones de niobio. Se piensa que la respuesta no lineal provocada por el óxido de niobio es de la misma magnitud que la respuesta no lineal provocada por el óxido de magnesio. Sin embargo en la literatura se muestra que el óxido de niobio presenta mayor estabilidad vítrea para el diseño de un compuesto.

La necesidad de pulido de las muestras para la caracterización de ellas por Z-scan

hace que la calidad del pulido se convierta en una variable importante. Se analizaron 2 tipos de pulido, un pulido de buena calidad (pulido estándar) y un pulido rápido pero de mala calidad. Se concluyo que aunque se pueden rescatar los fenómenos no lineales en las muestras de pulido rápido, es posible que no se esté midiendo con certeza el fenómeno deseado. Por eso es conveniente un pulido de mejor calidad, como trabajo siguiente se propone un estudio cuantitativo del pulido.

También se realizó un trabajo cualitativo sobre el crecimiento de cristales en las muestras vítreas, la difracción de rayos-X demuestra el crecimiento de estructuras cristalinas en los vidrios, para trabajo futuro se espera encontrar, como es que la estructura cristalina en el vidrio altera las propiedades ópticas no lineales y lineales.

Un trabajo futuro es la caracterización completa de los vidrios de telurio, esto significa calcular su índice de refracción lineal, así como calcular la susceptibilidad de tercer orden, para esto se pueden incluir algunas mediciones más, por ejemplo se les puede someter a las muestras a espectroscopia Raman. Con otros experimentos se puede comprobar la posibilidad de que el vidrio pueda ser utilizado en alguna aplicación práctica, tal como interruptor óptico o en fibra óptica.

# Apéndice A

## Método de la navaja

El método de la navaja es una técnica utilizada para medir la cintura de un haz Gaussiano en un punto sobre su eje de propagación. Es un método simple y de fácil implementación. Comparado con otros métodos de medición del tamaño del haz láser (medición con cámara CCD, medición de tamaño de daño de spot enfocado en una lámina metálica), el método de la navaja tiene la ventaja de que el detector no se coloca en donde se desea medir el spot del haz. Esto es un importante atributo en casos donde se pretende medir cinturas muy pequeñas o haces láser de alta intensidad donde el detector se dañaría en el proceso de medición. Por ejemplo en [82] se mide el tamaño del spot causando daño sobre una placa de metal y calculando a partir del tamaño del daño causado el tamaño del spot.

La idea general del método es obstruir gradualmente el perfil transversal del haz Gaussiano y medir el cambio en la transmitancia provocada por esta obstrucción. Si el haz medido es Gaussiano la transmitancia encontrada será entonces la integral de la función Gaussiana en el plano transversal del haz ver figura A.1.

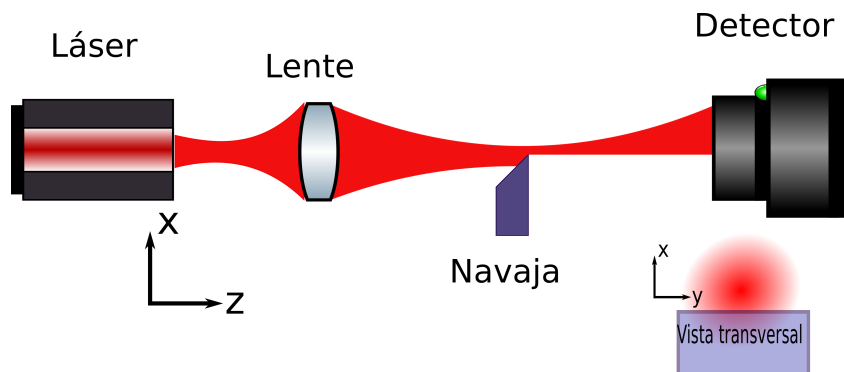


Figura A.1: Arreglo método de la navaja, la navaja recorre el eje  $x$  desde  $-\infty$  hasta  $\infty$  para bloquear el haz láser.

Entonces vamos a suponer un perfil de intensidad transversal Gaussiano, propagándose en la dirección del eje  $z$  que escribiremos como:

$$G(x, y) = I_0 e^{-\frac{r^2(x, y)}{w_0^2}}, \quad (\text{A.1})$$

donde  $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$  y  $x_0$  y  $y_0$  son las coordenadas del centro del perfil del haz [83]. El corte gradual del haz estará dado en la dirección  $x$  o  $y$ , la dirección del corte para estas dos coordenadas es indistinta ya que un haz Gaussiano ideal presenta simetría radial.  $I_0$  es la intensidad máxima del haz transversalmente. En este caso estamos considerando la forma del haz sólo en un punto de su propagación en  $z$ , es decir para longitud  $z(i)$  dada la forma del haz será  $G(x, y)$ . Además  $w_0$  es el radio al cual  $G(x, y) = I_0 \frac{1}{e}$  es decir la distancia del centro del haz al punto donde la intensidad decae  $\frac{1}{e}$  veces.

Dado que el haz idealmente es simétrico radialmente entonces es posible analizar el haz solo en una dirección. En este trabajo utilizaremos  $x$  como la dirección de obstrucción de la navaja. En general estamos considerando que el área con la que se obstruye el haz es mucho mayor que el spot de haz, por lo que al obstruir el haz se mapea la intensidad en cada punto de  $x$ , desde que la intensidad en el detector es cero hasta una distancia  $x_b$  y en  $y$  se obstruye completamente el haz. Entonces vamos a considerar que la transmitancia que mediremos es:

$$T(x_b) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{x_b} G(x, y) dx dy, \quad (\text{A.2})$$

dado que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{w_0^2}} dy = w_0 \sqrt{\pi}, \quad (\text{A.3})$$

entonces la transmitancia es:

$$T(x_b) = I_0 w_0 \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{x_b} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{w_0^2}} dx, \quad (\text{A.4})$$

La idea de la medición es barrer la navaja hasta una distancia  $x_b \rightarrow \infty$  es decir una distancia a la que nuestro detector no registre señal del haz; esto nos permite obtener una gráfica de la transmitancia del haz contra la distancia  $x$  recorrida desde  $-\infty$  hasta  $\infty$ . Es conveniente trabajar ahora con la transmitancia normalizada dada como:

$$T_n(x_b) = \frac{T(x_b)}{T(x = -\infty)} = \frac{1}{w_0 \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{x_b} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{w_0^2}} dx. \quad (\text{A.5})$$

Por otra parte tenemos que la distribución normal estándar está dada por [84]:

$$N(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}t^2} dt. \quad (\text{A.6})$$

Notamos que la transmitancia se puede reescribir en términos de la distribución normal al comparar entre (A.4) y (A.6) haciendo el cambio de variable  $\frac{1}{2}t = \frac{(x-x_0)}{w_0}$ .

Sabemos también que la función normal se puede expresar como la función de error complementaria de la siguiente manera:

$$N(t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{-t}{\sqrt{2}} \right). \quad (\text{A.7})$$

Recordando que la finalidad del método es conocer el parámetro  $w_0$  relacionado con la cintura del haz, podemos ahora a través de una serie de datos experimentales conocer el parámetro  $w_0$  que esta relacionado con la cintura del haz. Hay diferentes maneras de encontrar  $w_0$ , a continuación se explican algunas de ellas.

Un camino posible es evaluar la función de error o la función normal en dos posiciones sobre  $x$  para encontrar los puntos a los cuales tenemos el 90 % y el 10 % de la transmitancia, correspondiente a  $\operatorname{erfc}(t) = 0.9$  y  $\operatorname{erfc}(t) = 0.1$ , debido a que la función de error es bien conocida estos dos valores los podemos obtener de la literatura. Entonces se puede demostrar que [85]:

$$w_0 \approx 0.103(x_{10\%} - x_{90\%}). \quad (\text{A.8})$$

Otra manera de obtener  $w_0$  es recobrando la función de error a través de los datos experimentales por medio de un ajuste de mínimos cuadrados. Este método sirve para encontrar la curva que mejor se ajusta a un conjunto de datos experimentales minimizando la suma de los errores al cuadrado. Este camino para encontrar  $w_0$  es más práctico para nuestro experimento debido a que la adquisición de datos esta automatizada permitiéndonos digitalizar los datos para su análisis. Esto es relativamente sencillo utilizando un software de análisis de datos, es este trabajo se utilizó PYTHON, lenguaje de programación útil para el manejo de datos y ajuste de funciones.

Para simplificar el ajuste vamos a proceder de la manera similar a [83], tomando una aproximación analítica a la distribución normal de la forma:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{P(x)}}, \quad (\text{A.9})$$

donde  $P(x) = \sum_0^m a_i x^i$  es un polinomio de grado  $m$ , al encontrar los coeficientes  $a_i$  por

análisis de mínimos cuadrados y comparar la función  $f$  con la función transmitancia podemos encontrar la cintura del haz láser buscada.

Se puede demostrar que al derivar la función normal (o error dado que la transmitancia se puede representar con cualquiera de ellas) obtenemos la relación Gaussiana que representa el perfil transversal del haz (ecuación A.1). Para hacer el cálculo de la cintura del haz se optó por derivar el ajuste propuesto con la ecuación (A.9) para reconstruir el perfil, esto nos da un conjunto de datos que podemos ahora ajustar correctamente a una función Gaussiana y obtener de esto la cintura del haz buscada. Se eligió este camino debido a que el software usado nos permite un análisis rápido y no tan laborioso.

Recordando que  $w_0$  es el radio del perfil transversal ya sea en el eje  $x$  o en  $y$  al cual la intensidad del spot decae  $\frac{1}{e}$  veces la intensidad máxima. Vamos a tomar el perfil de intensidad de la ecuación (A.1) en una sola dirección, entonces le suponemos a  $G(x)$  el siguiente valor:

$$G(x) = I_0 \frac{1}{e} = I_0 e^{-\frac{x^2}{w_0^2}}, \quad (\text{A.10})$$

Al hacer algo de álgebra encontramos dos puntos en los que  $G(x) = I_0 \frac{1}{e}$ , al restar estas dos distancias en  $x$  encontramos:

$$FW \frac{1}{e} = 2w_0, \quad (\text{A.11})$$

$$FW \frac{1}{e^2} = 2\sqrt{2}w_0, \quad (\text{A.12})$$

$$FWHM = 2\sqrt{\ln(2)}w_0. \quad (\text{A.13})$$

Estas ecuaciones son convenciones utilizadas para presentar el tamaño de perfiles láser, la ecuación (A.11) demuestra que  $w_0$  es el radio del haz o cintura descrita anteriormente, las ecuaciones (A.12) y (A.13) se pueden obtener de una manera similar. Por lo tanto si encontramos  $w_0$  podemos calcular la cintura del haz en sus diferentes convenciones.

Hasta ahora el método desarrollado sirve para medir la cintura del haz en algún punto sobre el eje de propagación ( $z$ ), este punto puede ser cualquiera, incluso la distancia focal de un lente al enfocar un haz Gaussiano usando el hecho de que una lente es una función de fase, es decir la forma Gaussiana del perfil transversal no es alterada por la lente aunque ésta provoca que el haz converja en el foco.

Como se dijo en la descripción de Z-scan es importante conocer la cintura del haz en-

focado por la lente. En nuestro caso el pulso láser puede alcanzar intensidades del orden de  $10^{14}W/cm^2$  al enfocarlo en un radio de  $100\mu m$  a causa de esto se tiene que recurrir al cálculo de la cintura enfocado y no a la medición directa.

Para calcular la cintura del haz en el punto focal de la lente vamos a usar la función que describe la propagación de un haz Gaussiano a lo largo del eje de propagación esto es [86]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (\text{A.14})$$

Donde  $w(z)$  es la cintura del haz en función de  $z$ ,  $w_0$  es la cintura del haz en  $z = 0$  y  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  es la longitud de difracción o longitud de Rayleigh con  $\lambda$  la longitud de onda del láser.

Para este caso el parámetro que nos interesa conocer es  $w_0$ , el camino que se siguió fue encontrar la cintura del haz Gaussiano a diferentes distancias  $z$  de la distancia focal, después se ajustó con mínimos cuadrados la ecuación (A.14) y así obtenemos  $w_0$ .

# Apéndice B

## Código de control y adquisición de datos

En general la función del programa es controlar el osciloscopio y la plataforma, para la adquisición de datos experimentales del arreglo de Z-scan. El programa controla la plataforma para que se mueva en pasos de 200 micras de longitud, así es como se da el barrido en el eje z, eje de propagación del haz. A cada paso que da la plataforma, el programa adquiere la medición de la señal de los fotodiodos (el que mide la transmitancia y el que mide la referencia) vía el osciloscopio. Así al final del total de pasos que se ordenan dar al programa, se obtiene la transmitancia sobre Z.

El programa aquí presentado está escrito en PYTHON. Utiliza el paquete PyVISA para el control del osciloscopio, ya sea por puerto Ethernet, RS232, o USB. La plataforma se controla con un puerto serial, para que el programa acceda al puerto serial, se utiliza el paquete PySERIAL.

Se utilizó PYTHON como lenguaje de programación, debido a que es libre y ofrece grandes herramientas científicas. Además del código de control y adquisición de datos, el análisis de datos también se realizó en PYTHON, esto incluye todos los ajustes, las gráficas y los cálculos expuestos en esta tesis. Para dudas o comentarios sobre el programa o el trabajo en general escribir a ([227alan@gmail.com](mailto:227alan@gmail.com)).



```

# -*- coding: cp1252 -*-
#####
# Código de control Z-scan y adquisición de datos #
# Alan Bernal Ramírez #
# Versión 2 #
# Asesor: Ramón Carriles Jaimes #
# #
#####

# Osciloscopio Tektronix TDS3052B
# Plataforma Zaber T-LSR300B, Tamaño de micropaso: 0.49609375 µm

from visa import *
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import time
import datetime
import sys
import serial
from pylab import *
import io
import visa

M = 1
while M<=100:

#### Función para dar instrucciones a la plataforma
def send(inst):
    for i in range (6):
        ser.write(chr(inst[i]))
    return

#### Función para recibir respuestas de la plataforma
def receive():
    r = [0,0,0,0,0,0]
    for i in range (6):
        r[i] = ser.read(1)
    return r

#### Abriendo el documento donde se adquiriran los datos,
####el documento llevará como nombre la fecha
sM=str(M)
fecha=datetime.datetime.now().strftime('%m-%d-%H-%M')
sfecha=str(fecha)
f=open('Medicion %s.txt'%sfecha, 'w')

#### Especificaciones para el puerto serial
ser = serial.Serial()
ser.baudrate = 9600
ser.port = 'COM5'
ser.getTimeout=1
ser.bytesize=serial.EIGHTBITS
ser.parity=serial.PARITY_NONE
ser.stopbits=serial.STOPBITS_ONE
ser.timeout=1
ser.open()

```

```

print 'Abriendo puertos'

rm=visa.ResourceManager()
#### Abriendo el puerto Ethernet que conecta el osciloscopio
my_instrument = rm.open_resource("TCPIP::128.181.240.94::INSTR")
#### Para entrada conexión con USB
#rm=visa.ResourceManager()
#my_instrument = rm.open_resource("USB0::0x0699::0x0367::C061996::INSTR")
#### Para conexión con puerto RS232
my_instrument = instrument("GPIB1::11::INSTR")

#### Instrucciones para el osciloscopio
my_instrument.write("SELECT:CH1 ON")
my_instrument.write("ACQUIRE:MODE SAMPLE")
my_instrument.write("ACQUIRE:STOPAFTER RUNSTOP")
my_instrument.write("SELECT:CH2 ON")

#### Inicia el movimiento de la plataforma mandandola a "home"
instruccion = [0,1,0,0,0,0]
print "Enviando instruccion: Poner a home"
send(instruccion)
respuesta_c=[2,2,2,2,2,2]
while respuesta_c[2]>0:
    instruccion=[0,54,0,0,0,0]
    send(instruccion)
    respuesta = receive()
    for i in range (6):
        respuesta_c[i]=(ord(respuesta[i]))
    respuesta=receive()

####El programa pregunta el numero de pasos que se
####tiene que mover la plataforma

a=int(raw_input('Cuantos pasos necesitas: '))
for i in range (1,a+2):
    ii=i-1
    print "paso numero %d #####" %ii
####Moviendo la plataforma a pasos con tamaño especifico
    if i<=1:
        #instruccion=[0,54,0,0,0,0]
####Instrucción sirve para establecer cordedada inicial de desplazamiento
        instruccion = [0,21,180,224,2,0]

    else:
####Tamaño del paso de plataforma, en este caso es de 200 micras
        instruccion=[0,21,147,1, 0, 0]

    send(instruccion)

    respuesta_c=[2,2,2,2,2,2]
    while respuesta_c[2]>0:
        instruccion=[0,54,0,0,0,0]
        send(instruccion)
        respuesta = receive()
        for x in range (6):
            respuesta_c[x]=(ord(respuesta[x]))

```

```

    respuesta=receive()

####Parametros de medición del osciloscopio y adquisición de datos
    my_instrument.write("ACQUIRE:STATE ON")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:TYPE PK2PK")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:SOURCE CH1")
    my_instrument.write("While BUSY? keep looping")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:VALUE?")
    c=(my_instrument.read())

    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:TYPE PK2PK")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:SOURCE CH2")

    my_instrument.write("While BUSY? keep looping")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:VALUE?")
    ee=(my_instrument.read())

#### Imprimiendo los datos en el archivo
    j=i
    d=str(j)
    ff=(float(c))/(float(ee))
    fff=str(ff)
    f.write(d+'\t'+'\t'+str(float(c))+'\t'+'\t'+str(float(ee))+
    '\t'+'\t'+fff+'\n')
    print 'medicion: ', d, str(float(c)), str(float(ee))

####Mandar la plataforma a "home"
    b=0
    while b==0:
        b=int(raw_input('¿Deseas mandarlo a Home? Si=1, No=0: '))

        if b==1:
            instruccion = [0,1,0,0,0,0]
            print "Enviando instruccion: "
            send(instruccion)
            print 'cerrando puerto ETHERNET'
            my_instrument.close()
            print 'cerrando puerto Serial'
            ser.close()

    f.close()

#### Graficar los datos
    x0 = []
    y0 = []
    for linex in file('Medicion %s.txt'%sfecha):
        linex = linex.split()
        x = linex[0]
        x0.append(x)
    for i in range(len(x0)):
        x0[i]

    for liney in file('Medicion %s.txt'%sfecha):
        liney = liney.split()
        y = liney[1]
        y0.append(y)
    for i in range(len(y0)):

```

```

        y0[i]

plt.plot(x0,y0)
plt.title('Z-scan/Medicion %s'%sM)
plt.xlabel("Z (mm)")
plt.ylabel("Amplitud (Volts)")
grid(True)
plt.savefig('Grafica.png')
plt.show()

####Para terminar el programa o hacer otra medición
bbb=0
bbb=int(raw_input('¿Deseas Terminar? Si=1, No=0: '))
print '%d'%bbb
if bbb==1:
    M=101
else:
    M = M + 1

```

# Bibliografía

- [1] Y. R. SHEN, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons, USA (2003).
- [2] KARSTEN ROTTWITT, PETER TIDEMAND-LICHTENBERG, *Nonlinear Optics: Principles and Applications*, CRC Press, USA (2014).
- [3] NELSON COSTA, ADOLFO CARTAXO, *Advances in Lasers and Electro Optics*, IN-TECH, pp. 838, Croatia, (2010).
- [4] SHULIKA, OLEKSIY, SUKHOIVANOV, IGOR, *Contemporary Optoelectronics*, Chapter 2, Springer, USA, (2016).
- [5] RAOUF A. H. EL-MALLAWANY, *Tellurite glasses handbook Physical Properties and data*, CRC Press, second edition, USA (2012).
- [6] XIAN FENG, WEI H. LOH, JOANNE C. FLANAGAN, ANGELA CAMERLINGO, SONALI DASGUPTA, PERIKLIS PETROPOULOS, PETER HORAK, KEN E. FRAMPTON, NICHOLAS M. WHITE, JONATHAN H.V. PRICE, HARVEY N. RUTT, DAVID J. RICHARDSON , “*Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear application*”, *Optics Express*, 16, 18, (2008).
- [7] RICHARD L. SUTHERLAND, *Handbook of nonlinear optics*, Marcel Dekker, New York (1996).
- [8] P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS, G. WEINREICH , “*Generation of optical harmonics*”, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 4 (1961).
- [9] RICHARD P. FEYNMAN, ROBERT B., MATTHEW L SANDS, *The Feynman Lectures on Physics Volume 2*, Addison-Wesley, USA (1964).
- [10] ROBERT W. BOYD, *Nonlinear Optics*, Academic Press, third edition USA (2008).
- [11] SHOJI I., KONDO T., ITO R. , “*Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials*”, *Optical and Quantum Electronics*, 34, 797 (2002).

- [12] ROBERT W. BOYD, ZHIMIN SHI, ISRAEL DE LEON , “*The third-order nonlinear optical susceptibility of gold*”, Opt. Commun. 326, 74-79 (2014).
- [13] FRANCISCO J. RODRIGUEZ, FU XIANG WANG, MARTTI KAURANEN , “*Calibration of the second-order nonlinear optical susceptibility of surface and bulk of glass*”, Optics Express 16, 12 (2008).
- [14] MARK A. HEALD, JERRY B. MARION, *Classical electromagnetic radiation*, Thomson Learning, third edition USA (1995).
- [15] EUGENE HECHT, *Óptica*, Addison Wesley, Tercera edición, Madrid (2000).
- [16] R.A GANEEV, I.A KULAGIN, A.I RYASNYANSKY, R.I TUGUSHEV, T USMANOV , “*Characterization of nonlinear optical parameters of KDP, LiNbO<sub>3</sub> and BBO crystals*”, Optics Communications, 229, 1-6, (2004).
- [17] HONGFEI SHI, CAN WANG, ZHIPEI SUN, YUELIANG ZHOU, KUIJUAN JIN, SIMON A. T. REDFERN, GUOZHEN YANG , “*Tuning the nonlinear optical absorption of reduced graphene oxide by chemical reduction*”, Optics Express, 22, 16, (2014).
- [18] HAN ZHANG, STÉPHANE VIRALLY, QIAOLIANG BAO, LOH KIAN PING, SERGE MASSAR, NICOLAS GODBOUT, PASCAL KOCKAERT , “*Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene*”, Optics Letters, 37, 11, (2012).
- [19] S. PREUSS, M. STUKE , “*Subpicosecond ultraviolet laser ablation of diamond: Nonlinear properties at 248 nm and time-resolved characterization of ablation dynamics*”, Appl. Phys. Lett. 67, 338 (1995).
- [20] B. J. M. HAUSMANN, I.BULU, V.VENKATARAMAN, P.DEOTARE, M. LONCAR , “*Diamond nonlinear photonics*”, Nature Photonics, 8, (2014).
- [21] KEIJI TANAKA, “*Optical nonlinearity in photonic glasses*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 16 (2005).
- [22] RICHARD DESALVO, ALI A. SAID, DAVID J. HAGAN, ERIC W. VAN STRYLAND, MANSOOR SHEIK-BAHAE , “*Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and  $n_2$  in wide bandgap solids*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, 32, 8, (1996).
- [23] KAZUHIKO OGUSU, JUN YAMASAKI, SHINPEI MAEDA, MICHIIKO KITAO, MAKOTO MINAKATA , “*Linear and nonlinear optical properties of Ag-As-Se chalcogenide glasses for all-optical switching*”, Optics Letters 29, 3, (2004).

- [24] ADRIAN DRAGOMIR, JOHN G. MCINERNEY, DAVID N. NIKOGOSYAN, ALBERT A. RUTH, “*Two-Photon Absorption Coefficients of Several Liquids at 264 nm*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, 38, 1, (2002).
- [25] Z. W. WILKES, S. VARMA, Y.-H. CHEN, H. M. MILCHBERG, T. G. JONES, A. TING, “*Direct measurements of the nonlinear index of refraction of water at 815 and 407 nm using single-shot supercontinuum spectral interferometry*”, Applied Physics Letters, 94, 211102 (2009).
- [26] JENS SCHWARZ, PATRICK RAMBO, MARK KIMMEL, BRIGGS ATHERTON, “*Measurement of nonlinear refractive index and ionization rates in air using a wavefront sensor*”, Optics Express, 20, 8(2012).
- [27] MAREK SAMOC, ANNA SAMOC, JAMES G. GROTE, “*Complex nonlinear refractive index of DNA*”, Chemical Physics Letters, 431, 1–3, (2006).
- [28] AMNON YARIV, *Quantum Electronics*, John Wiley and Sons, Second edition, USA (1967).
- [29] LEOPOLDO GARCÍA-COLÍN SCHERER, ROSALÍO RODRÍGUEZ ZEPEDA, *Líquidos Exóticos*, Fondo de Cultura Económica, (2003).
- [30] [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/) (25-09-2016)
- [31] LAURA APARICIO-IXTA, GABRIEL RAMOS-ORTIZ, JUAN L. PICHARDO-MOLINA, JOSÉ LUIS MALDONADO, MARIO RODRÍGUEZ, VÍCTOR M. TELLEZ-LOPEZ, DANIEL MARTINEZ-FONG, MIKHAIL G. ZOLOTUKHIN, SERGUEI FOMINE, MARCO A. MENESES-NAVA, ORACIO BARBOSA-GARCÍA, “*Two-photon excited fluorescence of silica nanoparticles loaded with a fluorene-based monomer and its cross-conjugated polymer: their application to cell imaging*”, Nanoscale, 4(24), (2012).
- [32] CRISTINA C. JIMÉNEZ, NORBERTO FARFÁN, MARGARITA ROMERO-AVILA, MARIO RODRÍGUEZ, LAURA APARICIO-IXTA, GABRIEL RAMOS-ORTIZ, JOSÉ LUIS MALDONADO, ROSA SANTILLAN, NANCY E. MAGAÑA-VERGARA, MA. EUGENIA OCHOA, “*Synthesis and chemical-optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derived from Schiff bases*”, Journal of organometallic chemistry, 755, (2014).

- [33] MICHAEL BASS, *Handbook of Optics: Volume IV Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, Tercera Edición, McGraw-Hil, (2010).
- [34] R.W. MUNN, C.N. IRONSIDE, *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*, Chapman and Hall, USA (1993).
- [35] TAL CARMON, KERRY J. VAHALA, “*Visible continuous emission from a silica microphotonic device by third-harmonic generation*”, *Nature Physics*, 3, (2007).
- [36] T. J. KIPPENBERG, S. M. SPILLANE, K. J. VAHALA, “*Kerr-Nonlinearity Optical Parametric Oscillation in an Ultrahigh-Q Toroid Microcavity*”, *Physical Review Letters*, 93, 8, (2004).
- [37] DAVID MILLAM, “*Review and assessment of measured values of nonlienar refractive-index coefficient of fused silica*”, *Appl. Opt.* 37, 3, (1998).
- [38] STÉPHANE SANTRAN, LIONEL CANIONI, LAURENT SARGER, THIERRY CARDINAL, EVELYNE FARGIN, “*Precise and absolute measurements of the complex third-order optical susceptibility*”, *J. Opt. Soc. Am. B* 21, 2180-2190 (2004).
- [39] NEHA SHARMA, SUNANDA SHARDA, VINEET SHARMA, PANKAJ SHARMA, “*Non-linear optical properties of IV-V-VI chalcogenide glasses*”, *AIP Conference Proceedings* 1512, 546 (2013).
- [40] J-L. ADAM, X. ZHANG, *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, UK, (2014).
- [41] DEMETRIOS N. CHRISTODOULIDES, IAM CHOON KHOO, GREGORY J. SALAMO, GEORGE I. STEGEMAN, ERIC W. VAN STRYLAND , “*Nonlinear refraction and absorbtion: mechanisms and magnitudes*”, *Advances in Optics and Photonics*, 2, 60-200 (2010).
- [42] HIROHISA YOKOTA, YOH IMAI, YUTAKA SASAKI, ATSUSHI MORI , “*Fabrication of Tellurite Fiber Devices Using Laser Irradiation Techniques for All-Optical Switching Applications*”, 12th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), (2010).
- [43] XIAN FENG, WEI H. LOH, JOANNE C. FLANAGAN, ANGELA CAMERLINGO, SONALI DASGUPTA, PERIKLIS PETROPOULOS, PETER HORAK, KEN E. FRAMPTON, NICHOLAS M. WHITE, JONATHAN H.V. PRICE, HARVEY N. RUTT, DAVID J. RICHARDSON, “*Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications*”, *Optics Express*, 16, 18 (2008).



- [44] ALEKSANDR RYASNYANSKIY, AOXIANG LIN, CYRIL GUINTRAND, IVAN BIAGGIO, JEAN TOULOUSE, “*Tunable nonlinear frequency conversion of bismuth-tellurite glass holey fiber*”, Optical Fiber Communication Conference and Exposition (OFC/NFOEC), (2011).
- [45] H. DESIRENA, A. SCHÜLZGEN, S. SABET, G. RAMOS-ORTIZ, E. DE LA ROSA, N. PEYGHAMBARIAN, “*Effect of alkali metal oxides  $R_2O$  ( $R = Li, Na, K, Rb$  and  $Cs$ ) and network intermediate  $MO$  ( $M = Zn, Mg, Ba$  and  $Pb$ ) in tellurite glasses*”, Optical Materials, 31, 6, (2009).
- [46] R. CASTRO-BELTRÁN, H. DESIRENA, G. RAMOS-ORTIZ, E. DE LA ROSA, G. LANTY, J. S. LAURET, S. ROMERO-SERVIN, A. SCHÜLZGEN, “*Third-order nonlinear optical response and photoluminescence characterization of tellurite glasses with different alkali metal oxides as network modifiers*”, Journal of Applied Physics, 110 (2011).
- [47] TIEFENG XU, FEIFEI CHEN, SHIXUN DAI, XIANG SHEN, XUNSI WANG, QIUHUA NIE, CHAO LIU, KAI XU, JONG HEO, “*Glass formation and third-order optical nonlinear properties within  $TeO_2$ - $Bi_2O_3$ - $BaO$  pseudo-ternary system*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011).
- [48] F. ERONI. P. DOS SANTOS, F. C. FÁVERO, A. S. L. GOMES, J. XING, Q. CHEN, M. FOKINE, I. C. S. CARVALHO, “*Evaluation of the third-order nonlinear optical properties of tellurite glasses by thermally managed eclipse Z-scan*”, J. Appl. Phys. 105, 024512 (2009).
- [49] D. S. MACKENZIE, “*History of quenching*”, International Heat Treatment and Surface Engineering, 2 2 (2008).
- [50] THOMAS D. BENNETT, YUANZHENG YUE, PENG LI, ANG QIAO, HAIZHENG TAO, NEVILLE G. GREAVES, TOM RICHARDS, GIULIO I. LAMPRONTI, SIMON A. T. REDFERN, FRÉDÉRIC BLANC, OMAR K. FARHA, JOSEPH T. HUPP, ANTHONY K. CHEETHAM, DAVID A. KEEN “*Melt-Quenched Glasses of Metal-Organic Frameworks*”, J. Am. Chem. Soc. 138, (2016).
- [51] M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, E. W. VAN STRYLAND , “*High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements*”, Opt. Lett. 14, 955-957 (1989).
- [52] N. KAMARAJU, SUNIL KUMAR, A. K. SOOD, SHEKHAR GUHA, SRINIVASAN KRISHNAMURTHY, C. N. R. RAO , “*Large nonlinear absorption and refraction coefficients of carbon nanotubes estimated from femtosecond z-scan measurements*”, Appl. Phys. Lett. 91, 251103, (2007).

- [53] JIN WANG, BING GU, HUI-TIAN WANG, XIAO-WU NI , “*Z-scan analytical theory for material with saturable absorption and two-photon absorption*”, Optics Communications, 283, (2010).
- [54] MARK G. KUZYNK, CARL W. DIRK, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Marcel Dekker, New York (1998).
- [55] JOSEPH W. GOODMAN, *Introduction to Fourier Optics*, Roberts & Company, USA (2005).
- [56] BING GU, HUI-TIAN WANG, “*Theoretical study of saturable Kerr nonlinearity using top-hat beam Z-scan technique*”, Opt. Commun. 263, 322-327, (2006).
- [57] W. ZHAO, P. PALFFY-MUHORAY, “*Z-scan technique using top-hat beams*”, Applied Physics Letters 63, 1613 (1993).
- [58] D. WEAIRE, B.S. WHERRETT, D.A.B. MILLER, S.D SMITH, “*Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb*”, Opt. Lett. 4, (1979).
- [59] GEORGES BOUDEBS, KAMIL FEDUS, “*Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials*”, Journal of Applied Physics 105, 103106 (2009).
- [60] T. XIA, D. J. HAGAN, M. SHEIK-BAHAE, E. W. VAN STRYLAND, “*Eclipsing Z-scan measurement of  $\lambda/10^4$  wave-front distortion*”, Opt. Commun. 19, (1994).
- [61] M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, TAI-HUEI WEI, DAVID J. HAGAN, E. W. VAN STRYLAND , “*Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, 26, 4, (1990).
- [62] KAPLAN A. E., “*External Self-Focusing of Light by Nonlinear Layer*”, Radiophys. Quant. Electron. 12, (1996).
- [63] ALEKSANDR I. RYASNYANSKY, BRUNO PALPANT, “*Theoretical investigation of the off-axis z-scan technique for nonlinear optical refraction measurement*”, Appl. Opt. 45 (2006).
- [64] JIAN-GUO TIAN, WEI-PING ZANG, GUANGYIN ZHANG, “*Two modified Z-scan methods for determination of nonlinear-optical index with enhanced sensitivity*”, Opt. Commun. 107, (2006).
- [65] K. ILIOPOULOS, D. POTAMIANOS, E. KAKKAVA, P. ALOUKOS, I. ORFANOS, S. COURIS. “*Ultrafast third order nonlinearities of organic solvents*”, Optics Express 23 19 (2015).

- [66] S. COURIS, M. RENARD, O. FAUCHER, B. LAVOREL, R. CHAUX, E. KOUDOU-MAS, X. MICHAUT “*An experimental investigation of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques*”, Chem. Phys. Lett. 369 (2003).
- [67] R. A. GANEEV, A. I. RYASNYANSKII, H. KURODA, “*Nonlinear Optical Characteristics of Carbon Disulfide*”, Opt. and Spect. 100 1 (2006).
- [68] XIAO-QING YAN, ZHI-BO LIU,<sup>1</sup> SHUO SHI, WEN-YUAN ZHOU, JIAN-GUO TIAN, “*Analysis on the origin of the ultrafast optical nonlinearity of carbon disulfide around 800 nm*”, OPTICS EXPRESS 18, 25 (2010).
- [69] R. A. GANEEV, A. I. RYASNYANSKY, M. BABA, M. SUZUKI N. ISHIZAWA, M. TURU, S. SAKAKIBARA, H. KURODA, “*Nonlinear refraction in  $CS_2$* ”, Appl. Phys. B, 78 (2004).
- [70] ROBERT ADAIR, L. L. CHASE, STEPHEN A. PAYNE, “*Nonlinear refractive index of optical crystals*”, Phys. Rev. B 39 5 (1989).
- [71] P. B. CHAPPLE, J. STAROMLYNSKA, J. A. HERMANN, T. J. MCKAY, R. G. MCDUFF, “*Single-Beam Z-Scan: Measurement Techniques and Analysis*”, J. Nonlinear Optic. Phys. Mat. 06, 251 (1997).
- [72] TOMOKATSU HAYAKAWA, MASAHIKO HAYAKAWA, MASAYUKI NOGAMI, PHILIPPE THOMAS, “*Nonlinear optical properties and glass structure for  $MO-Nb_2O_5-TeO_2$  ( $M = Zn, Mg, Ca, Sr, Ba$ ) glasses*”, Optical Materials, 32, 3, (2010).
- [73] ROBERT D. SHANNON, “*Dielectric Polarizabilities of Oxides and Fluorides*”, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry Online, John Wiley and Sons, (2011).
- [74] VESSELIN DIMITROV, TAKAYUKI KOMATSU, “*Electronic Ion Polarizability, Optical Basicity and Metal (or Nonmetal) Binding Energy of Simple Oxides*”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 107, 10, (1999).
- [75] SIDNEY S. YANG, TAI-HUEI WEI, TZER-HSIANG HUANG, YUN-CHING CHANG, “*Z-scan study of thermal nonlinearities in silicon naphthalocyanine-toluene solution with the excitations of the picosecond pulse train and nanosecond pulse*”, Optics Express, 15, 4, (2007).
- [76] M. NIYAZ AHAMAD, A. VASUDEVARAO, VENKATRAMAN GOPALAN, HIMANSHU JAIN, K.B.R. VARMA, “*Temperature dependent blue second harmonic generation in*

- Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> microcrystals embedded in TeO<sub>2</sub> glass-matrix*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 355, 28–30, (2009).
- [77] K. HIRANO, Y. BENINO, T. KOMATSU, “*Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO<sub>2</sub>-based glass-ceramics*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, 11, (2001).
- [78] J. LIN, W. HUANG, L. MA, Q. BIAN, S. QIN, H. WEI, J. CHEN, “*Crystallization of TeO<sub>2</sub>—Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and their network structural evolution*”, Materials Science-Poland, 27, 1, (2009).
- [79] XIAO HU, GUILLAUME GUERY, JOSHUA BOERSTLER, J. DAVID MUSGRAVES, DON VANDERVEER, PETER WACHTEL, KATHLEEN RICHARDSON, “*Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the crystallization behavior of TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass system*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 358, 5, (2012).
- [80] TAKAYUKI NAKANISHI, YUMIKO KATAYAMA, JUMPEI UEDA, TSUYOSHI HONMA, SETSUHISA TANABE, TAKAYUKI KOMATSU, “*Fabrication of Eu:SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based glass ceramics using Frozen sorbet method*”, Journal of the Ceramic Society of Japan 119, 7, (2011).
- [81] DONGMEI ZHU, C. S. RAY , WANCHENG ZHOU, D. E. DAY. “*On glass formation for a Na<sub>2</sub>O·4TeO<sub>2</sub> melt: Effect of melting temperature, time, and raw material*”, Journal of Materials Science, 39 (2004).
- [82] Y. C. KIANG, R. W. LANG, “*Measuring focused Gaussian beam spot sizes: a practical method*” Appl. Opt. 22, 9 (1983).
- [83] JHON M. KHOSROFIAN Y BRUCE A. GRETZ , “*Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data*”, Appl. Opt. 22, 21 (1983).
- [84] FREUND, MILLER AND MILLER, *Estadística matemática con aplicaciones*, PEARSON Educación, sexta edición, Méx. (2000).
- [85] J. P. LANDRY, <https://jameslandry.files.wordpress.com/2012/02/13-appendix-f.pdf>, Octubre (2016).
- [86] SIEGMAN, *Lasers*, Mill Valley, Calif. (1986).