

Caracterización de las Propiedades Ópticas no Lineales de Vidrios de Telurio (TeO_2) con Nanocristales Embebidos por Medio de la Técnica Z-scan

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Óptica)

Presenta:

Ing. Fis. Alejandro Arredondo Santos

Dr. Elder de la Rosa Cruz Asesor

Dr. Carlos Herman Wiechers Medina Co-asesor

Enero 2014

Dedicado especialmente a mis padres: Alejandro Arredondo Barrientos y Balbina Santos a mis hermanos y hermanas: Beatriz, Ángeles, Marcela, Rafael, Macaria, Lucero, Verónica, Guillermo y Pablo a mi esposa: Leticia a mis compadres: Cándido y Ofelia a mis ángeles: Omar y Mélanny

Ya que sin el apoyo de ustedes este trabajo no hubiera sido posible.

Agradecimientos

Gracias a Dios por permitirme terminar este proyecto tan importante en mi vida.

Quiero agradecer al Dr. Elder de la Rosa Cruz por darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación a pesar de los errores cometidos.

A los Doctores Haggeo Desirena Enrríquez y Ramón Carriles por su invaluable apoyo y por enriquecer este trabajo con las aportaciones realizadas.

De la misma forma, agradezco al Dr. Carlos Herman Wiechers Medina por su apoyo y valiosas aportaciones durante el desarrollo del proyecto.

Finalmente, quiero agradecer al Dr. José Luis Lucio Martínez por el apoyo recibido para continuar con este importante trabajo de investigación.

Resumen

En el presente trabajo se describe el procedimiento experimental para la fabricación de matrices basadas en dióxido de telurio (TeO_2) . Estas matrices fueron preparadas por el método fundición de polvos y tratamiento térmico. Entre los precursores de estas matrices vítreas se encuentra el nitrato de plata, el cual se agregó en diferentes concentraciones con la finalidad de modificar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden, como son el índice de refracción no lineal (n_2) y el coeficiente de absorción no lineal (β) de estas matrices. Se eligió este tipo de material base debido a que presenta un alto potencial de aplicación en dispositivos ópticos no lineales [1] y además, ha sido ampliamente estudiado por el grupo de nanofotónica del CIO.

Se realizó un estudio sistemático de las propiedades ópticas de estas matrices vítreas. Se obtuvieron los espectros de absorción lineal de cada una de las muestras. En dichos espectros es posible observar la señal de la resonancia del plasmón superficial localizado (RPSL), con lo cual es posible verificar la presencia de las nanopartículas de plata (NP's de Ag) en el material. Obtuvimos también las trazas de refracción y absorción no lineal de dichos materiales utilizando la técnica de barrido en Z (Z-scan).

Se implementó el arreglo experimental para el análisis de las propiedades ópticas no lineales conocido como Z-scan y se desarrolló un código de programación en lenguaje Python (versión 2.7) para el control de la plataforma, el cual permite realizar el desplazamiento de la muestra, así como para la adquisición de datos del osciloscopio. Dicho código permite controlar algunas funciones de éste, además de realizar un respaldo de los datos obtenidos durante cada medición. En el arreglo experimental se utilizó un láser pulsado en femtosegundos con perfil gaussiano, repetición de 1 kHz y longitud de onda centrada en 800 nm.

Mostramos que si se aumenta la cantidad de nitrato de plata en la fabricación del vidrio, su índice de refracción aumenta. Por ejemplo, la muestra TMBL4-0 que se preparó con 4 % de nitrato de plata $(AgNO_3)$ y no recibió tratamiento térmico, tiene un índice de refracción no lineal $n_2 = 4,18 \pm 0.6 \times 10^{-15} cm^2/W$, en cambio la muestra blanco-0 que tiene 0 % de $AgNO_3$ sin tratamiento térmico tiene un valor menor para $n_2 = 2,63 \pm 0.4 \times 10^{-15} cm^2/W$.

Índice general

Ag	grade	ecimientos	II
Re	esum	en	III
Li	sta d	e figuras	\mathbf{V}
\mathbf{Li}	sta d	e tablas	VII
1.	Intr 1.1. 1.2. 1.3.	oducción Objetivos	1 2 2 3
2.	<i>Vid</i> 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5.	 rios de Telurio. ¿Qué es un vidrio?	$ \begin{array}{c} 4 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 8 \\ 8 \\ 9 \\ 11 \end{array} $
3.	2.6. Z-se 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5.	Plasmón de Resonancia Localizado	12 15 16 18 19 20 20 22

4 .	Fabricación de Vidrios con NP's de Plata.	24
	4.1. Composición de los Vidrios	24
	4.2. Fabricación de los Vidrios	25
5.	Análisis y Discusión de Resultados	28
	5.1. Absorción Lineal	28
	5.2. Propiedades Ópticas no Lineales	33
	5.2.1. Índice de Refracción no Lineal	34
	5.2.2. Coeficiente de Absorción no Lineal	37
6.	Conclusiones	40
A.	Figuras. Refracción no Lineal.	42
в.	Figuras. Absorción no Lineal.	46
C.	Programa de control y adquisición de datos. Bibliografía	50

Índice de figuras

2.1.	Izquierda: arreglo atómico regular en un cristal. Derecha: arreglo atómi- co iregular en un vidrio.	4
2.2.	Curvas de enfriamiento para la formación de un vidrio o de un cristal	-
2.3.	[14]	5 7
2.4.	Transmitancia normalizada en una medición con la técnica estándar de Z-scan para un vidrio de telurio. Tomada de $[11]$.	12
2.5.	Espectros de absorción de películas de plata depositadas sobre vidrio	12
2.6.	Espectros de absorción de vidrios de telurio con nanocristales de plata	10
	[17]	14
3.1.	Esquema de un arreglo de z-scan [8]. \ldots \ldots \ldots \ldots	15
3.2. 3.3.	Senal tipica para refraccion no lineal de tercer orden. La linea pun- teada representa NLR negativa y la línea continua NLR positiva Señal típica para la absorción no lineal de tercer orden con apertura	18
3.4.	abierta	19
	la geometría de apertura cerrada entre la señal obtenida con apertura abierta	20
4.1.	Rampa de temperatura utilizada en el proceso de fabricación de los vidrios	26
4.2.	Vidrios a) blanco-295 y b) TMBL4-295 con tratamiento térmico de 20 horas	26
5.1. 5.2.	Comparación de las muestras blanco-310 y TMBL4-310	29
	y TMBL4-0 en las que no se aprecia la banda en 500 nm	29
5.3.	Comparación de las muestras blanco-310 y TMBL2-310	30

5.4.	Espectros de absorción para las matrices de vidrio a) blanco, b) TM-	
	BL05, c) TMBL1 y d) TMBL2 con tratamiento térmico a 0 (o sin	
	tratamiento), 295, 300, 305 y 310 °C	31
5.5.	Dependencia de $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ en la energía del fotón para la muestras blan-	
	<i>co y TMBL4.</i>	32
5.6.	Dependencia de $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ en la energía del fotón para la muestras TM-	
	BL05 y TMBL1.	32
5.7.	Diagrama del arreglo experimental empleado para la caracterización	
	de las matrices de vidrio de telurio	33
5.8.	Transmitancia normalizada para las mediciones de Z-scan para TMBL4-	
	310. La línea continua corresponde al ajuste teórico	34
5.9.	Aumento del índice de refracción no lineal para muestras con diferente	
	concentración de nitrato de plata	36
5.10.	Disminución del índice de refracción no lineal para las muestras TM-	
	BL4 con diferente Temperatura de trataemiento térmico	37
5.11.	NLA para TZBL4 y blanco a $310 {}^{\circ}C.$	37
5.12.	Disminución del coeficiente de absorción no lineal β . Muestras sin	
	tratamiento térmico.	39
5.13.	Aumento en el coeficiente de absorción no lineal β para la muestra	
	TMBL4.	39
A 1	Refracción no lineal nara las muestras TZBL/, de 0 a 310 °C	42
A 2	Refracción no lineal para las muestras blanco de 0 a 310 °C	43
A 3	Refracción no lineal para las muestras TZBL2 de 0 a 310 °C	44
A 4	Refracción no lineal para las muestras TZBL1 de 0 a 310 °C	45
		10
B.1.	Absorción no lineal para las muestras TZBL4 de 0 a 310 °C	46
B.2.	Absorción no lineal para las muestras blanco de 0 a 310 °C. \ldots	47
B.3.	Absorción no lineal para las muestras TZBL2 de 0 a 310 °C	48
B.4.	Absorción no lineal para las muestras TZBL1 de 0 a 310 °C	49

Índice de cuadros

4.1.	Composición (%mol) de los vidrios de telurio	25
4.2.	Muestras vítreas fabricadas con diferente concentración de nitrato de plata y sometidas a tratamiento térmico	27
5.1.	Valores de n_2 correspondientes a los vidrios blanco, TMBL1, TMBL2	
	<i>y TMBL</i> 4	35
5.2.	Valores de β correspondientes a los vidrios mostrados en las trazas	
	de las figuras $(B.1-B.4)$.	38

Capítulo 1 Introducción

Los vidrios con alta suceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ han sido ampliamente estudiados para el desarrollo de nuevos dispositivos y esto se hace cada vez más extenso debido a las propiedades ópticas no lineales de los materiales. El procesamiento óptico de datos (o información), la modulación óptica, interruptores ópticos y limitadores ópticos, entre otros; son sólo algunos ejemplos de la importancia de las nuevas tecnologías que es posible desarrollar a partir de la óptica no lineal [2, 3, 4]. Además, los vidrios dopados con iones de tierras raras (TR's) son un gran recurso para la fabricación de láseres en el rango visible e infrarojo (IR). Algunos de los elementos de tierras raras en su forma de iones trivalentes que han sido más ampliamente estudiadas son: Eu, Sm, Tm, Yb y Er debido a sus niveles de energía [5] y su uso como amplificadores ópticos en la región del cercano infrarrojo.

La óptica no lineal (ONL) es el estudio de los fenómenos que se producen como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material por la presencia de luz [6]. Comúnmente, la luz de un láser es suficientemente intensa como para modificar las propiedades ópticas de un material. De hecho, el comienzo de la óptica no lineal está relacionada con el descubrimiento de la generación del segundo armónico por Franken en 1961 [6]; poco después de la demostración del primer trabajo con láser por Maiman en 1960. Algunos fenómenos ópticos no lineales son "no lineales" en el sentido de que ocurren cuando la respuesta de un material al aplicarle un campo electromagnético. Por ejemplo, la generación del segundo armónico ocurre como el resultado de la parte de la respuesta atómica que depende en forma cuadrática sobre la magnitud del campo electromagnético aplicado. En consecuencia, la intensidad de la luz generada en la frecuencia del segundo armónico tiende a incrementarse con el cuadrado de la intensidad de la luz láser aplicada [6, 7].

El método de barrido en Z, o Z-scan, ha sido rápidamente aceptado, por aquellos que se han interesado en la óptica no lineal, como la técnica estándar para determinar los cambios no lineales tanto en el índice de refracción como en la absorción. Dicha aceptación se debe primeramente a la simplicidad de la técnica así como a la simplicidad de la interpretación de los espectros obtenidos [8].

Se eligió Python (2.7) para la automatización del arreglo experimental debido a que es un software libre. Python es un lenguaje de programación, desarrollado por Guido van Rossum a finales de 1980. Es un lenguaje con una sintaxis muy limpia que favorece un código legible y, por lo tanto, es muy fácil de aprender y comprender. Se trata de un lenguaje multiplataforma y orientado a objetos [9, 10].

1.1. Objetivos

• Fabricar matrices de vidrio de Telurio (TeO_2) por el método de fundido, contaminarlas con NP's de Ag a diferentes concentraciones y crecer el tamaño de la nanopartícula por medio de tratamiento térmico.

• Implementar el arreglo experimental conocido como Z-scan.

• Caracterizar las propiedades ópticas no lineales de las muestras vítreas con diferentes concentraciones de plata.

• Desarrollar el código de programación que permita controlar la plataforma de desplazamiento del montaje experimental, necesario para llevar a cabo las mediciones de Z-scan y que además permita la adquisición y respaldo de los datos del osciloscopio.

1.2. Motivación

El presente estudio surge de la necesidad de fabricar nuevos materiales que puedan satisfacer los requerimientos de los nuevos dispositivos optoelectrónicos. Los vidrios base telurio pueden ser utilizados en el desarrollo de dispositivos para procesamiento óptico, interruptores ópticos, amplificadres de banda ancha, entre otros [2, 11]. Además, se ha mostrado que cuando se contaminan con nanopartículas metálicas se modifican algunas de sus propiedades ópticas lineales y no lineales. Es por esto que se decidió implementar y automatizar esta técnica de medición con el fin de caracterizar las propiedades ópticas no lineales de los materiales que fabricamos.

El conocimiento y optimización de la respuesta óptica no lineal de los materiales es un elemento clave en el desarrollo de futuras aplicaciones fotónicas y biofotónicas entre muchas otras [12].

1.3. Estructura del Trabajo de Tesis

Capítulo 2. Vidrios de telurio. En este capítulo se define qué es un vidrio y justificamos porque seleccionamos vidrios de telurio como materiales ópticos no lineales. Se deduce una expresión que relaciona la intensidad del campo electromagnético incidente (I) con el índice de refracción no lineal (n_2) .

Capítulo 3. Z-scan. Se hace una breve descripción de la teoría relacionada con la técnica del barrido en Z y algunas de sus ventajas y desventajas.

Capítulo 4. Fabricación de vidrios con NP's de plata. En este capítulo se describe el método que se utilizó para la fabricación de los vidrios de telurio y se muestran los parámetros que se utilizaron en el tratamiento térmico.

Capítulo 5. Análisis y discusión de resultados. Se muestran los resultados obtenidos de las mediciones realizadas durante la caracterización de las muestras vítreas, algunos defectos y ventajas que presentan.

Capítulo 6. Conclusiones. Finalmente, mostramos las conclusiones que podemos hacer a partir de las mediciones realizadas y resultados obtenidos en cada una de las etapas de este trabajo.

Apéndice. Programa de control y adquisición de datos.

Capítulo 2

Vidrios de Telurio.

2.1. ¿Qué es un vidrio?

El vidrio, o estado vítreo, se refiere al arreglo estructural fundamental de los átomos en estos sólidos. Los vidrios son materiales sólidos que están caracterizados por un arreglo aleatorio de átomos y, en consecuencia, carece de orden atómico de largo alcance, figura (2.1 derecha) [13]. Entonces, los vidrios son materiales amorfos, es decir, son materiales que exhiben orden de corto alcance de átomos o iones [14].



Figura 2.1: Izquierda: arreglo atómico regular en un cristal. Derecha: arreglo atómico iregular en un vidrio.

Un vidrio se asemeja más a un líquido que a un sólido cristalino en términos de su estructura atómica. En contraste con un material cristalino, los vidrios no poseen un punto de fundición definido con precisión; mas bien se ablandan gradualmente sobre un rango de temperaturas cerca de la temperatura de transición vítrea [13].

Entre los materiales no cristalinos más importantes se encuentran los vidrios, especialmente aquellos basados en silicio. Aunque como sabemos, también los hay de sulfuros, fluoruros y los que son nuestro tema de investigación, los de telurio. Un vidrio es un material metaestable que ha sido tratado de tal manera que se vuelve rígido sin cristalizarse [14]. Algunas veces son llamados líquidos súpercongelados. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) figura (2.2), la tasa de contracción de volumen durante el enfriamiento se reduce, y el material puede ser considerado un "vidrio" en lugar de un "líquido súpercongelado". Los vidrios no tienen una temperatura de fusión (T_m) o de transición vítrea definida. En cambio los materiales cristalinos sí poseen una T_m fija y no poseen una T_g [13, 14].



Figura 2.2: Curvas de enfriamiento para la formación de un vidrio o de un cristal [14].

2.2. ¿Por qué Vidrios de Telurio?

En la actualidad los vidrios de telurio (TeO_2) son materiales de gran interés para ser utilizados en los sistemas de comunicación óptica [15, 21]. El índice de refracción lineal de los vidrios de telurio es mayor a 2.3. Este índice de refracción es muy alto comparado con otros vidrios (base óxidos) en la región visible en infraroja del espectro electromagnético, razón por la cual son uno de los materiales más prometedores para ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos [16]. Este valor relativamente alto del índice de refracción lineal es una consecuencia de la alta polarizabilidad de los iones del telurio, y debido a esto poseen una gran suceptibilidad óptica de tercer orden, la cual es aproximadamente 100 veces más grande que un vidrio de silicio tradicional [16].

Nuestro interés en el estudio de las propiedades ONL en vidrios de telurio tiene

como finalidad que puedan ser utilizados en dispositivos ópticos. Algunas aplicaciones de los materiales NL son: preformas para la fabricación de fibras ópticas, láseres sintonizables en el espectro visible y materiales para óptica NL basados en vidrios contaminados con partículas nanométricas [12, 17]. En particular, los vidrios con una alta susceptibilidad óptica NL de tercer orden (χ^3) han sido ampliamente investigados para el desarrollo de nuevos dispositivos como los interruptores ópticos y limitación óptica el cual se refiere a dispositivos que pueden bloquear la transmitancia de una haz láser de alta intensidad en un ancho de banda determinado. Además, la no linealidad de los sistemas vítreos puede ser incrementada si se contamina con iones metálicos de transición. En estas condiciones, se le agrega una gran versatilidad a los vidrios para el desarrollo de dispositivos fotónicos como es el caso de los vidrios base telurio TeO_2 . Además es necesario que estos materiales tengan una buena estabilidad química y mecánica [1, 2].

No es posible formar un vidrio con sólo TeO_2 , es decir, se requiere de otros componentes para poder formar uno. Algunos autores [1, 16] han realizado caracterizaciones sistemáticas de las propiedades ópticas y químicas de los vidrios como función de algunos óxidos metálicos. Por ejemplo, óxido de zinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), óxido de litio (Li_2O) y óxido de plomo (PbO), entre otros. Las propiedades de los vidrios de telurio en el aspecto magneto-óptico son muy interesantes para la optoelectrónica. Esta propiedad tiene una aplicación práctica en aisladores ópticos. Un aislador óptico es un dispositivo que permite el paso de la luz en cierta direción pero que lo atenua severamente en la dirección contraria.

2.3. Vidrios Dopados con Nanopartículas de Plata

Las propiedades ópticas de los vidrios dopados con TR's y NP's metálicas son consideradas como una importatnet área de investigación, debido a las múltiples aplicaciones de estos materiales (láseres, sensores, telecomunicación, etc.). El fenómeno que relaciona la interacción de la luz con vidrios contaminados con TR's y que además contienen NP's metálicas, ha atraído la atención de varios autores [17, 20, 22] debido a que la presencia de las nanopartículas modifica la luminiscencia y las propiedades ópticas no lineales del vidrio [19].

El proceso de agrupamiento en las transformaciones de fase de primer orden desempeña un papel importante en una gran variedad de procesos en la naturaleza, así como en aplicaciones científicas y tecnológicas. Además, el vidrio es un excelente medio para el crecimiento de NP's metálicas y el estudio de sus propiedades ópticas. El proceso de la formación de NP's en una matriz de vidrio, involucra la nucleación térmica cerca de la temperatura de trancisión (T_g) , de tal manera que el número de partículas permanece constante y la distribución del tamaño de las mismas, permanece pequeño [20]. Esto es una ventaja para las propiedades ópticas de las partículas, debido a que estas propiedades dependen del tamaño y forma de la NP. El tamaño de la distribución de los núcleos iniciales puede aumentar o disminuir dependiendo de la cinética de los procesos subsecuentes del proceso de crecimiento. La figura (2.3) muestra dos imágenes de un par de vidrios de sílice con NP's de plata embebidas con un tamaño promedio de 4 (a) y 8.5 (b) nm.



Figura 2.3: En a) y b) se muestra la distribución homogénea de las NP's de plata en un vidrio de sílice. En c) y d) se muestran las trazas de las mediciones de Z-scan. Imagen tomada de [27].

El análisis de Z-scan de la muestra de 4 nm (figura 2.3c), presenta una respuesta NL negativa, mientras que la de 8.5 nm (figura 2.3 d) tiene respuesta no lineal positiva [27].

Rivera [20] menciona que en algunos casos no es posible observar en el espectro de absorción la banda (alrededor de 500 nm) relacionada con la RPSL de las NP's de plata en los vidrios de telurio. Rivera supone que esto se debe a que la cantidad de NP's de plata no es suficiente para originar una banda significativa. Ademaás afirma que una parte de la plata permanece en forma de iones, cargas o átomos [20].

2.4. Óptica no Lineal.

2.4.1. Suceptibilidad Óptica no Lineal de Tercer Orden

Con el fin de describir con mayor precisión lo que entendemos por una no linealidad óptica, vamos a considerar como el momento dipolar por unidad de volumen, o la polarización $\tilde{P}(t)$, de un material depende de la magnitud $\tilde{E}(t)$ del campo eléctrico aplicado [6, 28]. En el caso de la óptica convencional, la polarización inducida depende linealmente de la magnitud del campo eléctrico de una manera que a menudo puede ser descrita por la relación

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t), \qquad (2.1)$$

donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ es conocida como la susceptibilidad lineal y ϵ_0 es la permitividad en el espacio libre. En la óptica no lineal, la respuesta óptica puede ser descrita mediante la generalización de la ecuación (2.1) expresando la polarización $\tilde{P}(t)$ como una serie de potencias en la intensidad del campo $\tilde{E}(t)$ como

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \cdots \right]$$
$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \cdots$$
(2.2)

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Por simplicidad, consideraremos que $\tilde{P}(t)$ y $\tilde{E}(t)$ son cantidades escalares en las ecuaciones (2.1) y (2.2); aunque en realidad estas cantidades son vectoriales y en ese caso, $\chi^{(1)}$ se vuelve un tensor de segundo grado, $\chi^{(2)}$ un tensor de tercer grado y así sucesivamente. Además, en las ecuaciones (2.1) y (2.2) también asumimos que la polarización al tiempo t depende únicamente de los valores instantáneos de la intensidad del campo eléctrico. La suposición de que el medio responde instantáneamente también implica que el medio no debe tener pérdidas ni dispersiones. Nos referimos entonces a $\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t)$ como la polarización no lineal de segundo orden y a $\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t)$ como la polarización no lineal de tercer orden. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la polarización de segundo orden $\tilde{P}^{(2)}$ son distintos a los que ocurren como resultado de la polarización de tercer orden $\hat{P}^{(3)}$. En los líquidos, gases, sólidos amorfos (como los vidrios) y algunos cristales, $\chi^{(2)}$ desaparece, y consecuentemente estos materiales no producen interacciones ópticas no lineales de segundo orden pero sí de tercer orden [6], por lo que de antemano nos da una idea de que los fenómenos que estudiaremos en nuestras muestras vítreas están relacionados con la susceptibilidad óptica de tercer orden $\chi^{(3)}$.

2.4.2. Descripción de la Dependecia en Intensidad del Índice de Refracción

El índice de refracción de muchos materiales puede ser descrito por la relación

$$n = n_0 + \overline{n}_2 \langle \tilde{E}^2 \rangle, \tag{2.3}$$

donde n_0 representa el índice de refracción lineal (o índice de refracción de campo débil) y \overline{n}_2 es una nueva constante óptica (a veces llamada índice de refracción de segundo orden) la cual proporciona la razón a la cual el índice de refracción aumenta con un incremento en la intensidad óptica. Los paréntesis angulares que encierran la cantidad \tilde{E}^2 representan un promedio temporal. Entonces, si el campo óptico es de la forma

$$\tilde{E}(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + c.c.$$
(2.4)

entonces

$$\langle \tilde{E}(t)^2 \rangle = 2E(\omega)E(\omega)^* = 2|E(\omega)|^2, \qquad (2.5)$$

y encontramos que

$$n = n_0 + 2\overline{n}_2 |E(\omega)|^2.$$
(2.6)

El cambio en el índice de refracción descrito por la ecuación (2.3) o (2.6) es algunas veces llamado efecto Kerr óptico, por analogía con el tradicional efecto Kerr electro-óptico, en el cual el índice de refracción de un material varía por una cantidad proporcional al cuadrado de la intensidad del campo electrostático aplicado.

Como se mencionó anteriormente, la interacción de un haz de luz con un medio óptico no lineal puede ser descrito en términos de la polarización no lineal. La parte de la polarización no lineal que influye en la propagación de un haz de frecuencia ω es

$$P^{NL}(\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega).$$
(2.7)

Por simplicidad se asume que la luz está linealmente polarizada y los índices del tensor $\chi^{(3)}$ se suprimen. La polarización total del material está descrita entonces por

$$P^{TOT}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \equiv \epsilon_0 \chi_{eff} E(\omega), \qquad (2.8)$$

donde se ha introducido la susceptibilidad efectiva

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2.$$
(2.9)

Boyd [6] menciona que con el fin de relacionar la susceptibilidad no lineal $\chi^{(3)}$ con el índice de refracción no lineal n_2 , se debe notar que en general es cierto que

$$n^2 = 1 + \chi_{eff}, (2.10)$$

e introduciendo la ecuación (2.6) en el lado izquierdo y la ecuación (2.9) en el lado derecho de esta ecuación, se encuentra que

$$\left[n_0 + 2\overline{n}_2 |E(\omega)|^2\right]^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2.$$
(2.11)

si desarrollamos este binomio al cuadrado y se toman los términos hasta segundo orden $|E(\omega)|^2$, tenemos que $n_0^2 + 4n_0\overline{n}_2|E(\omega)|^2 = (1 + \chi^{(1)}) + [3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2]$, lo cual muestra que los índices de refracción lineal y no lineal están relacionados con las susceptibilidades lineal y no lineal por medio de

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2} \tag{2.12}$$

у

$$\overline{n}_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0}.$$
(2.13)

Una manera alternativa de definir la dependencia en la intensidad del índice de refracción es por medio de la ecuación

$$n = n_0 + n_2 I, (2.14)$$

donde I denota un promedio temporal de la intensidad del campo eléctrico, dado por

$$I = 2n_0 \epsilon_0 c |E(\omega)|^2. \tag{2.15}$$

Ya que el índice de refracción total n debe ser el mismo utilizando cualquiera de las dos descripciones de la contribución no lineal, comparando las ecuaciones (2.6) y (2.14) tenemos que

$$2\overline{n}_2|E(\omega)|^2 = n_2 I, \qquad (2.16)$$

y entonces que \overline{n}_2 y n_2 están relacionados por

$$n_2 = \frac{\overline{n}_2}{n_0 \epsilon_0 c},\tag{2.17}$$

donde se ha utilizado la ecuación (2.15). Si se introduce la ecuación (2.13) dentro de esta expresión, encontramos que n_2 esta relacionada con $\chi^{(3)}$ por

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 c}\chi^{(3)}.$$
(2.18)

Esta es una aproximación escalar que permite describir los procesos no lineales más relevantes de esta investigación. La ecuación (2.18), muestra la relación que existe entre el índice de refracción no lineal y la suceptibilidad óptica de tercer orden ($\chi^{(3)}$). En el capítulo relacionado con la técnica del Z-scan mostraremos una expresión que nos permita relacionar al índice de refracción no lineal n_2 con el cambio de fase $\Delta \phi_0$ y así a partir del ajuste de los datos experimentales obtener el valor del cambio de fase y finalmente poder estimar el valor de n_2 .

2.5. Propiedades No Lineales de los Vidrios de Telurio.

Los fenómenos ultrarápidos de unos cuantos Terabits/s son una clave tecnológica para las transmisiones de datos futuras superiores a 40 Gbits/s, lo cual es bastante complicado inclusive con electrónica de alta velocidad. Las nanopartículas metálicas, de oro, plata y cobre dispersas en una matriz transparente son de especial interés como materiales no lineales debido a sus altas no linealidades de tercer orden y a su respuesta temporal ultrarápida del orden de picosegundos (ps) cerca de la frecuencia de la LSPR [17]. Inicialmente, la pruebas para materiales ópticos no lineales se realizaban con vidrios de silicio y fosfato. De acuerdo con la regla de Miller, los vidrios de telurio con índice de refracción lineal n = 2, son candidatos potenciales como materiales ópticos NL que se pueden proponer para reemplazar los tradicionales de silicio con n = 1.44 [17]. Una interpretación de la regla de Miller establece que mientras más polarizable sea un material, más alta será su no linealidad óptica de primer orden [18]. Un ejemplo de la respuesta no lineal de los vidrios de telurio se muestra en la figura (2.4), donde es posible observar un valle seguido de un pico (de izquierda a derecha) lo que representa una respuesta NL positiva. El vidrio (TeZnLi) mostrado en la figura (2.4) es base telurio cuya composición es $70 \% TeO_2 - 20 \% ZnO - 10 \% Li_2O.$

Zhiguang Zhou [17] analiza la posibilidad de poder combinar nanocristales metálicos no lineales altamente resonantes con vidrios de telurio no lineales altamente no resonantes para producir un material con ultra-alta no linealidad. Es posible que la respuesta a este planteamiento la encontremos en los resultados que presenta el autor, ya que según reporta en [17], ha obtenido vidrios de telurio dopados con NP's de plata con un índice de refracción no lineal $n_2 = 7,54 \times 10^{-19} m^2 \cdot W^{-1}$, que para nuestro conocimiento es de los valores más altos, para vidrios de telurio, que hemos



Figura 2.4: Transmitancia normalizada en una medición con la técnica estándar de Z-scan para un vidrio de telurio. Tomada de [11].

encontrado en la literatura. Debemos mencionar que este valor de n_2 se obtuvo con una concentración de 7.5 % de $AgNO_3$. En nuestro caso, la concentración máxima de $AgNO_3$ es de 4 % y creemos que esta es una de las razones por las que nuestro valor reportado para n_2 es menor.

Se ha mostrado que n_2 aumenta con la concentración de nanocristales de plata y varía ligeramente según la longitud de onda que se utilice en la medición. El incremento en las no linealidades se puede deber a diferentes factores: el incremento en el índice de refracción (n) a la adición de nanocristales de plata relacionado con la regla de Miller [17, 18], además de las deformaciones en la estructura del vidrio y las micro-interacciones de los nanocristales de plata y sus enlaces con -Te-, -Zn-, etc.

2.6. Plasmón de Resonancia Localizado

La resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR) es la oscilación colectiva de los electrones en la superficie de la nanopartícula metálica estimulada por un campo electromagnético incidente. Esta condición de resonancia se establece cuando la frecuencia de los fotones del campo incidente se empata con la frecuencia natural de los electrones en la superficie. La LSPR inducida en nanopartículas de plata, incrementa el coeficiente de absorción (lineal) de algunos materiales y este incremento en la absorción óptica es bien conocido por tener potenciales aplicaciones fotoelectrónicas; algunos de estos materiales son utilizados en aplicaciones de celdas solares [25] y además se ha reportado que ayuda a incrementar las propiedades luminiscentes de matrices vítreas de telurio contaminadas con iones de tierras raras, p. e. Er^{3+} [5].

La figura (2.5), muestra el espectro de absorción de nanopartículas de plata en películas depositadas sobre vidrio (de sílice) [25]. A medida que el diámetro medio de la nanopartícula de plata aumenta, se observa un desplazamiento hacia el rojo en el pico de absorción. Kuang muestra que la absorción de la superficie plasmónica es evidente en el espectro de absorción de la película de plata. En las muestras que fabricamos, solo es posible observar este fenómeno (LSPR) en la muestra que tiene una concentración de 4 % de nitrato de plata y ligeramente, pero muy débil en la de 2%.



Figura 2.5: Espectros de absorción de películas de plata depositadas sobre vidrio [25].

La figura (2.6) muestra las LSPR de nanocristales de plata embebidos en vidrios de telurio, a diferencia de la figura anterior (2.5) donde solamente están depositadas sobre el vidrio.



Figura 2.6: Espectros de absorción de vidrios de telurio con nanocristales de plata [17].

El efecto en la luz incidente debido a la inclusión de nanopartículas es incrementar la dispersión a diferentes longitudes de onda porque el campo local se incrementa debido a la interferencia de la luz incidente y reflejada. El efecto total es un desplazamiento del pico de absorción.

Capítulo 3

Z-scan

La técnica del Z-scan es un método con el cual se pueden medir rápidamente tanto absorción no lineal (ANL) como refracción no lineal (RNL) en sólidos, líquidos y cristales líquidos [30]. La figura (3.1), muestra el arreglo experimental estándar que se utiliza en la técnica de Z-scan.



Figura 3.1: Esquema de un arreglo de z-scan [8].

En la mayoría de los experimentos el cambio en el índice de refracción (Δn) y el cambio en la absorción $(\Delta \alpha)$, pueden ser determinados directamente de los datos sin tener que recurrir a un cálculo computacional. Sin embargo, siempre hay que reconocer que este método es sensible a todos los mecanismos ópticos no lineales que dan lugar a un cambio del índice de refracción y/o coeficiente de absorción, de modo que la discriminación de cada uno de los procesos físicos subyacentes presentes a partir de un escaneo en Z, en general, no es posible. Para lograr determinar sin niguna ambiguedad los mecanismos presentes, se requiere de una serie de mediciones a diferentes anchos de pulso, frecuencias, geometrías focales, etc, y tal vez con otros experimentos.

3.1. Técnica del Z-scan

La técnica consiste en monitorear la transmitancia de la muestra en función de su posición Z, relativa a la posición del plano focal de la lente principal [8, 31]. El rango de escaneo requerido depende de los parámetros del haz y del grosor de la muestra L. Un parámetro crítico es la longitud de difracción Z_0 del haz enfocado, la cual está definida como $\pi w_0^2/\lambda$ para un haz gaussiano donde w_0 es la cintura del haz en el plano focal $(1/e^2)$.

Para muestras delgadas (es decir $L \leq Z_0$), en teoría toda la información está contenida en un rango de $\pm Z_0$, aunque es preferible escanear la muestra en un rango de $\pm 5Z_0$. Este requerimiento, como veremos más adelante, simplifica la interpretación de los datos cuando la rugosidad de la superficie de la muestra o imperfecciones del haz láser utilizado introducen ruido de fondo en las mediciones. Es claro que en muchos casos ocurren fluctuaciones considerables en la potencia del láser durante el escaneo, es por eso que es necesario un detector de referencia que pueda ser utilizado para monitorear y normalizar la transmitancia. Los valores típicos de la posición de la apertura van de $20Z_0$ a $100Z_0$. Definimos S como el porcentaje de luz que deja pasar la apertura localizada lejos del foco, en la mayoría de los experimentos se ha utilizado 0,1 < S < 0,5 para determinar la refracción no lineal, a esta configuración se le conoce como apertura cerrada. S=1 es el caso donde se colecta toda la luz transmitida y, por lo tanto, no es sensible a ninguna distorsión no lineal del haz debido a la refracción. Este esquema, llamado Z-scan de apertura abierta es utilizado para medir la absorción no lineal ($\Delta \alpha$) en la muestra [8, 32].

En la figura (3.2) se muestra la salida típica de un escaneo con apertura cerrada para una muestra delgada que presenta refracción no lineal (línea continua). Por ejemplo, una no linealidad positiva, $\Delta n > 0$, da como resultado un valle seguido de un pico en la transmitancia normalizada cuando la muestra se mueve de manera que se aleja de la lente como se muestra en la figura (3.1). La normalización se lleva a cabo de tal manera que la transmitancia es la unidad para la muestra lejos del plano focal donde la no linealidad es insignificante (es decir, para $|Z| \gg Z_0$). El efecto de lente positiva de la muestra colocada antes del punto focal, mueve dicha posición hacia la muestra, esto da como resultado una gran divergencia en campo lejano y en consecuencia esto reduce la transmitancia a través de la apertura. Por otro lado, cuando la muestra se localiza después del foco, el mismo efecto de lente positiva reduce la divergencia en campo lejano lo que permite una mayor transmitancia. Cuando $\Delta n < 0$ ocurre lo opuesto, a esto se le puede llamar no linealidad de auto desenfoque.

Una vez que se asume cierto tipo de no linealidad (por ejemplo una respuesta ultrarápida $\chi^{(3)}$ de un material óptico NL [8]), un barrido en Z puede ser modelado rigurosamente para cualquier forma de haz y grosor de la muestra resolviendo las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, existe ciertos supuestos y aproximaciones válidas que dan lugar a expresiones analíticas simples, lo que permite que el análisis de los datos sea fácil y preciso. Además del usual SVEA (slowly varying envelope approximation), resulta una simplificación mayor cuando asumimos que el material no lineal es delgado de modo que ni difracción ni refracción no lineal provoca algún cambio en el perfil del haz dentro del material. El método de la envolvente de aproximación lenta SVEA es una aproximación de perturbaciones que es ampliamente utilizada para el cálculo de diferentes fenómenos ondulatorios en acústica, plasmas y, por supuesto en óptica. Este es un formalismo que puede ser utilizado para calcular a partir de la polarización NL, la evolución de un campo generado a la frecuencia de salida de una interacción no lineal similar a la teoría de perturbaciones de primer orden en mecánica cuántica [33]. Esto implica que $L \ll Z_0$ y $L \ll Z_0/\Delta \Phi_0$ respectivamente donde $\Delta \Phi_0$ es el cambio de fase no lineal inducida en el punto focal. Cabe mencionar que la condición de que $L \ll Z_0$ es mas restrictiva de lo necesario, entonces para que una muestra sea considerada delgada es suficiente con que se cumpla $L \leq Z_0$. Tomando en cuenta estas aproximaciones y considerando que el material no lineal puede considerarse delgado, entonces el cambio de fase $\Delta \Phi_0$ y el campo eléctrico E están ahora gobernados por el siguiente par de ecuaciones donde se ha considerado la aproximación SVEA:

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

у

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

donde z' es la profundidad de propagación en la muestra y $\alpha(I)$ es el coeficiente de absorción que, en general incluye términos de la absorción lineal y no lineal.

Para procesos no lineales tenemos que,

$$\Delta n = \{\frac{n_2}{2}|E|^2\}_{esu} = \{n_2I\}_{MKS}$$
(3.3)

у

$$\Delta \alpha = \beta I \tag{3.4}$$

donde n_2 es el índice de refracción no lineal, E es el pico del campo eléctrico (cgs), y I denota la irradiancia (MKS) del haz dentro de la muestra. Aquí β denota el coeficiente de absorción no lineal de tercer orden, el cual para ANL ultrarápida es igual al coeficiente de absorción de dos fotones (2PA). El índice de refracción no lineal n_2 (esu) y n_2 (MKS) están relacionados a través de la relación $n_2(esu) = (cn_0/40\pi)n_2(MKS)$, donde c (m/s) es la velocidad de la luz en el vacío.

3.2. Refracción No lineal ($\Delta \alpha = 0$)

Se define entonces el cambio en la transmitancia entre el pico y el valle como $\Delta T_{PV} = T_P - T_V$ donde T_P y T_V son la transmitancia pico y valle normalizadas como se ve en la figura (3.2). La relación determinada empíricamente entre la distorción de fase inducida, $\Delta \Phi_0$, y ΔT_{PV} para procesos refractivos no lineales de tercer orden en ausencia de NLA es [8],

$$\Delta T_{PV} \cong 0.406(1-S)^{0.27} |\Delta \Phi_0|, \qquad (3.5)$$

donde

$$\Delta \Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \tag{3.6}$$

con, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, y S es la transmitancia de la apertura en ausencia de la muestra. $\Delta \Phi_0 \in I_0$ representan el cambio de fase no lineal y la intensidad cuando la muestra se encuentra en el foco (Z = 0) respectivamente. El signo de $\Delta \Phi_0$ y en consecuencia el de n_2 se determina de la posiciones relativas entre el pico y el valle con Z como se muestra en la figura (3.2). Esta relación tiene una precisión de $\pm 3\%$ para $\Delta T_{pv} < 1$.



Figura 3.2: Señal típica para refracción no lineal de tercer orden. La línea punteada representa NLR negativa y la línea continua NLR positiva.

Un razgo útil de la traza de Z-scan es que la distancia en Z entre el pico y el valle (ΔZ_{pv}) es una medida directa de la longitud de difracción del haz incidente para una

respuesta no lineal dada. En la técnica de Z-scan estándar (es decir utilizando un haz gaussiano y una apertura en campo lejano), esta relación para no linealidades de tercer orden está dada por:

$$|\Delta Z_{pv}| \approx 1.7Z_0 \tag{3.7}$$

3.3. Absorción No Lineal

La absorción no lineal puede ser determinada de manera directa con la técnica de Z scan empleando la geometría de apertura abierta [8], [34]. Para pérdidas pequeñas no lineales de tercer orden, es decir, $\Delta \alpha L = \beta I L_{eff} \ll 1$ con una respuesta mucho menor que el ancho del pulso (por ejemplo absorción de dos fotones), y para un pulso gaussiano, el cambio normalizado en la energía transmitida $\Delta T (= T(Z) - 1)$ viene dada por

$$\Delta T(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1 + Z^2/Z_0^2]},\tag{3.8}$$

donde $q_0 = \beta I_0 L_{eff}(|q_0| \ll 1)$. Esta relación toma la forma de una distribución Lorentziana para un haz gaussiano enfocado, como puede verse en la figura (3.3).



Figura 3.3: Señal típica para la absorción no lineal de tercer orden con apertura abierta.

3.4. Refracción No Lineal en Presencia de Absorción No Lineal $(\Delta \alpha \neq 0)$

También es posible determinar la refracción no lineal en presencia de NLA. Según un trabajo realizado por Sheik Bahae [8] muestra que una simple división de las curvas obtenidas de las dos geometrías (abierta y cerrada) nos da como resultado una traza muy cercana a la que se obtendría con la técnica de apertura cerrada en ausencia de absorción no lineal. Esto simplifica enormemente la estimación de Δn . Un ejemplo del proceso de esta división se muestra en la figura (3.4), donde a partir de la traza obtenida con apertura cerrada en presencia de absorción no lineal y de la traza obtenida con apertura abierta se obtiene una tercera curva la cual es casi equivalente a la apertura cerrada en ausencia de absorción no lineal.



Figura 3.4: Obtención de la curva típica de la división de la señal obtenida con la geometría de apertura cerrada entre la señal obtenida con apertura abierta.

3.5. Análisis de Z-scan para Medios No Lineales "Delgados"

La distribución de irradianza y el cambio de fase del haz en la superficie de salida de la muestra que exhibe refracción no lineal de tercer orden puede ser obtenida resolviendo simultáneamente las ecuaciones (3.1) y (3.2):

$$I_e(Z, r, t) = \frac{I(Z, r, t)exp^{-\alpha L}}{1 + q(Z, r, t)}$$
(3.9)

$$\Delta\phi(Z,r,t) = \frac{kn_2}{\beta} ln \left[1 + q(Z,r,t)\right]$$
(3.10)

donde $q(Z, r, t) = \beta I(Z, r, t) L_{eff}$. Combinando estas dos ecuaciones podemos obtener el campo complejo a la salida de la superficie de la muestra quedando de la siguiente manera

$$E_e = E(Z, r, t)e^{-\alpha L/2}(1+q)^{(ikn_2/\beta - 1/2)}$$
(3.11)

donde E(Z, r, t) es el campo eléctrico incidente. Van Stryland [8] afirma que las pérdidas por reflexión son lineales y entonces pueden ser ignoradas bajo este formalismo.

Para sistemas radialmente simétricos, la transformada de Hankel de orden cero de la ecuación (3.11) dará la distribución del campo E_a en la apertura, la cual se encuentra a una distancia d del plano focal:

$$E_a(Z, r, t, d) = \frac{2\pi}{i\lambda d'} exp\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda d'}\right) \int_0^\infty r' dr' E_e(Z, r', t - d'/c) exp\left(\frac{i\pi r'^2}{\lambda d'}\right) J_0\left(\frac{2\pi rr'}{\lambda d'}\right)$$
(3.12)

donde d' = d - Z es la distancia de la muestra al plano de la apertura. En nuestro caso, la cantidad medida es la potencia promedio transmitida a través de la apertura de radio r_a . Entonces la transmitancia normalizada se obtiene como:

$$T(Z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{0}^{r_{a}} |E_{a}(Z, r, t, d)|^{2} r dr}{U}$$
(3.13)

donde U es igual que el numerador pero en el régimen lineal, es decir, $I \approx 0$.

Esta expresión, en general, es aplicable a cualquier haz radialmente simétrico, sin embargo, asumimos un haz con perfil Gaussiano (TEM_{00}) incidente de la forma:

$$E(Z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(Z)} exp\left(-\frac{r^2}{w^2(Z)} + i\frac{\pi r^2}{\lambda R(Z)} + i\phi\right)$$
(3.14)

donde $w(Z) = w_0 (1 + Z^2/Z_0^2)^{1/2}$ y $R(z) = Z + Z_0^2/Z$.

La integral de la ecuación (3.12) puede ser evaluada analíticamente si asumimos que |q| < 1 en la ecuación (3.11) y luego se desarrolla una expanción en serie binomial de E_e en potencias de q. Recordando que $q \propto I \propto exp(-r^2/w^2)$, esta expanción descompone E_e en una suma de haces Gaussianos. Este método de propagación conocido como descomposición Gaussiana fue utilizado por primera vez por Wearie et. al. Con la expanción se obtiene:

$$E_e = E(Z, r, t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m exp(2mr^2/w^2(Z))$$
(3.15)

donde F_m , el factor que contiene los coeficientes ópticos no lineales, está dado por:

$$F_m = \frac{(i\Delta\phi_0(Z,t))^m}{m!} \prod_{j=1}^m \left[1 + i\left(j - \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda\beta}{2\pi n_2} \right]$$
(3.16)

con $F_0 = 1$ y $\Delta \phi_0(Z, t) = \Delta \phi(Z, r = 0, t)$ que denota el cambio de fase no lineal instantánea. La transformada de Hankel de E_e dará entonces el campo en el plano de la apertura como una suma de haces Gaussianos dada por:

$$E_a(r,t) = E(Z,r=0,t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m \frac{w_{m0}}{w_m} exp\left[-\frac{r^2}{w_m^2} + \frac{i\pi r^2}{\lambda R_m} + i\theta_m\right]$$
(3.17)

donde:

$$w_{m0}^{2} = \frac{w^{2}(Z)}{2m+1}, \ d_{m} = \frac{kw_{m0}^{2}}{2}, \ w_{m}^{2} = w_{m0}^{2} \left[g^{2} + \frac{d^{2}}{d_{m}^{2}}\right], \ R_{m} = d\left[1 - \frac{g}{g^{2} + d^{2}/d_{m}^{2}}\right]^{-1},$$

$$y$$

$$\theta_{m} = tan^{-1} \left[\frac{g}{d_{m}^{2}}\right] \qquad (3.18)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{g}{d/d_m} \right]. \tag{3.18}$$

donde g = 1 + d/R(Z)

Entonces, la transmitancia normalizada puede ser evaluada según la ecuación (3.13).

Las variaciones de la transmitancia pueden ser calculadas siguiendo el procedimiento descrito en esta sección. De las ecuaciones (3.16) y (3.17), es evidente que las contribuciones de la absorción y de la refracción al perfil del haz en campo lejano y la transmitancia del escaneo están acoplados. Sin embargo, si del arreglo experimental se abre completamente la apertura, la transmitancia no es sensible a la distorsión del haz y es sólo una función de la absorción no lineal. La transmitancia total en este caso (S=1) puede ser obtenida integrando espacialmente la ecuación (3.9) sin necesidad de incluir el proceso de propagación en el espacio libre. La transmitancia normalizada resultante para un pulso con perfil temporal f(t) puede ser obtenida como:

$$T(Z, S = 1) = \frac{1 + Z^2 / Z_0^2}{q_0} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} ln \left[1 + q_0 \frac{f(\tau)}{1 + Z^2 / Z_0^2} \right] d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) d\tau}.$$
 (3.19)

para $|q_0| < 1$, esta transmitancia puede ser evaluada en términos de la intensidad pico y como una sumatoria asumiendo un perfil temporal Gaussiano $(f(\tau) = exp(-\tau^2))$ de la siguiente forma:

$$T(Z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1 + Z^2/Z_0^2)^m (m+1)^{3/2}}$$
(3.20)

Nótese que ΔT según la ecuación (3.8) es simplemente el término m = 1 en esta ecuación.

La ecuación (3.15), como se menciona en esta sección, fue obtenida con el método de propagación de haces Gaussianos el cual es mostrado y utilizado por [35], [36]; sin embargo, algunos autores [37] mencionan que Yao et al. introduce un modelo de difracción alternativo para el estudio de muestras delgadas.

Finalmente, algunos autores [38] demuestran el potencial que tiene esta técnica para determinar de manera rápida el espectro de absorción no lineal reemplazando los detectores y filtros por un arreglo de espectrómetro y cámaras CCD.

3.5.1. Interpretación

Existen muchos procesos físicos que pueden producir fenómenos no lineales de tercer orden, es decir, efectos proporcionales a la radiación de entrada o a la energía. Los Procesos de absorción no lineal ultrarápida incluyen, por ejemplo, absorción multifotón y esparcimiento Raman estimulado. Las no linealidades acumuladas, es decir, lentas, incluyen redistribución de la población a partir de la absorción lineal y la reorientación de las moléculas anisotrópicas semejantes a las del disulfuro de carbono (CS_2 el cual es el más frecuentemente utilizado como material de referencia [39, 40]), refracción térmica, electrostricción, etc. La técnica del Z-scan es sensible a todos estos fenómenos no lineales incluyendo a los efectos de orden superior y no puede simplemente ser utilizado por sí mismo para distinguir entre estos procesos no lineales o separar los procesos no lineales rápidos de los lentos. Sin embargo, con el empleo de otras técnicas como el Z-scan por manipulación térmica (TMZ-scan) es posible poder discriminar entre no linealidades puramente electrónicas y no linealidades debidas a efectos térmicos acumulados [11].

Capítulo 4

Fabricación de Vidrios con NP's de Plata.

4.1. Composición de los Vidrios

Los vidrios de telurio exhiben una alta respuesta no lineal [11], la cual, como se mencionó anteriormente es una propiedad deseable para dispositivos optoelectrónicos. Además, estos materiales deben tener ciertas propiedades termo-mecánicas deseables de acuerdo a su aplicación, pero éstas no serán analizadas en este trabajo. Sin embargo, estas propiedades dependen de la composición del vidrio y de los procesos que se utilicen en la fabricación.

Los procesos electrónicos no lineales pueden proveer materiales de respuesta rápida (fs o ps), lo cual es de gran interés para aplicaciones fotónicas, p. e. el procesamiento de información. Sin embargo, la técnica TMZ-scan permite identificar posibles contribuciones al índice de refracción no lineal debido a efectos termo-ópticos, los cuales no son significativos cuando se utiliza un láser (pulsado en femto-segundos) con las características del que se utilizó en este experimento, las cuales se describen en la sección (5.2).

El método de preparación de las matrices de vidrio, desarrolladas en este trabajo, consiste en la fundición de polvos y tratamiento térmico, tal como ha sido desarrollado en nuestro grupo (Grupo de nanofotónica y Materiales Avanzados) y reportado recientemente por H. Desirena et al. Los precursores utilizados son: óxido de telurio (TeO_2) , el cual se encuentra en mayor proporción en comparación con los demás óxidos utilizados y de aquí que se les llame matrices o vidrios de telurio, óxido de magnesio (MgO), óxido de bismuto (Bi_2O_3) , óxido de litio (Li_2O) y finalmente nitrato de plata $(AgNO_3)$. La composición (%mol) de los vidrios fabricados es $(x - y)TeO_2 - 10MgO - 10Bi_2O_3 - 10Li_2O - yAgNO_3$ donde x=70 y y=0, 0.5, 1, 2, y 4 y se muestran en el cuadro (4.1).

	TeO ₂	MgO	Bi ₂ O ₃	Li ₂ O	AgNO ₃
blanco	70	10	10	10	
TMBL0.5	69.5	10	10	10	0.5
TMBL1	69	10	10	10	1
TMBL2	68	10	10	10	2
TMBL4	66	10	10	10	4

Cuadro 4.1: Composición (%mol) de los vidrios de telurio.

4.2. Fabricación de los Vidrios

De acuerdo a las composiciones mostradas en el cuadro anterior (4.1), se calcularon con ayuda de una hoja de cálculo en Excel la cantidad requerida de cada uno de los precursores (polvos de $TeO_2, Bi_2O_3, Li_2O, etc.$) para después mezclarse (sin ayuda de ningún solvente) en un vaso de precipitado de 80 ml durante aproximadamente 10 minutos. En seguida, esta mezcla se funde utilizando un crisol de platino dentro de un horno eléctrico (marca MTI, modelo KSL 1700X) calentado previamente a 850 °C y la mezcla permanece ahí 20 minutos, posteriormente se incrementa la temperatura a 900 °C y se mantiene durante 15 minutos más. Finalmente, bajamos la temperatura de fundido a 780 ^{o}C y la mantenemos ahí durante un minuto más con la finalidad de obtener un material más homogéneo (por ejemplo evitar burbujas). El material resultante se pasa a un molde de aluminio, de $100 \times 14 \times 50$ mm precalentado a 200 °C. El vidrio resultante permanece en el molde durante 3 horas y posteriormente se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para evitar que se rompa debido al estrés térmico. Algunos autores [24] también permiten que sus materiales se enfríen a temperatura ambiente pero dentro del horno. En la figura (4.1), se muestra un gráfico con las rampas de temperatura descritas en esta sección.

El tratamiento térmico permite el crecimiento de las nanopartículas de plata y se ha mostrado [25] que después de dicho tratamiento las nanopartículas presentan una mejor distribución en el material.

Las nanopartículas metálicas no se utilizan solamente en vidrios de telurio, han sido ampliamente utilizadas por otros autores en fluidos magnéticos [26], vidrios de silicio [27] y materiales híbridos, entre otros.

Se cortaron cinco piezas de vidrio de 2 cm cada una dando como resultado 25 muestras vítreas, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico con la



Figura 4.1: Rampa de temperatura utilizada en el proceso de fabricación de los vidrios.

finalidad de crecer nanopartículas metálicas de plata. Se tomó una pieza de cada una de las 5 concentraciones para someterla a 310 °C durante 20 horas en un horno de baja temperatura (modelo DHA11 W/DINA). Se le realizó un tratamiento similar a las otras piezas pero a 305, 300, 295 y 0 °C. Debemos mencionar que a simple vista, las muestras que tienen algún porcentaje de plata y fueron tratadas entre 300 y 310 °C, tomaron un tono más oscuro. La figura (4.2) muestra una fotografiía de los vidrios blanco-295 y TMBL4-295, donde es posible apreciar una tonalidad más oscura en la muestra con 4 % de $AgNO_3$.



Figura 4.2: Vidrios a) blanco-295 y b) TMBL4-295 con tratamiento térmico de 20 horas.

Así, tenemos un lote de muestras con las diferentes concentraciones de plata y su

respectivo tratamiento térmico (el total de muestras se presenta en el cuadro 4.2). Entonces, a partir de ahora haremos referencia a estas muestras por su concentración de nitrato de plata y la temperatura a la que fue sometida en dicho tratamiento de temperatura, así, la muestra TMBL4-300, se refiere a la muestra con 4% de nitrato de plata con un tratamiento térmico de 300 grados Celsius.

Lote 1	Lote 2	Lote 3 Lote 4		Lote 5	
blanco-0	blanco-295	blanco-300	blanco-305	blanco-310	
TMBL0.5-0	TMBL0.5-295	TMBL0.5-300	TMBL0.5-305	TMBL0.5-310	
TMBL1-0	TMBL1-295	TMBL1-300	TMBL1-305	TMBL1-310	
TMBL2-0	TMBL2-295	TMBL2-300	TMBL2-305	TMBL2-310	
TMBL4-0	TMBL4-295	TMBL4-300	TMBL4-305	TMBL4-310	

Cuadro 4.2: Muestras vítreas fabricadas con diferente concentración de nitrato de plata y sometidas a tratamiento térmico.

Algunas de las muestras vítreas resultantes presentaron ciertas irregularidades conocidas como estrés térmico. Esto provoca que el spot del haz transmitido se deforme y se desvíe fuera de los detectores, principal y de referencia, lo que impide que se pueda realizar la medición de la muestra.

Capítulo 5

Análisis y Discusión de Resultados

5.1. Absorción Lineal

En esta sección presentaremos los espectros de absorción de las muestras vítreas, los cuales se obtuvieron después del tratamiento térmico al que fueron sometidas. Las muestras tienen 1 mm de grosor. La LSPR de la plata es muy evidente en estos espectros para la concentración de 4 % de $AgNO_3$ con tratamiento térmico a partir de 295 grados Celcius. Debemos mencionar que no es así para la muestra TMBL4-0, es decir, para la muestra sin tratamiento térmico.

Para calcular la brecha de energía prohibida (bandgap) E_g de las muestras vítreas, fue necesario obtener los espectros de absorción lineal de cada una de ellas. Esta medición se realizó desde 390 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo Lambda 900. Algunos autores [12] han medido el espectro de absorción hasta 3000 nm $(3\mu m)$, pero mostraron que este tipo de vidrios son transparentes a partir de 500 nm aproximadamente.

La figura (5.1) presenta los espectros de absorción para las muestras blanco-310 y TMBL4-310. En esta figura es posible observar la banda que se encuentra centrada en 500 nm, la cual asociamos con la presencia de nanopartículas de plata. Este espectro de absorción coincide con los resultados que se muestran en las figuras (2.5 y 2.6) obtenidas por Kuang [25] y Zhiguang [17]. Cabe mencionar que la figura (2.5) hace referencia al espectro de absorción realizado en [25] con películas de NP's de plata depositadas sobre sustratos de silicio; en cambio la figura (2.6) hace referencia al espectro de absorción que obtuvo Zhiguang et. al utilizando vidrios de telurio contaminados con NP's de plata. Además, en sus espectros la LSPR se encuentra a longitudes de onda más cortas, alrededor de 450 nm [25], y longitudes de onda más largas 552 nm [17], respecto a la LSPR obtenida en este trabajo (centrada en 500 nm).



Figura 5.1: Comparación de las muestras blanco-310 y TMBL4-310.

En esta figura (5.1) se puede observar una banda bien definida alrededor de 500 nm, la cual corresponde a la LSPR debida a las nanopartículas de plata, y que confirma su presencia en el vidrio. Esta banda se presenta también en las muestras TMBL4-305, 300, 295 figura (5.2 a), pero no se presenta en la muestra TMBL4-0 (fig. 5.2 b).



Figura 5.2: Espectros de absorción para: a) TMBL4-305, 300, 295 Y b) blanco-0 y TMBL4-0 en las que no se aprecia la banda en 500 nm.

Creemos que para que dicha banda sea observable, la concentración de plata debe

ser mayor a 2% de $AgNO_3$ con tratamiento térmico; Además es necesario que la muestra sea sometida a un tratamiento térmico para permitir que los iones de plata liberada del nitrato, migren formando nanopartículas de mayor tamaño distribuidas por toda la matriz de vidrio.

Además, se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras con menores concentraciones de nitrato de plata, sin embargo, en la mayoría de estos espectros no es posible apreciar la señal correspondiente al plasmón, aunque sí es posible ver cierta diferencia en comparación con el blanco tal y como se muestra en la figura (5.3).



Figura 5.3: Comparación de las muestras blanco-310 y TMBL2-310.

Se puede observar una banda alrededor de 500 nm muy débil en la traza correspondiente a la muestra TMBL2-310, esto se debe a la baja concentración de plata (figura 5.3).

En la figura (5.4), se muestran los espectros de absorción para a) blanco, b) TM-BL05, c) TMBL1 y d) TMBL2 (todas). En esta figura no se puede apreciar a simple vista la banda de absorción correspondiente a la LSPR debida a las nanopartículas de plata. Sin embargo, haciendo un acercamiento de estas curvas (recuadros) en la región que comprende 450-600 nm es posible ver una pequeña banda centrada en 500 nm. Esto es cierto para todas, excepto para el blanco como era de esperarse. Creemos que la casi nula señal de la LSPR en estas muestras, se debe a que las concentraciones de nitrato de plata que utilizamos fueron muy bajas y, entonces las muestras que tienen 2% o menos de $AgNO_3$, generan NP's de plata cuyo plasmón coincide con la resonancia del material; en cambio como hemos visto algunos autores [17] utilizan 7.5% de este nitrato en sus vidrios y es por eso que obtienen una banda muy intensa como se puede observar en la figura (2.6).



Figura 5.4: Espectros de absorción para las matrices de vidrio a) blanco, b) TMBL05, c) TMBL1 y d) TMBL2 con tratamiento térmico a 0 (o sin tratamiento), 295, 300, 305 y 310 °C.

La brecha de energía óptica E_g de cada una de las muestras fue obtenida a partir de su respectivo espectro de absorción siguiendo la aproximación de Tauc. Graficando $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ como función de la energía del fotón $h\nu$ (figura 5.5), donde α es el coeficiente de absorción lineal en cm^{-1} , y extrapolando la región lineal de esta función a la absorción cero.



Figura 5.5: Dependencia de $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ en la energía del fotón para la muestras blanco y TMBL4.

De acuerdo con esta aproximación, el valor del bandgap oscila entre 2.87-2.89 eV y 2.98-3.0 eV para las muestras blanco y TMBL4, respectivamente. Estos valores están por debajo de los reportados en [11], pero son mayores a los reportados por R. El-Mallawany et al. [41] que están entre 2.42, 2.53, 2.71 eV.

La figura (5.6) muestra las aproximaciones para las matrices TMBL0.5 y TMBL1, para las cuales se obtuvo un bangap que oscila entre 2.88-2.90 eV.



Figura 5.6: Dependencia de $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ en la energía del fotón para la muestras TMBL05 y TMBL1.

5.2. Propiedades Ópticas no Lineales

El experimento de Z-scan fue realizado con un láser modelocked Ti:safiro (Libra HE, Coherent) como fuente de luz. La longitud de onda está centrada en $\lambda = 800$ nm con una duración de pulso $\tau = 90$ fs. La intensidad pico utilizada en las mediciones fue $I_0 = 13 \text{ GW/cm}^2$ y la cintura del haz estimada a partir de z_0 es de 16.2 μm . El sistema genera pulsos a una frecuencia de 1KHz. Las características de la fuente de bombeo utilizada son una enorme ventaja respecto a un láser convencional (por ejemplo un He-Ne), ya que permiten observar la respuesta puramente electrónica del material y evitar así contribuciones por efectos térmicos a la respuesta no lineal del material.

La luz transmitida es colectada hacia un detector (modelo PDA100A-EC marca Thorlabs) con ancho de banda de 2.4 MHz. En la figura (5.7) se muestra un diagrama del arreglo experimental utilizado en el cual se llevaron a cabo las mediciones para todas las muestras vítreas. El desplazamiento de la muestra se llevó a cabo utilizando una plataforma móvil automatizada (modelo T-LSR 300B marca Zaber Technologies), la cual se controló con la ayuda del programa desarrollado en Python. El tamaño de los pasos o desplazamientos fue de 110 μm .



Figura 5.7: Diagrama del arreglo experimental empleado para la caracterización de las matrices de vidrio de telurio.

El arreglo consiste en una fuente de luz (láser) que pasa a través de un divisor de haz (BS); una de las salidas se dirige hacia el espejo (M1) y este a su vez desvía el haz hacia el detector de referencia (D2), el cual se utiliza para monitorear la estabilidad del láser. La segunda salida del BS es la que entra a la lente principal (L1) que es utilizada para enfocar el haz que incide sobre la muestra vítrea. La señal obtenida después de la muestra es recolectada con la ayuda de una lente biconvexa (L2) en el detector principal (D1). Ambos detectores se conectan a un osciloscopio, donde se miden los cambios de amplitud de dicha señal. En este diagrama se puede observar un diafragma de iris el cual permite llevar a cabo las mediciones de la refracción no lineal (apertura cerrada) y absorción no lineal (apertura abierta). El experimento se desarrolló a una temperatura ambiente controlada T = 21 °C.

5.2.1. Indice de Refracción no Lineal

La figura (5.8) muestra una traza del resultado de un experimento de Z-scan con geometría de apertura cerrada (CA). Todas las muestras vítreas analizadas en este trabajo presentan auto-enfocamiento, funcionando así como lentes positivas. En la traza de un material no lineal que presenta auto-enfocamiento se puede identificar, de izquierda a derecha, un valle seguido de un pico.



Figura 5.8: Transmitancia normalizada para las mediciones de Z-scan para TMBL4-310. La línea continua corresponde al ajuste teórico.

La traza mostrada en esta figura (5.8), corresponde al vidrio TZBL4-310. Después de realizar el ajuste correspondiente nos arroja un valor para $\Delta \phi = 0.20906 \pm 0.01009$. Este valor se utilizó para calcular el índice de refracción no lineal n_2 que en este caso es $2.05 \pm 0.3 \times 10^{-15} cm^2/W$. La función utilizada para el ajuste teórico de las trazas experimentales está expresado por la ecuación (5.1) [42].

$$T(Z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta \Phi_0$$
(5.1)

donde T(z) es la transmitancia normalizada de la muestra, $x = z/z_0$ y $\Delta \Phi_0$ es el cambio de fase debido a la refracción no lineal. Así mismo se muestran en las figuras (A.1 y A.2) y (A.3 y A.4) las trazas correspondientes a las muestras TMBL4 y blanco y las correspondientes para TMBL2 y TMBL1 respectivamente. Los valores calculados del índice de refracción no lineal, a partir de estas trazas, se encuentran resumidos en el cuadro (5.1)

No se presentan las trazas de las muestras blanco 300, TMBL2 305, TMBL1 310 y el lote TMBL0.5. La razón se debe a que el "spot" del láser se deforma en el campo lejano (debido las irregularidades de estos vidrios) y esto impide obtener una traza confiable.

Cuadro 5.1: Valores de n_2 correspondientes a los vidrios blanco, TMBL1, TMBL2 y TMBL4.

Muestra	0°C	295 °C	300 °C	305 °C	310 °C
	4 18 + 0 6	2 69 + 0 4	28+04	3 09 + 0 5	2 05 + 0 3
	4.18 ± 0.0	2.05 ± 0.4	2.0 ± 0.4	5.05 ± 0.5	2.05 ± 0.5
TMBL2	3.84 ± 0.6	3.25 ± 0.5	3.46 ± 0.5	х	3.68 ± 0.5
	2.00 + 0.2	2 84 + 0 4	2 08 + 0 4	1 95 ± 0 2	v
TIVIDLI	2.09 ± 0.5	2.04 ± 0.4	5.06 ± 0.4	1.65 ± 0.5	^
blanco	2.63 ± 0.4	2.18 ± 0.3	х	2.17 ± 0.3	2.74 ± 0.4

 $n_2 [x 10^{-15} cm^2/W]$

Como se puede apreciar en el resumen de resultados del Cuadro (5.1), aparecen dos comportamientos muy interesantes respecto al valor del índice de refracción n_2 . El primer comportamiento que podemos observar a partir de estos resultados es que el índice de refracción NL se incrementa ligeramente a mayores concentraciones de nanopartículas de plata, las cuales se encuentran distribuidas homogéneamente en el material al finalizar el proceso de fabricación. El cambio más significativo se presenta en las muestras que no recibieron tratamiento térmico, aunque también es posible observar de manera clara este comportamiento en la muestras que fueron tratadas a 295 y 305 °C. Si tomamos como referencia las muestras que no recibieron tratamiento térmico, podemos mostrar un ejemplo de lo anterior en la figura (5.9), donde es posible apreciar un claro incremento en el índice de refracción NL conforme se aumenta el porcentaje de nitrato de plata. Este cambio va desde $4,18 \times 10^{-15} cm^2/W$ en TMBL4-0 a $2,63 \times 10^{-15} cm^2/W$ en la muestra blanco-0. El otro aspecto interesante que debemos notar es cuando la temperarura de tratamiento térmico se incrementa, ya que es posible apreciar que la magnitud del índice de refracción n_2 disminuye ligeramente en las muestras que están contaminadas con plata.



Figura 5.9: Aumento del índice de refracción no lineal para muestras con diferente concentración de nitrato de plata.

Creemos que el comportamiento que presentan los vidrios después del tratamiento térmico, se debe principalmente al aumento del tamaño de las nanopartículas de plata; sin embargo la nucleación de éstas provoca que la resonancia del plasmón ya no coincida con la resonancia del material, resultando en la reducción de la magnitud del índice de refracción no lineal n_2 tal como se muestra en la figura (5.10) para las muestras TMBL4 como función de la temperatura de tratamiento térmico. Además, la resonancia del plasmón superficial localizado puede modificar los procesos no lineales.



Figura 5.10: Disminución del índice de refracción no lineal para las muestras TMBL4 con diferente Temperatura de trataemiento térmico.

5.2.2. Coeficiente de Absorción no Lineal

El coeficiente de absorción no lineal de las muestras vítreas se obtuvo utilizando la geometría de apertura abierta (OA), o como mencionan algunos autores, se retira el iris y se colecta toda la señal transmitida, lo que equivale a S = 1. La figura (5.11) muestra las trazas de NLA obtenidas para TMBL4 y blanco, ambas con un tratamiento térmico de 310 ^{o}C .



Figura 5.11: NLA para TZBL4 y blanco a 310 °C.

En las figuras (B.1-B.4) se muestra la trazas correspondientes a la absorción no lineal de cada uno de los vidrios y su respectivo ajuste; mientras que en el cuadro (5.2) se muestra el valor del coeficiente de absorción no lineal β de cada una de las muestras medidas.

Cuadro 5.2: Valores de β correspondientes a los vidrios mostrados en las trazas de las figuras (B.1-B.4).

Muestra	0 °C	295 °C	300 °C	305 °C	310 °C
TMBL4	0.78 ± 0.1	1.06 ± 0.1	1.03 ± 0.1	2.23 ± 0.3	1.14 ± 0.1
TMBL2	1.38 ± 0.2	0.98 ± 0.1	0.93 ± 0.1	Х	1.41 ± 0.2
TMBL1	0.95 ± 0.1	1.01 ± 0.1	1.08 ± 0.1	1.07 ± 0.1	Х
blanco	1.59 ± 0.2	1.40 ± 0.2	х	1.31 ± 0.2	1.72 ± 0.2

 β [x 10⁻¹⁰ cm/W]

Como se puede observar en el resumen de resultados del cuadro (5.2), los valores del coeficiente de absorción β , son más pequeños cuando contienen NP's de plata, respecto a las matrices de vidrio que no las contienen. En la figura (5.12) se observa una tendencia en β a disminuir al aumentar la concentración de NP's de plata, para el caso de las muestras sin tratamiento térmico.

Al efectuar el tratamiento térmico, los valores de β fluctúan poco para la mayoría de las muestras. Sin embargo, se observa una ligera tendencia del coeficiente β a aumentar, ver figura (5.13), a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico en el caso de la muestra TMBL4. Este aumento sería posible debido a la generación de NP's de plata cuya resonancia del plasmón se aproxime a la frecuencia de bombeo. Gracias a la alta concentración de nitrato de plata inicial permitiría generar nanopartículas de mayor tamaño, que incrementen el valor de β efectivo.



Figura 5.12: Disminución del coeficiente de absorción no lineal β . Muestras sin tratamiento térmico.



Figura 5.13: Aumento en el coeficiente de absorción no lineal β para la muestra TMBL4.

Capítulo 6 Conclusiones

Como se pudo observar en los espectros de absorción lineal, fue posible contaminar vidrios de telurio con nanopartículas de plata fabricados con el método de fundido que ha sido ampliamente estudiado por el grupo de nanofotónica del CIO. Estos vidrios tienen una respuesta no lineal alta comparada con vidrios previamente fabricados y reportados [11] por este grupo de investigación y otros. Cabe mencionar que algunas de estas muestras presentan ciertas irregularidades que, en algunos casos, se extienden por todo el vidrio y hacen que se dificulte su análisis por medio de la técnica del Z-scan. Esto debido a que el tamaño del spot del láser es lo suficientemente grande, respecto a la distribución de irregularidades en la muestra; por lo que éste se deforma en el campo lejano lo cual, como se mencionó anteriormente, impide obtener una traza confiable de la respuesta no lineal del material.

En las muestras con baja concentración de plata, no se logró resolver la RPSL; ya que si existen NP's de plata son tan pequeñas que su resonancia coincide con la resonancia de la matriz de vidrio, modificando los efectos no lineales de la misma. En las muestras que tienen 4% y de manera muy débil las que tienen 2% de nitrato de plata ($AgNO_3$), se observa un incremento del tamaño de la nucleación al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, lo cual permitió observar el efecto del plasmón en dichas muestras.

Como se pudo observar en la figura (5.9), sí se observó un cambio significativo en el índice de refracción NL debido a la concentración de nitrato de plata que se utilizó en la fabricación de los vidrios. Al efectuar el tratamiento térmico, se incrementa el tamaño de las nanopartículas por nucleación aumentando así la longitud de onda del plasmón, lo cual disminuye la cantidad de NP's pequeñas. La combinanción de estos dos efectos disminuye el efecto sobre n_2 . Creemos que si se trabaja con una longitud de onda cercana a la longitud de onda de resonancia del plasmón estos resultados pueden variar.

Es importante mencionar que el comportamiento del coeficiente de absorción no lineal β fue contrario al que se observó para el índice de refracción no lineal n_2 . Es decir, mientras que el índice de refracción NL aumenta para concentraciones mayores de nitrato de plata, el coeficiente de absorción NL disminuye. Por otro lado, cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico el índice n_2 decrece mientras que el coeficiente β se incrementa. Creemos que esto se debe a la presencia de nanopartículas cuya resonancia se acerca a la de bombeo (800 nm).

Esta técnica de caracterización es bastante sencilla, pero existen ciertos parámetros como la cintura y la potencia del haz que son críticos a la hora de realizar los cálculos. Así mismo, se detectaron algunos problemas técnicos a los que uno se puede enfrentar al utilizar la técnica del Z-scan: como lo es la alineación del sistema en general, pero sobre todo la posición de la muestra y sus retro-reflexiones. Se encontró que un mal posicionamiento de la misma produce una incorrecta traza de la transmitancia.

Un logro importante de este trabajo es que se automatizó el sistema de Z-scan, desarrollando una interface de control y adquisición de datos en Python 2.7. La comunicación de la plataforma de Zaber Technologies se realiza por medio de un cable USB-serial y el osciloscopio por medio del puerto ethernet. En el apéndice C se muestra el código de programación mencionado.

Apéndice A

Figuras. Refracción no Lineal.



Figura A.1: Refracción no lineal para las muestras TZBL4 de 0 a 310 °C.



Figura A.2: Refracción no lineal para las muestras blanco de 0 a 310 °C.



Figura A.3: Refracción no lineal para las muestras TZBL2 de 0 a 310 °C.



Figura A.4: Refracción no lineal para las muestras TZBL1 de 0 a 310 °C.

Apéndice B

Figuras. Absorción no Lineal.



Figura B.1: Absorción no lineal para las muestras TZBL4 de 0 a 310 °C.



Figura B.2: Absorción no lineal para las muestras blanco de 0 a 310 °C.



Figura B.3: Absorción no lineal para las muestras TZBL2 de 0 a 310 °C.



Figura B.4: Absorción no lineal para las muestras TZBL1 de 0 a 310 °C.

Apéndice C

Programa de control y adquisición de datos.

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

M = 1
while M<=100:

def send(inst):
 # send instruction
 # inst must be a list of 6 bytes (no error checking)
 for i in range (6):
 ser.write(chr(inst[i]))
 return

def receive():
 # return 6 bytes from the receive buffer
 # there must be 6 bytes to receive (no error checking)
 r = [0,0,0,0,0,0]
 for i in range (6):
 r[i] = ser.read(1)
 return r
sM=str(M)
fecha=datetime.datetime.now().strftime('%m=%d=%H=3M')
sfecha=str(fecha)
f=open('Medicion %s.txt'%sfecha,'w')

ser = serial.Serial()
ser.baudrate = 9600
ser.port = 'COM5'
ser.getTimeout=1
ser.open()
print 'Abriendo puertos'
my_instrument = instrument("GPIB::11:INSTR")
my_instrument.write("SELECT:CH1 ON")
my_instrument.write("SELECT:CH2 ON")
my_instrument.write("SELECT:CH2 ON")
my_instrument.write("AcQUIRE:STOPAFTER SECUENCE")

channel 2
my_instrument.write("ACQUIRE:STOPAFTER SECUENCE")
</pre>

```
# Para poner a home
instruction = [0,1,0,0,0]
print "Enviando instruction: Poner a home"
send(instruction)
time.sleep(1)
# Para enviar instructiones
# Para desplazar
a=int(raw_input('Cuantos pasos necesitas: '))
## 10 micras = [1,21,101,0,0,0]
## 20 micras = [1,21,151,0,0,0]
## 20 micras = [1,21,252,0,0,0]
for i in range (1,a+1):
    print 'Paso numero %d' %i
    if i<=1:
        instruccion = [1,21,225,200,2,0]
        print 'Paso numero %d' %i
    if i<=20:
        instruccion = [1,21,225,200,2,0]
        print 'Enviando instruccion: "
        send(instruccion)
        print 'espera'
        time.sleep(10)
    respuesta = receive()
    if i<=200:
        instruccion = [1,21,225,0,0,0]
    else:
        instruccion = [1,21,225,6,0,0]
    print 'espera'
    time.sleep(.5)
    print 'Adquiriendo datos del osc...'
    ### Acquire Wavefrom Data
    my_instrument.write("AcQUIRE:STATE ON")
    ### Se up the Measurements Parameters
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:TYPE AMPLITUDE")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:TYPE AMPLITUDE")
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:SOURCE CH1")
    ### Wait Until the Acquisition is complet
    my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:VALUE?")
    c=(my_instrument.read())
```

```
### Se up the Measurements Parameters 2
my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:TYPE AMPLITUDE")
my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:SOURCE CH2")
```

```
### Wait Until the Acquisition is complet
my_instrument.write("while BUSY? keep looping")
my_instrument.write("MEASUREMENT:IMMED:VALUE?")
ee=(my_instrument.read())
```

```
j=i*0.11
d=str(j)
ff=(float(ee))/(float(c))
fff=str(ff)
time.sleep(.5)
f.write(d+'\t'+'\t'+c+'\t'+'\t'+ee+'\t'+'\t'+fff+'\n')
print 'medicion: ', d, c, ee
 respuesta = receive()
# Para poner a home
b=0
while b==0:
         b=int(raw_input('¿Deseas mandarlo a Home? Si=1, No=0: '))
         if b==1:
                 J==1:
instruccion = [0,1,0,0,0,0]
print "Enviando instruccion: "
send(instruccion)
time.sleep(.5)
print 'cerrando puerto ETHERNET'
my_instrument.close()
print 'cerrando puerto RS232'
ser.close()
f.close()
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[3]
    y0.append(y)
for i in range(len(y0)):
    y0[i]
plt.plot(x0,y0,'green')
plt.title('Z-scan/Medicion %s'%sM)
plt.xlabel("Z (mm)")
plt.ylabel("Amplitud (Volts)")
grid(True)
plt.show()
else:
M = M + 1
 # Para Terminar
```

Bibliografía

- H. Desirena, A. Schulzgen, S. Sabet, G. Ramos-Ortiz, E. de la Rosa, N. Peyghambarian, Optical Materials 31 (2009) 784-789.
- [2] F. Eroni., P. dos Santos, F. C. Fávero, A. S. L. Gomes, J. Xing, Q. Chen, and I. C. S. Carvalho., J. Appl. Phys. 105, 024512 (2009).
- [3] L. Zambrano y R. Quintero Torres, Memorias SOMI XV, Departamento de Electrónica, uam.
- [4] APPLICATION NOTE 34, Z-Scan for the Characterization of Transparent Optical Materials, Newport.
- [5] M. Reza Dousti, M. R. Sahar, Raja J. Amjad, S.K. Ghoshal, A. Khorramnazari, A. Dordizadeh Basirabad and A. Samavati. Eur. Phys J. D (2012).
- [6] Robert W. Boyd, Nonlinear Optics, Third Edition, Academic press, U. S. A., (2008).
- [7] Eugene Hecht, ÓPTICA, tercera edición, ADDISON, WESLEY, 2000.
- [8] Eric W. Van Stryland, Mansoor Sheik-Bahae, page 655-692, Inc., 1998.
- [9] J. M. Hughes, Real World Instrumentation with Python, O'REILLY, 2011.
- [10] Raúl González Duque, Python PARA TODOS, Creative Commons Reconocimiento 2.5 España.
- [11] R. Castro-Beltrán, H. Desirena, G. Ramos-Ortiz, E. De la Rosa, G. Lanty, J. S. Lauret, S. Romero-Servin and A. Schulzgen. J. Appl. Phys., 110, 083110 (2011).
- [12] Rigoberto Castro Beltran, NONLINEAR OPTICAL SPECTROSCOPY IN NOVEL ORGANIC COMPOUNDS AND INORGANIC SYSTEMS, tesis doctoral 2011.
- [13] Sean Manning, A Study of Tellurite Glasses for Electro-optic Optical Fibre Devices, Noviembre 2011.

- [14] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition, CENGAGE Learning.
- [15] Raouf A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition, CRC Press.
- [16] EDMUND PAWEL GOLIS, MANUELA REBEN, JAN WASYLAK, JACEK FILIPECKI, Optica Applicata, Vol. XXXVIII, No. 1, 2008.
- [17] Zhiguang Zhou, Wenjiang Tan, Jinhai Si, Huan Zhan, Jianli He y Aoxiang Lin, SPIE-OSA-IEEE/ Vol. 8307 830721-1.
- [18] R. W. Eason, A. Miller, Nonlinear Optics in Signal Processing, CHAPMAN Y HALL.
- [19] Zahra Ashur Said Mahraz, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal, M. R. Dousti, R. J. Amjad, Materials Letters 112 (2013) 136 - 138
- [20] V. A. G. Rivera, S. P. A. Osorio, D. Manzani, Y. Messaddeq, L. A. O. Nunes, E. Marega Jr., Optical Materials 33 (2011) 888 - 892.
- [21] Hooi Ming Oo, Halimah Mohamed-Kamari and Wan Mohd Daud Wan-Yusoff, Int. J. Mol. Sci. 2012, 13, 4623-4631; doi:10.3390/ijms13044623
- [22] J. M. Giehl, W. M. Pontuschka, L. C. Barbosa, E. F. Chillce, Z. M. Da Costa, S. Alves, Optical Materials 33 (2011) 1884-1891.
- [23] V. A. G. Rivera, D. Manzani, Messaddeq Y, L. A. O. Nunes and E. Marega Jr., Journal of Physics: Conference Series 274 (2011) 012123.
- [24] A. S. L. Gomes, E. L. F. Filho, y Cid B. de Araújo, Diego Rativa, R. E. de Araújo, JOP 101, 033115 (2007).
- [25] Kuang-Che Lee, Su-Jien Lin, Chih-Hong Lin, Chih-Song Tsai, Yu-Jen Lu, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 5339-5342.
- [26] Marco Vivacqua, Daniel Espinosa y Antonio Martins Figueiredo Neto, JOP 11,113509 (2012).
- [27] Omar G. Morales-Saavedra, Rodolfo Zanella, Viridiana Maturano-Rojas, et. al., J. Sol-Gel Sci, Technol (2012) 63:340-355.
- [28] GEOFFREY NEW, Introduction to Nonlinear Optics, cambridge university press, 2011.
- [29] Gopakumar Ramakrishnan, Nishant Kumar, Paul C. M. Planken, Daisuke Tanaka y Kotaro Kajikawa, Vol. 20, No. 4 / OPTICS EXPRESS 4067.

- [30] S. L. Gomez, F.L.S. Cuppo, and A.M. Figueiredo Neto, Brazilian Journal of Physics, vol. 33, no. 4, December, 2003.
- [31] G. Tsigaridas, M, Fakis, I. Polyzos, P.Persephonis, V. Giannetas, Z-scan technique through beam radius measurements, Appl. Phys. B (2003).
- [32] Mark G. Kuzyk, Carl W. Dirk, Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials, Marcel Deeker Inc., U. S. A., (1998).
- [33] George I. Stegeman, Robert A. Stegeman, Nonlinear Optics: Phenomena, Materials and Devices, John Wiley and Sons, Inc., 2012.
- [34] B. Gu, X.-Q. Huang, S.-Q. Tan, M. Wang, W. Ji, Appl Phys B (2009) 95: 375
 381.
- [35] G. Tsigaridas, M, Fakis, I. Polyzos, M. Tsibouri, P.Persephonis, y V. Giannetas, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 20, No. 4/ April 2003.
- [36] G. Tsigaridas, M, Fakis, I. Polizos, P.Persephonis, V. Giannetas, Optics Communications 225 (2003) 253 - 268.
- [37] Yingxue Wang, M. Saffman, Optics Communications 241 (2004) 513 520.
- [38] Mihaela Balu, Joel Hales, David J. Hagan, Eric W. Van Stryland, 9 August 2004 / Vol. 12, No. 16 / OPTICS EXPRESS 3820
- [39] Betsy Hall, E. W. Van Stryland, D. Hagan, College of Optics and Photonics, University of Central Florida, July 31, 2007.
- [40] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, Chem. Phys. Letters 369 (2003) 318 - 324.
- [41] R. El-Mallawany, M. Dirar Abdalla, I. Abbas Ahmed, Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 291-296,
- [42] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyanskii, and H. Kuroda, Optics and Spectroscopy, 2006, Vol. 100, No. 1, pp. 108-118.